

Laserkristallisierte multikristalline Silicium-Dünnschicht-Solarzellen auf Glas

DISSERTATION

zur

Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
an der Technischen Universität Ilmenau

erstellt am

Institut für Photonische Technologien (IPHT) in Jena
in der Forschungsabteilung Photovoltaische Systeme

eingereicht von

Dipl.-Ing. Jonathan Plentz
geboren am 14. Februar 1982 in Ilmenau

betreut von

PD Dr. rer. nat. habil. Fritz Falk (IPHT Jena)
Prof. Dr. rer. nat. habil. Gerhard Gobsch (TU Ilmenau)

begutachtet von

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Gerhard Gobsch
2. Gutachter: PD Dr. rer. nat. habil. Fritz Falk
3. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Thomas Hannappel

Tag der Einreichung: 18. Oktober 2012

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 08. Mai 2013

Meiner geliebten Frau
und unserem Sohn.

Die solare Zukunft:

„Die Stadt bedarf nicht
der **Sonne** noch des Mondes,
damit sie ihr scheinen;
denn die Herrlichkeit **Gottes**
hat sie erleuchtet.“

Die Bibel in Offenbarung 21,23

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit werden laserkristallisierte multikristalline Silicium-Dünnschicht-Solarzellen auf Glas weiterentwickelt. Die Laserkristallisation ermöglicht eine weltweit einzigartige Kristallqualität. Die Ziele der vorliegenden Arbeit sind, das physikalische Verständnis dieses Solarzellentyps zu erweitern und die photovoltaischen Eigenschaften zu verbessern. Dafür werden die Schicht- und Prozessparameter untersucht und optimiert. Meine wichtigsten Ergebnisse sind im Folgenden zusammengefasst:

- Die schichtweise Laserkristallisation des *Absorbers* bildet den Schwerpunkt der eigenen Arbeit. In Abhängigkeit von den Prozessparametern (Laserfluenz, Temperatur und kristalliner Siliciumschichtdicke) wird erstmals systematisch untersucht, bis zu welcher maximalen Dicke sich eine amorphe Siliciumschicht epitaktisch kristallisieren lässt. Dies ermöglicht mir, die Anzahl der notwendigen Laserbestrahlungen auf 1/5 zu senken.
- Der größte Fortschritt wird von mir durch eine Verringerung der *Keimschichtdicke* erreicht. So sinken die Absorptionsverluste und der Photostrom nimmt zu. Solarzellen, bei denen die Keimschichtdicken von 700 nm auf 200 nm reduziert werden, zeigen fast eine Verdopplung des Kurzschlussstroms von $9,0 \text{ mA/cm}^2$ auf $17,5 \text{ mA/cm}^2$.
- In meiner Arbeit wird erstmals eine *Barrierschicht* aus Siliciumnitrid zwischen Glassubstrat und Silicium eingeführt. Diese zeigt eine verbesserte Benetzung mit der Siliciumschmelze, wirkt als Antireflexschicht und Diffusionsbarriere. Damit wird der Kurzschlussstrom auf den Maximalwert von $20,3 \text{ mA/cm}^2$ weiter erhöht.
- Für den *Emitter* werden verschiedene laserbasierte Herstellungsverfahren weiterentwickelt. Teilweise müssen diese zunächst an den neuen Solarzellentyp angepasst werden. Mit der optimierten schichtweisen Laserkristallisation gelingt es mir, für die Leerlaufspannung einen neuen Bestwert von 517 mV zu erreichen.

- Durch eine Strukturierung der bis dahin planaren *Substratoberfläche* wird die Absorption in der Solarzelle erhöht. Diese Strukturen wirken antireflektierend (double bounce effect) und streuend (light trapping). In nur 2 μm kristallinem Silicium können dadurch im Wellenlängenbereich bis 650 nm statt 60...70% mehr als 90% absorbiert werden.
- Bei meiner direkten *Kontaktierung* des Siliciums mit Goldspitzen werden Füllfaktoren bis 72% erreicht. Wird auf der Solarzelle erstmalig ein Reflektor aus transparentem leitfähigem Oxid und Silber abgeschieden, dann erhöht sich bei einer Wellenlänge von 633 nm der Photostrom um 25%.
- Eine geeignete *Nachprozessierung* der Solarzellen steigert die photovoltaischen Parameter erheblich. Dazu wird von mir die schnelle thermische Ausheilung eingeführt und für das Substrat ein optimiertes Temperatur-Zeit-Regime ermittelt. Bei der Wasserstoff-Passivierung wird entdeckt, dass das bis dahin verwendete Wasserstoff-Argon-Gemisch die Siliciumoberfläche schädigt.
- Die *I-V-Parameter* der vorgestellten Solarzellen werden im Rahmen meiner Arbeit mit Leerlaufspannungen bis 517 mV, Kurzschlussströmen bis 20,3 mA/cm², Füllfaktoren bis 72% und Wirkungsgraden bis 4,2% weiter verbessert. Diese werden mit nur 2 μm dünnen Absorbern, ohne zusätzlichen Rückreflektor und mit Spitzenkontaktierung erreicht.

Inhaltsverzeichnis

0	Einleitung	8
1	Grundlagen	13
1.1	Silicium-Wafer-Solarzelle	14
1.1.1	<i>Aufbau</i>	14
1.1.2	<i>pn-Übergang</i>	15
1.1.3	<i>I-V-Kennlinie</i>	16
1.1.4	<i>Wirkungsgrad</i>	18
1.2	Kristalline Silicium-Dünnschicht-Solarzelle	19
1.2.1	<i>Sonnenspektrum</i>	19
1.2.2	<i>Absorption</i>	20
1.2.3	<i>Schichtdicke</i>	21
1.3	Multikristallines Silicium auf Glas	22
1.3.1	<i>Festphasenkristallisation für mikrokristallines Silicium</i>	23
1.3.2	<i>Keimschicht</i>	24
1.3.3	<i>Epitaktische Verdickung</i>	25
1.3.4	<i>Vergleich der Konzepte</i>	28
2	Experimentelle Präparation	30
2.1	Substrat	30
2.1.1	<i>Borosilikatglas</i>	31
2.1.2	<i>Strukturiertes Borosilikatglas</i>	31
2.1.3	<i>Hochtemperaturglas</i>	32
2.2	Barriereschicht	32
2.2.1	<i>Siliciumnitrid</i>	32
2.2.2	<i>Tantalpentoxid</i>	33
2.3	Keimschicht	33
2.4	Absorber	34
2.5	Emitter	35
2.5.1	<i>Schichtweise Laserkristallisation</i>	35
2.5.2	<i>Gas-induzierte Laserdotierung</i>	35

2.5.3	<i>Phosphor-Verdampfung</i>	35
2.5.4	<i>Glassuspension</i>	36
2.5.5	<i>Heteroemitter</i>	36
2.6	Kontaktierung	36
2.6.1	<i>Strukturierung</i>	36
2.6.2	<i>Metallisierung</i>	37
2.7	Nachprozessierung	38
2.7.1	<i>Schnelles thermisches Ausheilen</i>	38
2.7.2	<i>Wasserstoff-Passivierung</i>	39
2.8	Skalierbarkeit	39
3	Experimentelle Analyse	41
3.1	Optische Messung	41
3.2	Strom-Spannungs-Kennlinie	42
3.3	Suns-Voc-Messung	43
3.4	Externe Quanteneffizienz	44
3.5	Laserstrahl-induzierter Photostrom	44
3.6	Widerstandsmessung	46
3.7	Thermospannung	46
3.8	Sekundärionen-Massenspektrometrie	46
3.9	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	47
3.10	Oberflächenprofil	47
3.11	Lichtmikroskopie	48
3.12	Rasterelektronenmikroskopie	48
3.13	Transmissionselektronenmikroskopie	48
3.14	Elektronrückstreubeugung	49
3.15	Elektronstrahl-induzierter Photostrom	49
3.16	Simulation	50
4	Ergebnisse und Diskussion	51
4.1	Substrat	51
4.1.1	<i>Lichtstreuung</i>	52
4.1.2	<i>Laserkristallisation auf strukturierten Substraten</i>	55
4.2	Barrierschicht	58
4.2.1	<i>Laserstabilität</i>	59

4.2.2	<i>Benetzung</i>	60
4.2.3	<i>Antireflexschicht</i>	62
4.2.4	<i>Diffusionsbarriere</i>	64
4.3	Keimschicht	68
4.3.1	<i>Homogenität</i>	68
4.3.2	<i>Kristalleigenschaften</i>	70
4.3.3	<i>Keimschichtdicke</i>	73
4.3.4	<i>Keimschichtdotierung</i>	76
4.4	Absorber	77
4.4.1	<i>Schichtweise Laserkristallisation</i>	78
4.4.2	<i>Epitaxie</i>	86
4.4.3	<i>Absorberschichtdicke</i>	87
4.4.4	<i>Absorberdotierung</i>	89
4.4.5	<i>Schichtweise Laserkristallisation auf Aluminium-induzierter Keimschicht</i>	95
4.4.6	<i>Epitaktische Elektronenstrahlbeschichtung</i>	97
4.4.7	<i>Festphasenepitaxie</i>	99
4.5	Emitter	100
4.5.1	<i>Vergleich der Herstellungsverfahren</i>	100
4.5.2	<i>Emitterschichtdicke</i>	102
4.5.3	<i>Heteroemitter</i>	103
4.6	Kontaktierung	105
4.6.1	<i>Strukturierung</i>	106
4.6.2	<i>Spitzenkontakte</i>	107
4.6.3	<i>Metallisierung</i>	108
4.7	Nachprozessierung	111
4.7.1	<i>Schnelles thermisches Ausheilen</i>	111
4.7.2	<i>Wasserstoff-Passivierung</i>	113
5	Zusammenfassung und Ausblick	117
	Literaturverzeichnis	122
	Veröffentlichungen	132
	Danksagung	135

0 Einleitung

Die Stromerzeugung ist eines der zentralen Themen der Energieversorgung. Erneuerbare Energiequellen treten dabei mehr und mehr in den Vordergrund, was besonders auf den stärker betonten Umweltschutz, die begrenzten fossilen Ressourcen und das Risiko der Atomenergie zurückzuführen ist. Die Sonnenenergie als eine der erneuerbaren Energiequellen kann mittels Photovoltaik direkt zur Stromerzeugung genutzt werden. Hierbei wird durch Solarzellen die Strahlungsenergie der Sonne in elektrische Energie umgewandelt. In Deutschland hat sich die Photovoltaik in den letzten 20 Jahren rasant entwickelt und verbreitet. Abbildung 1 zeigt die installierte Leistung (blau) und Stromerzeugung (rot) aus Solaranlagen in linearer und logarithmischer Darstellung seit 1990. Der Beitrag der Photovoltaik zum Bruttostromverbrauch lag im Jahr 2010 bei 1,9% [1]. Der mittlere Zuwachs (grün) über den genannten Zeitraum beträgt 59,7% pro Jahr, was etwa einer Verzehnfachung in 5 Jahren entspricht. Ein ähnliches Wachstum wird weltweit beobachtet. Die Kosten für die Stromerzeugung mittels Photovoltaik haben sich in den letzten Jahren deutlich reduziert und damit sind auch die Einspeisevergütungen für Solarstrom in Deutschland zurückgegangen. Zum Anfang des Jahres 2012 wurden diese je nach Anlagengröße und -standort auf 17,94...24,43 Cent/kWh reduziert [2]. Demgegenüber steigt der Bruttostrompreis in Deutschland kontinuierlich an. Im Jahr 2011 lag dieser für Privatverbraucher bei durchschnittlich 24,95 Cent/kWh [3]. Aus Sicht des Endverbrauchers ist somit der selbst erzeugte Solarstrom günstiger. Dies bedeutet, dass in Deutschland zu Beginn des Jahres 2012 die Netzparität für Solarstrom erreicht wurde.

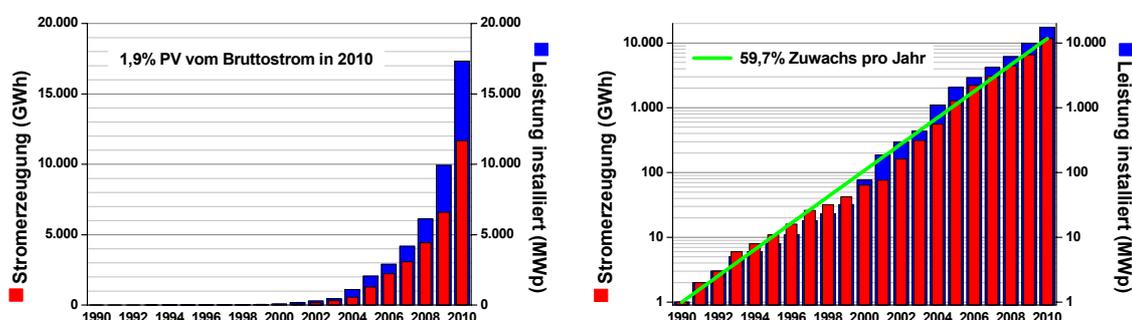


Abb. 1. Photovoltaik in Deutschland in linearer und logarithmischer Darstellung [Daten aus 1]

Die Solarzellen basierten im Jahr 2010 zum überwiegenden Teil auf der Wafertechnologie [4], wobei 52,9% aus multikristallinem und 33,2% aus einkristallinem Silicium bestanden [5]. Diese Waferzellen zeichnen sich durch vergleichsweise hohe Wirkungsgrade aus, benötigen aber relativ viel Reinstsilicium, wodurch hohe Materialkosten entstehen. Eine zweite Möglichkeit der Solarzellenherstellung ist die Dünnschichttechnologie [4, 6], wobei sich verschiedene Materialsysteme etabliert haben. So lag der Marktanteil von Solarmodulen aus amorphem Silicium bei 5,0%, aus Cadmiumtellurid bei 5,3% und aus Kupferindiumdiselenid bei 1,6% [5]. Allen Dünnschichttechnologien gemeinsam ist ein sehr geringer Materialverbrauch. Im Vergleich zu den Waferzellen werden jedoch niedrigere Wirkungsgrade erreicht. Ein wichtiges Ziel der Photovoltaik, sowohl in der Wafer-, als auch in der Dünnschichttechnologie ist es, die Kosten pro erzeugter elektrischer Leistung (€/W_p) zu reduzieren. Dazu werden neben Modifikationen an den etablierten Solarzellentypen [4, 6] auch eine Vielzahl von neuen Materialsystemen und Zellkonzepten erforscht [7].

In der Forschungsabteilung Photovoltaische Systeme am Institut für Photonische Technologien (IPHT) in Jena gibt es dazu folgenden Ansatz: Die Vorteile beider genannten Technologien sollen ohne die jeweiligen Nachteile in einer Solarzelle kombiniert werden. Dabei geht es hauptsächlich um die nachfolgenden zwei Eigenschaften:

- Waferzellen aus multikristallinem Silicium erreichen im Vergleich hohe Wirkungsgrade.
- Dünnschichtzellen aus amorphem Silicium haben einen geringeren Materialverbrauch.

Das daraus folgende Ziel ist eine Dünnschicht-Solarzelle (geringer Materialverbrauch) aus multikristallinem Silicium (hoher Wirkungsgrad) [8]. Um dies realisieren zu können, muss es gelingen, amorphes Silicium auf Glas in multikristallines Silicium umzuwandeln. Eine Herausforderung ist dabei, dass kostengünstige Glassubstrate nur bis maximal 600 °C temperaturstabil sind und Silicium einen Schmelzpunkt von 1.414 °C hat. Trotz dieser Randbedingungen soll eine hochwertige Kristallstruktur erreicht werden. Dabei sind Korngrenzen für Silicium-Solarzellen besonders kritisch, da an Kristallstörungen hohe Rekombinationsgeschwindigkeiten auftreten [8]. Nur wenn die einzelnen Kristalle deutlich größer als die Zelldicke sind, spielen die Korngrenzen für die Bewegung der Ladungsträger durch den Absorber eine untergeordnete Rolle. Das Verhältnis von Kristallitgröße zu Schichtdicke ist demnach - neben anderen - ein entscheidender Faktor [8, 9]. Dieses Verhältnis liegt bei multikristallinen Waferzellen im Bereich von 10 mm zu

0,2 mm also bei 50:1 und dient als Anhaltspunkt. Um für Dünnschicht-Solarzellen ein ähnliches Verhältnis zu erreichen, sollten die Kristallite etwa 100 μm groß sein, wenn die Schicht 2 μm dünn ist. Um diesen Ansprüchen bei der Umwandlung von amorphem Silicium auf Glas in multikristallines Silicium zu genügen, wird auf die Kristallisation mittels Lasern gesetzt. Durch die Laserprozesse sind kurze Schmelzzeiten im Silicium möglich, bei denen das Glassubstrat stabil bleibt. Im resultierenden kristallinen Silicium übersteigt die laterale Ausdehnung der Kristallite die Schichtdicke deutlich und es wird tatsächlich das angestrebte Verhältnis von 50:1 erreicht. Die Laserkristallisation ermöglicht somit eine weltweit einzigartige Kristallqualität für Silicium auf kostengünstigen Substraten [10].

Dünnschicht-Solarzellen aus kristallinem Silicium lassen sich natürlich auch auf anderem Wege herstellen [8]. So kann das kristalline Material direkt während der Abscheidung des Siliciums auf dem Substrat entstehen, wenn geeignete Prozessparameter gewählt werden. Die erreichten Kristallgrößen liegen dann im Bereich von 10...100 nm. Daraus gefertigte Solarzellen werden deshalb als nanokristalline (aber oft auch als mikrokristalline oder als mikromorphe) Silicium-Dünnschicht-Solarzellen bezeichnet [11 - 22]. Bei diesem Solarzellentyp sind die Kristallite viel kleiner als die Schichtdicke, die im μm -Bereich liegt. Um trotz der hohen Korngrenzendichte und der damit verbundenen Rekombinationsgeschwindigkeiten brauchbare Solarzelleneigenschaften zu erreichen, wird das nanokristalline Material passiviert. Ein höheres Potential wird jedoch erwartet, wenn statt einer Passivierung die Dichte der Korngrenzen deutlich reduziert wird. Mit der direkten Siliciumabscheidung kann aber nicht erreicht werden, dass die Kristallite viel größer als die Schichtdicke sind. Dazu muss das Silicium nachträglich kristallisiert werden, wie beispielsweise durch Laserschmelzen, was in der vorliegenden Arbeit dargestellt wird. In diesem Fall übersteigt im resultierenden multikristallinen Silicium die laterale Ausdehnung der einzelnen Kristalle die Schichtdicke um mehr als eine Größenordnung. Bei diesem Solarzellentyp sind dann die Korngrenzen nicht mehr der limitierende Faktor. Infolgedessen wird ein höheres Wirkungsgradpotential erwartet, wenn statt dem nanokristallinen multikristallinen Silicium verwendet wird.

Die Ziele der vorliegenden Arbeit sind die Untersuchung und Weiterentwicklung der laserkristallisierten multikristallinen Silicium-Dünnschicht-Solarzellen auf Glas. Bei diesem neuen Solarzellentyp handelt es sich um ein sehr erfolgsversprechendes Konzept,

wenn damit entsprechende Wirkungsgrade demonstriert werden können. Dazu soll die nachfolgende Arbeit einen Beitrag leisten. Die Untersuchungen in der Arbeit sollen das physikalische Verständnis zu den einzelnen Schichten, zu den notwendigen Prozessen und zu den Solarzellen als Ganzes erweitern. Dafür werden die einzelnen Schicht- und Prozessparameter bei der Herstellung variiert und die jeweiligen Auswirkungen auf die Solarzellen analysiert. Eine entsprechende Optimierung soll die photovoltaischen Eigenschaften weiter verbessern. Um diese Ziele zu erreichen, ergeben sich folgende wichtige Arbeitspunkte:

Das *Substrat* wird dahingehend verbessert, dass erstmals eine Strukturierung der Oberfläche für Lichtstreuung sorgt und die Absorption in der Solarzelle erhöht. Die Laserkristallisation des Siliciums wird an diese neue Grenzfläche angepasst.

Eine *Barrierschicht* zwischen Glassubstrat und Silicium wird neu eingefügt. Diese zeigt eine verbesserte Benetzung mit der Siliciumschmelze, wirkt als Antireflexschicht und Diffusionsbarriere. Damit werden neue Maximalwerte für die Kurzschlussströme erzielt.

Die *Keimschichtdicke* wird im Rahmen dieser Arbeit deutlich reduziert, um die Absorptionsverluste in dieser Schicht zu verringern. Für die Kurzschlussströme der Solarzellen wird damit der größte Fortschritt erreicht.

Für den *Absorber* wird die schichtweise Laserkristallisation erstmals systematisch untersucht und bildet den Schwerpunkt der eigenen Arbeit. Ein Ziel ist, die Laserschritte für die Epitaxie zu reduzieren. Die Solarzellenparameter werden in Abhängigkeit von der Absorberschichtdicke dargestellt. Eine Optimierung der Absorberdotierung wird nach Untersuchungen zur Gegendotierung durch Verunreinigungen möglich.

Für den *Emitter* werden laserbasierte Verfahren weiterentwickelt, die für diesen Solarzellentyp teilweise neu sind. Die Ergebnisse werden verglichen. Mit dem optimierten Emitter gelingt es, einen neuen Bestwert für die Leerlaufspannung zu erreichen.

Die *Kontaktierung* der Siliciumschichten wird zunächst direkt mit Goldspitzen realisiert. Die Verbesserung durch eine vorherige Metallisierung wird in der Arbeit angestrebt, um die Kontaktwiderstände zu verringern und einen Rückreflektor zu erhalten.

Für die *Nachprozessierung* der Solarzellen wird das schnelle thermische Ausheilen eingeführt und die Wasserstoff-Passivierung weiterentwickelt. Beide optimierten Prozesse steigern die Solarzellenparameter erheblich und ermöglichen so die neuen Bestwerte.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in folgende Kapitel:

Das **1. Kapitel** stellt die **Grundlagen** der Photovoltaik dar. Im ersten Teil wird dazu die waferbasierte Silicium-Solarzelle erklärt. Zweitens werden wichtige physikalische Effekte für Dünnschicht-Solarzellen aus Silicium vorgestellt. Drittens ist der aktuelle Stand der Forschung für Solarzellen aus multikristallinem Silicium auf Glas wiedergegeben.

Das **2. Kapitel** beinhaltet die **experimentelle Präparation** der Dünnschicht-Solarzellen aus multikristallinem Silicium auf Glas. Dafür wird gezeigt, wie auf das Substrat das System aus Barrierschicht, laserkristallisierter Keimschicht, epitaktischem Absorber und Emitter aufgebracht wird. Auch die Strukturierung, Kontaktierung und Nachprozessierung der Solarzellen wird erläutert.

Im **3. Kapitel** werden die genutzten Methoden zur **experimentellen Analyse** vorgestellt. Zum einen werden diese verwendet, um die optischen, elektronischen und photovoltaischen Eigenschaften zu messen. Zum anderen wird damit die Kristallstruktur, Zusammensetzung und Oberfläche der Schichten untersucht.

Im **4. Kapitel** sind die **Ergebnisse und deren Diskussion** zusammengestellt. Dieser Hauptteil ist nach dem Schichtaufbau und den Herstellungsprozessen geordnet. Daraus ergeben sich die folgenden Unterkapitel: Substrat, Barrierschicht, Keimschicht, Absorber, Emitter, Kontaktierung und Nachprozessierung.

Das **5. Kapitel** schließt die Arbeit mit einer **Zusammenfassung und einem Ausblick** ab. Dieser Überblick zeigt die wichtigsten Ergebnisse und den dadurch erreichten Fortschritt. Es wird weiterhin dargestellt, welche Ziele und Aufgaben erfüllt werden konnten und welche noch ausstehen. Im Ausblick werden abschließend Wege zur weiteren Optimierung der Solarzelle aufgezeigt.

1 Grundlagen

Solarzellen wandeln Strahlungsenergie der Sonne direkt in elektrische Energie um.

Das Grundprinzip einer Solarzelle wird hier kurz erklärt: Die Photonen als Energieträger des Sonnenlichtes müssen zunächst im Material absorbiert werden. Dadurch kommt es zur Generation von Elektron-Loch-Paaren, indem Elektronen aus dem Grundzustand in höherenergetische Zustände angeregt werden. Bei fast allen Solarzellentypen befinden sich die Elektronen dann im Leitungsband, während die Löcher im Valenzband zurück bleiben. Die generierten Ladungsträger müssen räumlich beweglich sein, dürfen sich also nicht in lokalisierten Zuständen befinden. Für die Diffusion im Material muss eine ausreichende Lebensdauer der Ladungsträger vorhanden sein, damit diese nicht sofort wieder rekombinieren. Durch ein in das Material eingebautes elektrochemisches Potential werden die beweglichen Elektronen und Löcher räumlich voneinander getrennt. In Halbleitern wird dieses innere Feld durch einen pn-Übergang oder Heteroübergang erzeugt. Nach der Ladungstrennung werden die Elektronen und Löcher durch zwei verschiedene Kontakte nach außen abgeführt. Somit wird elektrische Energie aus Sonnenlicht erzeugt.

Im Folgenden werden die Grundlagen der Photovoltaik unter dem Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit - laserkristallisierte multikristalline Silicium-Dünnschicht-Solarzellen auf Glas - genauer dargestellt. Als Erstes wird wegen der bestehenden Analogie die waferbasierte Silicium-Solarzelle in Aufbau, Funktion, Eigenschaften und Effizienz erklärt. Zweitens werden physikalische Effekte vorgestellt, die bei effizienten Dünnschicht-Solarzellen aus kristallinem Silicium besondere Beachtung finden müssen. Dazu gehören die spektrale Verteilung der Sonnenenergie, die Absorption im Silicium und der Einfluss der Schichtdicke. Im dritten Kapitel sind die verschiedenen Ansätze zur Herstellung von multikristallinem Silicium auf Glas unter Berücksichtigung des aktuellen Standes der Forschung dargestellt und die Konzepte abschließend verglichen.

1.1 Silicium-Wafer-Solarzelle

Die Silicium-Solarzelle [4, 23] basierend auf Wafern ist der am weitesten verbreitete Solarzellentyp. Als Ausgangsmaterial wird entweder ein- oder multikristallines Silicium verwendet. Damit lassen sich relativ gute Wirkungsgrade erreichen, jedoch mit verhältnismäßig hohen Herstellungskosten. Aufgrund der über 50 jährigen Geschichte ist diese Solarzellenart sehr gut erforscht und verstanden [24], so dass die nachfolgenden Grundlagen auf dieser Basis erklärt werden. Betrachtet werden der Zellaufbau, die wichtige Funktion des pn-Übergangs, die Kennlinie des elektrischen Bauelements und die Effizienz der Energieumwandlung. Alle vorgestellten Grundlagen sind im Wesentlichen auf die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Dünnschichtzellen übertragbar, da diese ebenfalls aus multikristallinem Silicium bestehen.

1.1.1 Aufbau

Der Aufbau einer Solarzelle [4] ist in Abbildung 2 gezeigt. Ein etwa 200 μm dicker Siliciumwafer mit einer p-Dotierung im Bereich von $10^{15} \dots 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ bildet den Absorber. Das einfallende Licht der Sonne wird hier fast vollständig absorbiert und dadurch Elektron-Loch-Paare generiert. Aufgrund der hohen Kristallqualität ist die Lebensdauer dieser beweglichen Ladungsträger für die Diffusion durch den gesamten Absorber ausreichend. Der Wafer wird von der Vorderseite mit Phosphor bis zu einer Tiefe von 0,2 μm hoch n⁺-dotiert. Zwischen diesem so genannten Emitter und dem Absorber entsteht der pn-Übergang mit einer Raumladungszone, der im nächsten Kapitel genauer erläutert ist. Um das einfallende Licht optimal zu nutzen, werden zum einen nur Metallstreifen beispielsweise aus Silber als Frontkontakt genutzt, um die Abschattung gering zu halten. Zum anderen verringert eine aufgebraute Antireflexschicht die Reflexionsverluste und es wird mehr Licht in die Solarzelle eingekoppelt. Von der Rückseite werden 0,5 μm des Wafers meist mit Aluminium hoch p⁺-dotiert, um Rekombinationen an der Grenzfläche vom Silicium zum Metall zu unterdrücken. Eine ganzflächige Aluminiumelektrode dient als Rückkontakt.

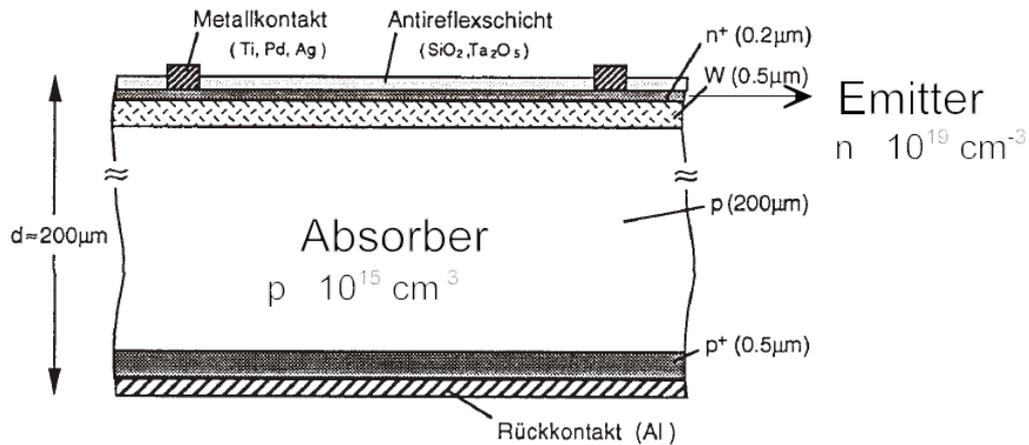


Abb. 2. Aufbau einer Wafer-Solarzelle aus Silicium [23]

1.1.2 pn-Übergang

Ein pn-Übergang entsteht im Halbleiter zwischen zwei Schichten, die einen unterschiedlichen Dotierungstyp besitzen - in der Solarzelle also zwischen dem Absorber und dem Emitter. Vor dem Kontakt beider Bereiche befindet sich die Fermi-Energie (E_F), also das elektrochemische Potential der Elektronen, im n-Typ zwischen Donator-Niveau (E_D) und Leitungsband (E_C) und im p-Typ zwischen Akzeptor-Niveau (E_A) und Valenzband (E_V). Beim Zusammenfügen stellt sich ein Gleichgewicht ein und die unterschiedlichen Fermi-Energien gleichen sich an, wie Abbildung 3 darstellt. Dies geschieht dadurch, dass freibewegliche Elektronen aufgrund des Dichtegradienten in das p-Gebiet diffundieren, dort mit den Löchern rekombinieren und so positiv geladene Donatoren im Gitter des n-Gebietes zurückbleiben. Ein analoger Prozess läuft für die Löcher ab. Die ortsfesten Donator- und Akzeptorionen erzeugen ein elektrisches Feld, welches der Diffusion der Ladungsträger entgegengesetzt ist. Das Bandschema zeigt, dass im Gleichgewicht ein elektrisches Potential, die Diffusionsspannung (U_D), am pn-Übergang entsteht. Die Raumladungszone (RLZ) ist der räumliche Bereich, in dem das innere Feld wirkt. In diesem Gebiet werden die durch Beleuchtung generierten Elektron-Loch-Paare räumlich voneinander getrennt und damit die Wahrscheinlichkeit für die Rekombination deutlich gesenkt. Diese Ladungsträgertrennung ist die zentrale Funktion des pn-Übergangs in der Solarzelle.

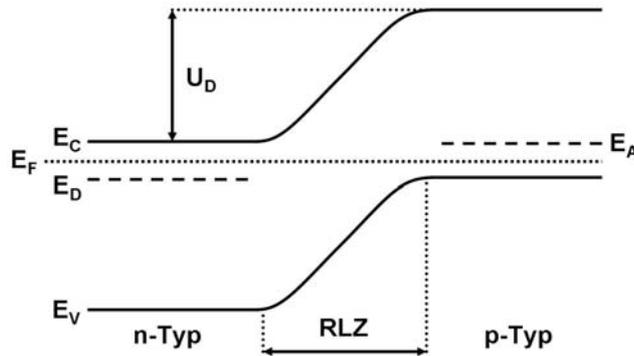


Abb. 3. Bändermodell eines pn-Übergangs im Halbleiter

1.1.3 I-V-Kennlinie

Die Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle lässt sich aus der Gleichrichterwirkung des pn-Übergangs ableiten. Dieser wirkt als Diode und wird folgendermaßen beschrieben:

$$I_D = I_S \left(\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right)$$

Um die Rekombinationen in der Raumladungszone zu berücksichtigen, wird entweder ein Zwei-Dioden-Modell als Parallelschaltung verwendet oder in die Diodengleichung ein Diodenidealitätsfaktor (n) im Bereich von 1...2 eingeführt:

$$I_D = I_{S1} \left(\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right) + I_{S2} \left(\exp\left(\frac{eV}{2kT}\right) - 1 \right) \quad \text{oder} \quad I_D = I_S \left(\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right)$$

Unter Beleuchtung wird von der Solarzelle ein intensitätsabhängiger Photostrom (I_{ph}) erzeugt, der sich mit dem Diodenstrom (I_D) überlagert:

$$I(V) = I_D(V) - I_{ph}$$

Um die realen Bedingungen besser zu beschreiben, werden zusätzlich zwei Widerstände eingeführt. Der Serienwiderstand (R_S) entsteht beispielsweise durch Verluste bei der Kontaktierung oder geringe Leitfähigkeiten. Der Parallelwiderstand ($R_P = R_{sh}$) beschreibt die Kurzschlüsse (engl. shunts) oder kommt durch Rekombinationen im Silicium und an der Oberfläche zustande. Mathematisch lässt sich die I-V-Kennlinie dann beschreiben als:

$$I(V) = -I_{ph} + I_{S1} \left(\exp\left(\frac{e(V - IR_S)}{kT}\right) - 1 \right) + I_{S2} \left(\exp\left(\frac{e(V - IR_S)}{2kT}\right) - 1 \right) + \frac{V - IR_S}{R_P}$$

Das Ersatzschaltbild der Solarzelle im Zwei-Dioden-Modell ist in Abbildung 4 dargestellt und veranschaulicht die obige Beschreibung.

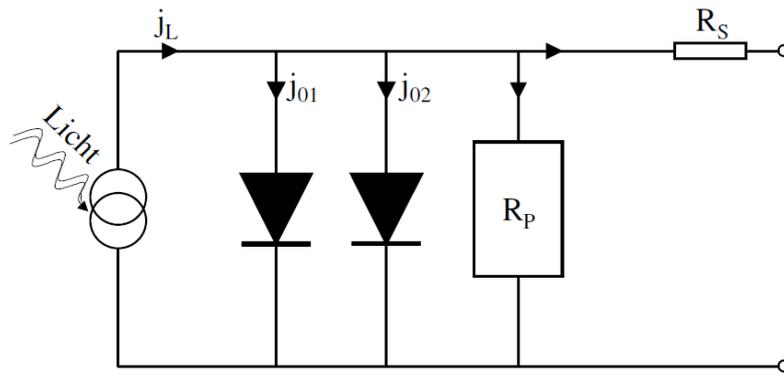


Abb. 4. Ersatzschaltbild einer Solarzelle im Zwei-Dioden-Modell [25]

Die Strom-Spannungs-Kennlinien einer Solarzelle sind in Abbildung 5 gezeigt. Im unbeleuchteten Zustand handelt es sich um eine Diodenkennlinie. Bei Bestrahlung verschiebt sich die Kurve um den generierten Photostrom. Zusätzlich ist die erzeugte Leistung aufgetragen. Im Folgenden werden vier wichtige Parameter vorgestellt:

Der Kurzschlussstrom (I_{sc}) für $V = 0$ ist gleich dem Photostrom und proportional zur Beleuchtungsintensität, wenn der Serienwiderstand klein ist.

$$I_{sc} = I(V = 0) = -I_{ph}$$

Die Leerlaufspannung (V_{oc}) ergibt sich für $I = 0$ und steigt logarithmisch mit der Intensität an. Für große Parallelwiderstände gilt:

$$V_{oc} = V(I = 0) = \frac{kT}{e} \ln \left(1 + \frac{I_{ph}}{I_s} \right)$$

Für den Füllfaktor (FF) wird zunächst der Arbeitspunkt mit maximaler Leistung gesucht. Dieses Optimierungsproblem $\max(P=I \cdot V)$ liefert das Wertepaar I_{mp} und V_{mp} . Der Füllfaktor wird dann berechnet als:

$$FF = \frac{I_{mp} V_{mp}}{I_{sc} V_{oc}}$$

Der Wirkungsgrad (η) ist das Verhältnis von maximal erzeugter elektrischer Leistung zu eingestrahelter Leistung. Die Effizienz kann aus den vorherigen drei Kenngrößen berechnet werden:

$$\eta = \frac{P_{mp}}{P_{Licht}} = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_{Licht}}$$

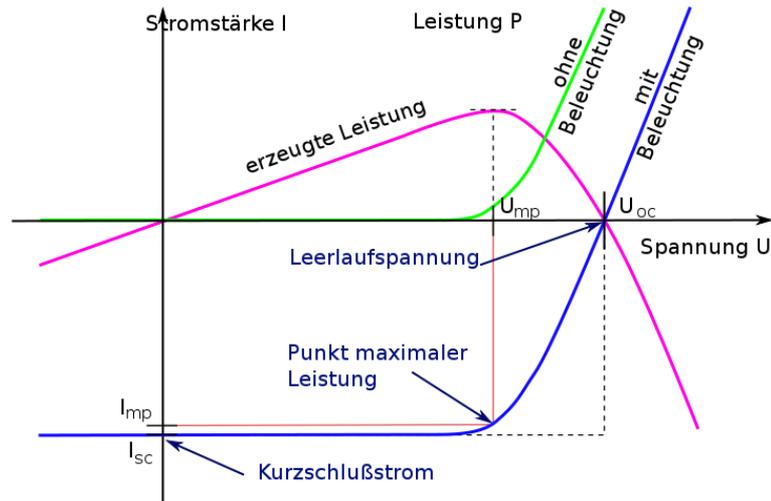


Abb. 5. Strom-Spannungs-Kennlinien und Leistungskennlinie einer Solarzelle [26]

1.1.4 Wirkungsgrad

Der Wirkungsgrad einer Solarzelle gibt an, wie viel der eingestrahnten Energie in elektrische Energie umgewandelt wird. Das theoretische Maximum dieser Effizienz für eine Halbleiter-Solarzelle ist durch die Bandlücke bestimmt [27]. Im Idealfall wird vorausgesetzt, dass jedes Photon genau ein Elektron-Loch-Paar generiert, wenn dessen Energie ($h\nu$) größer als der Bandabstand (E_g) ist. Da die erzeugten Elektronen und Löcher sehr schnell an die jeweiligen Bandkanten relaxieren, kann pro Photon maximal die Gapenergie genutzt werden. Für die spektrale Verteilung der Photonen von der Sonne ($f(\nu)$) lässt sich in Abhängigkeit der Bandlücke die ultimate efficiency berechnen.

$$\eta = \frac{E_{el}}{E_{ph}} = \frac{\int_{E_g/h}^{\infty} E_g f(\nu) d\nu}{\int_0^{\infty} h\nu f(\nu) d\nu}$$

Diese maximale Effizienz liegt für Silicium mit 1,12 eV Bandabstand bei etwa 44% [27]. Wenn die nicht zu verhindernde strahlende Rekombination in einer Solarzelle berücksichtigt wird, dann ergibt sich das Shockley-Queisser-Limit. Der maximal erreichbare Wirkungsgrad beträgt dann für Solarzellen aus Silicium etwa 30% [27]. Diese theoretischen Betrachtungen helfen, die in der Praxis erreichten Wirkungsgrade richtig einzuordnen. In Tabelle 1 sind erreichte Werte für verschiedene Solarzellentypen zusammengestellt.

Solarzellentyp	Wirkungsgrad Solarzelle	Wirkungsgrad Solarmodul
einkristallines Si	25,0 %	22,9 %
multikristallines Si	20,4 %	17,8 %
amorphes Si	10,1 %	-
nanokristallines Si	10,1 %	-
mikrokristallines Si	10,5 %	8,2 %
CdTe	16,7 %	12,8 %
CIGS	19,6 %	15,7 %
GaAs	28,1 %	21,1 %
Grätzel	10,9 %	-
Polymer	8,3 %	-

Tab. 1. Wirkungsgrade für verschiedene Solarzellentypen auf Solarzellen- und Solarmodulgröße [4, 28]

1.2 Kristalline Silicium-Dünnschicht-Solarzelle

Bei der Betrachtung von Dünnschicht-Solarzellen [6] aus kristallinem Silicium [8] gewinnen einige physikalische Effekte, die im Prinzip auch bei Waferzellen auftreten, an Bedeutung. Diese werden im Folgenden dargestellt. Die spektrale Verteilung der Sonnenenergie muss im Zusammenhang mit der Absorption im kristallinen Silicium berücksichtigt werden. So wirkt sich vor allem die Schichtdicke auf den Wirkungsgrad aus. Die Lichtstreuung in der Solarzelle ist dann von enormer Bedeutung [29, 30].

1.2.1 Sonnenspektrum

Das Sonnenspektrum in Abbildung 6 zeigt, wie die eingestrahelte Sonnenenergie über die Wellenlänge verteilt ist. Ohne den Einfluss der Erdatmosphäre (AM0) gleicht dieses Spektrum der Charakteristik eines schwarzen Körpers mit etwa 6.000 K und hat eine Leistungsdichte von 1.367 W/m^2 . In der Atmosphäre wird ein Teil davon durch Gase wie Wasser, Kohlendioxid und Ozon absorbiert. Je nach Sonnenstand und geografischer Lage muss eine bestimmte Luftmenge (air mass) durchstrahlt werden, wobei ein senkrechter Sonnenstand als AM1 definiert ist. Als realistische Referenz für Solarzellen hat sich das AM1,5G (G = global) Standardspektrum mit 1.000 W/m^2 etabliert, welches einem Sonnenstand von $41,8^\circ$ über dem Horizont entspricht. Der Hauptanteil der eingestrahelten Sonnenenergie verteilt sich über den UV-VIS-NIR-Bereich. Für effiziente Dünnschicht-Solarzellen ist es notwendig, möglichst viel Lichtintensität dieser Wellenlängen in sehr kleinen Schichtdicken zu absorbieren [29].

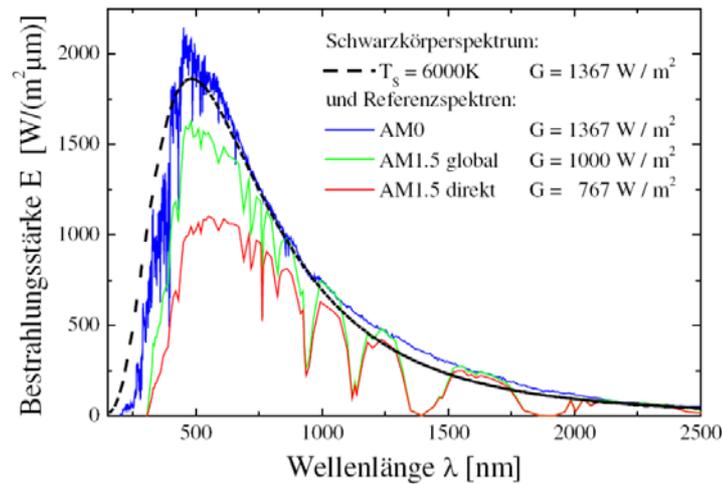


Abb. 6. Spektrale Energieverteilung der Sonneneinstrahlung [25]

1.2.2 Absorption

Die Absorption der Lichtenergie in der Solarzelle ist Voraussetzung für die Umwandlung in elektrische Energie. Um ein bewegliches Elektron-Loch-Paar generieren zu können, muss das Photon ($h\nu$) mindestens die Gapenergie (E_g) des Halbleiters besitzen, um ein Elektron vom Valenzband ins Leitungsband anzuregen. Für kristallines Silicium ist in Abbildung 7 das Bänderschema ($E(k)$) im Impulsraum dargestellt. Der Bandabstand beträgt 1,12 eV, was einer Wellenlänge von 1,1 μm entspricht. Silicium ist ein indirekter Halbleiter, da das Valenzbandmaximum und das Leitungsbandminimum nicht an gleichen Punkten im Impulsraum liegen. Aufgrund der Impulserhaltung muss bei indirekten Übergängen ein Phonon beteiligt sein. Dadurch ist die Absorptionswahrscheinlichkeit geringer als für direkte Übergänge. Diese sind ab etwa 3,4 eV also 365 nm möglich [31].

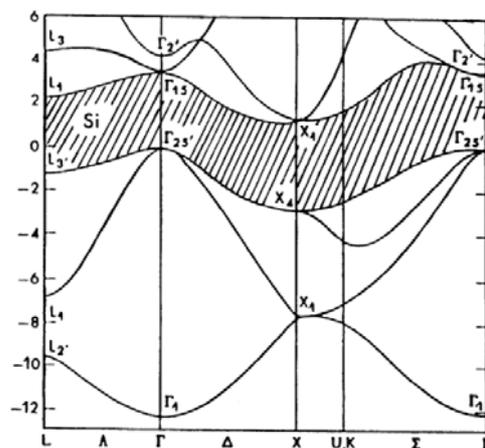


Abb. 7. Bänderschema im Impulsraum von Silicium [31]

Der Absorptionskoeffizient (α) in Abbildung 8 zeigt genau dieses Verhalten. Die Absorptionslänge (x) gibt an, wie dick eine Siliciumschicht sein muss, um von der eingestrahlten Intensität (I_0) 63,2% zu absorbieren und kann mit dem Lambert-Beer-Gesetz aus dem Absorptionskoeffizienten berechnet werden:

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha(\lambda)x)$$

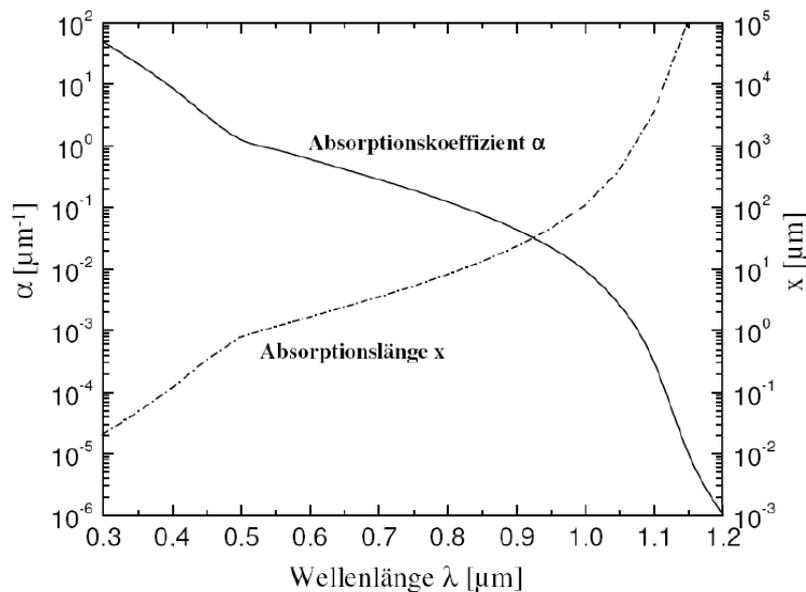


Abb. 8. Absorptionskoeffizient und -länge von Silicium [25]

1.2.3 Schichtdicke

Die Schichtdicke des kristallinen Siliciums hat einen entscheidenden Einfluss auf die Effizienz der Solarzelle. Dies ist ersichtlich, wenn die spektrale Verteilung der Sonnenenergie (Abbildung 6) im Zusammenhang mit den jeweiligen Absorptionslängen im Silicium (Abbildung 8) betrachtet wird. In 200 μm dicken Waferzellen werden Photonen, die mehr Energien als das Gap haben, vollständig absorbiert. Wichtig für diesen Zelltyp ist daher eine möglichst vollständige Lichteinkopplung in das Schichtsystem. Ganz anders sieht das bei Dünnschichtzellen aus kristallinem Silicium mit Absorbern von 1...5 μm aus. In diesen wird ein beträchtlicher Teil des Sonnenlichtes bei einfachem Durchgang nicht genutzt. Daraus resultiert, dass mit abnehmender Zelldicke weniger Licht absorbiert, geringere Photoströme generiert und kleinere Wirkungsgrade erreicht werden [29, 30]. Um trotzdem gute Effizienzen zu realisieren, muss mehr Licht absorbiert werden, ohne jedoch die Schichtdicke zu erhöhen. Dies ist möglich, indem nur die optische Dicke

des Siliciums verlängert wird. Schon ein planarer Reflektor an der Rückseite verdoppelt etwa den Lichtweg im Material. An strukturierten Oberflächen der Vorder- oder Rückseite wird das Licht zusätzlich gestreut und durchläuft die Solarzelle schräg. Dieses so genannte light trapping führt dazu, dass auch eine dünne Schicht das Sonnenspektrum effektiv absorbieren kann [4, 29].

1.3 Multikristallines Silicium auf Glas

Multikristallines Silicium auf Glas herzustellen ist die Grundvoraussetzung, um die Vorteile der Waferzellen mit denen der Dünnschichtzellen kombinieren zu können. Zunächst lassen sich kristalline Siliciumschichten für Solarzellenanwendungen [8] unter dem Gesichtspunkt der Kristallgröße in drei Gruppen einteilen:

- Bei *nanokristallinem* Silicium (nc-Si) sind die Kristallite deutlich kleiner als die Schichtdicke, meist im Bereich von 10...100 nm. Diese entstehen bei geeigneter Parameterwahl direkt bei der Abscheidung des Siliciums auf dem Substrat. Das angestrebte Verhältnis zwischen Kristallitgröße und Solarzellendicke kann dadurch jedoch nicht erreicht werden. Im Rahmen der Arbeit wird auf diesen Solarzellentyp nicht weiter eingegangen. In der Literatur ist dieser Typ jedoch ausführlich beschrieben [11 - 22].

- Bei *mikro- oder polykristallinem* Material (μ c-Si oder pc-Si) liegen die Abmessungen der Korngrößen und Absorberdicken im gleichen Größenbereich von etwa 1 μ m. Dieses Material wird durch nachträgliche Festphasenkristallisation von amorphem Silicium erzeugt. Das Verfahren wird zum Vergleich kurz dargestellt.

- Beim *multikristallinen* Silicium (mc-Si) übersteigt die laterale Ausdehnung der einzelnen Kristalle mit über 10 μ m die Schichtdicke deutlich. Damit sind Korngrenzen nicht der limitierende Faktor dieses Zelltyps. Solarzellen aus diesem Material sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Um multikristallines Silicium auf Glas herzustellen, gibt es verschiedene Ansätze. Allen gemeinsam ist die Nutzung eines Zwei-Stufen-Konzepts aus Keimschicht (engl. seed layer) und nachfolgender epitaktischer Verdickung. Der jeweilige aktuelle Stand der

Forschung wird in den folgenden Kapiteln dargestellt. Abschließend werden die unterschiedlichen Prozesse anhand der erreichten Kristallitgrößen und photovoltaischen Parameter verglichen.

1.3.1 Festphasenkristallisation für mikrokristallines Silicium

Die Festphasenkristallisation (Solid Phase Crystallization = SPC) von Silicium wurde von der Firma CSG (Crystalline Silicon on Glass) zur Herstellung von Dünnschichtmodulen genutzt und an der University of New South Wales (UNSW) in Sydney entwickelt [32 - 41]. Auch am HZB in Berlin wird der Solarzellentyp im Labormaßstab untersucht [42 - 45]. Als Substrat wird bei CSG 1,4 m² großes und 3 mm dickes Borosilikatglas verwendet und auf beiden Oberflächen mit Quarzkugeln aus einem Sol-Gel-Bad texturiert. Mit PECVD wird zuerst Siliciumnitrid als antireflektierende Schicht abgeschieden und danach 1,5 µm amorphes Silicium aufgebracht. Dieses beinhaltet das Dotierprofil des Schichtsystems mit n⁺ / p / p⁺. Die nachträgliche Kristallisation des amorphen Siliciums findet bei glasverträglichen Temperaturen von 600 °C im Ofen statt. Innerhalb von 18 h entstehen über eine Festphasenumwandlung 1...2 µm große Kristallite. Im nachfolgenden 2 min langen Temperschnitt bei 900 °C werden Dotanden im Gitter aktiviert und Kristalldefekte teilweise ausgeheilt. Eine anschließende Passivierung im Wasserstoffplasma reduziert die Rekombinationen an Korngrenzen und Defekten. Es folgt der Herstellungsprozess für ein Modul mit integrierter Verschaltung. Dazu sind verschiedene Strukturierungen mit Lasern und nasschemischen Ätzbädern erforderlich sowie eine Metallisierung mit 100 nm Aluminium.

Als Ergebnis der Festphasenkristallisation (SPC) ist das Material mikrokristallin mit Korngrößen von 1...2 µm. Das liegt im Bereich der Schichtdicke, die 1,5 µm beträgt. Im Labormaßstab werden 10,4% und in der großtechnischen Umsetzung 6...7% Wirkungsgrad erreicht [32]. Um mehr als 10% zu realisieren, wird davon ausgegangen, dass die Kristallstruktur optimiert werden muss. Die Kristallitgröße kann aber mit dem beschriebenen SPC-Prozess nicht gesteigert werden. Dazu sind andere Konzepte notwendig, welche in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben werden.

1.3.2 Keimschicht

Mit dem Keimschichtkonzept lassen sich multikristalline Siliciumschichten auf Fremdsubstraten erzeugen. In einem Zwei-Stufen-Prozess wird zunächst eine sehr dünne Keimschicht hergestellt und diese nachfolgend epitaktisch verdickt. Weil die Epitaxie die Kristalleigenschaften der Keimschicht reproduziert, ist deren Kristallqualität ausschlaggebend für das ganze Zellschichtsystem und letztlich die Effizienz. Um Keimschichten zu erzeugen gibt es in der aktuellen Forschung folgende Möglichkeiten:

Die Aluminium-induzierte Kristallisation (AIC) ist auch unter dem Namen ALILE (ALuminium-Induced Layer Exchange) bekannt und wird für Solarzellenanwendungen vom HZB in Berlin [42, 43, 46 - 51], IMEC in Leuven [52 - 57] und UNSW in Sydney [41, 58 - 65] erforscht. Das Verfahren ist in Abbildung 9 dargestellt. Als Substrat werden entweder mit Siliciumnitrid beschichtetes Borosilikatglas oder hochtemperaturstabile Keramiken verwendet. Darauf wird ein Schichtsystem aus 200...300 nm Aluminium und 250...375 nm amorphem Silicium abgeschieden. Die Kristallisation findet im Ofen bei 350...550 °C für 2...12 h statt. Es handelt sich um eine Festphasenumwandlung, da der eutektische Punkt von Al-Si bei 577 °C liegt. Zunächst diffundieren Si-Atome in die darunter liegende Aluminiumschicht. Dort bilden sich kristalline Siliciumkeime, die lateral weiter wachsen und das Aluminium verdrängen. Direkt auf dem Substrat entsteht so eine geschlossene kristalline Siliciumschicht. Die dann darauf liegende Aluminiumschicht enthält Reste von Silicium und muss vor der epitaktischen Verdickung entfernt werden. Dies geschieht entweder durch selektives nasschemisches Ätzen, chemisch-mechanisches Polieren oder Plasmaabtrag. Das Ergebnis des AIC-Prozesses ist eine 200 nm dünne multikristalline Siliciumschicht mit Kristallitgrößen je nach Herstellungsparametern im Bereich von 5...30 µm.

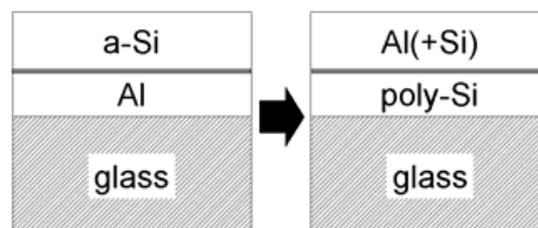


Abb. 9. Aluminium-induzierte Kristallisation von Silicium auf Glas [46]

Die Laserkristallisation (LC) für multikristalline Solarzellenanwendungen wird weltweit nur am IPHT [66 - 73] erforscht und ist Grundlage dieser Arbeit. In Abbildung 10 ist das Verfahren schematisch dargestellt. Als Substrat wird ebenfalls mit Siliciumnitrid beschichtetes Borosilikatglas verwendet. Im ersten Schritt wird darauf 50...700 nm amorphes Silicium abgeschieden. Bei der Kristallisation mit dem Laser findet eine Phasenumwandlung von a-Si zu c-Si über die Schmelze statt. Da das Glas nur bis etwa 600 °C thermisch stabil ist und der Schmelzpunkt von Silicium bei 1.414 °C liegt, muss der Aufheiz- und Abkühlprozess sehr schnell sein. Dazu wird der Linienfokus eines Laserstrahls mit 3...6 cm/s über die amorphe Schicht bewegt. Bei einem Energieeintrag von einigen kW/cm² schmilzt das Material für etwa 1 ms kurz auf, ohne das Glassubstrat zu zerstören. Beim Abkühlen der Schmelze kristallisiert das Silicium. Für geeignete Parameter wachsen hinter dem bewegten Laserstrahl sehr lang gezogene Kristalle. Mit dem LC-Prozess kann derzeit 50...700 nm dünnes multikristallines Silicium auf Glas mit Kristalliten im Bereich von 10...300 µm hergestellt werden.

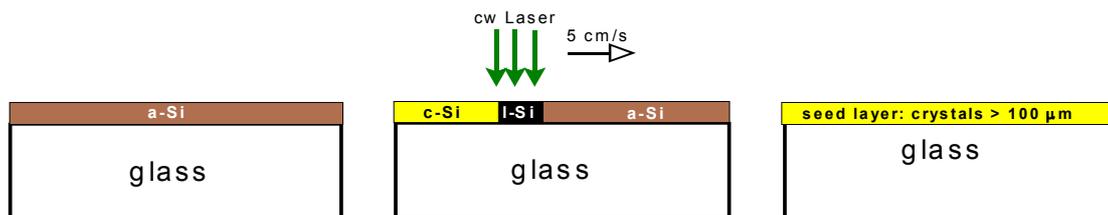


Abb. 10. Laserkristallisation von Silicium auf Glas

1.3.3 Epitaktische Verdickung

Die epitaktische Verdickung der Keimschicht ist der zweite Schritt, um multikristallines Silicium auf Glas für Solarzellen zu erzeugen. Die Keimschicht allein ist für photovoltaische Anwendungen nicht geeignet, da diese immer homogen dotiert und zu dünn ist. Das Zwei-Stufen-Konzept ist also notwendig, um ein entsprechendes Dotierprofil in dem Schichtsystem zu erzeugen und um eine ausreichende Absorberdicke zu erreichen. Bei der epitaktischen Verdickung wird die multikristalline Struktur der Keimschicht für das ganze Zellschichtsystem reproduziert. Beide Schritte, sowohl die Erzeugung der Keimschicht als auch die epitaktische Verdickung sind wichtig, um einen Absorber mit wenig Kristalldefekten zu erzeugen und damit die Rekombination der Ladungsträger zu verringern. Die aktuelle Forschung auf dem Gebiet des epitaktischen Wachstums für

Solarzellen aus multikristallinem Silicium kann nach der Temperatur in zwei Bereiche unterteilt werden. Im Hochtemperatur-Bereich von 700...1.200 °C ist Epitaxie von Silicium relativ einfach erreichbar, allerdings sind thermisch stabile Substrate erforderlich. Im Niedertemperatur-Bereich bis 650 °C ist die Epitaxie nur unter ganz bestimmten Voraussetzungen möglich, aber es können einfache Glassubstrate verwendet werden. Die aktuell verwendeten Verfahren sind im Folgenden einzeln vorgestellt. Allen gemeinsam ist, dass zunächst eine oxidfreie und saubere Oberfläche der Keimschicht erzeugt wird.

Die thermisch-induzierte chemische Gasphasenabscheidung (thermal Chemical Vapor Deposition = th. CVD) wird vom IMEC für die epitaktische Verdickung der Keimschicht genutzt [52 - 57, 74 - 78]. Bei diesem Verfahren wird ein Gemisch aus Trichlorsilan und einem Dotiergas über die Probe geleitet. Bei verwendeten 1.000...1.130 °C zersetzen sich die Precursor-Moleküle an der Oberfläche durch einen thermisch aktivierten Prozess. Es scheidet sich Silicium mit Raten von 50...1.400 nm/min ab. Die thermische Energie der Si-Atome ermöglicht eine hohe Beweglichkeit auf der Oberfläche und damit einen epitaktischen Einbau in das bestehende Kristallgitter. Der resultierende Absorber ist multikristallin, p-dotiert und 1...6 µm dick. Um das Verfahren nutzen zu können, müssen Hochtemperaturesubstrate wie Glaskeramiken oder Al₂O₃-Keramiken eingesetzt werden.

Die epitaktische Beschichtung in einer EBE-Anlage (epitaxial Electron Beam Evaporation = epi. EBE) wird vom HZB für die Verdickung der Keimschicht genutzt [42, 48, 49, 79] und wurde kurzzeitig auch am IPHT erprobt. Durch einen Elektronenstrahl wird Silicium verdampft und schlägt sich mit einer Rate von 90...400 nm/min auf der Probenoberfläche nieder. Diese ist auf glasverträgliche Temperaturen von 550...650 °C geheizt. Da bei deutlich geringeren Temperaturen als bei der thermischen CVD gearbeitet wird und keine zusätzliche Energie eingetragen wird, ist die kinetische Energie der Siliciumatome relativ gering. Beim Einbau in das bestehende Kristallgitter kommt es vermehrt zu Fehlbindungen und es erhöht sich die Defektdichte. Dieser Prozess ist stark von der Kristallorientierung abhängig, wobei auf <100> Siliciumoberflächen die wenigsten Defekte entstehen. Epitaktisches Wachstum wird aber auf allen kristallographischen Richtungen erreicht. Absorber von 2...5 µm Dicke werden durch zusätzliches Verdampfen von Bor p-dotiert.

Die epitaktische Beschichtung in der IAD-Anlage (epitaxial Ion-Assisted Deposition = epi. IAD) wird vom UNSW [41, 58, 60 - 65, 80] und HZB [51] für die Verdickung der Keimschicht genutzt. Die resultierende Solarzelle ist auch unter dem Namen ALICIA (ALuminium-Induced Crystallisation and Ion-Assisted deposition) bekannt. Das Verfahren basiert ebenfalls auf einer EBE-Anlage mit hohen Beschichtungsraten bei glasverträglichen Temperaturen. Im Gegensatz zum zuvor genannten Prozess wird aber zwischen dem Si-Verdampfer und dem Substrat eine Ionisierungseinheit verwendet, die etwa 1% der Si-Atome ionisiert. Ein elektrisches Potential von 20 V beschleunigt die Ionen zum Substrat hin. Somit bekommt ein kleiner Teil der Si-Atome eine zusätzliche kinetische Energie von 20 eV. Auch hier wird für alle Kristallorientierungen epitaktisches aber relativ defektreiches Wachstum erzielt. Mit simultaner Verdampfung von Dotieratomen lässt sich zunächst ein 1,5...2 µm Absorber (p) und danach ein 150 nm Emitter (n⁺) aufwachsen.

Die schichtweise Laserkristallisation (Layered Laser Crystallization = LLC) wurde am IPHT [67 - 69] für die epitaktische Verdickung einer Keimschicht entwickelt und ist in dieser Arbeit ausführlich dargestellt. Die Beschichtung findet wiederum in einer EBE-Anlage bei hohen Raten und glasverträglichen Temperaturen statt. Ohne Unterbrechung der Si-Abscheidung wird nach jeweils einigen 10 nm die Probe mit einem Laserpuls bestrahlt. Dieser schmilzt für etwa 100 ns das neu abgeschiedene Material und den oberen Teil der darunter liegenden Schicht auf. Ausgehend von der multikristallinen Schicht kristallisiert die Schmelze epitaktisch. Die Bestrahlung während der Beschichtung wird bis zur Absorberdicke von 1...5 µm wiederholt. Danach kann ein 50...500 nm dicker Emitter ohne Unterbrechung hergestellt werden, indem nur die zusätzliche Verdampfung von Bor (p) durch Phosphor (n⁺) ersetzt wird. Bei der schichtweisen Laserkristallisation sind die kristallographischen Eigenschaften des abgeschiedenen Siliciums unwesentlich. Der zusätzliche Energieeintrag ermöglicht Epitaxie unabhängig von der Kristallorientierung. Wie Untersuchungen zeigen, ist die Defektdichte im Absorber sogar teilweise geringer als in der Keimschicht. Das spricht für ein perfektes epitaktisches Wachstum trotz Niedertemperatur-Bereich.

Die Festphasenepitaxie (Solid Phase Epitaxy = SPE) wird am IPHT [66] für die epitaktische Verdickung von laserkristallisierten Keimschichten erforscht. Das UNSW nutzt die Festphasenepitaxie auf AIC-Keimschichten ebenfalls. Die resultierende

Solarzelle ist unter dem Namen ALICE (ALuminium-Induced Crystallisation and solid phase Epitaxy) bekannt [40, 41, 59, 81]. Für den SPE-Prozess wird zunächst in einer EBE-Anlage 1...2 µm amorphes Silicium mit 10...300 nm/min bei 200 °C abgeschieden. Anschließend erfolgt im Ofen bei 570...650 °C unter Argonatmosphäre eine Temperung für einige Stunden. Ausgehend von der Keimschicht findet dabei eine Festphasenumwandlung von amorph zu kristallin statt. Um vollständig epitaktisches Wachstum zu erreichen, müssen die Parameter so gewählt werden, dass die Umwandlung ausgehend von der Keimschicht abgeschlossen ist, bevor neue Kristallitkeime in der amorphen Schicht gebildet werden. Sollten neue Keime entstehen und wachsen, dann verhindern diese die Epitaxie. Beim epitaktischen Wachstum hängt die Defektdichte maßgeblich von der Grenzfläche zwischen c-Si und a-Si ab. Ein wichtiger Faktor ist somit die Reinigung und Passivierung der Keimschichtoberfläche vor der Beschichtung. Epitaxie von p-dotierten Absorbern ist bis 1,5 µm möglich.

1.3.4 Vergleich der Konzepte

Ein Vergleich der Konzepte für Solarzellen aus multikristallinem Silicium auf Glas ist in Tabelle 2 dargestellt. Es ist jeweils das Zwei-Stufen-Verfahren aus Keimschicht und nachfolgender epitaktischer Verdickung angegeben und die erreichten Kristallitgrößen und photovoltaischen Parameter verglichen. Eine Ausnahme bildet das SPC-Verfahren, welches keine Keimschicht verwendet, so dass mikrokristallines Material entsteht. Dabei stammen die ersten Werte von einzelnen Testzellen, während die zweiten Parameter mit einem CSG80-Modul auf 1,4 m² erreicht werden. Mit dem Hochtemperaturprozess werden die besten Leerlaufspannungen erreicht, aber nur auf temperaturstabilen Substraten. Die Ergebnisse im Niedertemperatur-Bereich sind mit epitaktischer EBE oder IAD deutlich geringer, was mit dem defektreichen Wachstum zu erklären ist. Das laserkristallisierte Verfahren, welches in dieser Arbeit vorgestellt wird, erreicht im Niedertemperatur-Bereich deutlich höhere Spannungen und Ströme, jedoch begrenzt der geringe Füllfaktor den Wirkungsgrad. Der Vergleich der Kristallgrößen zeigt das hohe Potential der laserkristallisierten Keimschichten [10]. Beim Vergleich der Solarzellenwerte ist zu beachten, dass diese den aktuellen Stand wiedergeben. Bestimmt wird dieser nicht nur durch die Kristallqualität des Schichtsystems sondern auch durch den Forschungsaufwand.

Die erreichten Parameter ($V_{oc} = 540 \text{ mV}$ - $I_{sc} = 30 \text{ mA/cm}^2$ - $FF = 75\%$) zeigen, dass für multikristalline Silicium-Dünnschicht-Solarzellen auf Glas ein Wirkungsgrad von 12% durchaus realistisch ist.

Institut	Keimschicht	Kristallgröße	Epitaxie	$V_{oc(max)}$	$I_{sc(max)}$	$\eta_{(max)}$
UNSW CSG	keine	1...2 μm	SPC	517 mV	29,5 mA/cm^2	10,4 %
				457 mV	20,2 mA/cm^2	5,8 %
IMEC	AIC	5...30 μm	th. CVD	539 mV	23,0 mA/cm^2	8,9 %
IPHT	LC	10...300 μm	LLC SPE	517 mV	20,3 mA/cm^2	4,8 %
				415 mV	8,3 mA/cm^2	1,7 %
HZB	AIC	5...30 μm	epi. EBE	407 mV	11,8 mA/cm^2	3,2 %
UNSW	AIC	5...30 μm	epi. IAD	480 mV	11,4 mA/cm^2	3,0 %

Tab. 2. Vergleich von Dünnschicht-Solarzellen aus kristallinem Silicium [10, 32, 49, 53, 82, 83]

2 Experimentelle Präparation

Ziel der experimentellen Arbeiten ist eine Dünnschicht-Solarzelle aus multikristallinem Silicium auf Glas. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 11 dargestellt. Auf einem Glassubstrat wird zunächst eine Barrierschicht aufgebracht. Die folgende Siliciumschicht wird mittels Laser kristallisiert und dient als multikristalline Keimschicht. Diese wird epitaktisch verdickt. Durch entsprechende Dotierung entstehen zunächst der Absorber und dann der Emitter. Dieses photovoltaisch aktive Schichtsystem wird entsprechend strukturiert und kontaktiert. Abschließend werden Defekte mittels RTA-Prozess reduziert und mit Wasserstoff passiviert. Eine Abschätzung zeigt, dass die Skalierung dieser Technologie auf 1 m² Modulgröße möglich ist.

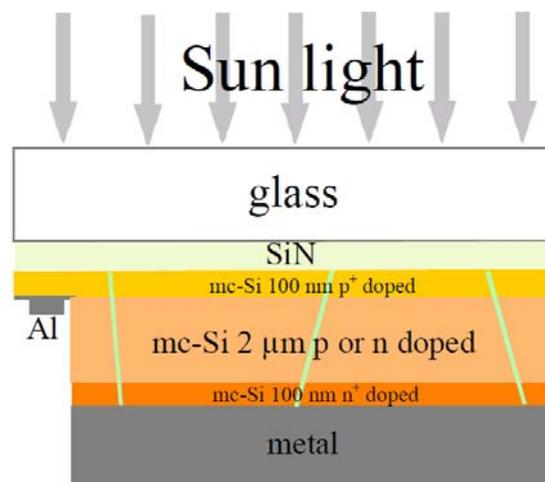


Abb. 11. Aufbau einer Dünnschicht-Solarzelle aus multikristallinem Silicium auf Glas

2.1 Substrat

Im Gegensatz zur Wafertechnologie sind Dünnschicht-Solarzellen ohne Substrat nicht herstellbar. In den meisten Fällen sorgen Glasscheiben für die notwendige Stabilität, so auch im Rahmen dieser Arbeit. Das verwendete Floatglas kommt mit planarer oder modifizierter Oberfläche zum Einsatz. Zusätzlich wird für hohe Temperaturen ein Spezialglas getestet.

2.1.1 Borosilikatglas

Das verwendete Borosilikatglas (Schott Borofloat 33) [84] enthält hauptsächlich SiO_2 (81%) und einen erheblichen Anteil an Bor als B_2O_3 (13%). Neben kleineren Mengen von $\text{Na}_2\text{O} / \text{K}_2\text{O}$ (4%) und Al_2O_3 (2%) weist es im Vergleich zu anderen Gläsern sehr wenige Verunreinigungen auf. Für die Untersuchungen wird das planare Glas mit 1,1...3,3 mm Dicke und Größen von $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ bis $10 \times 10 \text{ cm}^2$ verwendet, wobei industriell bis zu $2,3 \times 3 \text{ m}^2$ verfügbar sind. Ein Vorteil ist die thermische Ausdehnung des Borofloatglases von $3,25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (für $0 \dots 500 \text{ }^\circ\text{C}$), die zu Silicium mit $2,56 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (für $25 \text{ }^\circ\text{C}$) passt [31]. Die thermische Stabilität ist bis etwa $600 \text{ }^\circ\text{C}$ gegeben. Die Transformationstemperatur beträgt $525 \text{ }^\circ\text{C}$. Aufgrund der Transparenz von über 90% im Wellenlängenbereich von $350 \dots 2.000 \text{ nm}$ ist eine Beleuchtung der Solarzelle auch durch das Substrat (Superstratkonfiguration) möglich.

2.1.2 Strukturiertes Borosilikatglas

Für effiziente Dünnschicht-Solarzellen aus Silicium ist Lichtstreuung nötig (Kapitel 1.2.3). Am besten lässt sich dies durch strukturierte Substrate erreichen. Folgende drei Texturen werden untersucht. Abbildung 12 zeigt die unterschiedlichen Resultate.

Für die Aluminium-induzierte Textur (AIT) wird 300 nm Aluminium auf ein gereinigtes Borofloatglas gesputtert. Die anschließende Temperung über 6 h bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ bewirkt eine anisotrope Austauschreaktion an der Grenzfläche zwischen Siliciumoxid und Aluminium zu Aluminiumoxid. Danach entfernen zwei Ätzschritte mit H_3PO_4 (10 min bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$) und einem Gemisch aus HF und HNO_3 ($1:25$ und 60 s) die Reaktionsprodukte. Das Ergebnis ist eine Textur mit einer rms-Rauheit von $100 \dots 250 \text{ nm}$ und einer maximalen Profiltiefe von etwa $1 \text{ } \mu\text{m}$ [36, 85].

Von der Firma Saint-Gobain Recherche (SGR) werden nanotexturierte Proben bereitgestellt. Hergestellt werden diese durch Plasmaätzen unter Verwendung einer Silbermaske. Dazu werden einige 100 nm Silber auf dem Glas abgeschieden und getempert, wodurch sich $200 \dots 1.000 \text{ nm}$ große Tropfen wegen der Entnetzung auf der Oberfläche bilden. Danach wird im Plasma das Glas schneller als Silber abgetragen und es

entsteht eine wellige Textur. Je nach Parameterwahl lassen sich rms-Werte von 10...80 nm erreichen [86].

Die Firma Crystalline Silicon on Glass (CSG) beschichtet die planare Glasoberfläche mit Quarkugeln. Dazu wird das Substrat in ein Sol-Gel-Bad mit 500 nm kleinen Kügelchen getaucht. Beim anschließenden Tempern verdampft das Lösungsmittel und der Sol-Gel-Film verdichtet sich. Darauf wird eine Siliciumnitridschicht abgeschieden [35, 87].

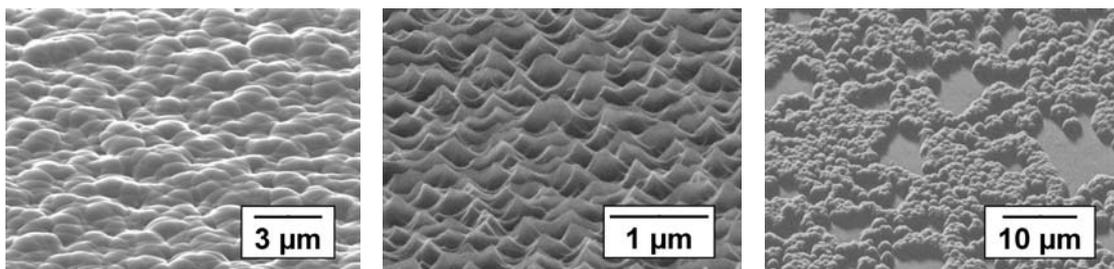


Abb. 12. Strukturierte Substrate hergestellt mit Aluminium-induzierter Textur, von Saint-Gobain Recherche und von Crystalline Silicon on Glass

2.1.3 Hochtemperaturglas

Ein Hochtemperatursubstrat ermöglicht die Anwendung thermischer CVD bei 1.130 °C für die Epitaxie. Die planare und transparente Glaskeramik von Corning (Code 9664) ist mit einem unteren Kühlpunkt (strain point) von über 900 °C thermisch ausreichend stabil. Der Ausdehnungskoeffizient ist gut an Silicium angepasst [10, 74].

2.2 Barrierschicht

Die Barrierschicht dient als Diffusionsbarriere, als Antireflexschicht und zur besseren Benetzung mit flüssigem Silicium. Die wichtigste Voraussetzung ist die Stabilität während der Laserkristallisation.

2.2.1 Siliciumnitrid

Das Siliciumnitrid wird mittels PECVD hergestellt. Schichtdicken von etwa 80 nm werden bei einem Prozessdruck von 0,2 mbar und Gasflüssen von 5 sccm SiH₄, 50 sccm NH₃,

0,5 sccm N₂ und 8 sccm He abgeschieden. Um eine Laserstabilität dieser SiN_x:H Schichten zu erreichen, wird der Wasserstoff nachträglich ausgetrieben. Eine andere Möglichkeit ist das Magnetronspütern mit hochreinen Siliciumtargets in geeigneter Gasatmosphäre. Diese Schichten enthalten keinen Wasserstoff. Der Brechungsindex variiert je nach Stöchiometrie des Siliciums, Stickstoffs und eingelagerten Wasserstoffs zwischen 1,9...2,1 und ist damit als Antireflexschicht geeignet [34, 88].

2.2.2 Tantalpentoxid

Neben Siliciumnitrid kann auch Tantalpentoxid als Barrierschicht verwendet werden. Die hergestellten Schichten sind im sichtbaren Spektralbereich transparent und haben einen Brechungsindex von 2,0...2,2. Der Schmelzpunkt von Ta₂O₅ liegt oberhalb von 1.800 °C. Um Laserstabilität zu erreichen, ist das Austreiben schwach gebundener Gase nötig [89].

2.3 Keimschicht

Die Präparation der Keimschicht ist bereits in Kapitel 1.3.2 dargestellt. Im Folgenden werden einige zusätzliche experimentelle Details angegeben. Für die Laserkristallisation (LC) wird das a-Si entweder mit PECVD oder Elektronenstrahlverdampfung (EBE) abgeschieden. Bei der PECVD werden aus Silan Raten bis zu 60 nm/min erreicht. Die Dotierung erfolgt durch Zugabe von Diboran. Die EBE-Anlage erreicht Abscheideraten bis 1.000 nm/min für Silicium. Bor kann durch gleichzeitige thermische Verdampfung eingebracht werden. Die p-Dotierung beträgt 10¹⁹...10²⁰ cm⁻³. Zur Kristallisation können die verschiedenen Laser aus Tabelle 3 für den Energieeintrag von 7...25 kW/cm² genutzt werden. Um größere Flächen zu kristallisieren werden die Laserspuren überlappt. Risse lassen sich durch die Heizung des Substrates auf 600 °C verhindern.

Lasertyp	Wellenlänge	Lasertyp	Laserspot
Argon-Ionen-Laser	514 nm	Dauerstrich	d = 0,1 mm
Diodenlaser (Rofin)	806 nm	Dauerstrich	1 x 0,3 mm ²
Diodenlaser (Limo)	806 nm	Dauerstrich	12 x 0,1 mm ²
Puls laser (JenLas)	515 nm	Pulse	2...100 mm x 3...10 µm

Tab. 3. Laser zur Kristallisation der Keimschicht

2.4 Absorber

Die Epitaxie des Absorbers ist bereits in Kapitel 1.3.3 dargestellt. Im Folgenden werden einige zusätzliche experimentelle Details angegeben. Die schichtweise Laserkristallisation (Layered Laser Crystallization = LLC) ist in Abbildung 13 veranschaulicht. Der Prozess findet entweder in einer EBE- oder PECVD-Vakuumkammer statt. Die EBE-Anlage bietet dabei mehrere Vorteile. Zum Ersten ist der Basisdruck mit 10^{-8} mbar deutlich geringer, als bei der PECVD mit $5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Zweitens können höhere Beschichtungsraten von 100...1.000 nm/min erreicht werden, statt maximal 60 nm/min in der PECVD. Drittens ist es möglich, die Anfangstemperatur auf 400 °C abzusenken und so eine Oxidbildung zu verzögern. In der PECVD sind 600 °C nötig, um den Wasserstoffgehalt in der Schicht für die Laserkristallisation gering genug zu halten. Zur Kristallisation wird ein Excimerlaser mit 248 nm Wellenlänge, 25 ns Pulsdauer und etwa 600 mJ/cm^2 Fluenz durch ein Fenster in die Anlagen eingekoppelt. Das Abrastern mit einzelnen Laserspots von $5,6 \times 8,1 \text{ mm}^2$ ermöglicht die epitaktische Verdickung von größeren Flächen. Die Absorberdotierung ist je nach eingebrachten Atomen entweder eine p-Dotierung (Bor) oder n-Dotierung (Phosphor) und liegt jeweils im Bereich von $10^{16} \dots 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

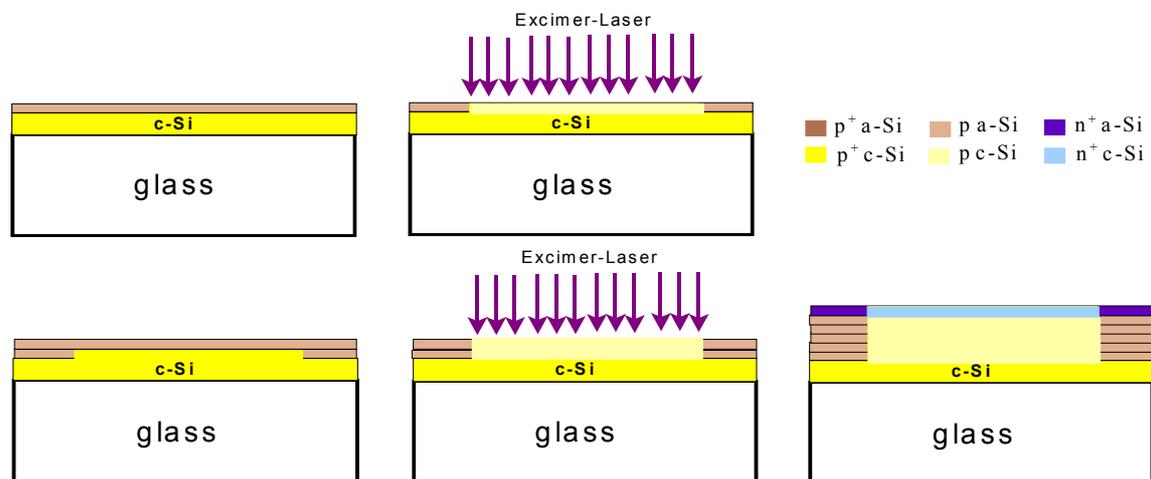


Abb. 13. Schema der schichtweisen Laserkristallisation von Silicium auf Keimschichten

2.5 Emitter

Der Emitter hat im Gegensatz zum Absorber einen anderen Dotierungstyp und eine höhere Dotierkonzentration. Die nachfolgenden Herstellungsverfahren ermöglichen dabei unterschiedliche Dotierprofile und Emitterdicken. Es handelt sich um verschiedene Laserprozesse und einen Heteroübergang.

2.5.1 Schichtweise Laserkristallisation

Der LLC-Prozess ist ausführlich in Kapitel 1.3.3 und 2.4 für den Absorber beschrieben. Um den 50...500 nm dicken Emitter zu erzeugen, wird lediglich die Dotierung bei der Schichtabscheidung geändert, sonst aber die Siliciumbeschichtung und Laserbestrahlung fortgeführt. Dotierungen im Bereich von 10^{18} ... $5 \cdot 10^{19}$ cm^{-3} lassen sich in der EBE durch thermisches Verdampfen von Phosphor oder in der PECVD durch Beimischen von Phosphin einstellen.

2.5.2 Gas-induzierte Laserdotierung

Bei der Gas-induzierten Laserdotierung (GILD) wird in einer Phosphin-Atmosphäre mittels Laser dotiert, ohne Silicium abzuscheiden [90]. Dazu wird die Siliciumoberfläche durch einen 30 ns langen Excimerlaserpuls mit einer Wellenlänge von 248 nm und einer Fluenz zwischen 250 ... 800 mJ/cm^2 aufgeschmolzen. Diese Bestrahlung findet bei 400 ... 600 °C Substrattemperatur und 0,5 mbar mit 2% Phosphin in Helium statt. Das Phosphin zersetzt sich thermisch an der Schmelze und Phosphoratome diffundieren ein. Durch 25 ... 600 Pulse lässt sich ein Dotierniveau bis $5 \cdot 10^{19}$ cm^{-3} eintreiben.

2.5.3 Phosphor-Verdampfung

Durch thermische Phosphor-Verdampfung bei 720 °C aus einer Galliumphosphid-Quelle wird eine Flächendichte von 10^{15} Atomen/ cm^2 auf das Silicium aufgebracht. Ein Excimerlaser mit den gleichen Eigenschaften wie beim GILD-Prozess schmilzt auch hier

den oberen Bereich des Siliciums auf und bewirkt eine Vermischung des Phosphors. Bei Substrattemperaturen von 400...600 °C werden ebenfalls bis $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ erreicht.

2.5.4 Glassuspension

Die Spin-on Glas (SOG) Suspension ist ein Phosphorsilikatfilm der Firma Emulsitone und enthält eine Phosphorkonzentration von etwa $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Diese wird auf die Siliciumoberfläche geschleudert und getrocknet. Danach findet wie beim GILD-Prozess eine Bestrahlung mit den gleichen Parametern für Laserpulse und Substrattemperatur statt. Dabei diffundiert Phosphor aus dem Silikatfilm in das Silicium. Die Rückstände der Glassuspension werden mit 2% HF entfernt [91].

2.5.5 Heteroemitter

Der Heteroemitter besteht aus hoch n-dotiertem wasserstoffhaltigem amorphen Silicium (a-Si:H) [4, 10, 92, 93]. Diese sehr dünne Schicht von etwa 10 nm wird mit PECVD auf dem oxidfreien Absorber abgeschieden. Zu dem Silan wird Phosphin gemischt, um eine n⁺-Dotierung zu erreichen. Wegen der geringen elektrischen Leitfähigkeit des a-Si wird eine transparente leitfähige Oxidschicht (TCO) aufgesputtert. Auf dieses etwa 100 nm dünne Aluminium-dotierte Zinkoxid (ZnO:Al) wird 300 nm Aluminium als Kontakt und Reflektor gesputtert.

2.6 Kontaktierung

Aus dem Schichtsystem werden zunächst definierte Zellflächen geätzt. Um diese Solarzellen zu kontaktieren, werden entweder direkt Kontaktspitzen aus Gold aufgesetzt oder zuvor Metallisierungsschichten aufgebracht.

2.6.1 Strukturierung

Ein Ätzprozess ist nötig, um das Schichtsystem in einzelne Solarzellenflächen zu unterteilen, den Rand zu entfernen und die unterste Keimschicht für die Kontaktierung

freizulegen. Dafür wird das Silicium nasschemisch abgetragen und nur die entsprechenden Gebiete durch eine resistente Ätzmaske geschützt. Folgende drei Ätzprozesse kamen im Laufe der Arbeit zum Einsatz:

Die Perchloratbeize ist ein Gemisch aus 7,5% Perchlorsäure (65% HClO_4), 74,6% Salpetersäure (65% HNO_3), 10,4% Flusssäure (40% HF), und 7,5% Essigsäure (100% CH_3COOH) [94]. Die ersten beiden Bestandteile oxidieren das Silicium zu Siliciumoxid. Dieses wird durch die Flusssäure abgetragen, wobei die Essigsäure den pH-Wert stabilisiert. Bei Raumtemperatur (23 °C) beträgt die Ätzgeschwindigkeit etwa 100 nm/s (= 6 $\mu\text{m}/\text{min}$). Photolack (AZ5214E) kann als Maske aufgeschleudert, lithographisch strukturiert und danach in Aceton wieder ablöst werden.

Bei Purple Etch handelt es sich um eine wässrige Lösung aus Flusssäure (2% HF) und Kaliumpermanganat (0,1% KMnO_4), welches der Mischung eine violette (engl. purple) Färbung gibt [95]. Die Ätzreaktion verläuft ebenfalls über die Oxidation von Silicium (Kaliumpermanganat) und den anschließenden Abtrag von Siliciumoxid (Flusssäure). Die Rate beträgt etwa 100 nm/min bei Raumtemperatur. Als Abdeckung dient Photolack.

Die Kaliumhydroxidlösung (KOH) hat eine Konzentration von 20...27% und wird auf 50...57 °C erwärmt. In Kontakt mit Silicium findet eine Redoxreaktion statt, welche zum Materialabtrag führt [94]. Im angegebenen Parameterraum liegt die Ätzrate zwischen 100...300 nm/min. Ein Schichtsystem aus Titan, Palladium und Silber (TiPdAg) oder eine Chrom-Nickel Schicht (CrNi) kann als Maske verwendet werden.

2.6.2 Metallisierung

Eine Metallisierung der Solarzellen ermöglicht die elektrische Kontaktierung von größeren Flächen mit geringen Kontaktwiderständen und die Nutzung als Reflektor. Für die Abscheidung der Metalle wird eine Elektronenstrahlverdampfungsanlage (ESV) mit einem Vakuumdruck von $1...4 \cdot 10^{-6}$ mbar genutzt. Nach einer Oxidentfernung in 2% HF werden bei 200 °C Substrattemperatur folgende Materialien mit Raten von 5...50 nm/min abgeschieden: entweder einzelne Schichten von 300...500 nm aus Aluminium (Al) und Silber (Ag) oder ein Schichtsystem aus 30 nm Titan (Ti), 30 nm Palladium (Pd) und

300 nm Silber (Ag). In der Bedampfungsanlage befindet sich eine Schattenmaske direkt vor der Probe, so dass eine nachträgliche Strukturierung der Metallschichten überflüssig ist. Für eine transparente Kontaktierungsschicht wird 100 nm Aluminium-dotiertes Zinkoxid (ZnO:Al) aufgesputtert. Abbildung 14 zeigt mehrere Dünnschicht-Solarzellen nach der Strukturierung (braun-orange) und Metallisierung (grau).

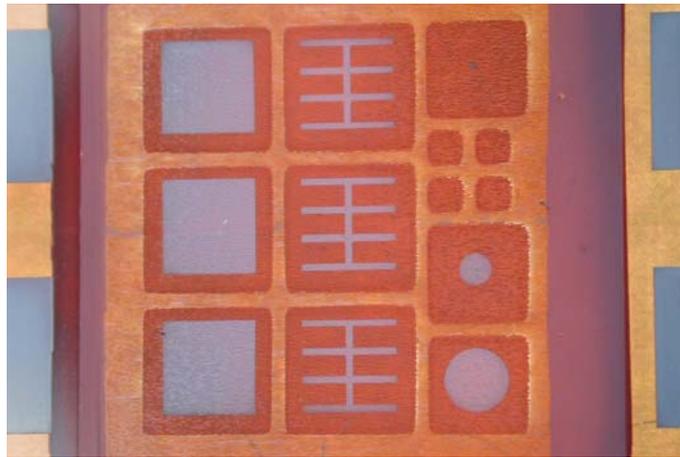


Abb. 14. Dünnschicht-Solarzellen nach Strukturierung und Metallisierung

2.7 Nachprozessierung

Zwei nachträgliche Prozesse verbessern die photovoltaischen Eigenschaften deutlich. Zum einen handelt es sich dabei um einen kurzen Hochtemperaturschritt und zum anderen um eine Passivierung mit Wasserstoff.

2.7.1 Schnelles thermisches Ausheilen

Das schnelle thermische Ausheilen (Rapid Thermal Annealing = RTA) ist eine kurzzeitige Wärmebehandlung mit dem Ziel, die Kristallstruktur zu verbessern [96]. Wegen der Verwendung eines einfachen Rohrofens lassen sich nur die zwei Parameter Temperatur und Zeit variieren, nicht jedoch die Heiz- und Abkühlraten. Bei Temperaturen von 850...950 °C bestimmt die Glasstabilität die maximal möglichen Zeiten von 3 min (850 °C) oder 90 s (950 °C). Wenn nicht unter Inertgas gearbeitet wird, ist nachträglich das Oxid in 2% HF zu entfernen.

2.7.2 Wasserstoff-Passivierung

Die Wasserstoff-Passivierung hat das Ziel, freie Bindungen im Kristallgitter abzusättigen und dadurch die Rekombination der Ladungsträger daran zu verringern [97]. Für die Diffusion und Reaktion ist atomarer Wasserstoff nötig, der in einer MIRHP (Microwave Induced Remote Hydrogen Plasma) Anlage erzeugt wird. In dem Gemisch aus 0...100% Wasserstoff (H₂) in Argon (Ar) induzieren Mikrowellen mit 2,45 GHz ein Plasma. Der Fluss von 10 sccm bei konstantem Druck (0,25 mbar) sorgt für den Gastransport zur Probe, die durch ein Gitter vom Plasma getrennt (engl. remote) ist. Dort wird das Schichtsystem 25 min lang bei 600 °C Heizertemperatur passiviert. Zum Vergleich wird an einigen Proben die Wasserstoff-Passivierung am HZB durchgeführt. Dort wird zunächst in 2% HF das Oxid entfernt. Die Passivierung erfolgt danach in 100% Wasserstoff bei 1 mbar Druck und 600 °C Probentemperatur für 10 min.

2.8 Skalierbarkeit

Eine Skalierbarkeit der Technologie vom Labor auf 1 m² Modulgröße ist prinzipiell möglich und wird im Folgenden kurz abgeschätzt. Zur Diskussion stehen dabei besonders die großflächige Abscheidung und Kristallisation des Schichtsystems in wenigen Minuten pro Prozessschritt. Alle anderen Prozesse werden in der Photovoltaik-Industrie bereits verwendet. Mit einer EBE-Anlage sollten sich Beschichtungsraten von 1 µm/min für Silicium erreichen lassen. Die Abscheidungsdauer der Keimschicht ist kein Problem, da nur 100 nm benötigt werden. Für deren Kristallisation sind Diodenlaser mit 4 kW verfügbar. Bei einer benötigten Leistungsdichte von 20 kW/cm² sind Linien von 200 x 0,1 mm² möglich. Pro 1 m² ergibt sich eine Kristallisationszeit von weniger als 2 min, wenn 5 cm/s als Vorschub genutzt wird. Der 2 µm dicke Absorber mit Emitter kann in etwa 2 min abgeschieden werden. Für die parallele Kristallisation stehen industrielle Excimerlaser mit 1 J pro Puls und 300 Hz zur Verfügung. Um 550 mJ/cm² nach je 100 nm zu erreichen, sind Spotgrößen von 1,82 cm² möglich. Einmal in 6 s muss jede Fläche des Moduls bestrahlt werden, was etwa 917 Pulsen pro Sekunde von 3 Lasern entspricht. Schon bei den derzeitig erreichten Anlagenparametern ist eine technologische Umsetzung realistisch. Taktzeiten von 3 min pro Modul scheinen erreichbar. Um die physikalische Machbarkeit sowie das Überlappen der Kristallisationslaser zu zeigen, werden im Rahmen

dieser Arbeit Keimschichten bis $10 \times 10 \text{ cm}^2$ und komplette Schichtsysteme bis $5 \times 5 \text{ cm}^2$ demonstriert, wie Abbildung 15 zeigt.



Abb. 15. Keimschicht auf Glas ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) und Dünnschicht-Solarzelle auf Glas ($5 \times 5 \text{ cm}^2$)

3 Experimentelle Analyse

Für die experimentelle Analyse wird eine Vielzahl von Methoden genutzt. Optische Messungen werden in einer Ulbricht-Kugel durchgeführt. Die Parameter der Solarzellen werden im Sonnensimulator (I-V), intensitätsabhängig (Suns-Voc), spektral (EQE) und orts aufgelöst (LBIC) gemessen. Dotierungen und Verunreinigungen werden durch Widerstands- und Thermospannungsmessungen abgeschätzt und je nach Konzentration mit SIMS oder EDX weiter analysiert. Tastschnittverfahren und AFM zeigen jeweils Oberflächenprofile. Je nach gewünschter Auflösung lassen sich optische oder Elektronenmikroskope (REM, TEM) nutzen. Modifikationen am REM-Aufbau erlauben Aussagen zu Kristallorientierungen (EBSD) und -defekten (EBIC). Um die gewonnenen Messergebnisse zu interpretieren oder vorherzusagen, sind Simulationen hilfreich.

3.1 Optische Messung

Die optischen Messungen an Schichten werden in einer Ulbricht-Kugel durchgeführt, um die gestreuten Anteile richtig zu erfassen. Diese Integration ist besonders bei den texturierten Proben notwendig. Mit dem Spektralphotometer Lambda 900 (Perkin Elmer) kann die Reflexion (R) und Transmission (T) im Bereich von 175...3.300 nm bestimmt werden. Aus beiden gemessenen Spektren wird die Absorption (A) wie folgt berechnet:

$$A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda)$$

Um den Haze-Wert (H) zu bestimmen, wird zunächst die totale Transmission einer texturierten Glasprobe in der Ulbricht-Kugel ermittelt. In einer zweiten Messung wird nur der diffuse Anteil mit mehr als 5° Streuung detektiert. Der spektrale Haze-Wert ist dann:

$$H(\lambda) = T_{diff}(\lambda) / T_{tot}(\lambda)$$

Die winkelabhängige Streuung (S) wird mit einem HeNe-Laser der Wellenlänge 633 nm untersucht. Der Strahl trifft senkrecht zur planaren Glasoberfläche ein und wird an der texturierten Rückseite von der optischen Achse isotrop weg gebrochen. Mit einem Leistungsmesser LM 1 (Carl Zeiss) wird die Intensität (I) bei festem Radius (R) abhängig vom Winkel (φ) gemessen und wie folgt normiert:

$$S(R, \varphi) = I(R, \varphi) / I(R, \varphi = 0^\circ)$$

3.2 Strom-Spannungs-Kennlinie

Die Strom-Spannungs-Kennlinie der Solarzelle wird am Sonnensimulator gemessen und die Parameter Leerlaufspannung (V_{oc}), Kurzschlussstrom (I_{sc}), Füllfaktor (FF) und Wirkungsgrad (η) berechnet (Kapitel 1.1.3). Das Modell SS-80A (Photo Emission Tech.) hat als Lichtquelle eine 300 W (cw) Xenonlampe, woraus ein AM1,5G Standardspektrum (Klasse A) mit 100 mW/cm^2 auf $80 \times 80 \text{ mm}^2$ erzeugt wird. Für die Messwerterfassung ist das Gerät Keithley 236 (Bell Electronics) sowohl Spannungsquelle als auch Strommesser. Die Kontaktierung der Solarzellen erfolgt entweder mit Goldspitzen ($d = 0,9 \text{ mm}$) und ohne Verwendung eines Rückreflektors oder durch aufgebraute Metallisierungsschichten. Im Folgenden sind zwei Fehlerquellen der I-V-Messung beschrieben, die von den Standard Test Conditions (STC) abweichen:

Zum einen ergeben Vergleichsmessungen an anderen Sonnensimulatoren bis zu 10% niedrigere Photoströme für identische Solarzellen. Ursache dafür ist das Spektrum des Sonnensimulators. Das vom Hersteller gemessene Spektrum wird in Abbildung 16 mit dem AM1,5G verglichen. Es ist ersichtlich, dass der verwendete Simulator weniger Energie im VIS- und mehr Energie im NIR-Bereich liefert. In $1 \dots 5 \mu\text{m}$ kristallinem Silicium wird der sichtbare Spektralanteil jedoch deutlich besser absorbiert. Für die Dünnschicht-Solarzellen ergeben sich somit höhere Transmissionsverluste und geringere I-V-Parameter.

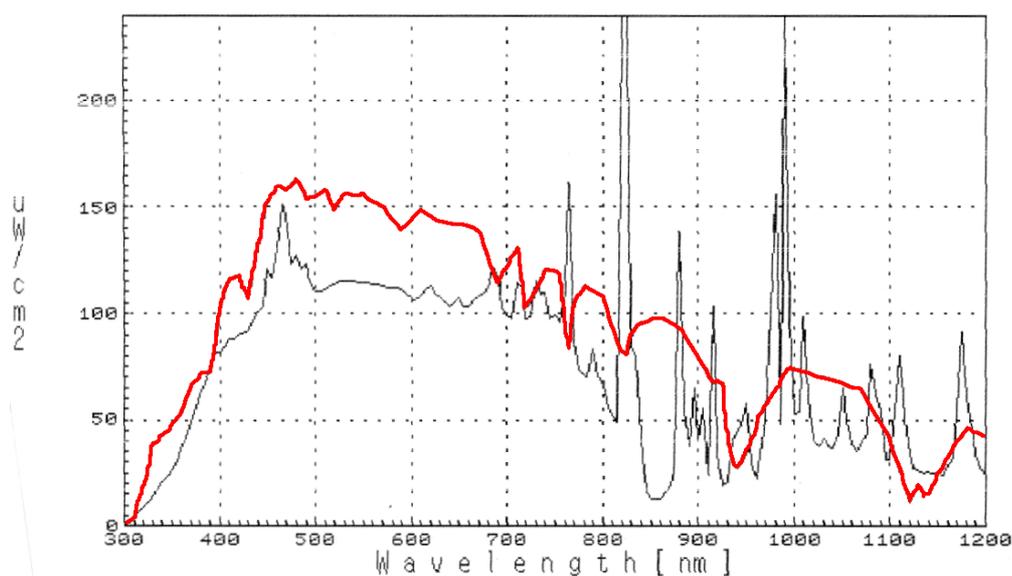


Abb. 16. Spektrum des Sonnensimulators (schwarz) und Standardspektrum AM1,5G (rot) [Daten aus 98]

Zum anderen ergibt sich ein Messfehler, da die I-V-Kennlinie temperaturabhängig ist. Wegen fehlender Temperaturregelung auf konstante 25 °C (STC) erwärmt sich die Solarzelle bei Beleuchtung und es kommt zur Änderung der I-V-Kennlinie wie Abbildung 17 zeigt. Dabei sinkt die Leerlaufspannung, wodurch sich auch der Füllfaktor und die Effizienz verringert. Der geringe Anstieg des Kurzschlussstroms wiegt dies nicht auf. Deshalb muss nach dem Öffnen des Shutters am Sonnensimulator die Messung sofort durchgeführt werden.

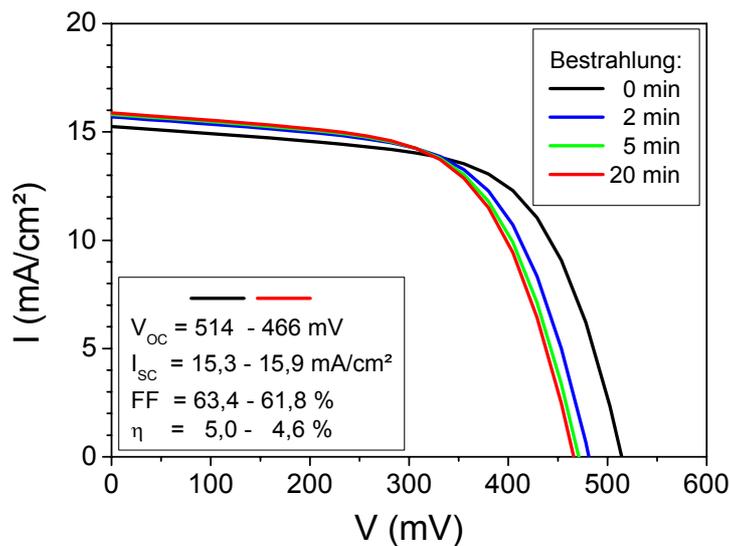


Abb. 17. Temperaturabhängigkeit der I-V-Kennlinie einer Silicium-Dünnschicht-Solarzelle auf Glas

3.3 Suns-Voc-Messung

Bei der Suns-Voc-Messung wird die Leerlaufspannung (V_{oc}) abhängig von der Beleuchtungsintensität ($1 \text{ Sun} = 1.000 \text{ W/m}^2$) aufgenommen. Daraus lässt sich eine sogenannte Pseudo-I-V-Kennlinie errechnen, die keine Serienwiderstände enthält [99]. Die Messungen werden mit dem WCT-120 (Sinton Instruments) durchgeführt. Verwendet wird der Blitz einer Xenonlampe. Beim Abklingen der Intensität von $6 \dots 0,006 \text{ suns}$ innerhalb von etwa 12 ms wird die Spannung an der Solarzelle gemessen. Die Probentemperatur beträgt 25 °C. Für die vollständige Auswertung muss der I_{sc} -Wert der Solarzelle von anderen Methoden wie Sonnensimulator oder EQE bekannt sein. Das Spektrum der Blitzlichtlampe ist deshalb nicht so entscheidend. Da der Photostrom linear von der Intensität abhängt, lässt sich aus der Suns-Voc-Kurve die Pseudo-I-V-Kennlinie konstruieren. Sowohl an diese I-V- als auch die Suns-Voc-Darstellung kann das

Zwei-Dioden-Modell angefügt werden. Der Vorteil dieser Methode ist, dass der Serienwiderstand keinen Einfluss auf die Spannungsmessung hat und so die Kontaktierung mit Spitzen erfolgen kann, ohne dass Verluste auftreten. Als Ergebnis für die Solarzellenparameter werden neben der richtigen Leerlaufspannung und dem festgelegten Kurzschlussstrom jeweils ein Pseudo-Füllfaktor (pFF) und Pseudo-Wirkungsgrad (pEff) bestimmt. Diese Parameter sind die Grenzwerte bei optimaler Kontaktierung.

3.4 Externe Quanteneffizienz

Die externe Quanteneffizienz (EQE) einer Solarzelle ist das Verhältnis von Elektronen (N_e), die zum Strom beitragen, bezogen auf die Anzahl der eingestrahnten Photonen (N_v) einer Wellenlänge (λ). Die spektrale EQE liegt zwischen 0...1 und lässt sich im Experiment aus dem gemessenen Photostrom (I_{ph}), dem Photonenfluss (Φ_v in Photonen pro Zeit) und der Elementarladung (e) berechnen:

$$EQE(\lambda) = \frac{N_e(\lambda)}{N_v(\lambda)} = \frac{I_{ph}(\lambda)}{e\phi_v(\lambda)}$$

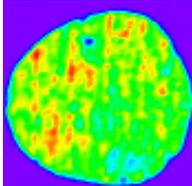
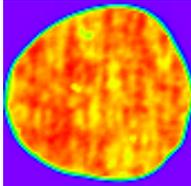
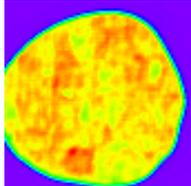
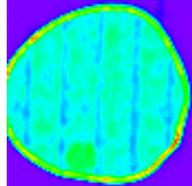
Mit einem Monochromator lässt sich der typische Messbereich von 300...1.200 nm einstellen. Moduliert beleuchtet wird die Solarzelle auf einer Fläche von 4 x 4 mm² und nach dem Lock-in-Prinzip der Photostrom im Kurzschlussfall ($V = 0$) gemessen. Der jeweilige Photonenfluss lässt sich mit einer Kalibrierzelle bestimmen. Um reale Bedingungen zu schaffen, bestrahlt eine Halogenlampe die ganze Probe mit 0,3...1 suns zeitlich konstant. Aus den gewonnenen Daten wird die Quantenausbeute berechnet, die über verschiedene Verluste in der Solarzelle Aufschluss gibt. Wenn das EQE-Ergebnis mit dem AM1,5G-Spektrum gewichtet wird, kann der Kurzschlussstrom (I_{sc}) der Solarzelle unabhängig vom Sonnensimulator berechnet werden.

3.5 Laserstrahl-induzierter Photostrom

Beim LBIC (Laser Beam Induced Current) wird die Solarzelle punktweise durch einen Laser bestrahlt und der induzierte Photostrom gemessen. Dies macht im Gegensatz zu den vier vorherigen Methoden eine orts aufgelöste Untersuchung, beispielsweise von lokalen Shunts, Löchern oder Reflektoren, möglich [100]. Für die Analyse wird ein gaußförmiger

Laserstrahl von 2 mm Durchmesser mittig durch eine 30...200 μm Blende begrenzt. So entsteht nahezu ein Top-Head-Profil, welches eine Linse im Maßstab 2:1 abbildet. Auf der Probe hat der Spot dann einen Durchmesser von 15...100 μm und etwa 20-fache Sonnenintensität. Durch einen bewegten x-y-Tisch kann eine bis zu 100 x 100 mm^2 große Solarzellenfläche mit bis zu 1.000 x 1.000 Messpunkten abgerastert werden. Der Abstand dieser Messpunkte sollte geringer als der Beleuchtungsfleck sein, also im Bereich von 10...100 μm liegen. An jedem Punkt wird über 8 Strommessungen im μA -Bereich mit dem Keithley 236 (Bell Electronics) gemittelt. Etwa 240 Messpunkte lassen sich so pro Minute erfassen, was einem Feld von 120 x 120 Pixel pro Stunde entspricht. Die Ortsauflösung liegt im Bereich des Spotdurchmessers.

Eine Besonderheit des verwendeten Aufbaus ist, dass als Anregung die vier unterschiedlichen Wellenlängen aus Tabelle 4 zur Verfügung stehen. Die jeweilige Absorptionslänge in Silicium ist ebenfalls angegeben. Somit werden die gemessenen Ströme in unterschiedlichen Tiefen generiert. Die Darstellungen in der Tabelle 4 zeigen dies anhand einer inhomogenen Solarzelle, die durch das Glas bestrahlt und auf der Rückseite mit einer Spitze (Mitte unten) kontaktiert wird. Die Reflexion an diesem Kontaktpunkt findet bei 405 nm und 544 nm Wellenlänge kaum statt, weil bereits im ersten Lichtdurchgang fast alles Licht im 2 μm Schichtsystem absorbiert wird. Vom Nd:YAG-Laser werden nur wenige % absorbiert und die Reflexion und Streuung am Rückkontakt erhöht das Messsignal. Die 633 nm sind für die meisten Analysen sehr gut geeignet, da sowohl Schichtinhomogenitäten als auch Reflexionen sichtbar sind.

LBIC-Laser	Diodenlaser	HeNe-Laser	HeNe-Laser	Nd:YAG-Laser
Wellenlänge	405 nm	544 nm	633 nm	1.064 nm
Absorptionslänge	0,123 μm	1,49 μm	3,98 μm	1.047 μm
LBIC-Messung (identische Solarzelle)				

Tab. 4. LBIC-Laser mit Absorptionslänge in kristallinem Silicium [101] und LBIC-Vergleichsmessung

3.6 Widerstandsmessung

Aus dem elektrischen Widerstand (R) können der Schichtwiderstand (ρ_s), der spezifische Widerstand (ρ) und damit die elektrisch aktive Dotierung bestimmt werden [102]. Die Messung wird im einfachsten Fall mit Spitzenkontakten und einem Multimeter durchgeführt oder es wird eine I-V-Kennlinie aufgenommen und ausgewertet. Bei metallisierten Schichten sind die Kontaktwiderstände am Metall-Metall-Übergang zu vernachlässigen. Wenn Silicium direkt kontaktiert wird, ist der Metall-Halbleiter-Übergang bei Si-Dotierungen über 10^{19} cm^{-3} ohmsch, ansonsten kann sich ein Schottky-Kontakt ausbilden, der in der I-V-Kennlinie sichtbar ist. Um die Kontaktwiderstände bei der Messung zu eliminieren, ist die Vier-Punkt-Methode nötig [102].

3.7 Thermospannung

Anhand des Vorzeichens der Thermospannung wird der Leitungstyp bestimmt, um beispielsweise herauszufinden, ob Verunreinigungen den Absorber umdotieren. Dazu werden zwei Goldspitzen auf eine Schicht gesetzt und die Spannungspolung gemessen, wobei einer der Kontakte mit dem LötKolben erwärmt wird. Durch die einseitige Temperaturerhöhung im Silicium, erhöht sich lokal unter der Spitze die Geschwindigkeit der Ladungsträger und es tritt Thermodiffusion auf. Dabei bestimmen die Majoritätsladungsträger das Spannungsvorzeichen [103].

3.8 Sekundärionen-Massenspektrometrie

Mit der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) kann die Konzentration von Fremdatomen im Silicium bestimmt werden. Dies ist sowohl wichtig, um das aktiv eingebrachte Dotierprofil als auch die ungewollten Verunreinigungen der Schichten zu analysieren. Der typische Nachweisbereich liegt bei $10^{14} \dots 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ wobei die Anzahl der Si-Atome etwa $5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ beträgt. Bei der Messung trifft ein Primärionenstrahl mit einem Durchmesser von $60 \text{ }\mu\text{m}$ auf die Probe. Durch dessen Energie oberhalb von 10 keV wird Material abgetragen. Die herausgeschlagenen Sekundärionen lassen sich im Massenspektrometer nachweisen. Bei der Tiefenprofilanalyse wird zunächst ein

Intensitäts-Zeit-Verlauf registriert. Die Umrechnung der Intensitäten in Konzentrationen erfolgt mit Hilfe von Standardproben und die Zeit wird mit der Tiefe des Sputterkraters ins Verhältnis gesetzt. Besonders fehlerbehaftet sind wenige 10 nm im Bereich von Grenzflächen, da sich dort ein neues Sputtergleichgewicht einstellt.

3.9 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) wird die chemische Zusammensetzung der Oberfläche analysiert. Dabei sind nur Elemente im %-Bereich zuverlässig nachweisbar. Bei der Messung im REM wird der Elektronstrahl mit 5 keV beschleunigt. Auf der Probe werden dadurch zum Teil Elektronen aus inneren Atomschalen herausgeschlagen. Wenn diese durch Elektronen höherer Orbitale aufgefüllt werden, wird die Energie jeweils in Form eines Quants abgegeben. Die entstehende Röntgenstrahlung ist charakteristisch für die Energieniveaus des angeregten Atoms. Aus der Lage der Peaks im gemessenen Spektrum bis 3 keV lassen sich die Elemente ermitteln.

3.10 Oberflächenprofil

Die Messung der Oberflächentopologie ist wichtig, um Informationen über die Schichtdicke, Ätzstufen und Rauheit zu erhalten. Die quadratische Rauheit (R_{RMS}) wird aus dem Mittel der Abweichungsquadrate von der Mittellinie errechnet. Je nach den aufzulösenden Strukturgrößen können die Oberflächen wie folgt untersucht werden:

Das Tastschnittgerät Tencor Profilers P-10 (KLA-Tencor) hat eine Nadel mit 12,5 μm Radius, die mit einer konstanten Kraft von 5,0 mg über die Proben gezogen wird und dabei die Auslenkung misst. Dieses Profilometer ist lateral für Bereiche von 100...5.000 μm und Messhöhen von 10...3.000 nm geeignet.

Beim Rasterkraftmikroskop (AFM) Autoprobe M5 (Park Scientific Instruments) hat die Siliciumnitrid-Spitze am Cantilever einen Radius von nur 20 nm. Höhenunterschiede von 1...1.000 nm lassen sich in Bereichen von 0,5...50 μm messen und mittels der Software Proscan statistisch auswerten.

3.11 Lichtmikroskopie

Mit dem Lichtmikroskop (Carl Zeiss) lassen sich Löcher, Risse, Kristallitgrößen und bei vorheriger Defektätzung auch die Epitaxie untersuchen. Objektive mit 5...100-facher Vergrößerung machen eine Auflösung bis zu 1 μm möglich. Die semitransparenten Proben können entweder im Durchlichtmodus beleuchtet werden, um Informationen aus dem Schichtsystem zu erhalten, oder im Auflicht, um besonders die Oberfläche zu analysieren. Drei Mikroskopieverfahren können dabei verwendet werden: Im typischen Hellfeld ist das Objekt auf hellem Grund sichtbar. Das Dunkelfeld wird insbesondere für durchsichtige und kontrastarme Objekte verwendet. Durch den Differentialinterferenzkontrast (DIC) werden Unterschiede der optischen Weglänge in Intensitätskontraste umgewandelt.

3.12 Rasterelektronenmikroskopie

Mit Rasterelektronenmikroskopen (REM) wie dem genutzten JSM-6300F (JEOL) sind Strukturen bis zu wenigen nm auflösbar. Die durch Feldemission freigesetzten Elektronen werden mit 0,5...30 keV beschleunigt, fokussiert und rastern die Probe ab. Dabei werden als Messsignal entweder Sekundär- oder Rückstreuelektronen detektiert. Oberflächen lassen sich so mit 1.000...100.000-facher Vergrößerung abbilden. Um Defekte in Kristalliten (Intra-Grain Defects = IGD) oder Korngrenzen (Grain Boundary = GB) sichtbar zu machen, kann ebenfalls das REM genutzt werden. Dazu muss zuvor für etwa 10 s eine Defektätzung entweder mit Secco- (2,2 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ / 100 ml HF / 50 ml H_2O) oder mit Schimmel-Lösung (7,9 g CrO_3 / 200 ml HF / 100 ml H_2O) stattfinden. Infolgedessen werden Unregelmäßigkeiten im Kristallgitter durch Ätzgruben angezeigt.

3.13 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wird mit dem Gerät CM200 UT (Philips) durchgeführt. Vor der Analyse ist eine Probenpräparation notwendig, um so dünne Probenschnitte zu erzeugen, dass Elektronen transmittieren können. Infolgedessen ist eine Analyse vom Querschnitt des Schichtsystems möglich. Mit einer Auflösung ähnlich dem REM lassen sich Kristallorientierung, Korngrenzen und Epitaxie untersuchen.

3.14 Elektronrückstreubeugung

Die Elektronrückstreubeugung (Electron BackScatter Diffraction = EBSD) ist ein Analysetool am REM, welches Aufschluss über die kristallographische Orientierung gibt [66]. Im Rasterelektronenmikroskop LYRA XMU (Tescan) mit EBSD-Technik (EDAX) wird die Probe mit einem Elektronenstrahl abgerastert. Am Kristallgitter tritt dabei Beugung auf. Durch die regelmäßige Atomanordnung kommt es zur konstruktiven Interferenz, wenn die Bragg-Bedingung erfüllt ist. Die so entstehenden Kikuchi-Linien werden detektiert und daraus vom Computer die Kristallorientierung zurückgerechnet. Diese wird mit Hilfe der inversen Polfigur (IPF) farblich kodiert und an jedem abgerasterten Punkt der Probe dargestellt. Abbildung 24 zeigt solch ein farbiges EBSD-Mapping (links) und die dazugehörige inverse Polfigur (rechts) mit den Hauptkristallorientierungen $\langle 001 \rangle$ (rot), $\langle 101 \rangle$ (grün) und $\langle 111 \rangle$ (blau) von Silicium. Aus diesen Messergebnissen lassen sich Kristallitgrößen und Korngrenzen analysieren. Es kann zudem überprüft werden, ob Epitaxie stattgefunden hat, da das Signal nur in der Oberflächenregion entsteht.

3.15 Elektronstrahl-induzierter Photostrom

Beim EBIC (Electron Beam Induced Current) handelt es sich ebenfalls um eine Modifikation am REM, mit der untersucht werden kann, ob Kristalldefekte elektrisch aktiv sind [54]. Im LYRA XMU (Tescan) wird dazu der induzierte Strom einer kontaktierten Solarzelle gemessen, während der Elektronenstrahl die Probe abrastert. Durch die hochenergetischen Elektronen im Bereich einiger keV werden lokal viele Elektron-Loch-Paare generiert und diese am pn-Übergang getrennt. Das Stromsignal wird mit der Probenposition korreliert dargestellt. So sind lokal elektrische Untersuchungen des Schichtsystems möglich. Der Unterschied zum ansonsten sehr ähnlich funktionierenden LBIC (Kapitel 3.5) ist die höhere Auflösung bis unter 1 μm .

3.16 Simulation

Simulationen der Solarzellen sind hilfreich, um gewonnene Messungen zu interpretieren, neue Versuche zu planen und Ergebnisse abzuschätzen. Das verwendete Programm PC1D (Version 5) löst das vollständige gekoppelte nichtlineare Gleichungssystem für den quasi-eindimensionalen Transport von Elektronen und Löchern in kristallinen Halbleiterbauelementen unter Vorgabe der Randbedingungen [104]. Für die Simulation der Dünnschicht-Solarzellen werden die Materialparameter für multikristallines Silicium und die Werte aus Tabelle 5 verwendet. Die Solarzelle wird von der Vorderseite mit 100 mW/cm^2 nach AM1,5G beleuchtet. Die simulierten Solarzellenparameter sind in Tabelle 5 angegeben und passen gut zu den Messergebnissen. Ursache für die um 10% erhöhte Leerlaufspannung sind zusätzliche Shunts und Rekombinationen im Experiment. Für die vorliegende Arbeit wurden in der Simulation folgende sechs Parameter einzeln variiert: Schichtdicke, Dotierung und Lebensdauer jeweils von Keimschicht und Absorber.

	Schichtdicke	Dotierung	Lebensdauer	Zellparameter (simuliert)
Keimschicht	$d = 200 \text{ nm}$	$p^+ = 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$\tau_n = \tau_p = 10^{-5} \mu\text{s}$	$V_{oc} = 559 \text{ mV}$ $I_{sc} = 15,3 \text{ mA/cm}^2$ $FF = 56\%$ $\eta = 4,8\%$
Absorber	$d = 2.000 \text{ nm}$	$p = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$\tau_n = \tau_p = 0,1 \mu\text{s}$	
Emitter	$d = 100 \text{ nm}$	$n^+ = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$\tau_n = \tau_p = 10^{-5} \mu\text{s}$	
Oberflächenrekombinations- geschwindigkeiten		Vorderseite	$S_n = S_p = 10^5 \text{ cm/s}$	
		Rückseite	$S_n = S_p = 10^4 \text{ cm/s}$	

Tab. 5. Eingabewerte für die Simulation und die daraus simulierten Solarzellenparameter

4 Ergebnisse und Diskussion

Die folgenden Ergebnisse und deren Diskussion zeigen den Fortschritt von laserkristallisierten multikristallinen Silicium-Dünnschicht-Solarzellen auf Glas. Durch die Laserkristallisation wird eine weltweit einzigartige Kristallqualität auf kostengünstigen Substraten erreicht. Die Ziele der vorliegenden Arbeit sind, diesen Zelltyp physikalisch zu verstehen und die photovoltaischen Eigenschaften zu verbessern. In den eigenen Arbeiten wurde dies erreicht, indem vielfältige Variationen der einzelnen Schichtparameter und Prozessschritte bei der Solarzellenherstellung durchgeführt wurden. Meine dabei gewonnenen Ergebnisse sind nach dem Schichtaufbau geordnet dargestellt. Zuerst wird der Einfluss des *Substrates* und dessen Modifikation dargestellt. Nachfolgend ist der Nutzen einer *Barrierschicht* gezeigt. Dem schließen sich die Resultate aus der Optimierung des photovoltaisch aktiven Schichtsystems aus *Keimschicht*, *Absorber* und *Emitter* an. Mit geeigneter Strukturierung und *Kontaktierung* lassen sich die Solarzellenparameter messen. Abschließend sind die Auswirkungen von *nachträglichen Prozessen* wie Hochtemperaturschritt oder Passivierung mit Wasserstoff dargestellt.

4.1 Substrat

Ein Substrat als mechanisch stabiler Träger ist für Dünnschicht-Solarzellen unverzichtbar. Transparente Gläser ermöglichen dabei eine Beleuchtung durch das Substrat (Superstratkonfiguration). Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei wesentliche Punkte untersucht. Zum einen wird die zunächst planare Oberfläche modifiziert, um Lichtstreuung zu erreichen und damit die Lichtabsorption im kristallinen Silicium zu erhöhen. Dies ist notwendig, um mit dünnen Schichten das Ziel von hohen Photoströmen zu erreichen (siehe Kapitel 1.2.3). Zum anderen beeinflusst das planare oder strukturierte Substrat maßgeblich die Laserkristallisation der Keimschicht und wirkt sich so auf die Kristallqualität aus. Diese bestimmt die Rekombinationsverluste und damit die erzielbare Effizienz der Solarzelle (siehe Kapitel 1.3).

4.1.1 Lichtstreuung

Der Begriff light trapping (dt. Lichtfalle) bezeichnet im engeren Sinne den Lichteinfang durch Totalreflexion im Schichtsystem, ist aber im weiteren Sinne für Lichtstreuung gebräuchlich, wenn dadurch die Absorption in der Solarzelle deutlich erhöht wird. Dies ist Voraussetzung, um hohe Stromdichten trotz dünner Schichten zu erreichen [29, 36]. Damit light trapping in der Solarzelle auftritt, muss entweder das Interface Glas-Silicium oder die Rückseite des Siliciums entsprechend strukturiert und zusätzlich ein Reflektor aufgebracht werden [4, 30]. Abbildung 18 zeigt dazu schematisch den Lichtweg in planaren oder strukturierten Solarzellen. Die Modifikation der Glasoberfläche vor der Abscheidung ist zunächst technologisch am einfachsten. Solche Texturen werden im Rahmen dieser Arbeit untersucht und die Ergebnisse mit planarem Borofloatglas verglichen. Die Herstellung der AIT-, SGR- und CSG-Substrate und die topographischen Resultate sind in Kapitel 2.1.2 dargestellt. Die typischen Strukturdimensionen liegen im Bereich der Lichtwellenlänge, was eine analytische Beschreibung erschwert und optische Messungen nahe legt.

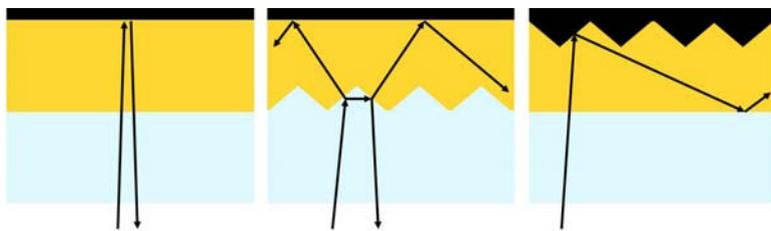


Abb. 18. Lichtstreuung in planaren und strukturierten Solarzellen auf Glas und mit Reflektor

Zunächst wird der spektrale Haze-Wert (H) betrachtet, der das Verhältnis von diffuser zu totaler Transmission angibt. Als diffus gilt dabei Streuung ab 5° . In Abbildung 19 ist das Ergebnis für die texturierten Gläser ohne Beschichtung aufgetragen. Sowohl AIT- als auch CSG-Proben erreichen diffuse Anteile bis 90% im UV-Bereich. Deutlich darunter liegt die SGR-Textur mit maximal 25%. Wie erwartet zeigt die planare Probe praktisch keine Streuung. Zu größeren Wellenlängen sinkt der Haze-Wert aller Texturen ab, was bedeutet, dass die streuenden Strukturen Abmessungen von wenigen 100 nm haben. Die AIT-Substrate zeigen mit mehr als 50% Streuanteil über den gesamten nutzbaren Wellenlängenbereich das beste Ergebnis. Diese Standardmessmethode ist allein jedoch nicht aussagekräftig, da schon kleine Winkel ab 5° als Streuung betrachtet werden, die aber in der Solarzelle kaum zum light trapping beitragen.

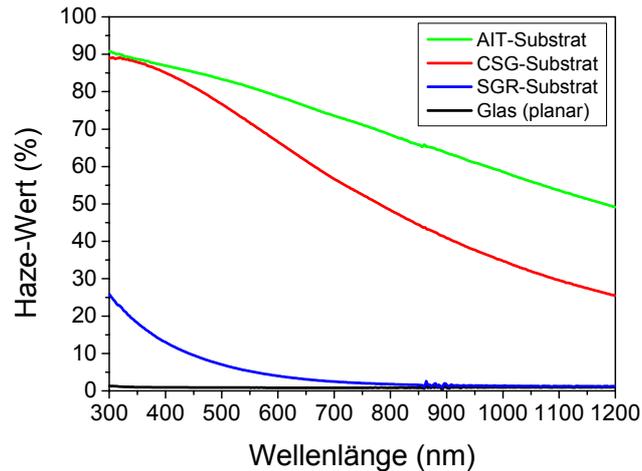


Abb. 19. Spektrale Haze-Werte für planares und strukturiertes Glas

Aus diesem Grund wird die winkelabhängige Streuung (S) der Substrate bei einer Wellenlänge von 633 nm untersucht. Dies ist in Abbildung 20 dargestellt. Die Schrittweite der Winkelmessung beträgt 10° . Durch die planare Probe wird im Bereich dieser Messgenauigkeit fast kein Licht abgelenkt. Bei der SGR-Textur werden bei größeren Winkeln nur wenige Prozent der Mittenintensität gemessen. AIT- und CSG-Substrate führen dazu, dass das Licht homogen in einem Kegel mit dem Öffnungswinkel von $-20^\circ \dots +20^\circ$ verteilt wird. Ein beachtlicher Teil der Intensität wird noch stärker abgelenkt. Die winkelabhängige Streuung bestätigt damit das Ergebnis der Haze-Messung, dass die AIT- und CSG-Texturen die besten Streueigenschaften besitzen. Beide Analysen finden jedoch ohne eine Beschichtung statt. Damit tritt die Streuung am Glas-Luft-Interface auf und nicht wie in der Solarzelle am Übergang Glas-Silicium.

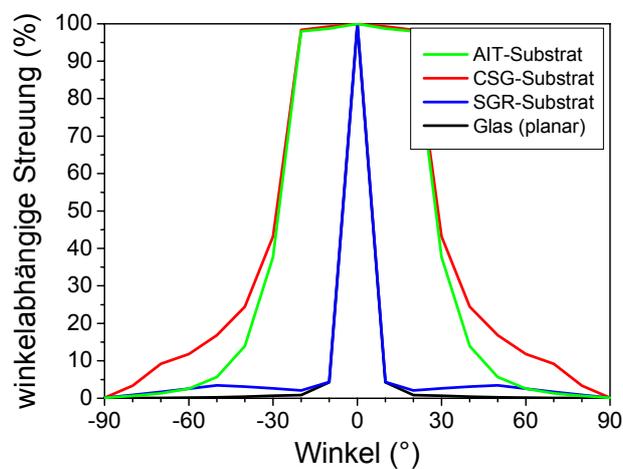


Abb. 20. Winkelabhängige Streuung für planares und strukturiertes Glas

Um zu überprüfen, ob das light trapping die Absorption (A) in einer Solarzelle steigert, wird diese abschließend bestimmt. Dazu wird auf allen Texturen 2 µm amorphes Silicium abgeschieden und mittels Festphasenkristallisation (SPC) im Ofen kristallisiert. Auf das Silicium wird kein Reflektor aufgebracht. Die optischen Messungen finden bei Superstratbeleuchtung in einer Ulbricht-Kugel statt. Abbildung 21 zeigt die Absorption in 2 µm kristallinem Silicium ohne Rückreflektor. Die Referenzkurve bei Nutzung eines planaren Glases zeigt im Bereich von 300...500 nm eine Abnahme der Absorption auf unter 60%. Aus dem Absorptionskoeffizienten (siehe Kapitel 1.2.2) ist aber für diesen Wellenlängenbereich eine nahezu vollständige (> 90%) Absorption in 2 µm kristallinem Silicium zu erwarten. Bei Betrachtung der ursprünglichen (hier nicht dargestellten) Transmissions- (T) und Reflexionskurven (R) zeigt sich, dass die Reflexionswerte mit bis zu über 40% die Ursache dafür sind, während die Transmission erwartungsgemäß nahezu 0% beträgt. Das eingekoppelte Licht wird also intern vollständig absorbiert. Die aufgetragene externe Absorption wird aber als $A=I-R-T$ berechnet und kann in diesem Bereich nur durch eine Antireflexschicht gesteigert werden. Oberhalb von 600 nm fällt die Referenzkurve stark ab. Dieses Verhalten erklärt sich aus dem Absorptionskoeffizienten des kristallinen Siliciums (siehe Kapitel 1.2.2). Bei 600 nm beträgt die Absorptionslänge etwa 2 µm und entspricht der abgeschiedenen Schichtdicke. Bei einfachem Durchgang wird also nicht mehr alles Licht absorbiert. Bei größeren Wellenlängen nimmt die Absorptionslänge weiter zu und damit die Absorption im Silicium ab. Nur durch Lichtstreuung im Schichtsystem kann die Absorption in diesem Bereich gesteigert werden. Zusätzlich werden ab 500 nm Schichtinterferenzen sichtbar. Gegenüber der planaren Probe zeigen alle Texturen eine Zunahme der Absorption im gesamten Wellenlängenbereich. Die Glasstrukturierung wirkt zum einen wie eine Antireflexschicht und verringert so die Reflexionsverluste besonders im UV-VIS-Bereich. Dieser Effekt tritt auf, wenn Licht an schrägen Siliciumoberflächen so reflektiert wird, dass es ein zweites Mal auf eine Siliciumoberfläche trifft und wiederum ein Teil eingekoppelt wird (double bounce effect). Zum anderen erhöht die Glastextur den Lichtweg im Silicium durch Streuung und reduziert so die Transmissionsverluste im VIS-NIR-Bereich. Beide Effekte sind in Abbildung 18 (Mitte) schematisch dargestellt. Bei den AIT-Substraten verschwinden aufgrund der starken Streuung im Silicium sogar die Schichtinterferenzen. Auffällig ist, dass die Textur von SGR doch besser geeignet ist als die von CSG, obwohl die beiden vorhergehenden Messungen dies nicht nahe legen. Daraus ist zu schlussfolgern, dass die sonst gängigen Messmethoden des Haze-Wertes und der winkelabhängigen Streuung wenig aussagekräftig

sind. Anstatt die Texturen mit einem Glas-Luft-Übergang zu vermessen, muss das Glas-Silicium-System betrachtet werden [36].

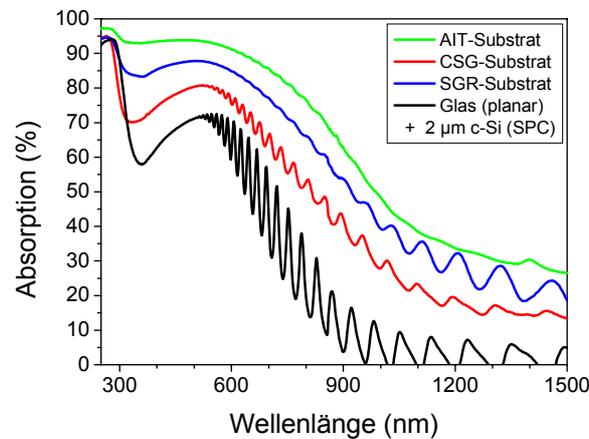


Abb. 21. Absorption in 2 µm dünnem kristallinem Silicium auf planarem und strukturiertem Glas

Ein Vergleich der Texturen im Rahmen dieser Arbeit ergibt, dass alle drei Strukturierungen die Absorption in multikristallinen Silicium-Dünnschicht-Solarzellen steigern. Die Texturen wirken im kurzwelligen Bereich antireflektierend und im langwelligen als light trapping. Besonders geeignet sind dabei die AIT-Substrate [36]. Für Wellenlängen bis etwa 650 nm werden damit mehr als 90% des Lichtes in nur 2 µm kristallinem Silicium absorbiert. Bei 800 nm steigert die Lichtstreuung die Absorption von $\frac{1}{4}$ auf $\frac{3}{4}$ aller Photonen im Vergleich zu planaren Proben. Durch das light trapping werden somit hervorragende Absorptionseigenschaften erreicht. Dies bietet einen deutlichen Vorteil gegenüber der Verwendung von planaren Gläsern [30].

4.1.2 Laserkristallisation auf strukturierten Substraten

Die Laserkristallisation einer Keimschicht wird maßgeblich durch das darunter liegende Substrat beeinflusst. Um strukturierte Gläser verwenden zu können, ist es notwendig, darauf Silicium mit qualitativ hochwertigen Kristalleigenschaften herzustellen, um nicht durch Rekombinationsverluste die erreichbare Effizienz zu reduzieren. Die allgemeinen Ergebnisse zu Keimschichten auf planaren Substraten sind in Kapitel 4.3 zusammengestellt. Dieses Kapitel zeigt jedoch die besondere Auswirkung von texturierten Substraten. Im Rahmen der Arbeit wird untersucht, ob Laserkristallisation darauf möglich ist und ob die resultierenden Keimschichten für Solarzellen geeignet sind.

Aufgrund der guten Ergebnisse für AIT- und SGR-Texturen im vorherigen Kapitel wird die Laserkristallisation auf diesen Strukturen getestet. Zunächst wird versucht, 400 nm dickes amorphes Silicium mit den gleichen Parametern wie auf planarem Glas zu kristallisieren. Die Ergebnisse von unstrukturiertem Borofloatglas zeigen, dass die Glasoberfläche durch den Laser nicht modifiziert wird und eben bleibt. Abbildung 22 zeigt dazu REM-Aufnahmen vor und nach der Bestrahlung. Auf texturierten Proben bewirken dieselben Kristallisationsparameter, dass die Textur nach der Laserkristallisation verschwindet. Eine nachträgliche Betrachtung mit dem Auge zeigt in der Absorption keinen Unterschied mehr zur planaren Probe, der jedoch vor der Laserbestrahlung deutlich sichtbar war. Dies spricht ebenfalls dafür, dass die Struktur eingeebnet wird. Ursache dafür ist die in beiden Experimenten gleich bleibende Diodenlaserleistung. Die Textur führt zu einer gesteigerten Absorption bei der Anregungswellenlänge von 806 nm wie das vorhergehende Kapitel mit Abbildung 21 zeigt. Dadurch wird mehr Energie in die gleiche Schichtdicke eingetragen. Im Gegensatz zum ebenen Substrat sind so die Temperaturen höher und die Schmelzzeiten länger. Dadurch wird auch das Glas an der Grenzfläche stärker erwärmt, wodurch dessen Viskosität sinkt. Aufgrund der Grenzflächenspannung wird dann die Glastextur flacher. Um die Textur zu erhalten, ist es also notwendig, die Parameter anzupassen und die Laserleistung zu reduzieren. Experimentell stellt sich heraus, dass für die Laserkristallisation auf den Texturen eine Verringerung der Leistung um etwa $\frac{1}{4}$ von 240...275 W auf 175...210 W notwendig ist.

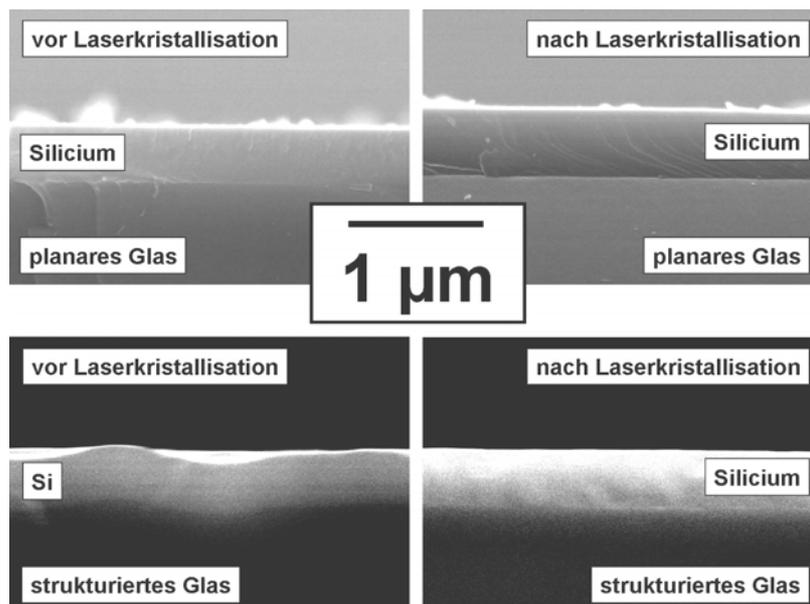


Abb. 22. Laserkristallisation von Silicium auf planarem und strukturiertem Glas

Das light trapping wird nach der angepassten Laserkristallisation mittels Absorptionsmessung beurteilt. Dazu wird auf einem mit Siliciumnitrid beschichteten AIT-Substrat eine laserkristallisierte Keimschicht (LC) von 400 nm durch Festphasenepitaxie (SPE) auf 2 μm verdickt. Abbildung 23 vergleicht das Ergebnis mit festphasenkristallisiertem Silicium (SPC) gleicher Dicke auf planarem Borofloatglas. Der Kurvenverlauf zeigt eine deutlich höhere Absorption für das Silicium auf der texturierten Probe. Daraus folgt, dass die Struktur während des Laserschmelzens stabil bleibt. Wie bereits diskutiert, erhöht diese die Absorption im kurzwelligen Spektralbereich durch den Antireflexionseffekt (double bounce effect) und im langwelligen durch die Lichtstreuung. Beim Vergleich des laserkristallisierten Siliciums auf der AIT-Probe in Abbildung 23 mit dem festphasenkristallisierten Material (SPC) auf derselben Textur in Abbildung 21 stellt sich heraus, dass die Absorption durch den Lasersschritt zurückgeht. Dieses Ergebnis legt nahe, dass selbst bei angepasster Laserleistung ein Teil der Textur verschwindet. Der Effekt lässt sich nicht völlig verhindern, da für die Kristallisation die Laserenergie nicht beliebig reduziert werden kann. Die (größtenteils) stabilen Strukturen führen aber zu einer erhöhten Absorption in der Siliciumschicht.

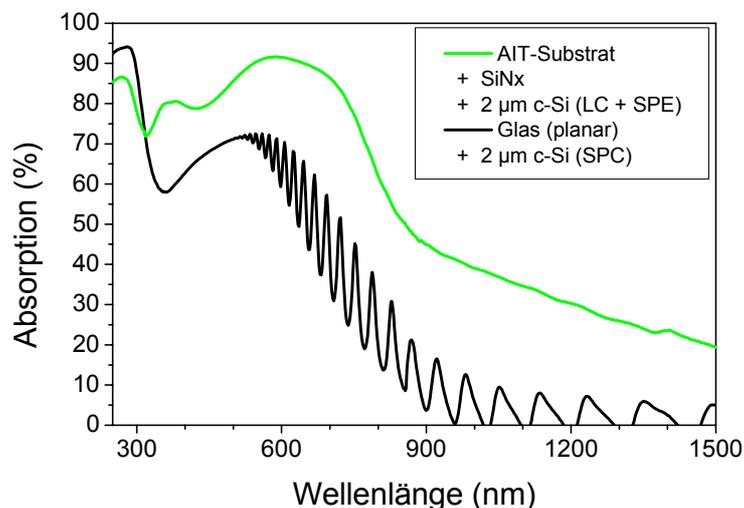


Abb. 23. Absorption in 2 μm dünnem kristallinem Silicium auf strukturiertem Glas mit Siliciumnitrid durch Laserkristallisation und Festphasenepitaxie und auf planarem Glas durch Festphasenkristallisation

Die Kristallqualität von 400 nm dünnen Keimschichten auf Texturen wird mit EBSD-Aufnahmen analysiert. Abbildung 24 zeigt Korngrößen von etwa 5...50 μm . Diese sind kleiner als auf planarem Glas aber immer noch deutlich größer als die Schichtdicke. Problematisch ist die Homogenität der Keimschicht auf strukturierten Oberflächen. Ohne

eine Barrierschicht, die die Benetzung von Silicium auf der Textur erhöht (siehe Kapitel 4.2.2), zeigt eine laserkristallisierte Keimschicht eine Vielzahl von Löchern. Besonders an steilen Flanken und Spitzen der Textur beginnt die Siliciumschmelze aufzureißen. Bei der Verwendung einer Siliciumnitridschicht treten weniger und kleinere Löcher auf, die in Abbildung 24 als schwarze Flächen zu erkennen sind.

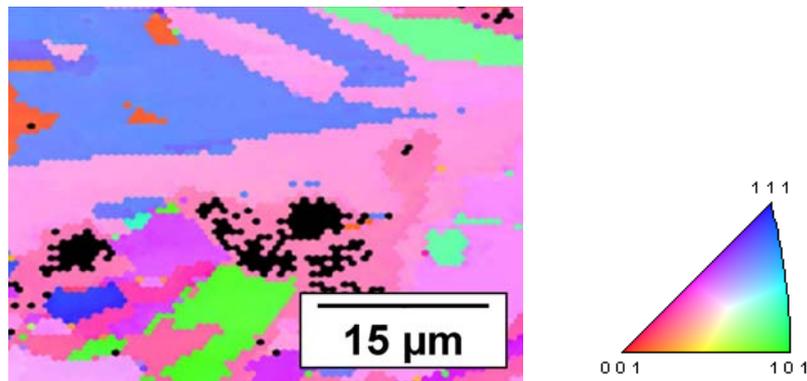


Abb. 24. Kristallstruktur einer Keimschicht auf strukturiertem Substrat

Laserkristallisation kann auf Texturen mit Siliciumnitrid stattfinden, ist aber mit erheblichen Qualitätsverlusten verbunden, besonders da die Anzahl der Löcher mit dünner werdenden Keimschichten zunimmt. Das Ziel von etwa 100 nm Keimschichtdicken ist auf den hier untersuchten Texturen nicht erreichbar. Möglichkeiten für ein davon unabhängiges light trapping sind ein diffuser Reflektor oder eine nachträgliche Siliciumstrukturierung. Beides kann im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden.

4.2 Barrierschicht

Eine Barrierschicht zwischen Glassubstrat und Silicium ist notwendig, um das Ziel von effizienten Dünnschicht-Solarzellen aus multikristallinem Silicium zu erreichen. Denn nur mit dieser Zwischenschicht kann die Dicke der Keimschicht auf unter 200 nm reduziert werden. Ursache dafür ist die schlechte Benetzung von Glas mit flüssigem Silicium. Das führt dazu, dass während der Laserkristallisation die Schmelze aufreißt und sich Löcher bilden, wie Abbildung 25 zeigt. Eine Reduktion der Keimschichtdicke ist wichtig, da diese das Licht absorbiert aber nicht zum Photostrom beiträgt (siehe Kapitel 4.3.3). Die Barrierschicht kann zusätzlich als Diffusionsbarriere für Verunreinigungen aus dem Glas dienen. Wenn der Brechungsindex der Schicht zwischen den Werten von Glas und

Silicium liegt und eine geeignete Dicke aufweist, dann fungiert diese zusätzlich als Antireflexschicht. Die wichtigste Voraussetzung ist, dass die Schicht während der Laserkristallisation stabil bleibt. Nur dann lassen sich die genannten Vorteile nutzen.

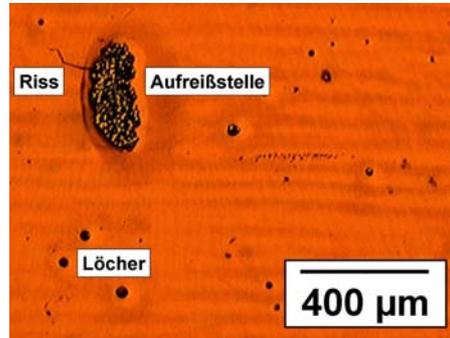


Abb. 25. Inhomogenitäten in einer laserkristallisierten Keimschicht direkt (ohne Barrierschicht) auf Glas

4.2.1 Laserstabilität

Die Laserstabilität der Barrierschicht ist die Grundvoraussetzung, um diese für laserkristallisierte Silicium-Solarzellen verwenden zu können. Die Schicht muss während des Aufheizens durch den Laserenergieeintrag, während des kurzzeitigen Kontaktes mit der Siliciumschmelze und während der kristallinen Erstarrung stabil bleiben. Das bedeutet, dass zum einen keine Risse oder Löcher in der Barrierschicht entstehen dürfen. Zum anderen soll bei den hohen Temperaturen das Material nicht Ausgasen, da dies die darüber liegende Keimschicht beschädigt. Auch muss eine Durchmischung der Schicht mit der Siliciumschmelze verhindert werden. Ein aussichtsreiches Material ist das thermisch sehr stabile Siliciumnitrid, welches auch für die drei genannten Vorteile (Benetzung, Antireflexschicht und Diffusionsbarriere) in Frage kommt und in der Photovoltaik bereits gebräuchlich ist [88]. Die Abscheidung von Siliciumnitrid auf Glas kann in nahezu beliebiger Stöchiometrie (SiN_x) erfolgen. Um die Laserstabilität zu untersuchen, wird darauf amorphes Silicium abgeschieden. Nach der Kristallisation mit dem Diodenlaser wird das Schichtsystem mit dem Mikroskop analysiert.

Wird das Siliciumnitrid mittels plasmaunterstützter CVD abgeschieden, dann wird Wasserstoff in die Schicht eingebaut, da die Ausgangsstoffe (SiH_4 und NH_3) diesen enthalten [88]. Das $\text{SiN}_x\text{:H}$ ist nicht laserstabil wie Abbildung 26 zeigt. Bei Verwendung bilden sich zum einen Aufreißstellen, Löcher und Risse und zum anderen kommt es

besonders im Spurüberlapp zur Gasentwicklung. Geschlossene Keimschichten sind damit nicht möglich. Ursache dafür ist, dass die Wasserstoffbindungen im Siliciumnitrid während der hohen Temperaturen aufbrechen und der freiwerdende Wasserstoff als Gas entweicht. Dabei bilden sich Blasen und Löcher in der darüber liegenden Keimschicht. Um eine Laserstabilität des $\text{SiN}_x\text{:H}$ zu erreichen, muss der Wasserstoff vor der Si-Beschichtung ausgetrieben werden. Die Vorbehandlung kann entweder thermisch oder mittels Laser stattfinden. Soll der Wasserstoffgehalt thermisch reduziert werden, dann ist es nötig, die Abscheidung und eine anschließende Temperung für einige Minuten bei gerade noch glasverträglichen Temperaturen von etwa $650\text{ }^\circ\text{C}$ vorzunehmen. Die zweite Möglichkeit ist die Bestrahlung mit dem Excimerlaser, wobei mit einzelnen Pulsen die gesamte Fläche abgerastert wird. Beide Prozesse führen zu laserstabilen Barrierschichten. Auch gesputtertes Siliciumnitrid wird hinsichtlich der Eignung untersucht. Solche Schichten enthalten keinen Wasserstoff. Bei ungünstigen Bindungsverhältnissen können sich infolge der Laserbestrahlung trotzdem Gase (z.B. Stickstoff) entwickeln. Das Hauptproblem ist aber das Auftreten von Rissen im Schichtsystem.

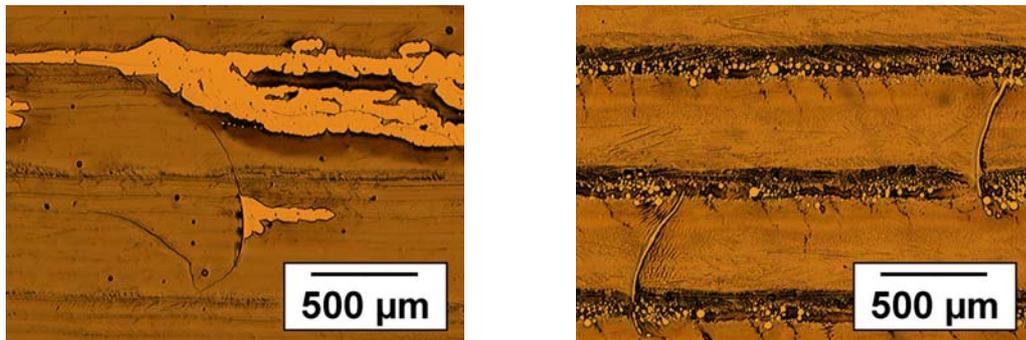


Abb. 26. Keimschichten auf wasserstoffhaltigem Siliciumnitrid ohne Vorbehandlung

4.2.2 Benetzung

Die Benetzung eines Festkörpers mit einer Flüssigkeit wird physikalisch durch die Oberflächenenergie des Festkörpers (σ_s), die Oberflächenspannung der Flüssigkeit (σ_l) und die Grenzflächenenergie zwischen Flüssigkeit und Festkörper (σ_{ls}) beschrieben. Mit der nachfolgenden Young-Gleichung kann daraus der Kontaktwinkel (θ) eines Flüssigkeitstropfens auf dem Festkörper berechnet werden:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_s - \sigma_{ls}}{\sigma_l}$$

Der Kontaktwinkel für flüssiges Silicium auf Siliciumdioxid (Quarzglas) beträgt $80...85^\circ$ und auf Siliciumnitrid (Si_3N_4) etwa $15...23^\circ$ [105]. Daraus folgt, dass die Benetzung durch eine zusätzliche Siliciumnitridschicht auf dem Glas verbessert werden kann. Experimentell sind im thermischen Gleichgewicht keine Messungen für flüssiges Silicium auf Borofloatglas möglich, da das verwendete Glas beim Schmelzpunkt des Siliciums nicht stabil ist. Bei der Laserkristallisation kommen noch die hohen Heiz- und Abkühlraten über einen Bereich von mehr als 1.000 K und die Si-Phasenübergänge dazu. Eine mathematische Beschreibung dieses dynamischen Prozesses ist im Rahmen der Arbeit nicht möglich. Stattdessen werden die Ergebnisse nach der Kristallisation mit dem Mikroskop analysiert, verglichen und diskutiert.

Für effiziente Solarzellen sind Inhomogenitäten in der Keimschicht problematisch, weil in diesen Bereichen Shunts auftreten, die den Füllfaktor beeinträchtigen [34]. Drei Arten von Störungen treten in laserkristallisierten Schichten auf und sind in Abbildung 25 zu sehen. Erstens sind es Risse, die sich aber durch eine geeignete Substratvorheizung verhindern lassen. Zweitens können Löcher in der Schicht mit wenigen $10\ \mu\text{m}$ Durchmesser entstehen. Drittens bilden sich Aufreißstellen von einigen $100\ \mu\text{m}$, wenn die Schmelze großflächig entnetzt.

Für die Entstehung von Löchern und Aufreißstellen sind Inhomogenitäten im Glas (z.B. Kratzer), im amorphen Silicium (z.B. Löcher), auf der Oberfläche (z.B. Staub) oder im Interface (z.B. Reinigungsrückstände) verantwortlich. Diese Störungen verursachen eine erhöhte Absorption, was besonders bei hohen Laserleistungen zu Instabilitäten des Heiz- und Schmelzprozesses führt. Die schlechte Benetzung von Glas mit flüssigem Silicium begünstigt dabei die Bildung von Löchern. Die angestrebte Reduzierung der Keimschichtdicke führt zu einer geringeren Absorption im a-Si, so dass zum Ausgleich die Laserleistung gesteigert werden muss. Bei abnehmender Schichtdicke treten damit immer häufiger Instabilitäten und Entnetzung auf. Experimentell wird bestätigt: Je dünner die Keimschichten sind, desto mehr Löcher und Aufreißstellen treten auf. Eine Siliciumnitridschicht auf dem Substrat wird deutlich besser von der Siliciumschmelze benetzt als das Glas. Dies zeigen experimentelle Ergebnisse, da in den Keimschichten keine Aufreißstellen und deutlich weniger und kleinere Löcher entstehen. Die Zwischenschicht reduziert also die Entnetzung der Schmelze. Abbildung 27 zeigt ein Mikroskopbild einer $200\ \text{nm}$ dünnen Keimschicht und eine EBSD-Aufnahme von nur

110 nm Silicium jeweils auf SiN_x. Beide Bildausschnitte zeigen keine Löcher im Gegensatz zur 400 nm dicken Schicht auf Glas in Abbildung 25.

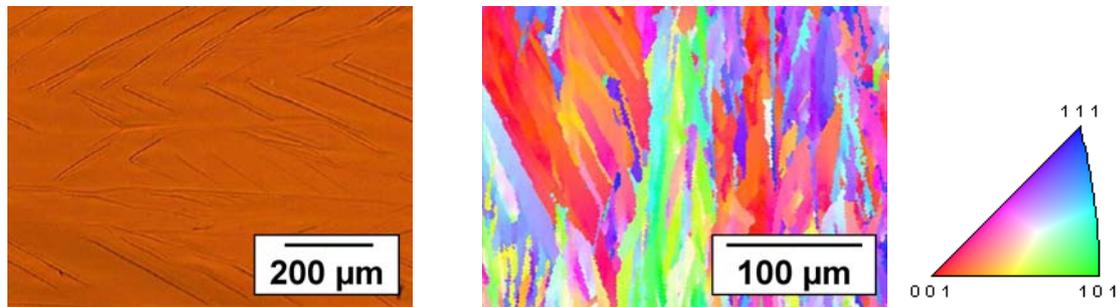


Abb. 27. Kristallstruktur einer 200 nm und 110 nm Keimschicht auf Siliciumnitrid

Erst durch die Verwendung der Barrierschicht sind homogene Keimschichten unter 400 nm Dicke möglich. Diese sind Voraussetzung für höhere Photoströme in der Solarzelle. Eine so erreichbare Effizienzsteigerung ist ein Ziel der Arbeit und wird in Kapitel 4.3.3 dargestellt.

4.2.3 Antireflexschicht

Eine Antireflexschicht (ARC) verringert die Reflexionsverluste und verbessert so die Lichteinkopplung in das Schichtsystem. Infolgedessen nimmt der Photostrom zu. Für Siliciumsolarzellen ist dieser Effekt beachtlich [88]. Aus Tabelle 6 ist zu entnehmen, dass Silicium im photovoltaisch bedeutungsvollen Spektralbereich einen Brechungsindex zwischen 3,5...5,5 besitzt [31]. Dadurch werden am Luft-Silicium-Übergang etwa 30...40% des einfallenden Lichtes reflektiert [23, 31]. Um diese Verluste zu minimieren, kann eine Antireflexbeschichtung verwendet werden, die folgende Eigenschaften für Brechungsindex (n_{ARC}) und Schichtdicke (d_{ARC}) aufweisen sollte:

$$n_{ARC} \approx \sqrt{n_1 n_2} \quad \text{und} \quad d_{ARC} \approx \lambda / 4 n_{ARC}$$

Wird das genannte System Luft-ARC-Silicium für eine Wellenlänge von 600 nm optimiert, dann ergibt sich $n_{ARC} = 2,2$ und $d_{ARC} = 70$ nm [23].

Die verwendeten Dünnschicht-Solarzellen werden durch das Substrat beleuchtet (Superstratkonfiguration). Dadurch wirkt das Glas teilweise reflektionsmindernd, denn es werden am Luft-Glas-Übergang 4% und am Glas-Silicium-Übergang etwa 20% reflektiert.

Bei direkter Siliciumbeleuchtung (Substratkonfiguration) sind es wie erwähnt 30...40%. Dieser Unterschied äußert sich experimentell sowohl in der Leerlaufspannung ($V_{oc,sup} > V_{oc,sub}$) als auch im Kurzschlussstrom ($I_{sc,sup} > I_{sc,sub}$). Durch eine zusätzliche Schicht zwischen Glas und Silicium lassen sich die Verluste weiter reduzieren. Die Eigenschaften dieser Antireflexschicht für eine Wellenlänge von 600 nm sollten im Idealfall $n_{ARC} = 2,4$ und $d_{ARC} = 63$ nm betragen. In der Realität lassen sich aber für diese Arbeit nur laserstabile Materialien aus Tabelle 6 verwenden. In Frage kommt zum einen Siliciumnitrid (SiN_x) mit einem Brechungsindex, der je nach Stöchiometrie zwischen 1,9...2,1 variiert [88, 106]. Zum anderen wird Tantalpentoxid (Ta_2O_5) mit Werten von 2,0...2,2 getestet [89]. Als Schichtdicke werden jeweils etwa 80 nm verwendet [88].

Luft	Borofloatglas	Siliciumnitrid	Tantalpentoxid	Silicium
1,00	1,47	1,9...2,1	2,0...2,2	3,5...5,5 (NIR...VIS) 4,0 ($\lambda = 600$ nm)

Tab. 6. Brechungsindex der verwendeten Materialien [31, 84, 88, 89, 106]

Die experimentellen Ergebnisse für eine LLC-Solarzelle auf mit Tantalpentoxid beschichtetem Glas sind in Abbildung 28 dargestellt. Die Solarzelle wird ohne Metallisierung nur mit Spitzen kontaktiert, um eine Beleuchtung sowohl von der Siliciumseite als auch durch das Glas / Ta_2O_5 zu ermöglichen. Im ersten Fall beträgt die Kurzschlussstromdichte $4,9$ mA/cm² und im zweiten Fall $8,5$ mA/cm². Durch die Abschattung der Kontaktspitze wird in den Stromwerten ein geringer Fehler verursacht. Der Luft-Glas- Ta_2O_5 -Si-Übergang zeigt einen deutlich höheren Photostrom. Da I_{sc} direkt proportional zur Beleuchtungsintensität ist (siehe Kapitel 1.1.3), wird also durch die Antireflexschicht auf Glas mehr Licht in das Schichtsystem eingekoppelt. Die Leerlaufspannung steigt nur logarithmisch mit der Intensität (siehe Kapitel 1.1.3) und wird um 14 mV erhöht. Eine höhere Defektdichte in der Keimschicht und eventuell auch Tantal-Verunreinigungen führen zu geringeren Absolutwerten im Vergleich zu Solarzellen direkt auf Glas. Der zu erwartende Vorteil einer Antireflexschicht wird durch die experimentellen Ergebnisse hervorragend bestätigt. Aufgrund der Nachteile, die durch Ta_2O_5 -Schichten verursacht werden, wird für nachfolgende Untersuchungen zu SiN_x übergegangen.

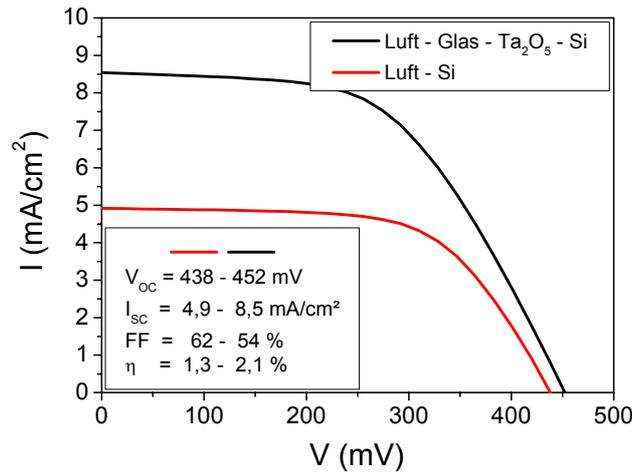


Abb. 28. I-V-Kennlinien je nach Beleuchtung einer Solarzelle auf Glas mit Antireflexzwischen-schicht

4.2.4 Diffusionsbarriere

Eine Diffusionsbarriere verhindert, dass Bestandteile aus dem Glas in das Siliciumschichtsystem gelangen [34]. Im Siliciumgitter sind diese Fremdatome Störstellen und wirken als Rekombinationszentren für freibewegliche Ladungsträger, die dann nicht mehr zum Photostrom beitragen [107]. Unter typischen Solarzellenbedingungen ist die Lebensdauer der Ladungsträger (τ) indirekt proportional zur Rekombinationsrate (R) und zur Defektkonzentration (N_{defect}). Es gilt der Zusammenhang:

$$\tau \sim 1/R \sim 1/N_{\text{defect}}$$

Damit weniger Ladungsträger in der Solarzelle rekombinieren, muss also die Fremdatomdichte abgesenkt werden. Eine Möglichkeit dazu ist eine Barrierschicht, die verhindert, dass bei den hohen Temperaturen der Laserkristallisation Glasbestandteile in die Keimschicht diffundieren. Wird so die Rekombinationsrate gemindert, steigen die Lebensdauern der Ladungsträger an und damit auch der Photostrom und die Leerlaufspannung. Die nachfolgenden Experimente zeigen, dass eine Diffusionsbarriere auf dem Borofloatglas notwendig ist, um das Ziel der Arbeit von effizienten Dünnschicht-Solarzellen aus Silicium zu erreichen.

Ob eine Schicht als Barriere wirksam ist, kann mit einer technisch einfachen Messung des Schichtwiderstandes abgeschätzt werden. Dazu wird undotiertes amorphes Silicium auf dem Substrat abgeschieden und laserkristallisiert. Das Borofloatglas hat einen erheblichen Anteil an Bor als B_2O_3 (13%), welches beim Laserschmelzen teilweise in die Keimschicht

diffundiert und dort zu einer Dotierung führt. Die Messung der Thermospannung bestätigt den p-Dotierungstyp, der durch das Bor im Silicium verursacht wird. Experimentell ergeben sich bei Verwendung einer Zwischenschicht aus Siliciumnitrid im Mittel zehnfach höhere Widerstände im Vergleich zur Abscheidung direkt auf dem Glas. In einer SIMS-Messung wird dies tendenziell bestätigt, indem die Konzentration von Aluminium untersucht wird, welches ebenfalls aus dem Glas diffundiert. Abbildung 29 zeigt den Al-Gehalt in den ersten 1.000 nm des Absorbers über der Keimschicht. Dieser beträgt etwa $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bei SiN_x -Beschichtung und $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ohne Barrierschicht. Beide Experimente bestätigen, dass Siliciumnitrid als Diffusionsbarriere wirkt. Die elektrische Widerstandsmessung legt dabei eine Verringerung der Bor-Konzentration in der *Keimschicht* auf ein Zehntel nahe. In der SIMS-Analyse zeigt sich eine Halbierung der Al-Konzentration im *Absorber*. Der Unterschied zwischen beiden Methoden wird verständlich, wenn beachtet wird, dass es sich zum einen um den Mittelwert vieler Proben (Widerstandsmessung) und zum anderen nur um eine einzelne Probe mit Referenz (SIMS-Analyse) handelt. Dazu kommt, dass zu Beginn der Untersuchung die Eigenschaften der SiN_x -Schichten nur teilweise reproduzierbar waren. Aus den Experimenten folgt, dass sich mit homogenen und geschlossenen SiN_x -Barrierschichten die Diffusion aus dem Glas in die Keimschicht deutlich reduzieren lässt. Dabei sind die untersuchten Al- und B-Atome weniger kritisch, da diese nur eine zusätzliche p-Dotierung im Silicium verursachen. Die Barrierschicht sollte aber auch für andere Fremdatome aus dem Glas eine analoge Wirkung zeigen. Die nachfolgenden Untersuchungen bestätigen, dass damit auch tiefe Störstellen in der Si-Bandlücke reduziert werden und die Rekombinationsrate abnimmt.

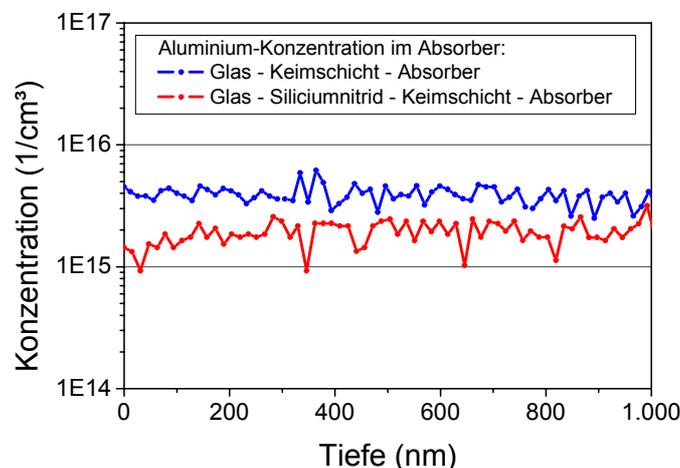


Abb. 29. Aluminium-Konzentration im Absorber ohne und mit Diffusionsbarriere

Eine Simulation mit PC1D zeigt in Abbildung 30 den Einfluss der Ladungsträgerlebensdauer (τ) in der Keimschicht auf die Parameter I_{sc} , V_{oc} und η der Solarzelle. Das simulierte Ergebnis legt nahe, dass der Strom gesteigert werden kann, wenn die Rekombinationen in der Keimschicht gesenkt werden und so die Lebensdauern der Ladungsträger ansteigen.

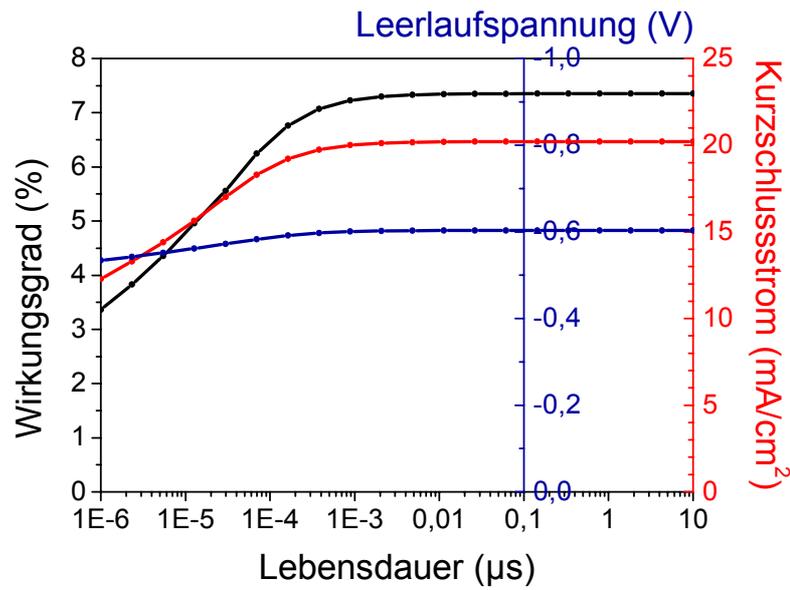


Abb. 30. Simulation der Zellparameter in Abhängigkeit von der Ladungsträgerlebensdauer der Keimschicht

Eine experimentelle Bestimmung der Stromdichte einer LLC-Solarzelle mit 200 nm Keimschicht, 2 μm Absorber und 300 nm Emitter auf Glas ohne Verwendung einer SiN_x -Barriere ergibt maximal $17,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ wie Abbildung 31 zeigt. Beim Vergleich der Experimente mit der Simulation dieses Zellsystems in Abbildung 30 ergibt sich eine Übereinstimmung mit den gemessenen Stromdichten von $15 \dots 18 \text{ mA}/\text{cm}^2$ für Lebensdauern im Bereich von $1 \dots 5 \cdot 10^{-5} \mu\text{s}$. Diese geringen Lebensdauern lassen sich nicht allein mit der hohen Bordotierung von $10^{19} \dots 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ erklären. Ursache müssen zusätzliche Fremdatome sein, die während der Laserkristallisation aus dem Substrat in die Keimschicht diffundieren. Wenn diese Diffusion durch eine Barrierschicht deutlich verringert wird, dann zeigt die Simulation, dass Kurzschlussströme von $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ zu erwarten sind. Dazu muss die Lebensdauer auf etwa $10^{-3} \mu\text{s}$ zunehmen. Für die experimentelle Überprüfung wird ein identisches LLC-Zellsystem aus 200 nm Keimschicht, 2 μm Absorber und 300 nm Emitter hergestellt. Der einzige Unterschied zur vorherigen Vergleichsmessung ist die Beschichtung des Glassubstrates mit einer SiN_x -Barriere, die zusätzlich auch als Antireflexschicht wirkt. Die resultierende

I-V-Kennlinie ist in Abbildung 31 dargestellt. Der I_{sc} -Wert von $20,3 \text{ mA/cm}^2$ wurde ohne Reflektor und zusätzliches light trapping gemessen. Beim Vergleich mit der Simulation stimmen die Ergebnisse hervorragend überein. Die Diffusionsbarriere ermöglicht somit Lebensdauern von etwa $10^{-3} \mu\text{s}$ in der Keimschicht und senkt die Rekombinationsrate um 1...2 Größenordnungen ab. Die Leerlaufspannungen sind mit 477 mV und 474 mV in beiden Solarzellen fast gleich. Aufgrund der Spitzenkontaktierung des Siliciums ohne Metallisierung werden nur geringe Füllfaktoren erreicht, besonders bei Solarzellen mit hohen Stromdichten (siehe Kapitel 4.6.2).

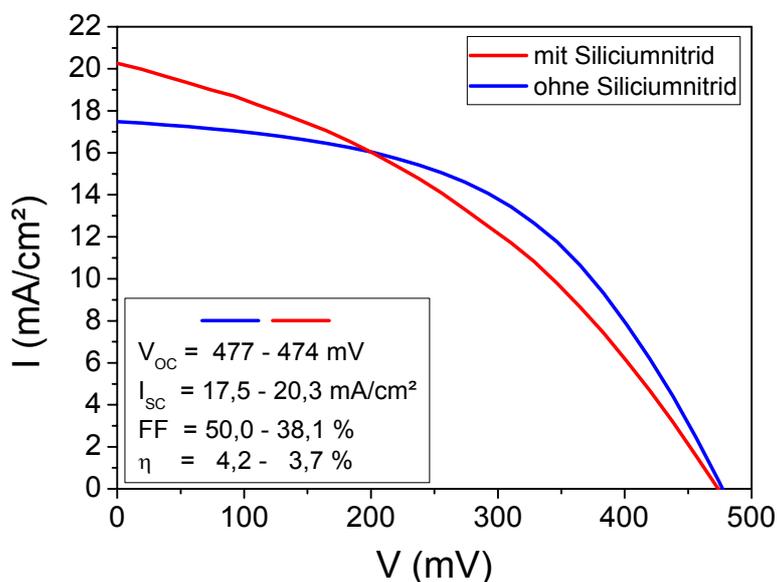


Abb. 31. I-V-Kennlinien von Solarzellen auf Glas ohne und mit Siliciumnitrid als Zwischenschicht

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass eine Siliciumnitridschicht sehr gut als Diffusionsbarriere für Fremdatome aus dem Glassubstrat geeignet ist. Die Verbindung von Experiment und Simulation zeigt, dass dadurch die Rekombinationsrate in der Keimschicht stark reduziert wird. Kurzschlussströme von über 20 mA/cm^2 werden bei nur $2 \mu\text{m}$ dicken Absorbern und ohne Rückreflektor erreicht. Dieser im Rahmen meiner Arbeit gemessene Wert für den Kurzschlussstrom ist der bisherige Spitzenwert für laserkristallisierte Silicium-Dünnschichtzellen.

4.3 Keimschicht

Die Keimschicht (engl. seed layer) ist Voraussetzung für multikristallines Silicium auf Glas. Die Kristalleigenschaften, besonders die Korngrößen werden im darauf folgenden Epitaxieschritt für das gesamte Zellsystem reproduziert. Die Qualität der Keimschicht ist somit besonders für den Absorber von Bedeutung, weil diese Kristalleigenschaften maßgeblich die Rekombinationsrate und damit den Photostrom bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Keimschicht mittels Laserkristallisation (LC) hergestellt (siehe Kapitel 2.3). Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse zeigen eine weltweit einzigartige Kristallqualität auf kostengünstigen Substraten [10], wobei die Kristallitgröße die Keimschichtdicke um Größenordnungen übersteigt. Im Einzelnen wird auf die mikroskopische Homogenität und die kristalline Eigenschaft der Schicht eingegangen. Zusätzlich wird sowohl die Keimschichtdicke als auch die Dotierung variiert.

4.3.1 Homogenität

Die Homogenität der Keimschicht ist von Bedeutung, da diese epitaktisch im Schichtsystem fortgesetzt wird. Besonders kritisch ist es, wenn beispielsweise durch Löcher oder Risse freiliegende pn-Übergänge entstehen. Diese verursachen Shunts und können besonders nach der Metallisierung für erhebliche Kurzschlüsse in der Solarzelle sorgen. Die auftretenden Inhomogenitäten im Bereich von wenigen μm bis einigen mm entstehen größtenteils während der Laserkristallisation der Keimschicht.

Löcher entstehen, wenn die Si-Schmelze auf dem Substrat entnetzt, was umso häufiger geschieht je dünner die Keimschichten werden. Ein Ausweg liegt darin, die Benetzung durch eine Zwischenschicht zu erhöhen, wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben. Eine Untersuchung der Löcher im kompletten Zellsystem ergibt, dass je nach Lochdurchmesser und Art der epitaktischen Verdickung entweder das Loch frei bleibt oder mit nanokristallinem Silicium gefüllt wird. Die zweite Variante zeigt das Mikroskopbild in Abbildung 32. Eine LBIC-Analyse des gleichen Probenausschnittes ergibt im Bereich des Loches einen um etwa 50 % geringeren Photostrom. Das LBIC-Signal wird bei dieser nicht metallisierten Solarzelle jedoch nur im Loch und in dessen unmittelbarer Nähe verringert. Somit bleibt der Einfluss auf die I-V-Parameter zunächst gering. Wird diese Solarzelle

jedoch ungeeignet metallisiert, dann wird die gesamte Fläche kurzgeschlossen, wie Kapitel 4.6.3 zeigt.

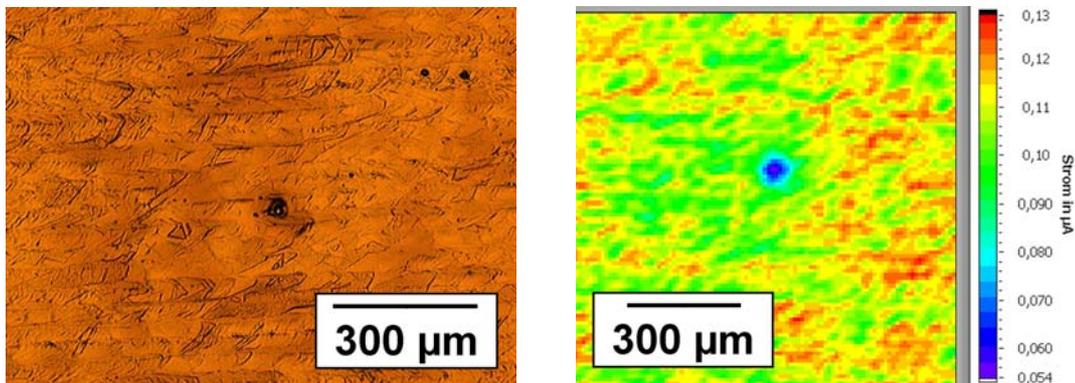


Abb. 32. Mikroskopbild eines Lochs und Auswirkungen auf den lokalen Photostrom in der LBIC-Messung

Risse werden verursacht durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Glas und Silicium. Besonders beim Abkühlen des Siliciums direkt nach der Laserkristallisation entstehen mechanische Spannungen. Nachfolgende thermische Prozesse wie Epitaxie und RTA können diese zusätzlich erhöhen. Übersteigen die Spannungen die Festigkeit der Siliciumschicht, was besonders im Bereich von Inhomogenitäten wie Löchern der Fall ist, dann relaxiert das Material mittels Rissbildung. Um bei der Keimschichtkristallisation Risse zu verhindern, wird das Borofloatglas (Transformationstemperatur 525 °C) auf 500...600 °C geheizt. Dadurch nimmt die Viskosität des Glases ab und auftretende Spannungen werden reduziert [84].

Zusätzliche Ungleichmäßigkeiten können durch den Kristallisationslaser induziert werden. Zum einen werden durch einen inhomogenen Intensitätsverlauf im Laserspot keine gleichmäßigen Schmelzbedingungen erzeugt. Um dies zu umgehen, muss das Linienprofil homogenisiert werden. Zum anderen können Probleme entstehen, wenn eine größere zusammenhängende Fläche durch überlappende Spuren kristallisiert wird. Im Überlappbereich muss sowohl amorphes als auch kristallines Silicium aufgeschmolzen werden. Dabei unterscheidet sich Absorption und Schmelzenergie der vorliegenden Phasen. Infolgedessen können im Überlapp Löcher, Risse oder kleinere Kristallite entstehen. Die experimentellen Ergebnisse zeigen den zeitlichen Fortschritt durch die unterschiedlichen Lasertypen aus Tabelle 3. Der anfänglich verwendete Argon-Ionen-Laser hat ein Gauß-Profil mit 0,1 mm Durchmesser. Ein Mikroskopbild der resultierenden Keimschicht in Abbildung 33 zeigt deutlich den inhomogenen Überlappbereich. Nach der

Epitaxie sind im LBIC sowohl Photostromschwankungen von Spur zu Spur als auch innerhalb einer Spur sichtbar. Beim später verwendeten Diodenlaser (Rofin) mit einem Fokus von $1 \times 0,3 \text{ mm}^2$ verbessert sich die Schichthomogenität. Trotzdem bleiben die einzelnen Laserspuren in der LBIC-Messung in Abbildung 33 sichtbar. Das Problem des Spurüberlapps wird mit dem Diodenlaser (Limo) völlig behoben, da bei einem Linienfokus von $12 \times 0,1 \text{ mm}^2$ kein Überlapp für Testzellen notwendig ist. Abbildung 33 zeigt dazu vier einzelne Laserspuren auf einem $5 \times 5 \text{ cm}^2$ Substrat.

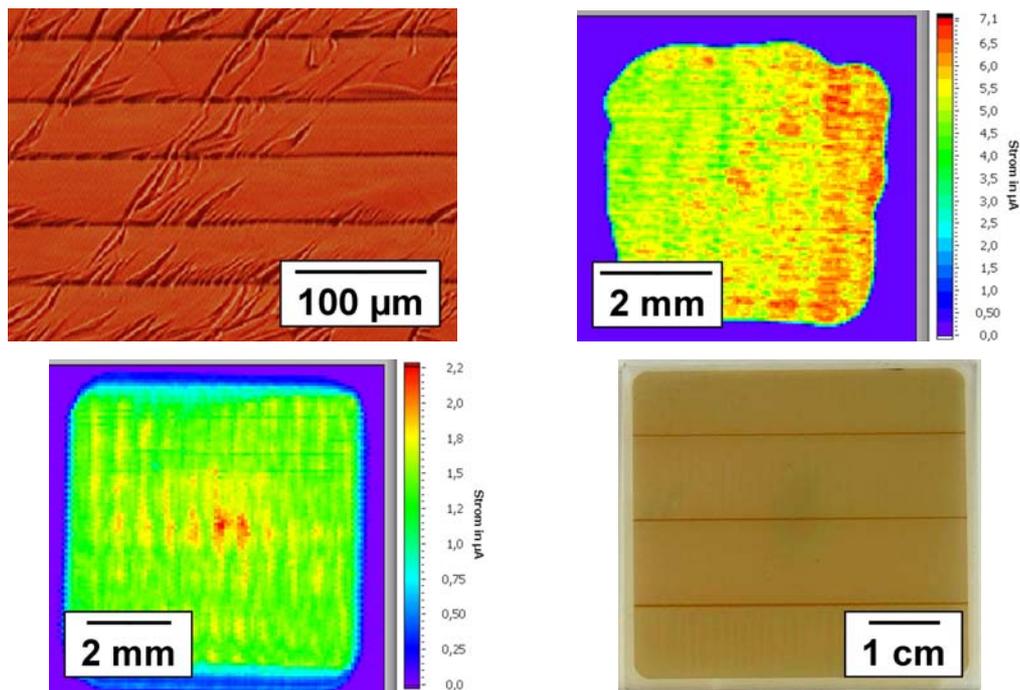


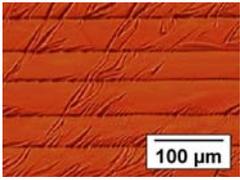
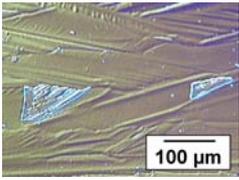
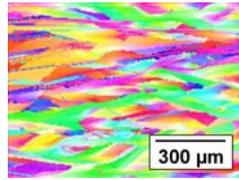
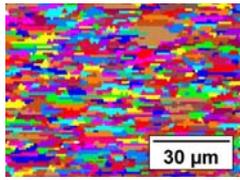
Abb. 33. Homogenität der Keimschichtkristallisation mit Argon-Ionen-Laser (oben) und Diodenlaser (unten)

Homogene Keimschichten lassen sich mittels Diodenlaserkristallisation herstellen. Optimale Ergebnisse werden erreicht, wenn eine Zwischenschicht aus Siliciumnitrid verwendet wird und das Substrat während der Kristallisation entsprechend geheizt wird. Zukünftig verwendete Diodenlaser mit einem Linienfokus von 30 mm oder 100 mm machen einen Spurüberlapp überflüssig und verbessern so die Schichthomogenität weiter.

4.3.2 Kristalleigenschaften

Die Kristalleigenschaften bestimmen die Defektdichten und damit die Rekombinationen in der Solarzelle. Ein Ziel ist, dass die Kristallitgröße die Schichtdicke deutlich übersteigt, denn dann wird der Wirkungsgrad nicht durch die Korngrenzen limitiert (siehe Einleitung)

[8]. Die Korngrößen in der Keimschicht sind abhängig von dem zur Kristallisation verwendeten Laser und dessen Strahlprofil. Tabelle 7 zeigt eine Zusammenstellung der experimentellen Resultate für die verschiedenen Laser. Beim zuerst verwendeten Argon-Ionen-Laser werden mit einem 0,1 mm Gauß-Profil Kristalle von 10...100 μm erzeugt. Diese sind senkrecht zur Scanrichtung durch die Spurbreite begrenzt. Bei den später verwendeten Diodenlasern entfällt diese Begrenzung und die typischen Korngrößen betragen 20...200 μm für den Diodenlaser (Rofin) und bis 300 μm für den Diodenlaser (Limo). Die Kristallisation mit dem Puls laser führt nur zu 3...15 μm großen Kristalliten. Ursache dafür ist der gepulste Laserstrahl, der in Scanrichtung nur 3...10 μm breit ist und überlappend weitergesetzt wird. Dadurch erstarrt von Puls zu Puls die Schmelze ausgehend vom bereits kristallisierten Bereich. Dieser Prozess führt zu kleineren Kristallen, als wenn der Laser und somit die Schmelze kontinuierlich über die Probe geführt werden.

Argon-Ionen-Laser d = 0,1 mm	Diodenlaser (Rofin) 1 x 0,3 mm ²	Diodenlaser (Limo) 12 x 0,1 mm ²	Puls laser (JenLas) 20 mm x 3...10 μm
			
10...100 μm	20...200 μm	20...300 μm	3...15 μm

Tab. 7. Kristallstruktur und typische Korngrößen für verschiedene Kristallisationslaser

Die kristallografische Ausrichtung der laserkristallisierten Oberfläche einer Keimschicht kann mit EBSD analysiert werden [66]. Bei nahezu allen untersuchten Siliciumschichten mit und ohne Barrierschicht ergibt sich keine bevorzugte Orientierung, wie die EBSD-Mappings in Tabelle 7 zeigen. Aus der Schmelze entstehende Kristallkeime sind somit relativ zur Probenoberfläche statistisch ausgerichtet [66]. Ausnahmen davon wurden im Rahmen dieser Arbeit nur an zwei Systemen beobachtet, die in Abbildung 34 dargestellt sind. Zum einen handelt es sich um 65 nm a-Si auf Borofloatglas. Nach der Kristallisation mit dem Puls laser zeigt sich eine Vorzugsorientierung zwischen $\langle 100 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$, aber nur, wenn eine *SiN_x-Zwischenschicht* verwendet wird. Zum anderen führt die Diodenlaserkristallisation von 400 nm a-Si zu einer $\langle 111 \rangle$ Textur, aber nur auf *Hochtemperaturglas* (siehe Kapitel 2.1.3). In beiden Fällen wird die Vorzugsorientierung nur auf den entsprechenden Schichten oder Substraten erreicht. Daraus folgt, dass die Keimbildung in der Schmelze am Interface zwischen a-Si und Unterlage stattfindet und

von dort das Kristallwachstum beginnt. In den genannten Systemen ist jeweils eine kristallografische Ausrichtung der Keime energetisch begünstigt.

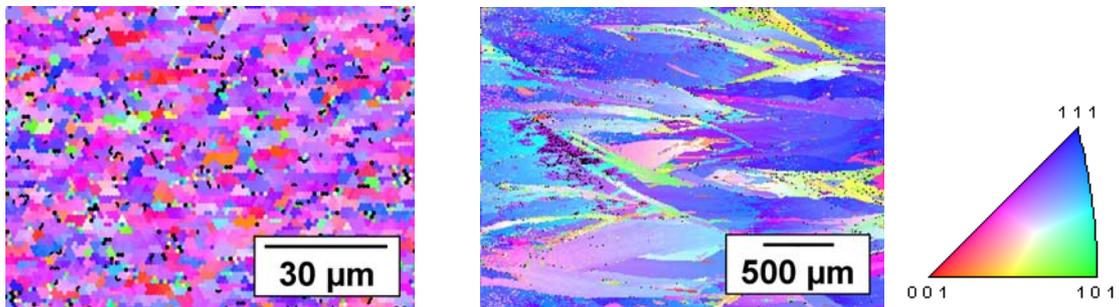


Abb. 34. Kristallorientierungen der Keimschichten nach Puls laserkristallisation auf Siliciumnitrid oder Dioden laserkristallisation auf Hochtemperaturglas

Der Korngrenzentyp im multikristallinen Silicium kann mittels EBSD bestimmt werden. Bei den laserkristallisierten Keimschichten sind der überwiegende Teil Zwillingsgrenzen von erster ($\Sigma 3$) und zweiter ($\Sigma 9$) Ordnung [66]. In Abbildung 35 sind diese Zwillingsgrenzen blau ($\Sigma 3$) und rot ($\Sigma 9$) hervorgehoben. Aufgrund der kristallografischen Symmetrie handelt es sich um elektrisch inaktive Korngrenzen ohne freie Si-Bindungen (dangling bonds), die somit kaum als Rekombinationszentren wirken [67].

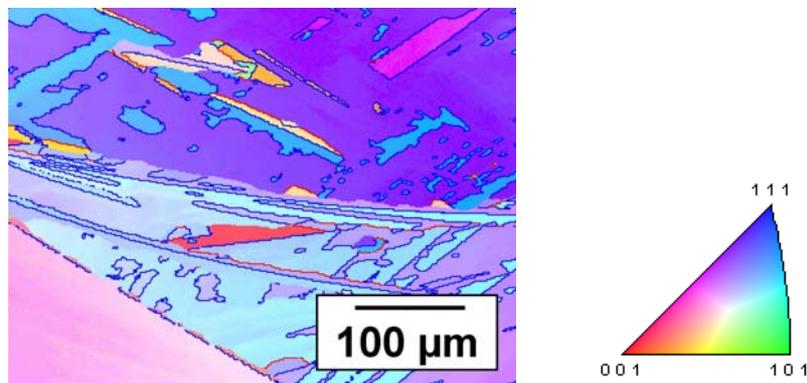


Abb. 35. Kristallstruktur einer Keimschicht mit $\Sigma 3$ (blau) und $\Sigma 9$ (rot) Zwillingskorngrenzen

Mit dem weltweit einzigartigen Verfahren der Laserkristallisation (LC) kann multikristallines Silicium auf Glas mit Kristalliten im Bereich von 3...300 μm bei nur 50...400 nm dünnen Keimschichten hergestellt werden. Die erreichten Kristallitgrößen übersteigen somit deutlich die Zelldicken von 1,5...5 μm . Bei dieser Materialqualität spielen die Korngrenzen für die Bewegung der Ladungsträger durch den Absorber eine untergeordnete Rolle.

4.3.3 Keimschichtdicke

Die Keimschichtdicke ist von Bedeutung, da in dieser Licht absorbiert wird, das jedoch kaum zum Photostrom der Solarzelle beiträgt. Ursachen dafür sind die hohe Dotierung für die notwendige Leitfähigkeit und die Verunreinigungen aus dem Glas. Beides führt dazu, dass in diesem Bereich getrennte Ladungsträger wieder rekombinieren (siehe nächstes Kapitel). Dünnere Keimschichten verringern die Absorptionsverluste und ermöglichen so höhere Stromdichten und effizientere Dünnschichtzellen. Um die Absorptionsverluste zu bestimmen, werden die optischen Eigenschaften einer Keimschicht in der Ulbricht-Kugel gemessen. Abbildung 36 zeigt die Absorption von 200 nm (rot und grün) und 500 nm (schwarz und blau) dünnen Keimschichten auf Glas. Der Kurvenverlauf entspricht den Betrachtungen zum Absorptionskoeffizienten von Silicium (siehe Kapitel 1.2.2). Das Absinken im UV-Bereich wird durch einen Anstieg der Reflexion auf fast 80% verursacht. Da die Proben in diesem Bereich eine Transmission kleiner 10% zeigen, wird nahezu alles *eingekoppelte* Licht in der Schicht absorbiert. Interferenzeffekte und Dotierung wirken sich wenig auf die Absorption aus. Das Ergebnis zeigt, dass im sichtbaren Spektralbereich die Absorptionsverluste etwa halbiert werden, wenn statt einer 500 nm eine 200 nm dünne Schicht verwendet wird.

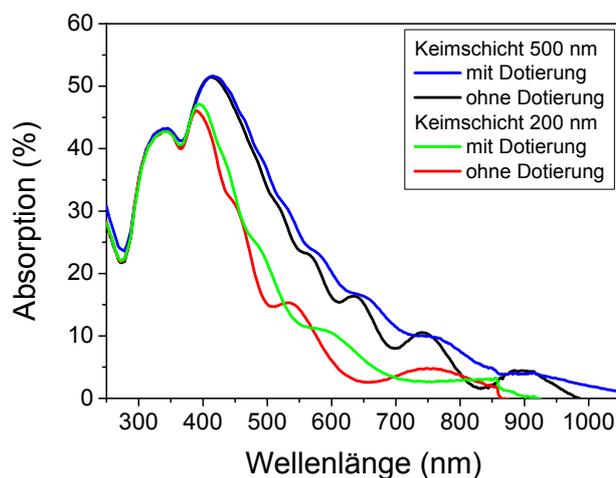


Abb. 36. Absorption von 200 nm und 500 nm dünnen Keimschichten ohne und mit Dotierung auf Glas

Eine numerische PC1D-Simulation zeigt die Auswirkung auf die Solarzellenparameter. Die verwendeten Eingabewerte sind in Tabelle 5 aufgelistet. Nur die Keimschichtdicke wird variiert. Das Ergebnis in Abbildung 37 zeigt den erwarteten Anstieg des

Kurzschlussstroms bei Verringerung der Dicke. Die Leerlaufspannung ist davon unabhängig. Durch eine Reduktion der Keimschicht von 400 nm auf 100 nm sollte der Kurzschlussstrom um 30% von 13,1 mA/cm² auf 17,0 mA/cm² zunehmen. Für den Wirkungsgrad bedeutet dies 1,7% absolut.

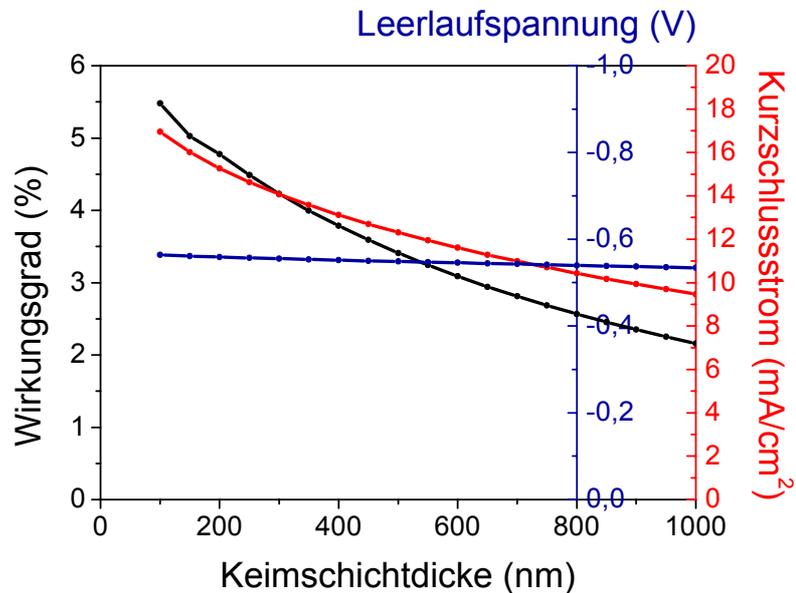


Abb. 37. Simulation der Zellparameter in Abhängigkeit von der Keimschichtdicke

Eine experimentelle Bestimmung der Kurzschlussströme von 2 µm dicken Solarzellen mit unterschiedlich dünnen Keimschichten ergibt die Werte aus Tabelle 8. Eine deutliche Steigerung von 9,0 mA/cm² auf 17,5 mA/cm² wird bei einer Schichtdickenreduktion von 700 nm auf 200 nm beobachtet. Im Vergleich zu den simulierten Werten ergibt sich eine noch stärkere Abhängigkeit. Ursache dafür ist, dass die Solarzellen zwar ähnliche Parameter aufweisen, die Kristallstruktur jedoch im Laufe der Zeit verbessert wurde und dadurch zusätzlich der Photostrom ansteigt. Die aufgezeigten Fortschritte im Rahmen dieser Arbeit sind beachtlich und sollten sich durch eine weitere Verringerung der Keimschichtdicke steigern lassen.

Keimschichtdicke (nm)	700	500	400	200
Kurzschlussstrom (experimentell) (mA/cm ²)	9,0	12,3	13,9	17,5
Kurzschlussstrom (simuliert) (mA/cm ²)	11,0	12,3	13,1	15,3

Tab. 8. Kurzschlussströme (experimentell und simuliert) in Abhängigkeit von der Keimschichtdicke

Um die Schichtdicke weiter reduzieren zu können, muss die Laserkristallisation optimiert werden. Die vorgestellten Ergebnisse werden mit Diodenlasern erreicht. Deren Vorteil ist die hohe Leistung im Dauerstrich- (cw-) Modus. Nachteilig ist die geringe Absorption in der zu kristallisierenden a-Si Schicht, selbst für die kürzeste erhältliche Laserwellenlänge von 806 nm. Die Grenze zeigt eine theoretische Absorptionsrechnung für a-Si auf Glas bei Bestrahlung mit 806 nm. Grafik 38 stellt diese Absorption in Abhängigkeit von der Keimschichtdicke bei Raumtemperatur (blau) und 600 °C (rot) Substrattemperatur dar. Die Rechnung basiert auf den gemessenen n- und k-Werten von a-Si aus der Elektronenstrahlbeschichtungsanlage. Die Oszillationen sind durch Interferenzeffekte verursacht. Bei Raumtemperatur wird in einer 400 nm Schicht noch etwa 20% absorbiert, jedoch nur noch 6% bei 100 nm. Dies führt dazu, dass sehr hohe Laserleistungen benötigt werden, um die Schmelzenergien in die Schicht einzukoppeln. Bei diesem Aufheizen nimmt die Absorption zu, der Heiz- und Schmelzprozess wird instabil und die Schicht wird zerstört (siehe Kapitel 4.2.2). Ein Ausweg ist die Substratvorheizung auf noch glasverträgliche 600 °C, wodurch die Absorption selbst bei 100 nm dünnen Schichten auf fast 30% ansteigt. Durch eine Kontrolle der Schichtdicke kann der Interferenzeffekt genutzt werden. Aus den Betrachtungen erscheint jedoch eine Kristallisation mit den verwendeten Diodenlasern von Schichten unter 100 nm aussichtslos. Um noch dünnere Keimschichten zu kristallisieren, kann ein Pulslaser mit 515 nm Wellenlänge verwendet werden. In der amorphen Siliciumschicht wird der grüne Spektralbereich stärker absorbiert und der Absorptionskoeffizient beträgt $1...3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (entspricht $10...30 \mu\text{m}^{-1}$) [108]. Dadurch können selbst bei Raumtemperatur Keimschichten deutlich unter 100 nm kristallisiert werden.

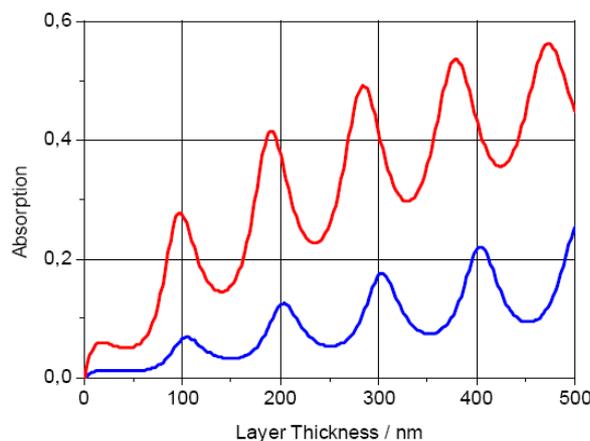


Abb. 38. Absorptionsberechnung für die Laserkristallisation bei 806 nm Wellenlänge in Abhängigkeit von der Schichtdicke des amorphen Siliciums bei Raumtemperatur (blau) und 600 °C (rot)

Erste experimentelle Resultate der Kristallstruktur von Keimschichten unter 200 nm liegen bereits vor. Abbildung 39 vergleicht eine Referenzschicht von 400 nm (Diodenlaser) mit 110 nm (Diodenlaser) und 55 nm (Pulslaser). Bei der Kristallisation mit dem Diodenlaser verringert sich die Kristallitgröße von 20...300 μm auf 10...100 μm mit abnehmender Schichtdicke von 400 nm auf 110 nm. Mit dem Pulslaser werden Kristalle von 3...15 μm erreicht bei nur 55 nm dünnen Keimschichten.

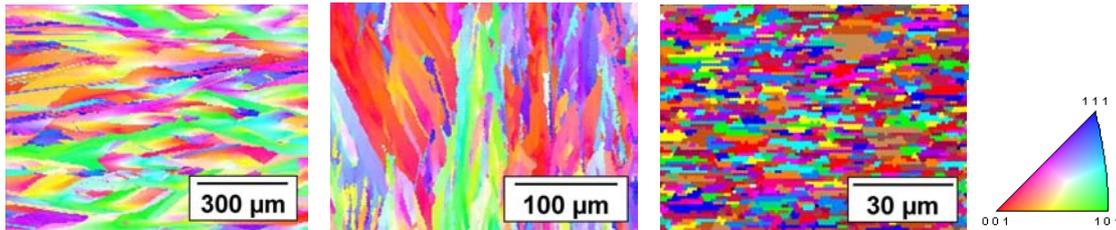


Abb. 39. Kristallstruktur einer 400 nm, 110 nm und 55 nm dünnen Keimschicht

Im Laufe der Arbeit konnten die Absorptionsverluste in der Keimschicht reduziert und dadurch die Photoströme gesteigert werden. Mit den aufgezeigten Veränderungen bei der Laserkristallisation werden Schichten von nur einigen 10 nm realisiert. Darauf noch zu prozessierende Solarzellen sollten im Kurzschlussstrom und damit auch in der Effizienz weiter zunehmen.

4.3.4 Keimschichtdotierung

Die Dotierung bestimmt die elektrischen Eigenschaften der Keimschicht. Diese muss als transparenter Kontakt fungieren, da bisher kein transparentes leitfähiges Oxid (TCO) vorhanden ist, welches bei der Laserkristallisation stabil bleibt. Eine ausreichende Leitfähigkeit muss so mit einer hohen Dotierung erreicht werden. Um die notwendige Größenordnung der Dotierung und den Einfluss auf die Zellparameter abzuschätzen, wird wiederum eine Simulation mit PC1D durchgeführt. Das Ergebnis in Abbildung 40 zeigt, dass sich die Dotierung im Wesentlichen auf die Stromdichte auswirkt. Für hohe Kurzschlussströme sollte die Keimschichtdotierung mindestens $10^{19} \dots 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ betragen. Im Experiment wird eine Dotierkonzentration im angestrebten Bereich realisiert, wie eine SIMS-Messung in Abbildung 49 zeigt. Der gemessene Kurzschlussstrom für 200 nm dünne Keimschichten aus Tabelle 8 liegt sogar oberhalb der simulierten Werte. Daraus folgt, dass die realisierte Dotierung von etwa 10^{20} cm^{-3} nicht die Zellparameter begrenzt.

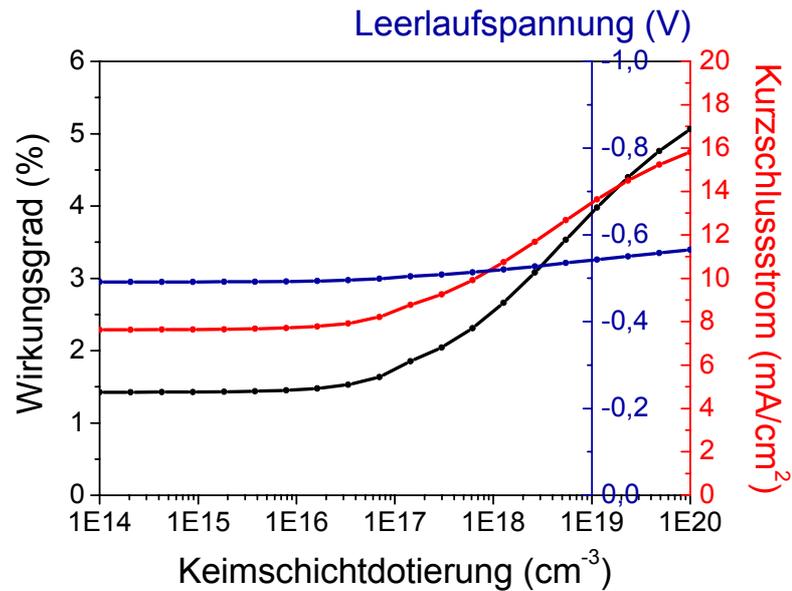


Abb. 40. Simulation der Zellparameter in Abhängigkeit von der Keimschichtdotierung

4.4 Absorber

In der Absorberschicht wird der Hauptteil des einfallenden Lichtes *absorbiert*. Die dadurch generierten Ladungsträger bewegen sich mittels Diffusion und werden in der Raumladungszone des pn-Übergangs getrennt. Im Gebiet der Diffusion - dem größten Teil des Absorbers - sind Kristalldefekte und Verunreinigungen als Rekombinationszentren besonders nachteilig und reduzieren den Photostrom. Für das Ziel effizienter Dünnschichtzellen aus multikristallinem Silicium muss die hohe Kristallqualität der Keimschicht in die Absorberschicht epitaktisch übertragen werden. Ein Vorteil dieser Epitaxie ist, dass alle Korngrenzen senkrecht zum pn-Übergang liegen und dadurch nur einen geringen Anteil der Ladungsträger beeinflussen. Das epitaktische Wachstum wird im Rahmen dieser Arbeit durch eine schichtweise Laserkristallisation (Layered Laser Crystallization = LLC) erreicht. Dieser LLC-Prozess und die daraus resultierende Epitaxiequalität werden im Folgenden dargestellt. Des Weiteren wird der Einfluss von Absorberdicke, -dotierung und -verunreinigung untersucht. Abschließend werden kurz Resultate vom LLC-Prozess auf AIC-Keimschichten und anderen Epitaxieverfahren, wie epitaktische EBE (epi. EBE) und Festphasenepitaxie (SPE) vorgestellt.

4.4.1 Schichtweise Laserkristallisation

Die schichtweise Laserkristallisation (LLC) ist das hauptsächlich verwendete Epitaxieverfahren für die vorliegende Arbeit und ist in Kapitel 2.4 beschrieben. Um den Prozess genauer zu untersuchen, wird zunächst nur ein einzelner Schritt betrachtet. Bei einer Substrattemperatur (T) befindet sich auf dem Glas eine multikristalline Siliciumschicht (d_c) und darauf amorphes Silicium (d_a). Das a-Si wird mit einem Excimerlaser (Wellenlänge 248 nm, Pulsdauer 25 ns, Spot $5,6 \times 8,1 \text{ mm}^2$) bestrahlt. Die Fluenz ($F = \text{Energie pro Fläche}$) wird in wenigen nm a-Si absorbiert und führt zur Erwärmung des Materials. Der Energietransport in das Schichtsystem lässt sich durch die Wärmeleitungsgleichung beschreiben:

$$\frac{\partial}{\partial t} T(\vec{r}, t) = \alpha \Delta T(\vec{r}, t)$$

Zusätzlich müssen noch die Phasenübergänge mit den jeweiligen latenten Wärmen bei den entsprechenden Schmelztemperaturen berücksichtigt werden:

$$\Delta Q(a - Si \rightarrow l - Si) < 0 \quad \Delta Q(c - Si \rightarrow l - Si) < 0 \quad \Delta Q(l - Si \rightarrow c - Si) > 0$$

Mit einer numerischen Simulation dieser Aufgabenstellung und unter Berücksichtigung der entsprechenden Materialparameter kann die Schmelztiefe (d_{melt}) berechnet werden. Eine 1-dimensionale Berechnung senkrecht (z) zur Oberfläche (x, y) ist ausreichend, da die Laserspotabmessungen deutlich über den Schichtdicken liegen. Abbildung 41 zeigt als Ergebnis die Schmelztiefe für verschiedene Laserfluenzen in Abhängigkeit von der multikristallinen Siliciumdicke, auf der sich 20 nm a-Si befinden. Die Schmelztiefe nimmt zu, wenn die kristalline Unterlage dünner wird, besonders wenn diese 500 nm unterschreitet. Ursache dafür ist, dass sich die Wärmeableitung immer weiter reduziert, da die Wärmeleitfähigkeit für Silicium etwa $156 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ und nur $1,2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ für Glas beträgt [31, 84]. Eine Zunahme der Schmelztiefe ergibt sich auch bei einer Erhöhung der Laserfluenz oder der Substrattemperatur. Je dicker die amorphe Siliciumschicht ist, desto größer ist die gesamte Schmelztiefe in a-Si und c-Si, da a-Si eine geringere Schmelzenergie als c-Si benötigt. Die für die Epitaxie typischen Fluenzen von 600 mJ/cm^2 schmelzen die Siliciumschicht bis zu einer Tiefe von etwa 100 nm auf.

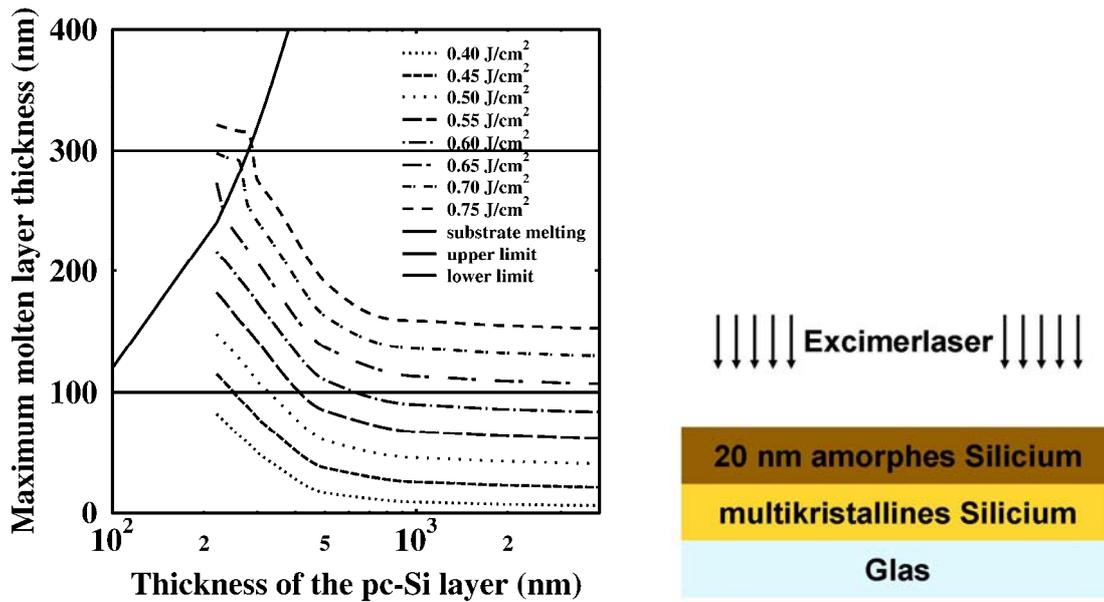


Abb. 41. Simulation der Schmelztiefe in Abhängigkeit von der Schichtdicke des multikristallinen Siliciums im dargestellten Schichtsystem für verschiedene Laserfluenzen

Für die experimentelle Untersuchung der Schmelztiefe wird zunächst nur eine a-Si Schicht auf Glas bei 600 °C Heizertemperatur mit dem Excimerlaser bestrahlt. Die Transmissionsunterschiede von a-Si, c-Si und Glas ermöglichen eine Analyse im Mikroskop. Daraus resultieren vier Bereiche, die im Parameterraum von Laserfluenz und a-Si-Dicke in Grafik 42 unterscheidbar sind: Transmission von a-Si (A), zwischen a-Si und c-Si (B), von c-Si (C) und von Glas (D). Die blauen Messpunkte geben genau die Fluenzen an, die mindestens notwendig sind, um die komplette a-Si Schicht aufzuschmelzen und zu kristallisieren (C). Diese entsprechen also der Schmelztiefe in a-Si auf Glas. Bei kleineren Fluenzen findet eine teilweise Umwandlung von a-Si zu c-Si statt (B). Noch darunter wird die a-Si Schicht reversibel erwärmt (A). Bei Laserenergien oberhalb der schwarzen Kurve wird die Siliciumschicht vom Glas ablatiert (D). Für eine typische Fluenz wird die Schmelztiefe in 2 µm Silicium bei 600 °C direkt bestimmt. Dazu wird die Probe nach der Bestrahlung mit 585 mJ/cm² gebrochen. Die REM-Aufnahme in Abbildung 42 zeigt eine Schmelztiefe von etwa 150 nm. Dieser Wert passt sehr gut zu der vorhergehenden Messung und ist in Grafik 42 als Messpunkt (rot) eingetragen. Die Messwerte der Schmelztiefen liegen über den simulierten Ergebnissen, da durch die fehlende c-Si Schicht die Wärmeableitung geringer ist. Diese dienen somit als obere Abschätzung.

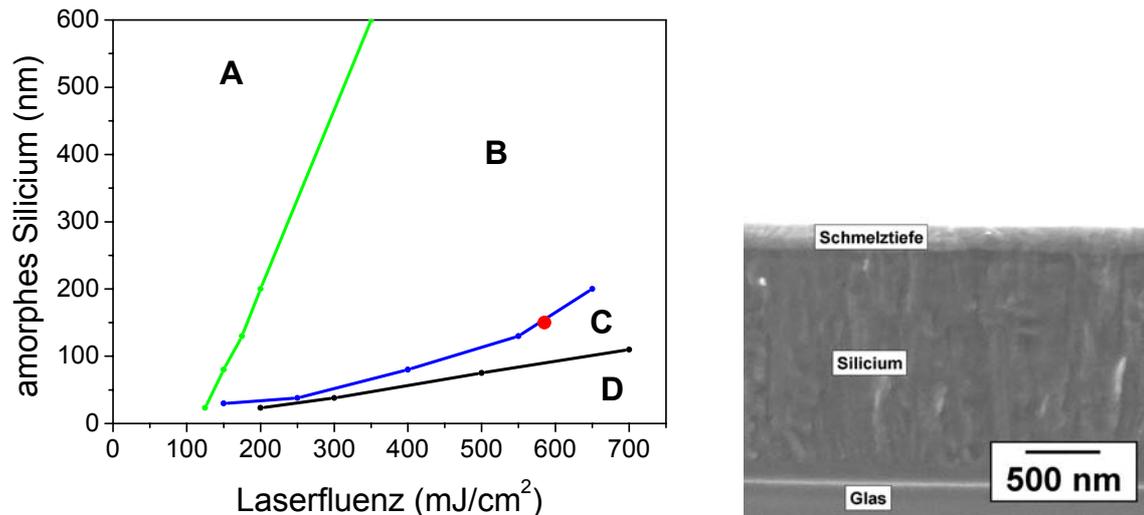


Abb. 42. Amorph abgeschiedenes Silicium auf Glas nach Laserbestrahlung zeigt Transmission von a-Si (A), zwischen a-Si und c-Si (B), von c-Si (C) und von Glas (D). Schmelztiefe aus REM-Querschnitt (rot)

Für die Optimierung des LLC-Prozesses ist sehr interessant, welche a-Si Schichten *epitaktisch* kristallisiert werden können und welche Fluenzen dafür notwendig sind. Im Folgenden wird dazu ein einzelner Schritt experimentell untersucht. Wegen der Abhängigkeit der Schmelztiefe von der kristallinen Schichtdicke werden für die Experimente zum einen 200 nm und zum anderen 500...600 nm dicke Keimschichten auf Glas verwendet. Darauf wird amorphes Silicium abgeschieden und mit unterschiedlichen Laserfluenzen bestrahlt. Als Heizertemperatur werden 400 °C gewählt, da dies den Startbedingungen des LLC-Prozesses entspricht. Mittels Defektätzung und Mikroskop wird beurteilt, ob Epitaxie erreicht wird. Grafik 43 zeigt die Resultate in Abhängigkeit von amorpher Schichtdicke und Laserfluenz. Ähnlich zu der Voruntersuchung ohne Keimschicht ergeben sich folgende Bereiche: Unterhalb von 200 mJ/cm² wird das Schichtsystem wiederum nur erwärmt - ohne eine sichtbare Modifikation der Struktur (A). Darüber findet wie vorher auch eine teilweise Umwandlung von a-Si zu c-Si statt (B). Ablation tritt in dem untersuchten Bereich bis 800 mJ/cm² nicht auf (D fehlt). Die blauen Messpunkte geben die Fluenzen an, die mindestens notwendig sind, um eine epitaktische Kristallisation des a-Si zu erreichen (C). Diese Epitaxiedicke ist etwas geringer als die simulierte Schmelztiefe, da auch ein Teil der Keimschicht aufgeschmolzen werden muss. Auf 500...600 nm c-Si können in einem Schritt 20...110 nm a-Si epitaktisch kristallisiert werden, wenn Fluenzen über 450...650 mJ/cm² verwendet werden (blau). Die Simulation ergibt für 600 mJ/cm² Fluenz etwa 100 nm Schmelztiefe, was in relativ guter Übereinstimmung mit den Messwerten steht. Ebenfalls in Übereinstimmung mit der

Theorie und Simulation sind für dünnere Keimschichten geringere Fluenzen nötig. So wachsen 110 nm bereits bei 550 mJ/cm^2 epitaktisch auf 200 nm c-Si (rot).

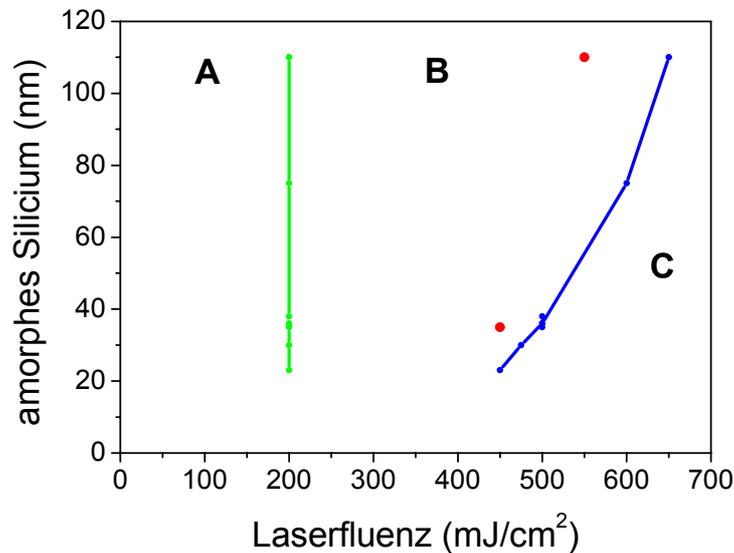


Abb. 43. Amorph abgeschiedenes Silicium auf 200 nm (rot) und 500...600 nm (blau) Keimschichten nach Laserbestrahlung: Transmission von a-Si (A), zwischen a-Si und c-Si (B) und Epitaxie von c-Si (C)

Daraus ergibt sich ein praktischer Vorteil für den Start des LLC-Prozesses mit dünnen Keimschichten. Es lassen sich entweder dickere amorphe Schichten, kleinere Fluenzen oder niedrigere Temperaturen wählen. Die letztgenannte Möglichkeit bietet dabei den Vorteil einer erhöhten Stabilität der Wasserstoff-Passivierung auf der Siliciumoberfläche. Diese Passivierung entsteht nach dem Abtrag der Oxidschicht von der Keimschicht durch 2%ige Flusssäure. Das Absenken der Anfangstemperatur von $600 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $400 \text{ }^\circ\text{C}$ vor der Epitaxie verzögert die Oxidbildung um mehrere Minuten und ermöglicht ein erfolgreiches epitaktisches Wachstum trotz der Verzögerung durch das Probeneinschleusen und die Prozessvorbereitung.

Für hinreichend dicke Absorberschichten ist es notwendig, während der Abscheidung ein epitaktisches Wachstum durch eine Folge von Laserschüssen zu erreichen. Dabei lässt sich die Dicke der amorphen Schicht und die Laserfluenz variieren, nicht jedoch die Temperatur wegen der Rissbildung (siehe unten). Während des Prozesses steigt die Dicke der kristallinen Schicht kontinuierlich an. Epitaxie wird erreicht, wenn mit jedem Laserpuls etwas mehr als das neu abgeschiedene a-Si aufgeschmolzen wird. Das Mikroskopbild 44 einer $2 \text{ }\mu\text{m}$ dicken Siliciumschicht zeigt ein epitaktisches Wachstum

durch den LLC-Prozess (rechte Seite). Bei zu geringen Fluenzen wie am Rand des Laserspots wachsen nicht mehr alle Kristallorientierungen epitaktisch (Bildmitte). Ohne Laserbestrahlung wird keine Epitaxie erreicht (linke Seite).

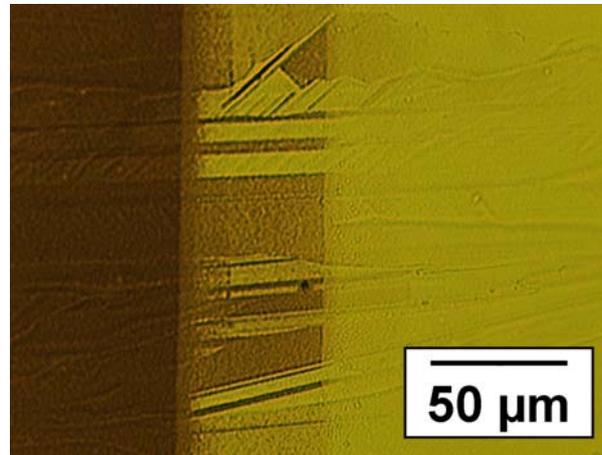


Abb. 44. Absorber mit keiner (links), teilweiser (Mitte) und vollständiger (rechts) Epitaxie

Findet keine vollständige Epitaxie statt, dann hat dies direkte Auswirkungen auf die Parameter der Solarzellen. Grafik 45 zeigt die I-V-Kennlinien von zweimal 9 Zellflächen auf einem Substrat, wobei die eine Hälfte mit 620 mJ/cm^2 (blau) und die andere mit 20% weniger - also 500 mJ/cm^2 (rot) - bestrahlt wird, unter ansonsten identischen Bedingungen. Im nur teilweise epitaktischen Absorber sind alle Leerlaufspannungen deutlich kleiner. Ursache dafür sind die Rekombinationen der Ladungsträger an den Kristallstörungen. Eine experimentelle Optimierung des LLC-Prozesses wurde im Rahmen dieser Arbeit für einen 2 μm Absorber bei 600 °C Heizertemperatur und 585 mJ/cm^2 Laserfluenz durchgeführt. Es ergibt sich folgendes Resultat: Wird vor jedem Laserpuls 50 nm a-Si abgeschieden, dann wächst die Schicht vollständig epitaktisch auf. Bei 100 nm a-Si je Puls wird auf dem überwiegenden Flächenanteil Epitaxie beobachtet. Eine Steigerung auf 150 nm verhindert die Epitaxie fast vollständig. Problematisch dabei ist, dass die Fluenz des verwendeten Excimerlasers von Puls zu Puls leicht schwankt. Daher wird der Prozess im Labor nicht am Limit betrieben, sondern so, dass alle hergestellten Solarzellen Epitaxie aufweisen. Deshalb werden pro Laserbestrahlung nur 20 nm bis maximal 50 nm a-Si kristallisiert. Wenn für die industrielle Anwendung die Laserfluenz stabilisiert wird, dann sollten aber mindestens 100 nm a-Si mit 600 mJ/cm^2 pro Puls kristallisierbar sein.

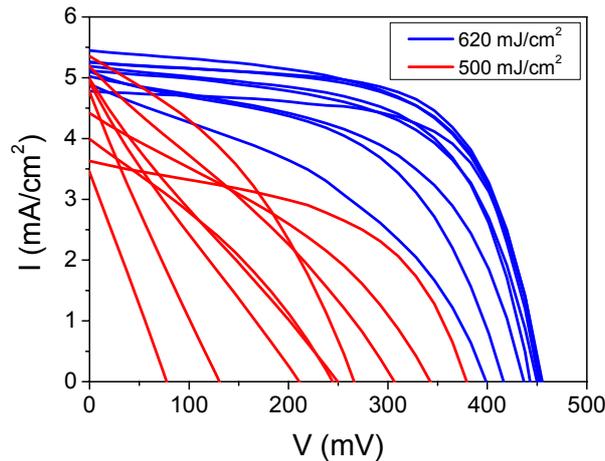


Abb. 45. I-V-Kennlinien für identisch hergestellte Solarzellen mit Ausnahme der Laserfluenz für die Epitaxie

Eine **Durchbiegung des Glassubstrates** wird nach der epitaktischen Verdickung mit dem LLC-Prozess beobachtet. Ein experimenteller Vergleich zeigt, dass dieser Effekt nur bei Bestrahlung auftritt, also durch den Laserschritt verursacht wird. Da die Durchbiegung der Solarzellen für nachfolgende Schritte hinderlich ist, werden theoretische Abschätzungen durchgeführt, um die Ursache zu finden und diese gegebenenfalls zu unterbinden:

Naheliegender ist zunächst, das zusätzliche Aufheizen der Probe durch den Laser zu betrachten. Der Temperaturanstieg (ΔT) kann aus der eingetragenen Laserenergie (ΔQ_{Laser}) und der spezifischen Wärmekapazität berechnet werden. Von Silicium und Glas sind die spezifischen Wärmekapazitäten ($c_{\text{Si}} = 0,74 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ und $c_{\text{Glas}} = 0,83 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$) und die Dichten ($\rho_{\text{Si}} = 2,33 \text{ g/cm}^3$ und $\rho_{\text{Glas}} = 2,2 \text{ g/cm}^3$) ähnlich [31, 84]. Da sich die Schichtdicken ($d_{\text{Si}} = 0,2 \dots 2 \text{ }\mu\text{m}$ und $d_{\text{Glas}} = 1,1 \text{ mm}$) um etwa 3 Größenordnungen unterscheiden, reicht es aus, das Glassubstrat ($A_{\text{Glas}} = 2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$) zu betrachten:

$$\Delta Q_{\text{Laser}} = c_{\text{Glas}} m_{\text{Glas}} \Delta T \quad \text{mit} \quad m_{\text{Glas}} = \rho_{\text{Glas}} d_{\text{Glas}} A_{\text{Glas}} \quad \text{und} \quad \Delta Q_{\text{Laser}} = F_{\text{Laser}} A_{\text{Laser}}$$

Mit einer Laserfluenz (F_{Laser}) von 600 mJ/cm^2 und einer bestrahlten Fläche (A_{Laser}) von $14 \times 15 \text{ mm}^2$ ergibt sich ein Temperaturanstieg von $1,0 \text{ K}$ je Bestrahlungszyklus, wenn keine Wärme abtransportiert wird. Im typischen Prozess für $2 \text{ }\mu\text{m}$ Absorber beträgt die Abscheiderate 100 nm/min und mit 3 Pulsen/min werden jeweils 33 nm a-Si kristallisiert. Ohne Wärmeausgleich mit der Umgebung führt dies zu einer Zunahme von 60 K während der 20 min . Da mit der Heizertemperatur von $600 \text{ }^\circ\text{C}$ bereits die Grenze der Glasstabilität erreicht ist, könnte die zusätzliche Laserheizung die Ursache für die Durchbiegung sein. Es muss jedoch der Wärmeabtransport beachtet werden. Dafür sind im Allgemeinen die drei Mechanismen Wärmeleitung, -strahlung und -strömung (Konvektion) verantwortlich.

Letztere kann im Hochvakuum ($10^{-7} \dots 10^{-6}$ mbar) der Elektronenstrahlbeschichtungsanlage vernachlässigt werden, da die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen über 100 m liegt [109]. Wärmeleitung zum Probenhalter findet nur über den 1,5 mm schmalen Rand statt. Die tatsächliche thermische Kontaktfläche ist schwer bestimmbar, aber aufgrund von Unebenheiten deutlich kleiner. Zusätzlich beträgt die spezifische Wärmeleitfähigkeit des Glases nur $1,2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$) [84], so dass dieser Prozess eine untergeordnete Rolle spielt. Beim LLC-Prozess wird die Wärmeenergie im Wesentlichen durch Strahlung abgegeben. Mit dem Stefan-Boltzmann-Gesetz kann diese abgestrahlte Leistung (P) berechnet werden:

$$P = \frac{\partial Q}{\partial t} = \varepsilon \sigma A T^4 \quad \text{mit} \quad \sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4} \quad \text{und} \quad \varepsilon = 0 \dots 1$$

Für eine Abschätzung wird der Emissionsgrad $\varepsilon = 1$ gesetzt, auch wenn es sich nicht um einen idealen schwarzen Körper handelt. Die Fläche (A) entspricht etwa der doppelten Substratgröße ($2 \cdot A_{\text{Glas}}$), da beidseitig abgestrahlt wird. Bei einer Temperatur (T) von $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ($873,15 \text{ K}$) wird eine Leistung von $41,2 \text{ W}$ abgegeben, welche der Heizer kompensiert. Durch den Laser wird gleichzeitig eine Energie (ΔQ_{Laser}) von $1,26 \text{ J}$ je Zyklus in 20 s (3 Pulse/min) eingestrahlt, was einer Leistung von 63 mW entspricht. Die eingestrahlte Laserleistung liegt fast 3 Größenordnungen unter der abgestrahlten Leistung der Probe. Somit ist es möglich, dass der Heizer eine konstante Prozesstemperatur hält. Der Laserenergieeintrag kommt somit als Ursache für die Durchbiegung nicht in Betracht.

Als anderer möglicher Grund wird die unterschiedliche Wärmeausdehnung betrachtet. Nach Prozessende wird das System von $2 \text{ } \mu\text{m}$ Silicium auf $1,1 \text{ mm}$ Glas von $600 \text{ }^\circ\text{C}$ auf Raumtemperatur abgekühlt (ΔT). Die thermische Längenänderung (Δl) kann mit dem Wärmeausdehnungskoeffizienten (α) berechnet werden. Für Borofloatglas beträgt dieser $3,25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und ist für $0 \dots 500 \text{ }^\circ\text{C}$ fast konstant [84]. Die Werte von Silicium sind wie nachfolgend angegeben temperaturabhängig [31]:

$$\Delta l = l_0 \alpha \Delta T \quad \text{mit} \quad \alpha_{\text{Si}}(T) = 2,56 \dots 3,20 \dots 3,86 \dots 4,05 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad (300 \dots 400 \dots 600 \dots 800 \text{ K})$$

Für eine beschichtete Länge (l_0) von 22 mm ergibt sich bei Glas eine Längenänderung von $41,1 \text{ } \mu\text{m}$ und bei Silicium etwa $46,4 \text{ } \mu\text{m}$. Dieser Unterschied von nur $5,3 \text{ } \mu\text{m}$ auf 22 mm (entspricht $2,4 \cdot 10^{-4}$) zeigt, wie gut beide Materialien aufeinander abgestimmt sind. Die Längenänderung beim Abkühlen nach Prozessende kann, wenn überhaupt, nur die Ursache für eine geringe Durchbiegung sein. Dies hängt zudem nicht von der Laserbestrahlung ab, kommt also als Ursache für den experimentell ermittelten Effekt nicht in Frage.

Abschließend wird die Wärmeausdehnung im Zusammenhang mit der Laserbestrahlung betrachtet. Durch die Laserenergie wird ein Teil des Siliciums aufgeheizt. Dieser schmilzt, erstarrt und kühlt wieder ab. Die Längenänderung (Δl) im Temperaturbereich (ΔT) von 600 °C bis zum Schmelzpunkt des Siliciums bei 1.414 °C wird unter Berücksichtigung des temperaturabhängigen Wärmeausdehnungskoeffizienten (α_{Si}) [31] wiederum wie folgt berechnet:

$$\Delta l = l_0 \alpha \Delta T \quad \text{mit} \quad \alpha_{Si}(T) = 4,21 \dots 4,33 \dots 4,42 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} (1.000 \dots 1.200 \dots 1.500 \text{ K})$$

Für eine Laserspotabmessung (l_0) von 8 mm ergeben sich 28,7 μm Längenänderung, was einer Änderung von 0,36% entspricht. Nach Laserbestrahlung dehnt sich beim Aufheizen die oberste Siliciumschicht um diesen Betrag aus. Dabei ändert sich die Substrattemperatur nicht wesentlich, wie die vorhergehenden Betrachtungen zur Wärmeabstrahlung gezeigt haben. Es resultieren mechanische Spannungen, die jedoch während der Schmelzzeit vollständig relaxieren. Direkt nach dem Erstarren sind also nahezu keine Spannungen vorhanden. Zwischen Probenvorderseite und -rückseite tritt aber ein Temperaturgradient von etwa 800 K auf. Durch Wärmeausgleich kühlt sich die bestrahlte Siliciumschicht ab und die oben berechnete Längenänderung führt zu bleibenden mechanischen Spannungen. Dieser Effekt tritt bei jeder Bestrahlung auf und summiert sich deshalb über die Prozessdauer auf. Die resultierenden mechanischen Spannungen scheinen in Kombination mit der Viskosität des Glases bei 600 °C [84] die Durchbiegung der Substrate zu verursachen. Dafür spricht die hervorragende Übereinstimmung mit dem Experiment:

1. Die Durchbiegung hängt von der Laserbestrahlung ab, tritt teilweise lokal bei einzelnen Laserspots auf und steigt mit der Anzahl der Epitaxieschritte an.
2. Die Richtung der Durchbiegung stimmt in Theorie und Experiment überein und entspricht einem konkaven Hohlspiegel mit der Si-Schicht auf der Innenseite.
3. Die Durchbiegung ist entgegen der wirkenden Schwerkraft bei der Beschichtung und kann deswegen nicht durch das Eigengewicht des Glases verursacht werden.

Mit dem beschriebenen Effekt wird gleichzeitig eine Erklärung für auftretende Risse in der Siliciumschicht gefunden. Risse entstehen, wenn die mechanischen Spannungen in der Schicht zu groß werden. Im Experiment wird beobachtet, dass dies dann der Fall ist, wenn die Heizertemperatur beim LLC-Prozess von 600 °C auf 550 °C oder weniger abgesenkt wird. In der obigen Betrachtung vergrößert sich dadurch die Temperaturdifferenz (ΔT) und infolgedessen auch die Längenänderung (Δl). Das Resultat sind zunehmende Spannungen,

die die Festigkeit des Materials übersteigen und zu Rissen führen. Verstärkt wird der Effekt dadurch, dass die Viskosität (η) des Glases von 10^{12} dPas bei 600 °C auf $10^{13,5}$ dPas bei 550 °C zunimmt [84], das Substrat also fester wird. Dadurch gleicht das Glas weniger Spannungen während der Prozesszeit aus.

Der LLC-Prozess ist im Rahmen dieser Arbeit eingehend untersucht worden. Mit Simulationen und Experimenten zur Schmelztiefe bei Einzellaserbestrahlung konnten grundlegende Erkenntnisse gewonnen werden. Damit war es möglich, den gesamten LLC-Prozess besser zu verstehen und die Parameter für epitaktisches Wachstum zu optimieren. So verringert beispielsweise die Absenkung der Starttemperatur die Oxidbildung. Ein Ausweg, um die betrachtete Durchbiegung deutlich zu reduzieren, ist die Verwendung von dickerem Glas mit 3,3 mm statt 1,1 mm. Die Rissproblematik bleibt dabei jedoch erhalten, wenn bei Prozesstemperaturen unter 600 °C gearbeitet wird.

4.4.2 Epitaxie

Die Epitaxie ist für den Absorber besonders wichtig, da Kristalldefekte jeglicher Art als Rekombinationszentren wirken und den Photostrom reduzieren. Die folgenden zwei Bedingungen sind für eine hohe Epitaxiequalität erforderlich: Erstens sollten keine neuen Korngrenzen (Grain Boundaries = GB) und zweitens wenig Defekte in den Kristallen (Intra-Grain Defects = IGD) entstehen [54]. Die erste Bedingung ist beim LLC-Prozess erfüllt, wie Analysen mit TEM und Defektätzungen bestätigen. Der TEM-Querschnitt in Abbildung 46 zeigt zwei unterschiedlich orientierte Kristalle (hell und dunkel) getrennt durch eine Korngrenze. Beide Kristalle wachsen unabhängig von der Kornorientierung epitaktisch. Die Korngrenze liegt zur Probenoberfläche und damit auch zum pn-Übergang senkrecht. Auch die zweite Bedingung ist beim LLC-Prozess erfüllt, wie Defektätzungen und anschließende Analysen mit REM - beispielsweise in Abbildung 46 - zeigen. Die Defektdichten sind in den Kristallen unterschiedlich, was durch die jeweilige Kornorientierung verursacht wird. Defekte können entweder bereits in der Keimschicht vorliegen, am Interface durch Verunreinigungen entstehen, oder sich während der Epitaxie bilden. Frühere TEM Analysen zeigen, dass die Defektdichte im LLC-Absorber geringer ist als in der verwendeten AIC-Keimschicht [110]. Dies spricht dafür, dass die Defekte bereits in der Keimschicht vorliegen und die Epitaxie mit dem LLC-Prozess hervorragend

funktioniert. Die Auswirkungen beider Kristallstörungen - Korngrenzen (GB) und Kristalldefekte (IGD) - werden mit EBIC analysiert. Dabei wird untersucht, ob diese elektrisch aktiv sind. Abbildung 46 zeigt das Ergebnis, wobei niedrigere Ströme (dunkel) sowohl in Linien (GB) als auch in Punkten (IGD) auftreten. Ein Vergleich mit der Defektätzung zeigt, dass alle Korngrenzen (GB) und ein Teil der Kristalldefekte (IGD) elektrisch aktiv sind und erhöhte Rekombinationen verursachen [54]. Das Ziel für effiziente Solarzellen ist demzufolge, große Kristalle mit wenigen inneren Störungen zu erzeugen. Die vorgestellten Laserprozesse, sowohl für LC-Keimschicht als auch LLC-Absorber, liefern im internationalen Vergleich hervorragende Kristallqualitäten.

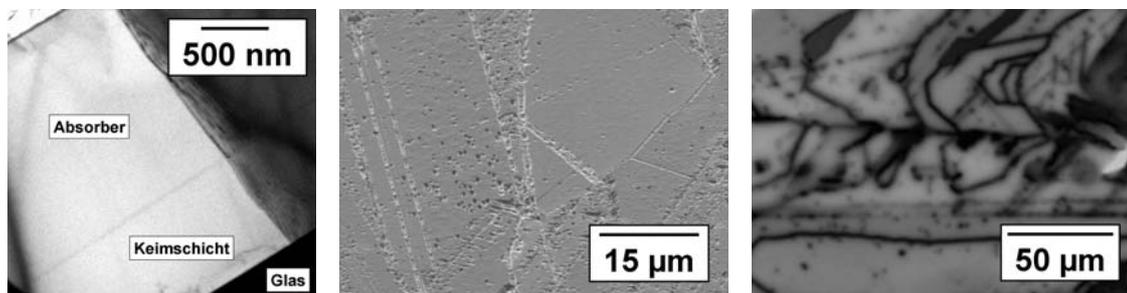


Abb. 46. Epitaktischer Absorber auf einer Keimschicht im TEM-Querschnitt [111], nach Defektätzung im REM und eine EBIC-Analyse der elektrisch aktiven Defekte

4.4.3 Absorberschichtdicke

Die Absorberschichtdicke beeinflusst zwei physikalische Prozesse: Auf der einen Seite nimmt die Absorption und damit die Generation von Ladungsträgern zu, wenn der Absorber dicker wird. Auf der anderen Seite führt dies zu Rekombinationsverlusten bei der Diffusion, besonders für kurze Ladungsträgerlebensdauern. Als Ziel werden 2...5 μm dicke Absorber aus multikristallinem Silicium für Dünnschichtzellen angestrebt.

Es werden zwei PC1D-Simulationen durchgeführt, um die Lebensdauern der Ladungsträger ($\tau = \tau_n = \tau_p$) und die möglichen Absorberdicken abzuschätzen. Die erste Simulation variiert dazu die Lebensdauer für 2 μm Absorber und ist in Abbildung 47 dargestellt. Lebensdauern im Bereich von 0,1...1.000 μs verändern die Zellparameter nur unwesentlich, sind also für 2 μm Absorber völlig ausreichend. Bei noch kürzeren Werten reduzieren sich Leerlaufspannung, Kurzschlussstrom und Wirkungsgrad zum Teil deutlich, da viele freie Ladungsträger rekombinieren. Bei der zweiten Simulation in Abbildung 47

sind die Lebensdauern auf $0,1 \mu\text{s}$ festgelegt und die Absorberdicke wird variiert. Mit zunehmender Dicke steigen Kurzschlussstrom und Wirkungsgrad zunächst an, erreichen ein Maximum zwischen $3 \dots 4 \mu\text{m}$ und fallen danach wieder ab. Dieses Verhalten resultiert aus den oben genannten Prozessen, wobei für dünnere Schichten die Generation und bei dickeren die Rekombination begrenzend wirken.

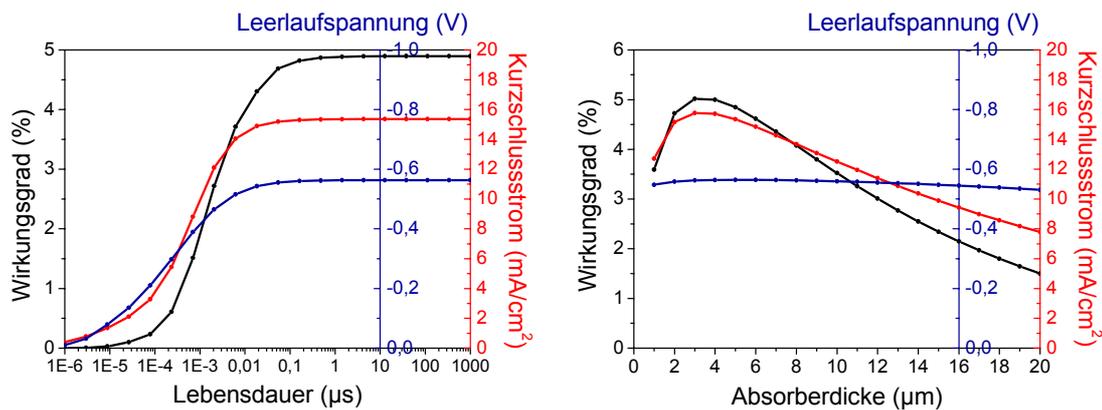


Abb. 47. Simulationen der Zellparameter in Abhängigkeit von der Ladungsträgerlebensdauer im Absorber und von der Absorberschichtdicke

Im experimentellen Teil der Untersuchungen werden LLC-Absorber von $1 \dots 5 \mu\text{m}$ präpariert. In Abbildung 48 sind I-V-Kennlinien für $2 \mu\text{m}$ und $4 \mu\text{m}$ dargestellt, wobei die Keimschichten mit dem Diodenlaser kristallisiert werden und die Epitaxie in der EBE-Anlage stattfindet. Frühere Ergebnisse für $2 \mu\text{m}$, $4,5 \mu\text{m}$ und $5 \mu\text{m}$ sind ebenfalls in Abbildung 48 angegeben, wobei die Keimschichtkristallisation ohne Unterbrechung des Vakuums mit dem Argon-Ionen-Laser realisiert wurde und die Epitaxie in der CVD-Anlage stattfand. In beiden Fällen steigt der Kurzschlussstrom mit zunehmender Absorberschichtdicke deutlich an, da mehr Licht absorbiert wird. Gleichzeitig sinkt die Leerlaufspannung leicht ab. Ursachen dafür sind wahrscheinlich eine zunehmende Defektdichte mit steigender Absorberdicke oder das vermehrte Auftreten von Shunts. Beim Vergleich der experimentellen Resultate mit der Simulation muss beachtet werden, dass alle hier dargestellten Ergebnisse mit mindestens 400 nm dicken Keimschichten erreicht werden, die Simulation aber mit 200 nm gerechnet wird. Der Kurzschlussstrom aus Tabelle 8 liegt mit $17,5 \text{ mA/cm}^2$ für $2 \mu\text{m}$ Absorber sogar noch über den simulierten Werten von $15 \dots 16 \text{ mA/cm}^2$. Daraus folgt, dass die Lebensdauern der Ladungsträger größer als $0,1 \mu\text{s}$ sind und nicht die Zellparameter begrenzen. In Abbildung 48 zeigt sich zudem ein kontinuierlicher Stromanstieg mit zunehmender Absorberdicke von $2 \dots 5 \mu\text{m}$. In

diesem Bereich fällt der simulierte Kurzschlussstrom bereits wieder ab, woraus ebenfalls folgt, dass die Lebensdauer größer ist als der Eingabeparameter ($\tau = 0,1 \mu\text{s}$).

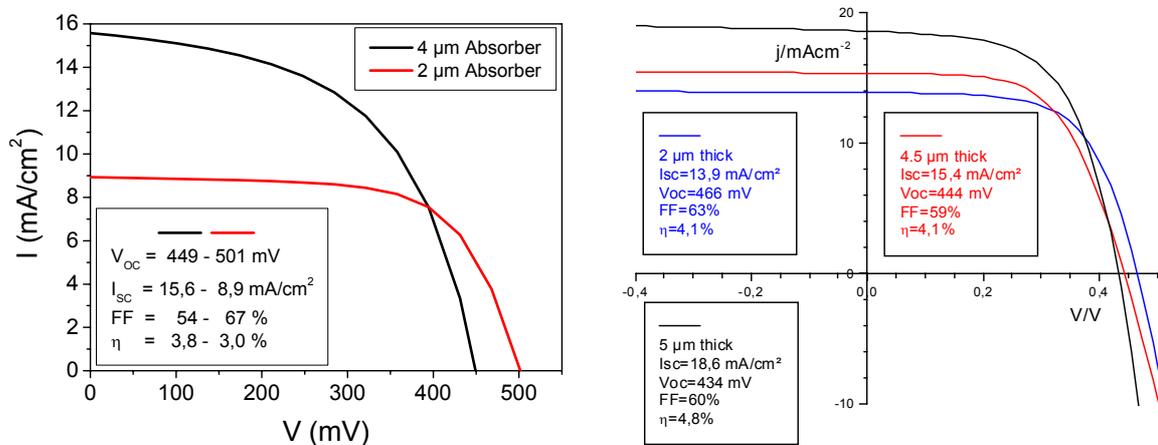


Abb. 48. I-V-Kennlinien von Solarzellen mit unterschiedlichen Absorberschichtdicken

Zusammenfassend zeigt sich, dass die Lebensdauern und Diffusionslängen der Ladungsträger für mindestens 5 μm dicke Absorber ausreichen. Dies bestätigt wiederum die hohe Materialqualität der epitaktischen Verdickung mit dem LLC-Prozess. Aus technologischen Gründen, wie Materialverbrauch und Depositionszeit werden 2 μm dünne Absorber mit einem geeigneten Reflektor angestrebt.

4.4.4 Absorberdotierung

Die Absorberdotierung wird durch gezieltes Einbringen von Fremdatomen, wie Bor oder Phosphor während der Si-Abscheidung erreicht. Deren Konzentration liegt mit $10^{16} \dots 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ um etwa 3 Größenordnungen unter der Emitter- oder BSF-Dotierung. Deswegen müssen besonders Verunreinigungen im Absorber betrachtet werden, da diese neben Rekombinationzentren auch zu einer unbeabsichtigten Gegendotierung führen können [107]. Diese Verunreinigungen werden hauptsächlich durch die Restgase in der Vakuumanlage verursacht. Dabei steigt die Fremdatomkonzentration (N_F) in etwa proportional zum Restgasdruck (p) und indirekt proportional zur Beschichtungsrate (r). Im Rahmen dieser Arbeit standen zwei Anlagen zur Verfügung. Bei der plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung (PECVD) beträgt der Basisdruck $5 \cdot 10^{-6}$ mbar und die Beschichtungsrate maximal 60 nm/min. In der Elektronenstrahlbeschichtung (EBE) werden 10^{-8} mbar Basisdruck und Raten von 100...1.000 nm/min erreicht [35]. Die

Verunreinigungskonzentrationen sollten sich also um mehr als 3 Größenordnungen unterscheiden.

$$N_F \sim p/r \quad \rightarrow \quad N_F(PECVD)/N_F(EBE) \geq 1.000$$

Die Vorteile der EBE-Anlage sind also die geringere Fremdatomkonzentration und die industrierelevante Beschichtungsrate [35]. Die PECVD-Anlage bietet dafür die Möglichkeit, die Kristallisation der Keimschicht mit dem Argon-Ionen-Laser direkt in situ durchzuführen und damit das gesamte Schichtsystem ohne Vakuumunterbrechung zu erzeugen. Experimentell werden die Verunreinigungen mit SIMS analysiert. Abbildung 49 zeigt das Tiefenprofil einer Dünnschichtzelle aus der PECVD-Anlage. Beabsichtigt ist nur die Dotierung des Emitters (0...0,5 μm) mit Phosphor, sowie des Absorbers (0,5...2 μm) und der Keimschicht (2...2,6 μm) mit Bor. Die hohen Verunreinigungskonzentrationen werden durch die Restatmosphäre (O, N, C) und Restdotiergase (B, P) verursacht. Als Verunreinigung in der EBE-Anlage wirkt maßgeblich der Phosphor trotz abgeschalteter Dotierung. SIMS-Analysen für Beschichtungsraten von 100 nm/min zeigen, dass direkt nach einer beabsichtigten hohen P-Dotierung der P-Hintergrund über 10^{17} cm^{-3} liegt. Während der weiteren Beschichtung fällt dieser dann auf $0,5...2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ab. Eine Thermospannungsmessung an undotiertem Silicium der EBE-Anlage ergibt die elektrisch aktive Verunreinigung. Diese liegt normalerweise im Bereich von $1...5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und ist vom n-Typ, was maßgeblich durch Phosphor und Sauerstoff bestimmt wird.

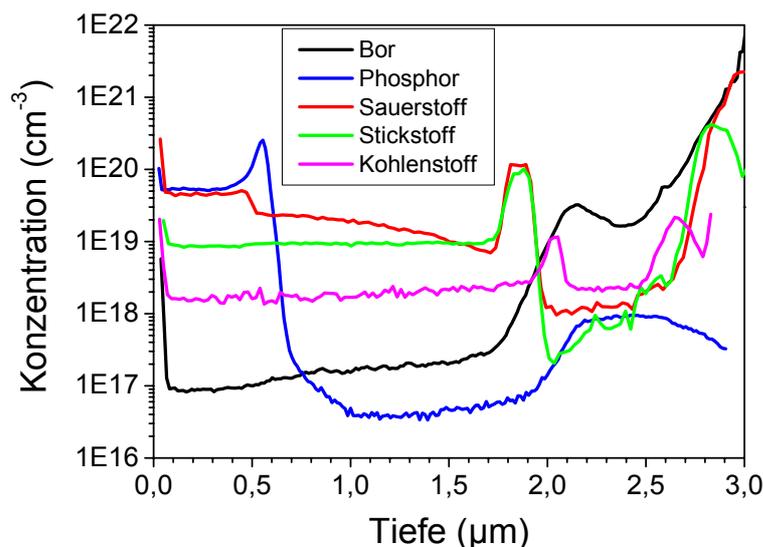


Abb. 49. Dotier- und Verunreinigungskonzentrationen als Tiefenprofile einer Solarzelle aus der PECVD-Anlage mit Emitter (0...0,5 μm), Absorber (0,5...2 μm) und Keimschicht (2...2,6 μm)

Um den Einfluss von Verunreinigungen im Absorber auf die I-V-Parameter abzuschätzen, werden die Solarzellen entweder in der PECVD- (schwarz) oder EBE-Anlage (rot) hergestellt. Zum Vergleich werden die dafür verwendeten Keimschichten jeweils extern kristallisiert. Die resultierenden I-V-Kennlinien in Abbildung 50 unterscheiden sich wesentlich im Kurzschlussstrom mit $7,0 \text{ mA/cm}^2$ (PECVD) und $12,6 \text{ mA/cm}^2$ (EBE) für $2 \mu\text{m}$ Absorber. Der oben berechnete Unterschied in der Fremdatomkonzentration verursacht diesen experimentell ermittelten Stromdichteunterschied. Als Zweites wird der komplette Laborprozess mittels Argon-Ionen-Laser-kristallisierter Keimschicht und in der PECVD-Anlage (schwarz) mit dem industrierelevanten Prozess mittels Diodenlaser-kristallisierter Keimschicht und in der EBE-Anlage (rot) verglichen. Die ersten I-V-Kennlinien für $4,5 \mu\text{m}$ Absorber in Abbildung 50 zeigen sehr ähnliche Ergebnisse, sowohl für den Laborprozess mit in situ Kristallisation ohne Unterbrechung des Vakuums, als auch für den EBE-Prozess mit Unterbrechung aber geringerem Basisdruck. Die nachfolgende Prozessoptimierung ergibt eine Zunahme der maximal erreichten Leerlaufspannung von 510 mV (PECVD) auf den neuen Rekordwert von 517 mV (EBE). Aufgrund dieser Resultate und weil die Keimschichtkristallisation mit dem Diodenlaser nicht in situ erfolgen kann, wird die epitaktische Verdickung zukünftig ausschließlich in der EBE-Anlage durchgeführt.

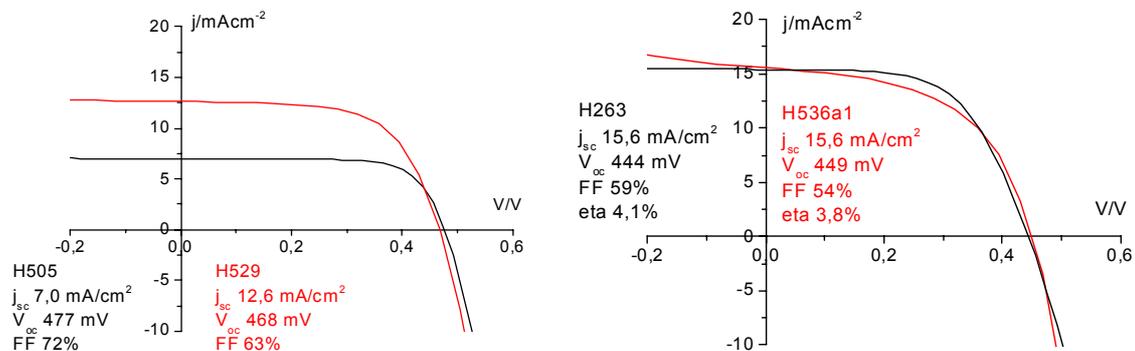


Abb. 50. links: I-V-Kennlinien von Solarzellen mit $2 \mu\text{m}$ Absorbern entweder aus der PECVD- (schwarz) oder EBE-Anlage (rot) und mit Diodenlaser-kristallisierten Keimschichten
rechts: I-V-Kennlinien von Solarzellen mit $4,5 \mu\text{m}$ Absorbern entweder aus der PECVD-Anlage und mit Argon-Ionen-Laser-kristallisierter Keimschicht (schwarz) oder aus der EBE-Anlage und mit Diodenlaser-kristallisierter Keimschicht (rot)

Die gezielte Dotierung des Absorbers erfolgt zunächst mit Bor in Konzentrationen von $10^{16} \dots 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Eine PC1D-Simulation der Solarzellenparameter in Abhängigkeit der Dotierung zeigt in Abbildung 51 eine optimale Konzentration im Bereich von 10^{16} cm^{-3} .

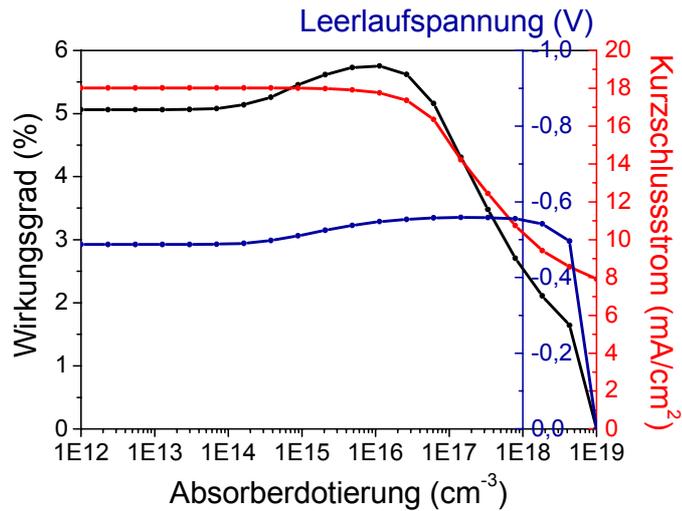


Abb. 51. Simulation der Zellparameter in Abhängigkeit von der Absorberdotierung

Experimentell werden dazu zum einen die maximal erreichten Leerlaufspannungen und zum anderen die I-V-Kennlinien in Abbildung 52 analysiert. In beiden Fällen ergibt sich eine optimale Dotierung oberhalb von etwa $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Der Unterschied zwischen Simulation und Experiment wird verständlich, wenn die zuvor genannten Verunreinigungen im Absorber berücksichtigt werden. Die aufgeführten Thermospannungsergebnisse zeigen für die EBE-Anlage eine n-Typ Verunreinigung von $1 \dots 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, also genau im Bereich der eingestellten p-Typ Dotierung. Damit entsteht der pn-Übergang an undefinierter Position im Absorber. Nach der Simulation sollte eine Reduktion der Dotierung auf 10^{16} cm^{-3} besonders die Kurzschlussströme steigern. Dies ist aber nur bei einer noch darunterliegenden Gegendotierung durch Fremdatome möglich. Dafür sind ein geringerer Basisdruck in der Anlage, eine höhere Abscheiderate und eine Barrierschicht auf dem Glas nötig [35].

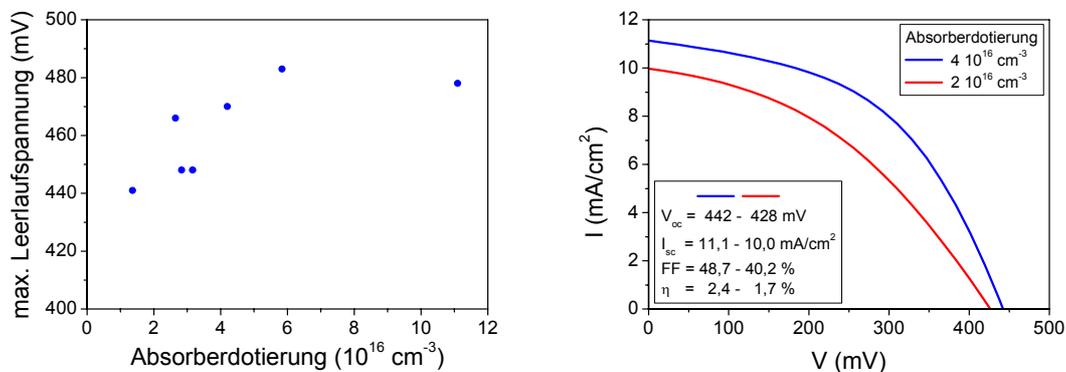


Abb. 52. Einfluss der Absorberdotierung auf die maximal erreichten Leerlaufspannungen von Solarzellen und auf die I-V-Kennlinien von vergleichbaren Solarzellen

Der Dotiertyp des Absorbers kann von p- nach n-Silicium geändert werden, wenn statt Bor Phosphor eingebracht wird. Die Dotierung der Keimschicht (p^+) bleibt gleich und der Emitter wird zum BSF (n^+). Daraus ergeben sich zwei wesentliche Vorteile: Zum einen befindet sich der pn-Übergang direkt an der durch das Glas beleuchteten Seite (Superstrat). So werden generierte Ladungsträger effizienter getrennt. Zum anderen verursachen n-Typ Verunreinigungen keine Gegendotierung. Abbildung 53 zeigt die I-V-Kennlinien des Schichtsystems: Glas / p^+ / n / n^+ . Wiederum wird eine Abhängigkeit der Kurzschlussströme von den Keimschichtdicken mit $9,0 \text{ mA/cm}^2$ bei 700 nm (rot) und $13,9 \text{ mA/cm}^2$ bei 400 nm (blau) beobachtet. Beide Leerlaufspannungen liegen über 500 mV. Im Vergleich zum p-Absorber werden tendenziell 10...20 mV höhere Leerlaufspannungen gemessen bei ansonsten ähnlichen Kurzschlussströmen. Daraus folgt, wie schon bereits festgestellt, dass die Lebensdauer der Ladungsträger für die Absorberdicke ausreichend ist und damit die Lage des pn-Übergangs nur einen geringen Einfluss auf die Zellparameter hat. Eine Herausforderung bei n-Absorbern ist die Präparation definierter Zellflächen zur Kontaktierung. Dazu muss Material bis unterhalb des pn-Übergangs abgetragen werden, aber gleichzeitig ein Teil der Keimschicht für den Stromtransport erhalten bleiben. Bei $2 \mu\text{m}$ Silicium auf 200 nm Keimschichten ist ein homogener Ätzprozess für etwa $2.100 \pm 50 \text{ nm}$ notwendig, was $\pm 2,4\%$ entspricht. Für die beliebigen Kristallorientierungen ist deshalb eine zufriedenstellende Zellpräparation für Keimschichtdicken unterhalb von 400 nm bis jetzt nicht möglich.

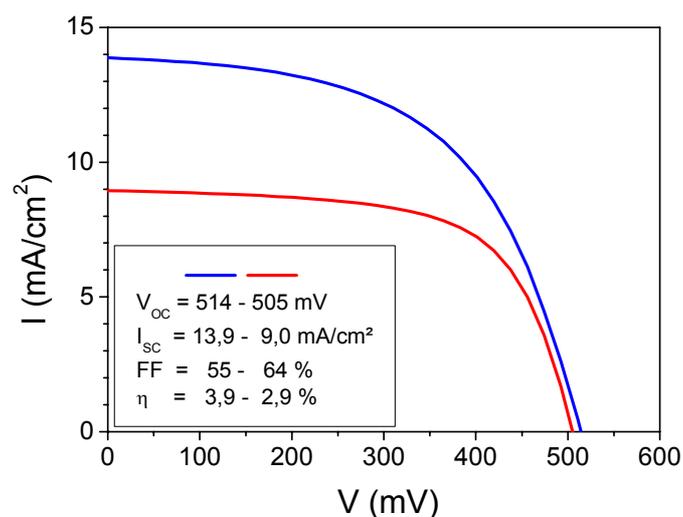


Abb. 53. I-V-Kennlinien von Solarzellen mit n-dotierten Absorbern auf 400 nm (blau) und 700 nm (rot) dünnen p^+ -dotierten Keimschichten als Emitter

Zusätzlich beeinflusst die Laserkristallisation das Dotierprofil der Dünnschichtzellen. Ursache dafür ist das Aufschmelzen der amorphen Schicht und Teilen der kristallinen Unterlage für das epitaktische LLC-Wachstum. In der flüssigen Phase durchmischt sich das Material und höhere Dotierungen werden je nach Schmelztiefe verschleppt. Dazu wird in Abbildung 54 auf einer PECVD-Probe jeweils ein Gebiet ohne (A) und mit Laserbestrahlung (B) durch SIMS analysiert. Laserkristallisiert wird zunächst in situ die Keimschicht (2...2,6 μm), dann mittels LLC der Absorber (0,5...2 μm) und Emitter (0...0,5 μm). Besonders an der Bor-Konzentration wird die Verschleppung von der Keimschicht in den Absorber bei 1,6...2,3 μm deutlich. Dieser Effekt nimmt mit steigender Laserfluenz und Schmelztiefe zu. In Abbildung 54 ist dazu ein Teil einer 2,5 μm dicken LLC-Probe entweder mit 720 mJ/cm^2 (C) oder mit 576 mJ/cm^2 (D) kristallisiert. Im Absorber fällt die Bor-Konzentration bei 576 mJ/cm^2 innerhalb von etwa 1,7...2,5 μm um mehr als 2 Größenordnungen ab. Dafür wird bei 720 mJ/cm^2 ein Bereich von 0,5...2,4 μm benötigt. Um die Verschleppung von Dotierungen und Verunreinigungen gering zu halten, muss bei den für die Epitaxie kleinst möglichen Laserfluenzen gearbeitet werden.

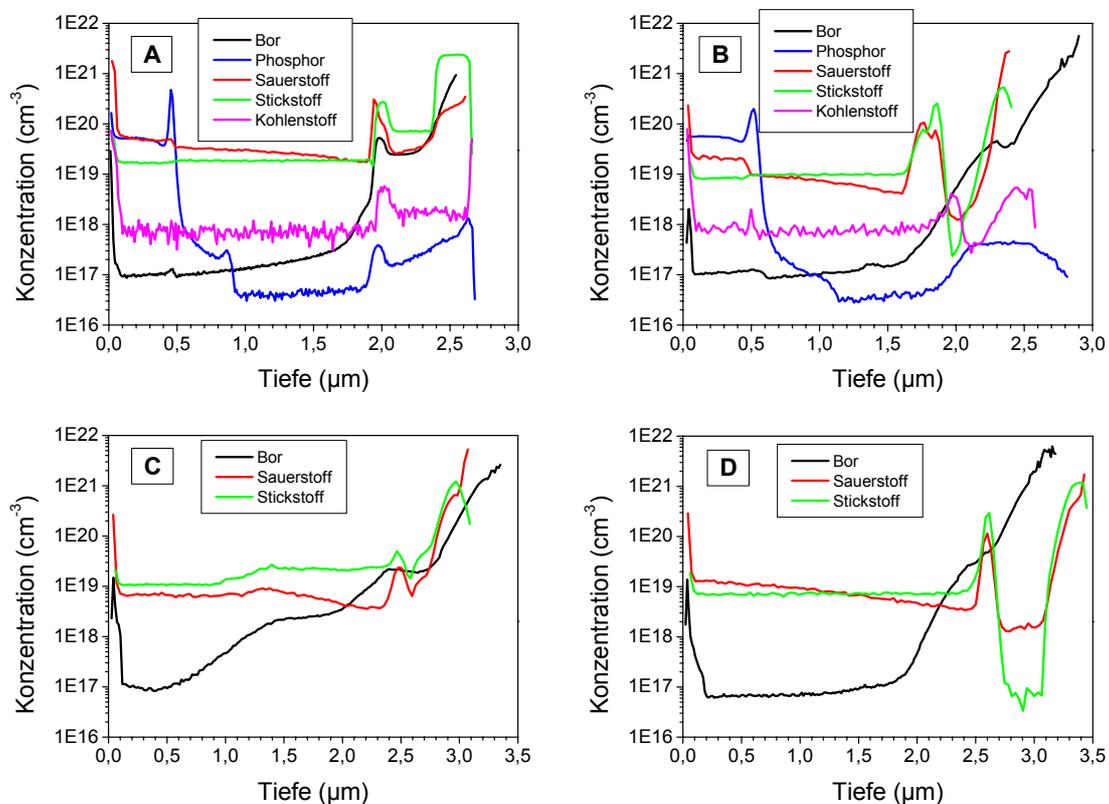


Abb. 54. Dotier- und Verunreinigungskonzentrationen als Tiefenprofile zeigen eine Verschleppung ohne (A) und mit (B) Laserkristallisation und bei 720 mJ/cm^2 (C) und 576 mJ/cm^2 (D) Laserfluenz

4.4.5 Schichtweise Laserkristallisation auf Aluminium-induzierter Keimschicht

Die schichtweise Laserkristallisation (LLC) zur epitaktischen Verdickung wird im Rahmen dieser Arbeit auf Keimschichten übertragen, die mittels Aluminium-induzierter Kristallisation (AIC) am HZB hergestellt werden [46, 47]. Ein Problem dabei sind Aluminium-Einschlüsse, die durch den AIC-Prozess in der Keimschicht besonders an Korngrenzen entstehen. Im Mikroskopbild 55 sind diese als schwarze Punkte (oben links) sichtbar und verursachen bei Laserbestrahlung Störungen im Material (unten rechts). Die REM-Aufnahme 55 der bestrahlten Region zeigt ebenfalls 100...300 nm kleine Al-Einschlüsse an den Korngrenzen und 1...2 µm große Störungen.

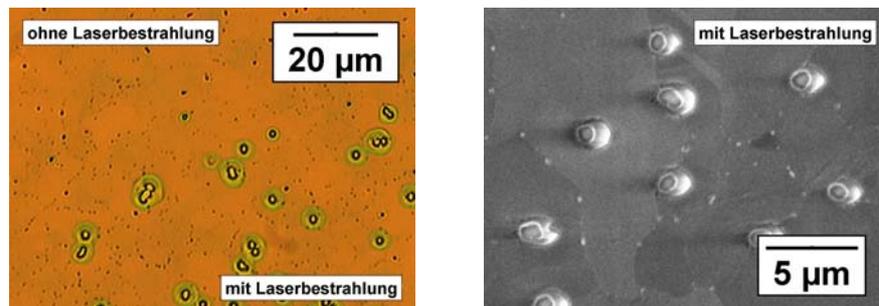


Abb. 55. Aluminium-Einschlüsse in Aluminium-induzierten Keimschichten vor und nach Laserbestrahlung

Eine Elementanalyse mit EDX in Abbildung 56 zeigt als Referenzspektrum (schwarz) eine oxidierte (O) Keimschicht (Si) mit Kohlenstoff (C) von der Probenpräparation. Am Ort der Störung (grün) befindet sich deutlich mehr Sauerstoff (O), weniger Silicium (Si) und kleine Mengen der Glasbestandteile (Al, Na). Die Störungen sind demzufolge Löcher in der AIC-Keimschicht, die durch den Laserprozess aus Al-Einschlüssen entstehen.

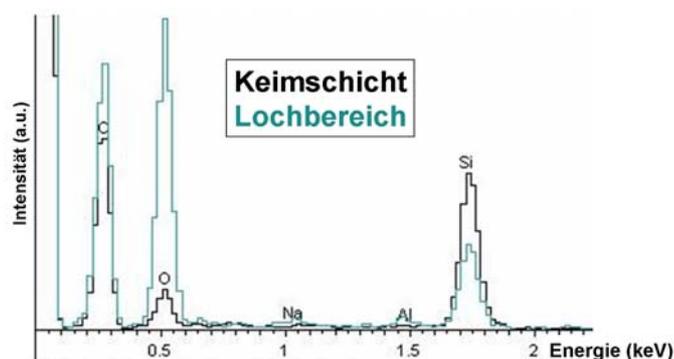


Abb. 56. Elementanalyse (EDX) einer Aluminium-induzierten Keimschicht und eines Lochbereichs

Um die Löcher zu verhindern, wird zunächst ein BSF mit epitaktischer Elektronenstrahlbeschichtung (epi. EBE) am HZB aufgewachsen [48]. Findet darauf die Epitaxie des Absorbers mit dem LLC-Prozess statt, dann bilden sich keine Löcher und es bleiben nur die Al-Einschlüsse erhalten, wie Mikroskopbild 57 im oberen Teil darstellt. Im unteren Teil wird nach Defektätzung der Schicht sichtbar, dass die Epitaxie sehr defektreich ist. Ursache dafür ist, dass bei der epitaktischen EBE die Epitaxiequalität von der Kristallorientierung abhängt (siehe Kapitel 1.3.3). Der nachfolgende LLC-Prozess reproduziert dann die defekthaltige Kristallstruktur des BSF.



Abb. 57. Schichtweise Laserkristallisation auf Aluminium-induzierter Keimschicht mit Zwischenschicht

Für Solarzellen wird folgendes Schichtsystem untersucht: Borofloatglas / 200 nm AIC-Keimschicht (p^+) / 500 nm BSF-Epitaxie (p^+) / 1.300 nm LLC-Absorber (p) / 330 nm LLC-Emitter (n^+). Die maximale Leerlaufspannung beträgt 236 mV nach dem Prozess, 245 mV nach der Zellpräparation, 315 mV nach dem RTA-Prozess und 417 mV nach der Wasserstoff-Passivierung. Abbildung 58 zeigt die I-V-Kennlinien nach dem RTA-Prozess (rot) und der Passivierung (blau), wobei Shunts die geringen Füllfaktoren verursachen. Der Kurzschlussstrom von maximal $7,7 \text{ mA/cm}^2$ resultiert aus dem nur $1,3 \text{ }\mu\text{m}$ dünnen Absorber gegenüber den $1 \text{ }\mu\text{m}$ hochdotierten Bereichen. Dieses erste und nicht optimierte Schichtsystem erreicht 417 mV im Vergleich zu nur 406 mV für die bis dahin besten Solarzellenresultate mit AIC-Keimschicht und epitaktischer EBE [49]. Daraus folgt, dass der LLC-Prozess gegenüber der epitaktischen EBE bessere Resultate für die Epitaxie erreicht und im Schichtsystem weniger Rekombinationen an Kristalldefekten stattfinden.

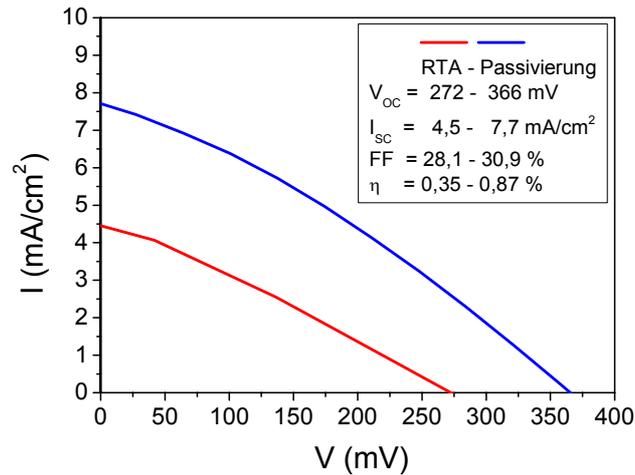


Abb. 58. I-V-Kennlinien der ersten Solarzelle mit schichtweiser Laserkristallisation auf Aluminium-induzierter Keimschicht und mit Zwischenschicht

4.4.6 Epitaktische Elektronenstrahlbeschichtung

Die epitaktische Elektronenstrahlbeschichtung (siehe Kapitel 1.3.3) wird im Rahmen der Arbeit, statt dem LLC-Prozess, auf laserkristallisierten Keimschichten (LC) getestet. Mit Beschichtungsraten bis 380 nm/min wird bei 700 °C Heizertemperatur epitaktisches Wachstum erreicht, da die EBSD-Aufnahme 59 nach 2 µm Abscheidung noch die typische Kristallstruktur der Keimschicht zeigt. Ein Teil der LC-Keimschichten wurde am HZB mit einer Rate von 90 nm/min und 600 °C Substrattemperatur verdickt [48]. Die EBSD-Aufnahme 59 zeigt für 2 µm Absorber ebenfalls Epitaxie.

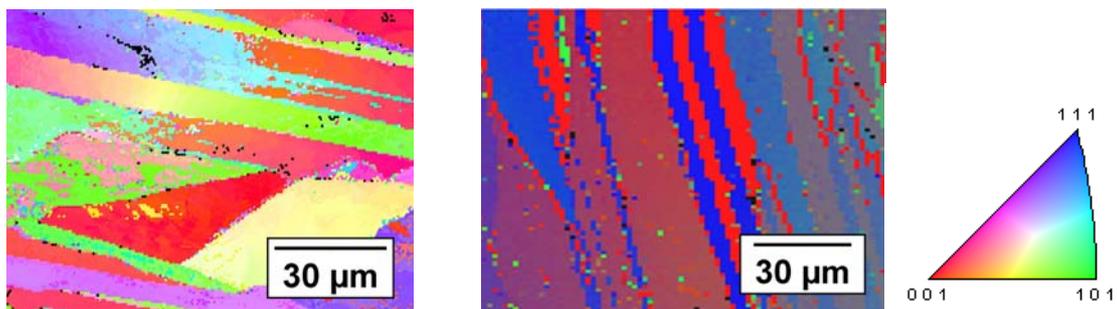


Abb. 59. Epitaktische Elektronenstrahlbeschichtung auf laserkristallisierter Keimschicht am IPHT und HZB

Eine Defektätzung dieser Schicht wird in Abbildung 60 mit epitaktischer EBE auf Si-Wafern verglichen. Wie erwartet ist die Defektdichte auf <111> Silicium deutlich größer als auf <100> Oberflächen [48]. Der Vergleich mit einkristallinen Wafern als Keimschicht zeigt, dass die Defektdichte durch die epitaktische EBE bestimmt wird und

sehr wenige zusätzliche Defekte aus den LC-Keimschichten kommen. Dies spricht wiederum für die hohe Kristallqualität der laserkristallisierten Keimschichten.

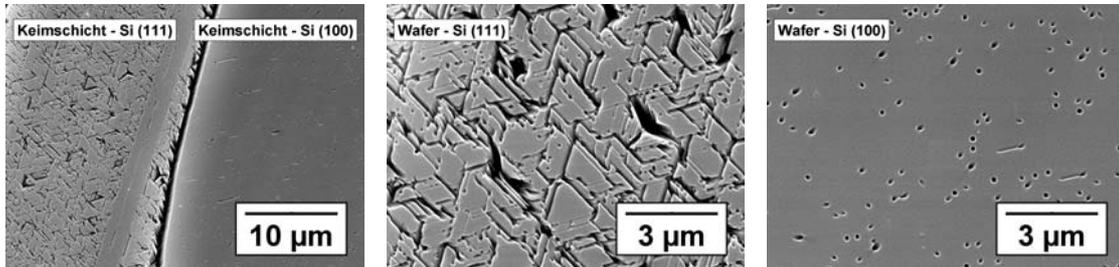


Abb. 60. Defektzungen von epitaktischen Elektronenstrahlbeschichtungen auf laserkristallisierter Keimschicht und auf zwei Siliciumwafern

Abschließend werden Solarzellen entweder auf LC- oder AIC-Keimschichten (p^+) mit identischen epitaktischen EBE-Absorbern (p) und Emittern (n^+) am HZB präpariert und vermessen. Abbildung 61 vergleicht die resultierenden I-V-Kennlinien nach der Wasserstoff-Passivierung, mit weißem Reflektor und bei Beleuchtung von der Emittenseite. Der Photostrom beträgt $9,5 \text{ mA/cm}^2$ für die dünneren 200 nm AIC-Keimschichten (rot) und $8,9 \text{ mA/cm}^2$ für die dickeren 500 nm LC-Keimschichten (blau). Diese nur geringe Differenz ist auch in der externen Quanteneffizienz (EQE) in Abbildung 61 sichtbar. Mit epitaktischer EBE auf LC-Keimschichten wird in diesen ersten Versuchen eine Leerlaufspannung von 418 mV (blau) erreicht, im Gegensatz zu den 371 mV (rot) oder den bisherigen Maximalwerten von 406 mV auf AIC-Keimschichten [49]. Dieser Vergleich demonstriert eindrücklich den Vorteil der Laserkristallisation (LC) gegenüber der Aluminium-induzierten Kristallisation (AIC) für die Keimschichtherstellung in Bezug auf Kristalldefektdichte und Rekombinationrate.

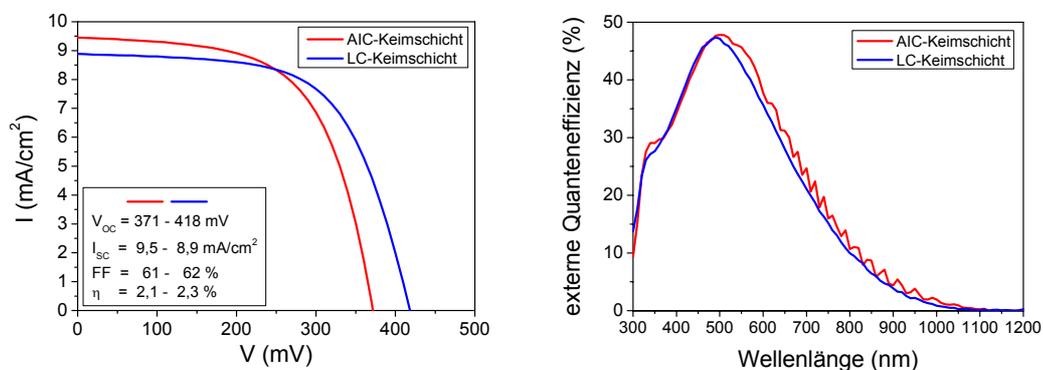


Abb. 61. I-V-Kennlinien und externe Quanteneffizienzen von Solarzellen mit epitaktischer Elektronenstrahlbeschichtung auf Aluminium-induzierter oder laserkristallisierter Keimschicht

4.4.7 Festphasenepitaxie

Die Festphasenepitaxie (Solid Phase Epitaxy = SPE) für die Verdickung (siehe Kapitel 1.3.3) von laserkristallisierten Keimschichten (LC) wird im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls getestet. Die EBSD-Aufnahme 62 zeigt die epitaktisch reproduzierte Keimschichtstruktur für 1 μm a-Si und SPE, wobei Absorber bis 1,5 μm realisiert werden können. Ein TEM-Querschnitt in Abbildung 62 stellt ebenfalls Epitaxie dar, wobei Kristalldefekte häufig am Interface c-Si zu a-Si entstehen. Defektätzungen zeigen im Vergleich zu LLC-Absorbern eine höhere Defektdichte, die maßgeblich von der Behandlung der c-Si-Oberfläche vor der a-Si-Abscheidung abhängt.

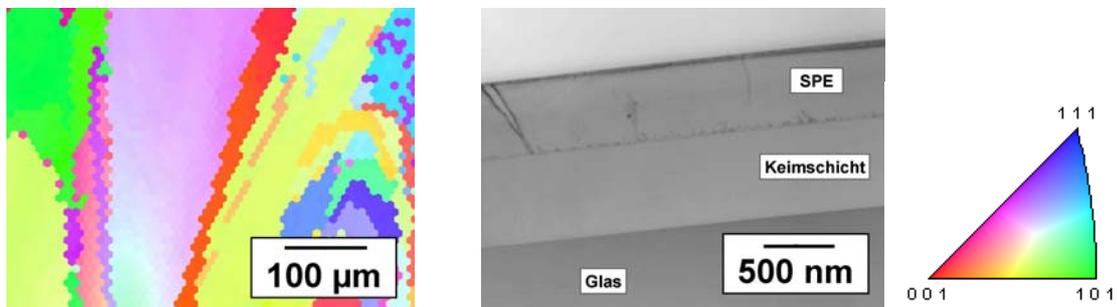


Abb. 62. Festphasenepitaxie (SPE) auf Keimschichten mit Kristallstruktur und im TEM-Querschnitt [112]

Um die erste Solarzelle zu prozessieren, wird in den SPE-Absorber nachträglich ein GILD-Emitter (siehe Kapitel 2.5.2) eingetrieben. Die I-V-Kennlinien in Abbildung 63 werden an dem resultierenden Schichtsystem aus 400 nm Keimschicht (p^+), 700 nm SPE-Absorber (p) und 200 nm Emitter (n^+) gemessen. Direkt nach Herstellung (schwarz) ergibt sich eine Leerlaufspannung von nur 144 mV und nach Zellätzung (blau) kann ein Kurzschlussstrom von 4,2 mA/cm^2 bestimmt werden. Der RTA-Prozess (grün) bewirkt eine Steigerung auf 158 mV und 6,4 mA/cm^2 . Durch die Wasserstoff-Passivierung (rot) werden 231 mV und 8,3 mA/cm^2 erreicht. Die niedrige Leerlaufspannung weist auf eine hohe Rekombinationsrate hin, verursacht durch die Kristalldefekte. Die geringe Stromdichte resultiert aus dem nur 700 nm dünnen Absorber. Der Vorteil von SPE gegenüber LLC ist der technologisch einfachere Prozess, weswegen das Verfahren weiter verfolgt wird. Dazu müssen aber die Parameter der Solarzellen noch verbessert werden.

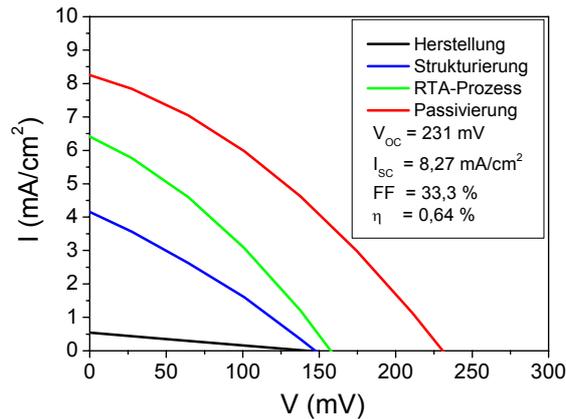


Abb. 63. I-V-Kennlinien der ersten Solarzelle mit Festphasenepitaxie und nur 700 nm dünnem Absorber

4.5 Emitter

Der Emitter weist gegenüber dem Absorber einen anderen Leitungstyp auf und besitzt eine höhere Dotierkonzentration, wodurch ein pn-Übergang entsteht (siehe Kapitel 1.1.2). Bei den untersuchten Dünnschichtzellen werden meist n^+ -Emitter auf p-Absorbern präpariert, aber auch p^+ auf n ist möglich. Um das Ziel effizienter Solarzellen zu erreichen, werden verschiedene Verfahren verglichen. Auch der Einfluss der Emitterdicke wird untersucht.

4.5.1 Vergleich der Herstellungsverfahren

Die Emitter werden im Rahmen dieser Arbeit mit unterschiedlichen Verfahren hergestellt (siehe Kapitel 2.5), hinsichtlich der Eignung für Dünnschichtzellen untersucht und die Resultate verglichen. Alle vorgestellten Dotierprozesse basieren auf Laserbestrahlung im Gegensatz zur sonst üblichen Ofendiffusion für Si-Waferzellen [23]. Dadurch sind dünnere Emitter und eine geringere thermische Belastung möglich, was für die Dünnschichtzellen auf Glas absolut notwendig ist [10].

Beim LLC-Prozess (Layered Laser Crystallization) kann der Emitter ohne Unterbrechung auf dem Absorber abgeschieden werden. Dazu wird bei der Siliciumabscheidung und schichtweisen Laserkristallisation nur die Zudotierung geändert, meistens von Bor (p) zu Phosphor (n^+). Die Dotieratome beeinflussen den LLC-Prozess unwesentlich und so ergeben sich analoge Resultate wie für LLC-Absorber (siehe Kapitel 4.4.1). Abbildung 64 zeigt ein SIMS-Profil, wobei für den 50 nm LLC-Emitter (blau) eine Dotierung von

$5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ während der Si-Abscheidung in der EBE-Anlage angestrebt wurde. Bei der Herstellung benötigt der thermische P-Verdampfer eine Zeit, die 100 nm entspricht, um diese Zieldotierung zu erreichen. Das Aufheizen der P-Quelle und das Durchmischen bei der Laserkristallisation führen im resultierenden Dotierprofil zu einer Zunahme der P-Konzentration bereits in 125 nm Tiefe gegenüber dem in diesem Fall hohen P-Hintergrund von bis zu 10^{17} cm^{-3} . Aufgrund des sehr dünnen Emitters werden nur etwa $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ als Dotierung erreicht.

Der GILD-Prozess (Gas-Induzierte Laser Dotierung) [90] kann nach der Abscheidung des Absorbers mit und ohne Unterbrechung stattfinden. Dazu wird in die CVD-Anlage Phosphin mit 0,01 mbar (= 1 Pa) eingelassen, wobei ohne Plasmaanregung und Silan keine Abscheidung erfolgt. Ein Excimerlaserpuls mit 248 nm Wellenlänge und einer Fluenz zwischen $250 \dots 900 \text{ mJ/cm}^2$ schmilzt den oberen Teil des Absorbers auf. An der Schmelzoberfläche zersetzt sich Phosphin thermisch und P-Atome verteilen sich in der Schmelzzone. Die Laserbestrahlung wird mit hoher Pulsfolge einige 100-mal wiederholt und so die beabsichtigte Dotierung erreicht, wie Abbildung 64 für $3 \dots 4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (rot) zeigt. Über die verwendete Laserfluenz kann die Schmelztiefe und damit die Emitterdicke variiert werden. Aus dem SIMS-Profil ergeben sich etwa 250 nm für 850 mJ/cm^2 .

Die thermische Phosphor-Verdampfung ist die Alternative zum GILD-Prozess in der EBE-Anlage. Ein Excimerlaserpuls schmilzt den Absorber oberflächennah auf und der darauf abgeschiedene Phosphor durchmischt sich im flüssigen Silicium. Die Schmelztiefen und die daraus resultierenden Emitterdicken sind von der Laserfluenz abhängig und entsprechen den GILD-Ergebnissen. Die Dotierkonzentration wird durch die abgeschiedene Phosphor-Menge bestimmt. Wegen der Verunreinigung der EBE-Kammer mit Phosphor wird dieses Verfahren nicht weiter genutzt.

Beim SOG-Prozess (Spin-On Glassuspension) [91] wird ein mit $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ phosphorhaltiger Silikatfilm auf den Absorber aufgeschleudert. Bei Laserbestrahlung bleibt dieser SOG-Film stabil, aber das darunterliegende Silicium wird teilweise aufgeschmolzen und P-Atome diffundieren vom Film in die Schmelze. Danach werden die Rückstände mit einem 2% HF-Dip entfernt und je nach angestrebter Emitterdotierung der Prozess wiederholt. Die fluenzabhängige Emitterdicke und das resultierende SIMS-Profil (nicht dargestellt) entsprechen in etwa den GILD-Ergebnissen [91].

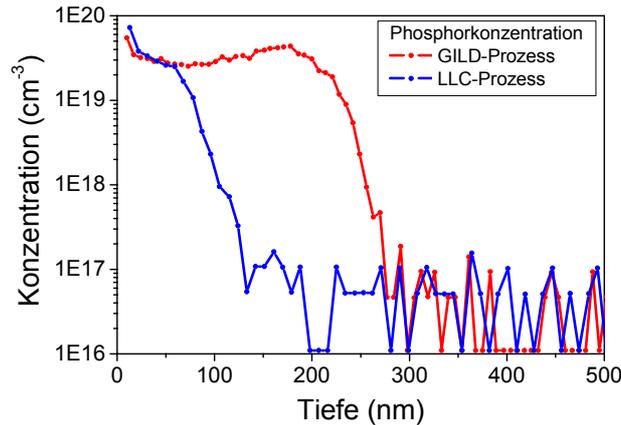


Abb. 64. Dotierkonzentrationen als Tiefenprofile für Phosphor-dotierte Emittter mit schichtweiser Laserkristallisation (blau) oder Gas-induzierter Laserdotierung (rot)

Ein Vergleich der unterschiedlich hergestellten Emittter auf LLC-Absorbern ist in Tabelle 9 angegeben. Dabei ist die maximal erreichte Leerlaufspannung geeignet, um den jeweiligen pn-Übergang zu bewerten. Sowohl der LLC- als auch der GILD-Prozess erreichen Leerlaufspannungen von über 500 mV und sind damit derzeitige Bestwerte für Silicium-Dünnschichtzellen auf Glas.

Emittertyp	LLC-Prozess	GILD-Prozess	P-Verdampfung	SOG-Prozess
Leerlaufspannung (experimentell)	517 mV	510 mV	464 mV	471 mV

Tab. 9. Leerlaufspannungen für unterschiedliche Emittter auf LLC-Absorbern

4.5.2 Emitterschichtdicke

Die Emitterschichtdicke muss wie die Keimschichtdicke zwischen zwei Eigenschaften optimiert werden. Je dicker der Emittter, desto geringer der ohmsche Verlust beim Ladungsträgertransport zum Kontakt. Dadurch steigt aber der Absorptionsverlust, weil in diesem Bereich getrennte Ladungsträger wegen der hohen Dotierung zum Teil wieder rekombinieren und nicht zum Photostrom beitragen. Dieser Effekt wird in Kapitel 4.3.3 für die Keimschicht numerisch mit PC1D simuliert. Das Resultat ist ein Anstieg des Kurzschlussstroms bei Verringerung der Schichtdicke. Für den Emittter gilt dies analog, wobei der Effekt geringer ist, da sich dieser an der Licht abgewandten Seite befindet. Experimentell werden im Rahmen dieser Arbeit 50...500 nm dünne Emittter mit den vorgestellten Verfahren (siehe Kapitel 4.5.1) realisiert. In Abbildung 65 sind die

I-V-Kennlinien von vergleichbaren Solarzellen mit 50 nm (blau) und 200 nm (rot) Emittlern dargestellt. Für den dünneren Emitter zeigt der Anstieg bei $I = 0$, dass im Vergleich der Serienwiderstand größer ist. Aus diesem ohmschen Verlust folgt ein geringerer Kurzschlussstrom und Füllfaktor. Der Unterschied der Leerlaufspannung ist in diesem Zusammenhang nicht ganz verständlich, könnte aber aus der Schwierigkeit resultieren, in nur 50 nm dünnen Schichten eine so hohe Dotierkonzentration und -gradient zu erzeugen. Nach diesen und anderen Experimenten sind Emitter von 200 nm am besten geeignet, um eine ausreichende Leitfähigkeit ohne zu große Absorptionsverluste zu erreichen.

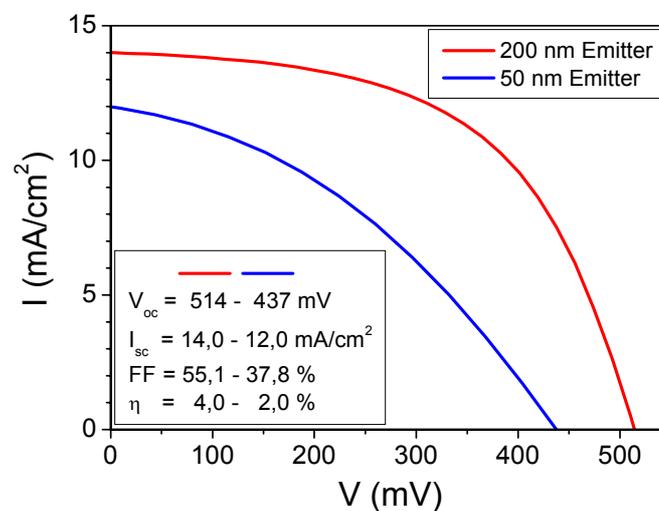
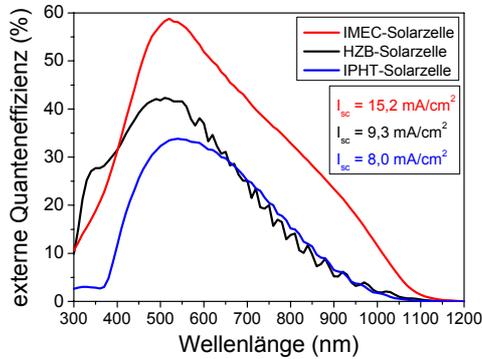


Abb. 65. I-V-Kennlinien von Solarzellen mit 50 nm (blau) und 200 nm (rot) Emitterschichtdicke

4.5.3 Heteroemitter

Der Heteroemitter besteht aus hoch n^+ -dotiertem wasserstoffhaltigem amorphem Silicium (a-Si:H) [4, 10, 92, 93] und wird im Rahmen dieser Arbeit auf LLC-Absorbern (p) erstmals getestet. Statt dem ansonsten zur Ladungsträgertrennung verwendeten pn-Übergang entsteht dadurch ein Heteroübergang zwischen amorphem und kristallinem Silicium. Einen Vorteil davon zeigt eine vergleichende EQE-Messung in Abbildung 66. Dargestellt ist eine Solarzelle des IPHT (blau), HZB (schwarz) und IMEC (rot) mit dem jeweils angegebenen Schichtsystem. Da der berechnete Kurzschlussstrom der laserkristallisierten Solarzelle mit 8 mA/cm^2 nicht dem Forschungsstand entspricht, wird nur der prinzipielle EQE-Verlauf analysiert. Bei Substratbeleuchtung von der Emitterseite zeigt die IPHT-Solarzelle mit einem Homoemitter eine geringere Quantenausbeute im kurzwelligen Spektralbereich.

Dieser Lichtanteil wird bereits im Emitter absorbiert (siehe Kapitel 1.2.2) und trägt nicht zum Photostrom bei. Diese Absorptionsverluste sind bei den etwa 10 nm dünnen Heteroemittern geringer und damit die Quanteneffizienzen höher [10, 92].



Solarzelle	IPHT	HZB	IMEC
Kontakte	Al-Grid	Al-Grid TCO	
Emitter	450 nm	10 nm a-Si:H	
Absorber	1,8 μm	2 μm	
Keimschicht	400 nm	200 nm	

Abb. 66. Externe Quanteneffizienzen von verschiedenen Solarzellen mit Homo- und Heteroemittern

Für einen ersten Versuch wird auf dem LLC-Absorber ein Heteroemitter mit TCO und Aluminium-Grid am HZB abgeschieden. Daraus prozessierte Solarzellen zeigen jedoch Kurzschlüsse. Ursache dafür ist eine (in Zukunft vermeidbare) Reinigungsprozedur im Ultraschallbad, wodurch im Siliciumschichtsystem Risse entstehen, die bei nachfolgender Metallisierung zu Shunts führen. Um diese Shunts zu verhindern, wurde das TCO und Aluminium-Grid nachträglich wieder entfernt und die Pseudo-I-V-Kennlinie mit Suns-Voc gemessen. Dieses erste Ergebnis für einen Heteroemitter auf einem LLC-Schichtsystem ist in Abbildung 67 gezeigt und erreicht eine Leerlaufspannung von 420 mV. Der sehr niedrig festgesetzte Kurzschlussstrom von nur 10 mA/cm² führt mit 65% Pseudo-Füllfaktor zu einer Pseudo-Effizienz von 2,7%. Für Dünnschicht-Solarzellen aus laserkristallisiertem Silicium scheinen Heteroemitter vorteilhaft und werden zukünftig weiter analysiert [10].

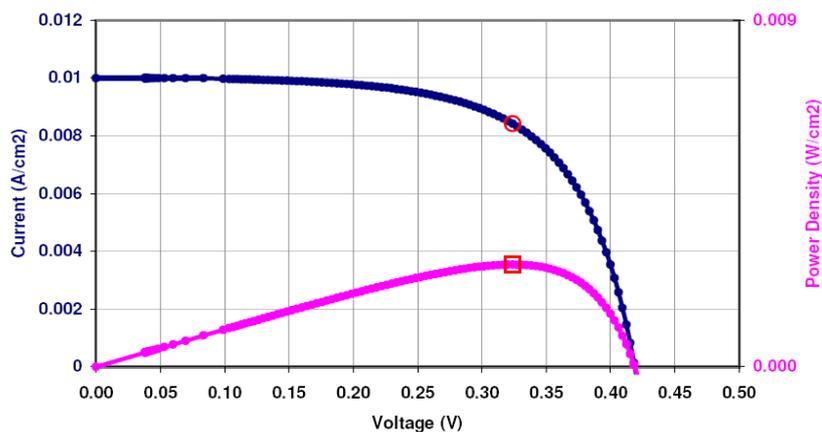


Abb. 67. Pseudo-I-V-Kennlinie der ersten LLC-Solarzelle mit Heteroemitter

4.6 Kontaktierung

Eine Kontaktierung der Solarzelle ist notwendig, um die elektrische Energie nutzen zu können. Für diese Funktion sollte ein möglichst kleiner Serienwiderstand (R_S) erreicht werden, damit nur geringe ohmsche Verluste auch für Photoströme aus größeren Zellflächen auftreten. Dafür genutzte Metallisierungen dürfen nicht zu Kurzschlüssen (engl. shunts) führen und so den Parallelwiderstand ($R_P = R_{Sh}$) der Solarzellen verringern. Für eine effiziente Dünnschichtzelle aus multikristallinem Silicium wird - wie für andere Solarzellentypen auch - der Idealfall angestrebt:

$$R_S(\text{ideal}) \rightarrow 0 \quad \text{und} \quad R_P(\text{ideal}) \rightarrow \infty$$

Unter realen Bedingungen weichen der Serien- (R_S) und Parallelwiderstand (R_P) vom Idealfall ab und beeinflussen sowohl die I-V-Kennlinie als auch die Zellparameter. Abbildung 68 zeigt diese Abhängigkeiten berechnet mit der Formel für das Zwei-Dioden-Modell (siehe Kapitel 1.1.3). Auffällig ist, dass im angegebenen Bereich die Leerlaufspannung nicht vom Serienwiderstand und der Kurzschlussstrom nicht vom Parallelwiderstand abhängen. Schon kleine Abweichungen vom jeweiligen Idealfall sind an einer Verringerung des Füllfaktors erkennbar.

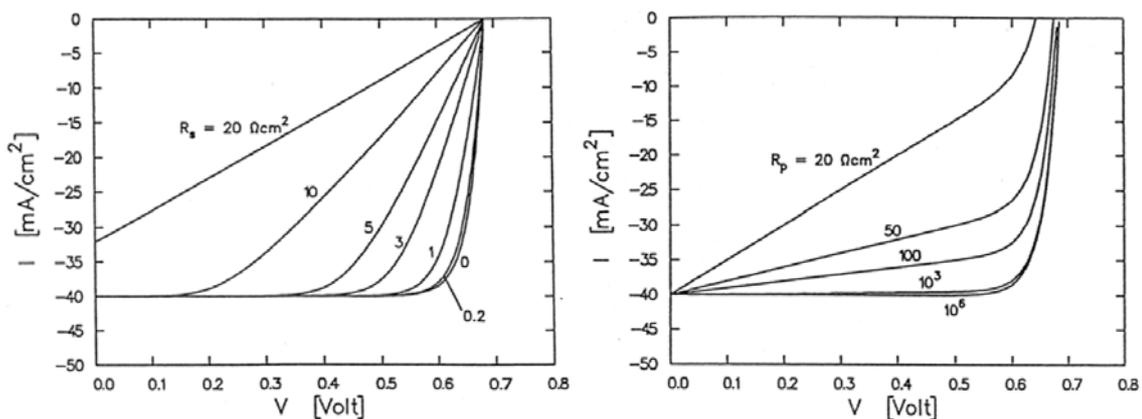


Abb. 68. Einfluss des Serien- (R_S) und Parallelwiderstands (R_P) auf die I-V-Kennlinie einer Solarzelle [23]

Im Rahmen dieser Arbeit sind Ergebnisse zu den folgenden zwei Schritten dargestellt: Zuerst ist eine Strukturierung des Schichtsystems erforderlich, um definierte Zellflächen zu erhalten. Danach werden für die elektrische Kontaktierung entweder Kontaktspitzen aus Gold direkt aufgesetzt oder zuvor eine Metallisierungsschicht aufgebracht.

4.6.1 Strukturierung

Um durch die Strukturierung definierte Zellflächen zu erhalten, muss das Silicium mindestens bis unterhalb des pn-Übergangs selektiv abgetragen werden, ohne jedoch die Keimschicht als Rückkontakt zu zerstören. Die Ergebnisse des nasschemischen Prozesses sind im Folgenden dargestellt, wobei im Rahmen der Arbeit drei unterschiedliche Ätzlösungen mit entsprechenden Masken (siehe Kapitel 2.6.1) eingesetzt werden.

Die Ätzrate der Perchloratbeize [94] beträgt etwa 100 nm/s (= 6 $\mu\text{m}/\text{min}$) bei Raumtemperatur. Das Höhenprofil einer geätzten Schicht in Abbildung 69 zeigt neben der beabsichtigten Ätzstufe von 3 μm , auch eine Unterätzung von fast 1 μm direkt neben dem Maskenbereich. Am Rand des aufgetragenen Photolacks ist der Wärmeabtransport der exothermen Reaktion vermindert, was zu einem lokalen Temperaturanstieg führt und die Ätzrate erhöht. Die resultierende Unterätzung hat zur Folge, dass die Perchloratbeize nur für Schichtsysteme mit oberflächennahem pn-Übergang (Glas / p^+ / p / n^+) geeignet ist.

Die Ätzrate von Purple Etch [95] beträgt etwa 100 nm/min. Das Höhenprofil in Abbildung 69 zeigt eine Stufe von 700 nm. Da keine Unterätzung auftritt, können auch Schichtsysteme mit glasseitigem pn-Übergang (Glas / p^+ / n / n^+) prozessiert werden, jedoch nur, wenn die Keimschicht mindestens 400 nm dick ist.

Die Ätzrate von Kaliumhydroxidlösung [94] lässt sich über Konzentration und Temperatur steuern. Abbildung 69 zeigt eine Stufe von 2 μm , wobei 500 nm von der Metallmaske verursacht werden. Durch den Ätzprozess nimmt die Rauheit des Siliciums deutlich zu. Ursache dafür ist die anisotrope Ätzrate, die von der Kristallorientierung abhängt. Ein Problem der Metallmasken ist, dass Silicium auch unter den Maskenrändern abgetragen wird und die überstehenden Metallfilme Kurzschlüsse des pn-Übergangs verursachen. Zudem kann das Metall nachträglich nicht rückstandsfrei von der multikristallinen Schicht entfernt werden und die Shunts bleiben erhalten, wie thermische Verlustmessungen zeigen. Um Kaliumhydroxid trotzdem als Ätzlösung verwenden zu können, wird versucht, das Silicium partiell mit Wachs abzudecken. Die geschlossene Wachsschicht bleibt beim Ätzprozess stabil, nicht jedoch der Maskenrand, wie Abbildung 69 zeigt.

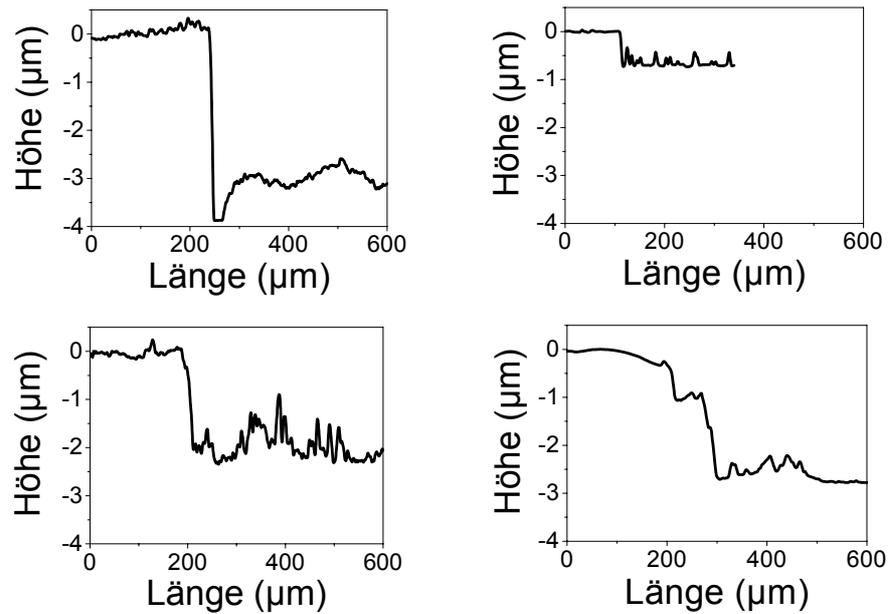


Abb. 69. Ätzprofile in multikristallinem Silicium für Perchloratbeize mit Photolackmaske (1), Purple Etch mit Photolackmaske (2) und Kaliumhydroxid mit Metall- (3) oder Wachsmaske (4)

4.6.2 Spitzenkontakte

Die elektrische Kontaktierung mit Goldspitzen ($d = 0,9 \text{ mm}$) ist direkt nach der Strukturierung der Solarzelle möglich. Bei dieser Methode wird der Serienwiderstand (R_S) durch die Kontaktwiderstände erhöht. Im Experiment treten am Silicium-Gold-Übergang typischerweise $10 \dots 100 \ \Omega$ auf. Da die Leerlaufspannung nicht vom Serienwiderstand abhängt (siehe Kapitel 4.6), wird diese trotzdem korrekt gemessen. Die anderen I-V-Parameter lassen sich mit der Spitzenkontaktierung nur von Solarzellen mit kleinen Flächen im Bereich von $1 \dots 20 \text{ mm}^2$ zuverlässig bestimmen. Abbildung 70 zeigt solch eine I-V-Kurve, die trotz Spitzenkontaktierung einen Füllfaktor von 72% erreicht.

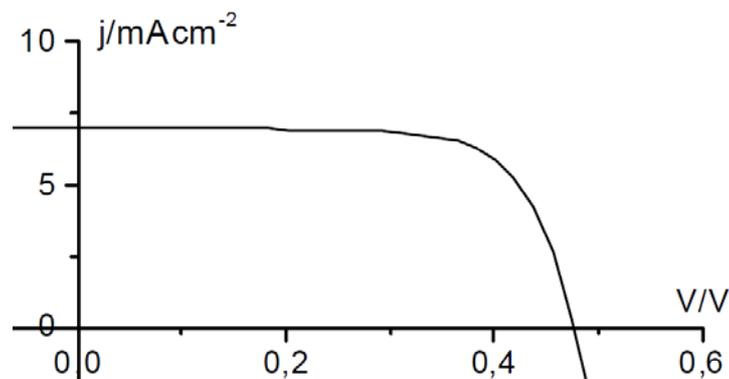


Abb. 70. I-V-Kennlinie einer Solarzelle mit 72% Füllfaktor trotz Spitzenkontaktierung

Für die Berechnung der Kurzschlussstromdichte wird die Zellfläche mit dem Mikroskop ausgemessen. LBIC-Analysen zeigen, dass der Photostrom auch nur innerhalb dieser Fläche erzeugt wird. Eine Abschattung durch die Spitze findet nicht statt, da durch das Glas beleuchtet wird (Superstrat). Eine Materialcharakterisierung ist somit durch Spitzenkontakte teilweise möglich und weniger aufwändig als eine Metallbeschichtung, durch die zusätzlich noch Kurzschlüsse auftreten können. Der Kurzschlussstrom, besonders aber der Füllfaktor und die Effizienz werden durch die ohmschen Verluste jedoch verringert (siehe Kapitel 4.6). Tabelle 10 stellt die I-V-Parameter verschiedener Solarzellen gegenüber, die jeweils mit Goldspitzen kontaktiert wurden. Auffällig ist, dass sich bei nahezu Verdreifachung des Photostroms der Füllfaktor von 72% auf 38% reduziert. Ursache dafür ist die sehr kleine Kontaktfläche zwischen den Spitzen und der unebenen Siliciumschicht. Je größer der transportierte Strom durch diesen Bereich ist, desto größer sind die Verluste und desto geringer ist der Füllfaktor. Infolgedessen steigt trotz Verdreifachung des Kurzschlussstroms der Wirkungsgrad nur von 2,4% auf 4,2% an. Durch eine verbesserte Kontaktierung sind unabhängig von der Stromdichte Füllfaktoren von mindestens 70% realistisch. Der dafür berechnete Wirkungsgrad liegt bei etwa 7%.

V_{oc} (mV)	I_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	η (berechnet) (FF = 70%)
477	7,0	72	2,4	2,3
505	9,0	64	2,9	3,2
501	12,3	58	3,6	4,3
514	13,9	55	3,9	4,9
477	17,5	50	4,2	5,9
474	20,3	38	3,7	6,8

Tab. 10. Solarzellenparameter nach Spitzenkontaktierung: Füllfaktor abhängig vom Kurzschlussstrom

4.6.3 Metallisierung

Eine Metallisierung der Solarzelle ermöglicht die elektrische Kontaktierung von größeren Flächen und kann zusätzlich als Reflektor dienen [34]. Gegenüber der einfacheren Spitzenkontaktierung wird durch die Beschichtung der Kontaktwiderstand am Silicium-Metall-Übergang und damit der Serienwiderstand (R_S) erheblich verringert. Bei der experimentellen Realisierung im Rahmen dieser Arbeit zeigt sich jedoch, dass Kurzschlüsse den Parallelwiderstand (R_P) verringern. Infolgedessen sinken die Leerlaufspannung (V_{oc}), der Füllfaktor und die Effizienz (siehe Kapitel 4.6).

Vergleichsmessungen ergeben für ausgewählte und spitzenkontaktierte Solarzellen:

$$R_p > 10.000 \, \Omega \quad \text{und} \quad V_{oc} = 350 \, \text{mV}.$$

Nach Metallisierung des einen Teils dieser Solarzellen mit 500 nm Aluminium (Al) ist:

$$R_p = 40 \dots 1.200 \, \Omega \quad \text{und} \quad V_{oc} = 5 \dots 329 \, \text{mV}.$$

Nach Metallisierung des anderen Teils dieser Solarzellen mit 500 nm Silber (Ag) ist:

$$R_p = 190 \dots 1.250 \, \Omega \quad \text{und} \quad V_{oc} = 163 \dots 325 \, \text{mV}.$$

Die jeweils abgeschiedenen Metallschichten verursachen bevorzugt Kurzschlüsse an Löchern im Schichtsystem und durch Diffusion an Korngrenzen [34].

Eine Eignung der Metallisierung als Reflektor wird trotzdem untersucht. Abbildung 71 zeigt die Ergebnisse einer etwa $7 \times 7 \, \text{mm}^2$ großen Solarzelle von der $4 \times 6 \, \text{mm}^2$ (schwarzer Kasten) durch ein Schichtsystem von 30 nm Titan (Ti), 30 nm Palladium (Pd) und 300 nm Silber (Ag) metallisiert sind. In diesem Bereich sollte das dargestellte LBIC-Signal durch Reflexion zunehmen, da die 633 nm Laserwellenlänge bei einfachem Zelldurchgang nicht komplett absorbiert wird (siehe Kapitel 1.2.2). Der jedoch um etwa 20% geringere Photostrom zeigt, dass am Silicium-Metall-Übergang Verluste auftreten, wahrscheinlich durch Grenzflächen-Rekombinationen. Aus dem Anstieg der dazugehörigen I-V-Kennlinie bei $V = 0 \, \text{V}$ ist außerdem ersichtlich, dass durch die Metallisierung wiederum Kurzschlüsse auftreten. Aufgrund dessen werden mit 446 mV Leerlaufspannung und $14,7 \, \text{mA/cm}^2$ Kurzschlussstrom nur 50% Füllfaktor erreicht und die resultierende Effizienz liegt bei 3,2%.

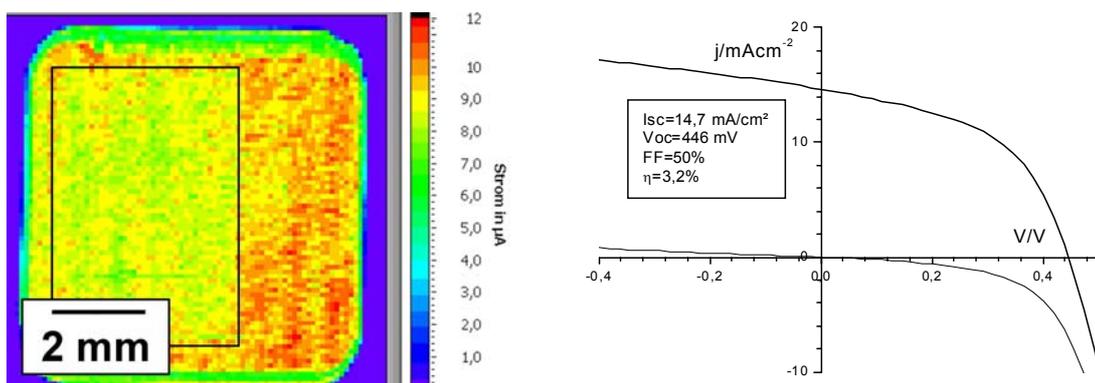


Abb. 71. Lokale Photoströme und I-V-Kennlinie einer Solarzelle mit Metallisierung (schwarzer Kasten)

Da der vorgestellte Silicium-Metall-Übergang ungeeignet ist, wird als Zwischenschicht ein transparent leitfähiges Oxid (TCO) abgeschieden. In Abbildung 72 sind die Resultate einer etwa $4 \times 4 \, \text{mm}^2$ großen Solarzelle dargestellt, die ganzflächig mit 100 nm Aluminium-

dotiertem Zinkoxid (ZnO:Al) besputtert ist. Um die Metallisierung hinsichtlich der Reflexionseigenschaften charakterisieren zu können, werden 300 nm Silber (Ag) selektiv in einem Kreis von etwa 2 mm Durchmesser abgeschieden. Eine LBIC-Analyse mit 633 nm Laserwellenlänge ergibt eine Zunahme des Photostroms um etwa 25% durch die Reflexion im Bereich der Metallisierung. Die I-V-Kennlinie zeigt, dass auch bei diesem Kontaktsystem Kurzschlüsse auftreten. Ursache dafür ist ein Loch in der Siliciumschicht, welches sich im LBIC-Mapping durch ein niedriges Signal (blauer Punkt) zeigt. In diesem Bereich werden Keimschicht und Emitter durch das TCO und Silber kurzgeschlossen. Wegen diesem Shunt werden als Zellparameter nur 412 mV Leerlaufspannung, 12,4 mA/cm² Kurzschlussstrom, 48% Füllfaktor und 2,5% Wirkungsgrad erreicht.

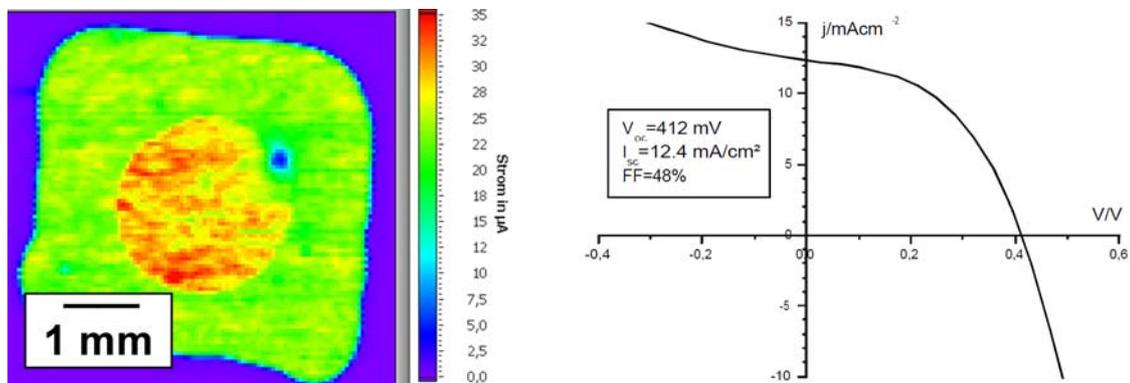


Abb. 72. Lokale Photoströme und I-V-Kennlinie einer Solarzelle mit transparent leitfähigem Oxid und Silberkontakt (Kreis) - Loch in der Siliciumschicht verursacht teilweisen Kurzschluss (blauer Punkt)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Solarzellen bis 1 cm² metallisiert, wodurch eine verbesserte Kontaktierung sowie ein Reflektor demonstriert wurden. Wegen den auftretenden Kurzschlüssen können die Zellparameter bis jetzt jedoch nicht weiter verbessert werden. Nach meiner Ansicht liegt im Bereich der Kontaktierung das größte Potential zur kurzfristigen Verbesserung der vorgestellten laserkristallisierten multikristallinen Silicium-Dünnschicht-Solarzellen auf Glas. Ein Forschungsansatz dafür könnte zunächst das Abscheiden einer Isolationsschicht, wie SiN_x oder SiO_x zur Passivierung der Zelloberfläche sein. Für die Kontakte wird diese nachträglich punktuell geöffnet und eine Metallisierung ganzflächig als Reflektor aufgebracht. Eine geschickte Anordnung der Kontaktfenster in Kombination mit einer integrierten Verschaltung verringert den Einfluss von lokalen Kurzschlüssen. Ein ähnliches Kontaktierungsschema wurde bereits beschrieben und erfolgreich angewendet [34, 113].

4.7 Nachprozessierung

Die zwei nachträglich durchgeführten Prozessschritte haben das Ziel, die elektrischen und photovoltaischen Eigenschaften der multikristallinen Dünnschicht-Solarzelle zu verbessern. Dazu werden Störungen im Siliciumgitter betrachtet, wie beispielsweise Korngrenzen (GB), Defekte in Kristalliten (IGD) und Fremdatome. Diese wirken als Rekombinationszentren für die Ladungsträger und reduzieren so die Effizienz. Das Ziel der Nachprozessierung ist deshalb, die Defektdichte zu reduzieren und bestehen bleibende Defekte zu passivieren. Die Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt und diskutiert.

4.7.1 Schnelles thermisches Ausheilen

Das schnelle thermische Ausheilen (Rapid Thermal Annealing = RTA) findet für wenige Minuten bei etwa 1.000 °C statt [96]. Dieser Hochtemperaturprozess verursacht eine thermisch bedingte Zunahme der Diffusion im Festkörper und eine damit verbundene Umordnung von Atombindungen. Dadurch lassen sich Kristallgitterfehler, wie Punktdefekte und Versetzungen ganz oder teilweise ausheilen. Zusätzlich entstehen durch die Ostwald-Reifung in nanokristallinen Bereichen größere Kristallite. Die Getterwirkung des Phosphors führt dazu, dass Fremdatome aus dem Absorber in den Emitter diffundieren und damit die Rekombinationsrate sinkt. Dotanden von Zwischengitterplätzen werden teilweise ins Kristallgitter eingebaut und damit elektrisch aktiv. Infolge des RTA-Prozesses werden die Defektdichte und damit die Rekombinationsrate in den multikristallinen Dünnschichten verringert. Dies führt zu effizienteren Solarzellen.

Die Stabilität des verwendeten 1,1 mm dicken Borofloatglases als Substrat limitiert die Optimierung des RTA-Prozesses, denn der Softening Point liegt bei nur 820 °C (Viskosität = $10^{7,6}$ dPas) [84]. Je nach Temperatur und Zeit führt dies dazu, dass das Glassubstrat auf der Unterlage haftet und beim nachfolgenden Abkühlen Risse entstehen. Diese Probenzerstörung tritt bei 850 °C nach 3 min und bei 950 °C nach 90 s auf. Innerhalb dieser Randbedingungen wird der RTA-Prozess anhand der Leerlaufspannung (V_{oc}) für Temperatur (T) und Zeit (t) untersucht [114]. Abbildung 73 zeigt immer 8 Werte vor (schwarz) und nach (rot) dem RTA-Prozess. Bei 600 °C tritt nach 25 min im Mittel keine signifikante Verbesserung der Leerlaufspannung auf. Nach 850 °C für 3 min nimmt

jede einzelne Zellspannung zu. Eine weitere Temperaturerhöhung um 100 °C führt zu noch höheren Leerlaufspannungen, obwohl die Dauer auf 1 min reduziert werden muss. Der RTA-Effekt wird bei 950 °C bereits nach einer Prozessdauer von 30 s beobachtet, wie Abbildung 73 zeigt. Die besten Zellspannungen sind nach 90 s erreicht, wobei die Unterschiede zu 60 s relativ gering sind. Der Messwert bei 120 s zeigt die Zerstörung der Solarzelle. Für alle Experimente bei 950 °C werden zum Teil Solarzellen verwendet, die erhebliche Kurzschlüsse und infolgedessen Leerlaufspannungen von unter 100 mV aufweisen. Nach dem RTA-Prozess werden meist über 400 mV erreicht, was fast unabhängig vom Ausgangszustand ist. Ursache dafür ist, dass die ursprünglichen Kurzschlüsse an den Rändern von Löchern entstehen, die durch den Hochtemperaturschritt an Luft oxidiert werden und damit nicht mehr als Shunts wirken. Dieser Effekt der Oberflächenpassivierung wird durch eine nachträgliche Oxidentfernung für die Kontaktierung teilweise wieder rückgängig gemacht. Aus diesem Grund wird die Ätzdauer in Flusssäure so kurz wie möglich gewählt. In Zukunft könnten lokale Kontaktfenster eine weitere Verbesserung bringen.

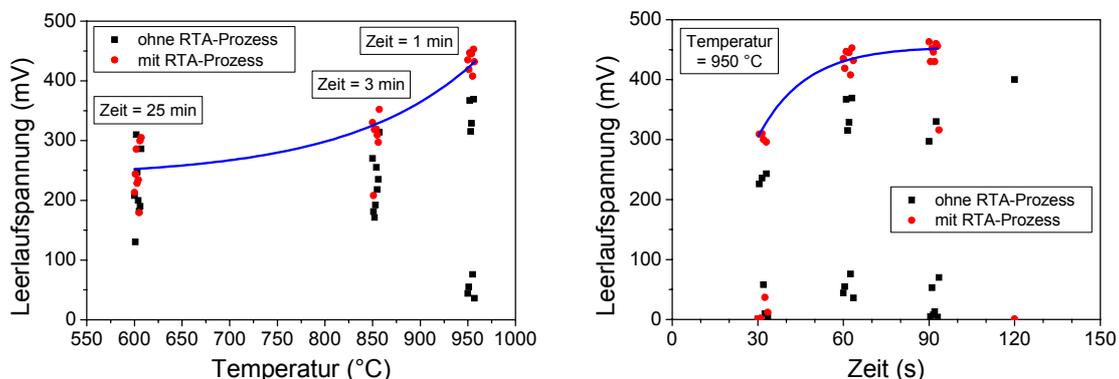


Abb. 73. Leerlaufspannungen vor und nach dem RTA-Prozess in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit

Nach diesen Ergebnissen wird der RTA-Prozess für LLC-Solarzellen mit 950 °C und 60 s durchgeführt. Eine typische Verbesserung der I-V-Parameter zeigen nachfolgende Werte, die mit Solarzellen aus der PECVD-Anlage erreicht werden:

Solarzellen nach Strukturierung	$V_{oc} = 350 \dots 400 \text{ mV}$	$I_{sc} = 3 \dots 4 \text{ mA/cm}^2$
Solarzellen nach RTA-Prozess	$V_{oc} = 430 \dots 480 \text{ mV}$	$I_{sc} = 6 \dots 8 \text{ mA/cm}^2$

Die Leerlaufspannung nimmt um fast 100 mV zu und der Kurzschlussstrom wird in etwa verdoppelt. Für Solarzellen aus der EBE-Anlage sind aufgrund der höheren Ausgangswerte die Steigerungen weniger stark (siehe Kapitel 4.4.4).

Die Defektdichte wird durch den RTA-Prozess reduziert und infolgedessen treten weniger Rekombinationen der Ladungsträger auf. Leerlaufspannung, Kurzschlussstrom und Effizienz der Solarzellen nehmen daraufhin zu. Zukünftig sollte statt dem Rohrofen eine Blitzlampenheizung verwendet werden. Dadurch sind höhere Temperaturen für kürzere Zeiten erreichbar und die Aufheiz- und Abkühlraten können optimiert werden.

4.7.2 Wasserstoff-Passivierung

Die Wasserstoff-Passivierung verfolgt das Ziel, freie Atombindungen im Kristallgitter durch einzelne Wasserstoff-Atome abzusättigen [97]. Dazu wird das Schichtsystem bei Temperaturen von etwa 600 °C in eine Atmosphäre aus atomarem Wasserstoff gebracht, der dann in das Silicium eindiffundiert. Die dadurch passivierten Gitterstörungen wirken weniger stark als Rekombinationszentren für freie Ladungsträger. In multikristallinem Silicium auf Glas ist dieser Effekt sehr wichtig, da im Vergleich zu Waferzellen eine höhere Defektdichte auftritt. Zu passivierende freie Kristallbindungen befinden sich dabei im Bereich von Korngrenzen (GB), Defekten in Kristalliten (IGD) und Fremdatomen. Wie die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Zelltypen, erhalten auch viele andere Dünnschicht-Solarzellen erst nach einer Passivierung brauchbare I-V-Parameter [97].

Um die Wasserstoff-Passivierung durchzuführen wird eine MIRHP-Anlage (Microwave Induced Remote Hydrogen Plasma) genutzt. Die Optimierung in meiner vorhergehenden Arbeit ergibt die Prozessparameter aus Kapitel 2.7.2, wobei die Gaszusammensetzung im Bereich zwischen 10...90% Wasserstoff (H₂) in Argon (Ar) für LLC-Solarzellen eine untergeordnete Rolle spielt [114].

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Passivierungserfolg der jeweiligen Anlagen am IPHT und HZB verglichen. Dabei wird entweder in nur 10...20% (IPHT) oder in 100% (HZB) Wasserstoff mit den entsprechenden Prozessparametern passiviert (siehe Kapitel 2.7.2). Die vom HZB hergestellten Vergleichsschichten bestehen aus AIC-Keimschicht (siehe Kapitel 1.3.2) mit epitaktischem EBE-Absorber (siehe Kapitel 1.3.3). *Nach* der Passivierung wird ein Heteroemitter (siehe Kapitel 2.5.5) aufgebracht. Es erfolgte entweder keine (schwarz) oder eine Passivierung am IPHT (blau) oder HZB (rot). Die resultierenden I-V-Kennlinien sind in Abbildung 74 gegenübergestellt, wobei die

passivierten Solarzellen eine Zunahme aller I-V-Parameter (V_{oc} , I_{sc} , FF, η) zeigen. Die erreichten Kurzschlussströme sind fast identisch, aber die Leerlaufspannung ist um 112 mV kleiner, wenn am IPHT statt am HZB passiviert wird. Zur Kontrolle wurden 6 LLC-Solarzellen am IPHT passiviert, deren Leerlaufspannungen im Durchschnitt um 107 mV (grün) zunahmten. Eine Erklärung für das beobachtete Verhalten ist, dass bei der Passivierung am IPHT durch den hohen Ar-Gehalt ein Sputtereffekt auftritt, der die oberste Siliciumschicht beschädigt. Da auf dieser defektreichen Oberfläche der Heteroemitter aufgebracht wird, treten zusätzliche Rekombinationen direkt in der Raumladungszone auf, die zu einer niedrigeren Leerlaufspannung führen [93]. Unabhängig davon ist die IPHT-Passivierung im Siliciumabsorber erfolgreich, wie der Vergleich des Kurzschlussstroms zeigt. Bei LLC-Solarzellen ist der Sputtereffekt weniger kritisch, da sich der pn-Übergang 100...400 nm unter der Oberfläche befindet. Nach diesen Erkenntnissen wird für folgende Versuche 80...90% H₂ in Ar verwendet.

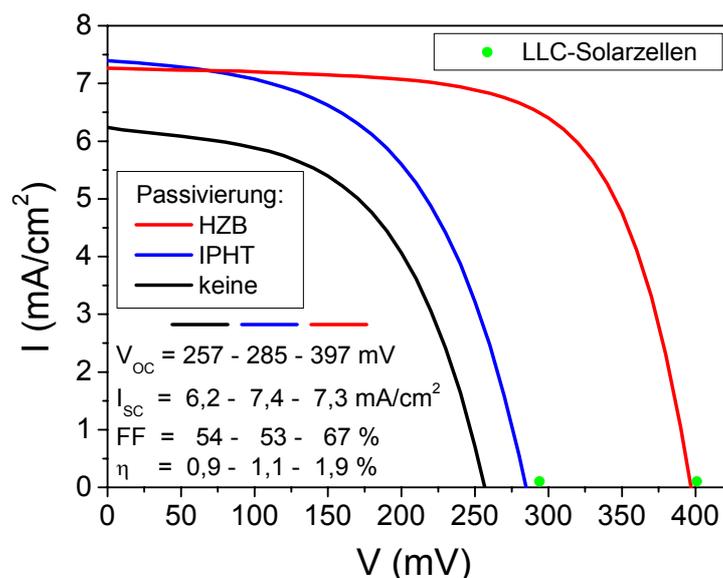


Abb. 74. I-V-Kennlinien von Solarzellen ohne (schwarz) und mit Wasserstoff-Passivierung am IPHT (blau) oder HZB (rot) - Kontrolle der Wasserstoff-Passivierung am IPHT mit LLC-Solarzellen (grün)

Ein zweiter Passivierungsvergleich wird zwischen IPHT und HZB mit LLC-Solarzellen durchgeführt. Für die Auswertung ist zu berücksichtigen, dass die LLC-Schichtsysteme vergleichbar hergestellt wurden, jedoch wegen Löchern relativ inhomogen sind. Diese Inhomogenitäten beeinflussen neben der unterschiedlichen Passivierung ebenfalls die Ergebnisse, weswegen jeweils die Maximalwerte mehrerer Solarzellen verglichen werden. Die Passivierung mit 80% H₂ in Ar am IPHT führt zu maximalen Leerlaufspannungen von

489 mV. Mit der Passivierung am HZB werden maximal 482 mV erreicht. Abbildung 75 zeigt die besten I-V-Kennlinien nach IPHT- (blau) und HZB-Passivierung (rot). Der höchste Wirkungsgrad beträgt entweder 3,9% (IPHT) oder 3,5% (HZB). Diese Resultate zeigen, dass die Wasserstoff-Passivierung am IPHT (im Vergleich zum HZB) für LLC-Solarzellen erfolgreich(er) ist.

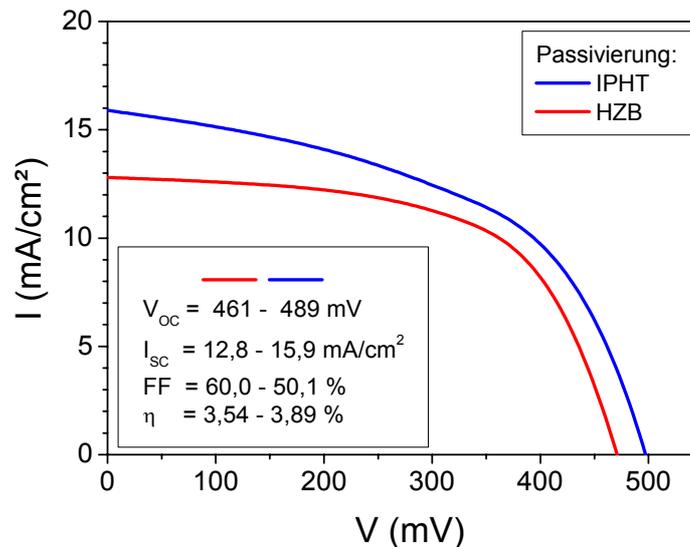


Abb. 75. I-V-Kennlinien von LLC-Solarzellen mit Wasserstoff-Passivierung am IPHT (blau) oder HZB (rot)

Wird die optimierte Wasserstoff-Passivierung nach dem RTA-Prozess für LLC-Solarzellen aus der PECVD-Anlage durchgeführt, so lassen sich die typischen I-V-Parameter aus Kapitel 4.7.1 folgendermaßen ergänzen:

Solarzellen nach Strukturierung	$V_{oc} = 350 \dots 400$ mV	$I_{sc} = 3 \dots 4$ mA/cm ²
Solarzellen nach RTA-Prozess	$V_{oc} = 430 \dots 480$ mV	$I_{sc} = 6 \dots 8$ mA/cm ²
Solarzellen nach Passivierung	$V_{oc} = 470 \dots 500$ mV	$I_{sc} = 10 \dots 12$ mA/cm ²

Durch die Passivierung nehmen die Leerlaufspannungen nochmals um einige 10 mV und die Kurzschlussströme um etwa die Hälfte zu. Abbildung 76 zeigt den direkten Passivierungserfolg - ohne vorherigen RTA-Prozess - für eine Solarzelle mit 4,5 μ m LLC-Absorber. Von der ursprünglichen I-V-Kennlinie (schwarz) steigen durch die Passivierung (rot) die Leerlaufspannung um 137 mV und der Kurzschlussstrom um 4,3 mA/cm² an. Der Wirkungsgrad wird mehr als verdoppelt. Die extreme Wirksamkeit der Wasserstoff-Passivierung zeigt sich an besonders defekthaltigen Solarzellen [97]. Zur Demonstration wird eine Solarzelle mit unvollständigem epitaktischem Wachstum verwendet. In diesem Fall entsteht bei der Beschichtung statt multikristallinem nur

nanokristallines Silicium. Wegen den höheren Rekombinationsverlusten zeigt die I-V-Kennlinie (schwarz) in Abbildung 76 nur einen geringen Wirkungsgrad von 0,2%. Die Defektpassivierung (rot) führt zu einer eindrucklichen Effizienzsteigerung um das 12-fache auf 2,4%.

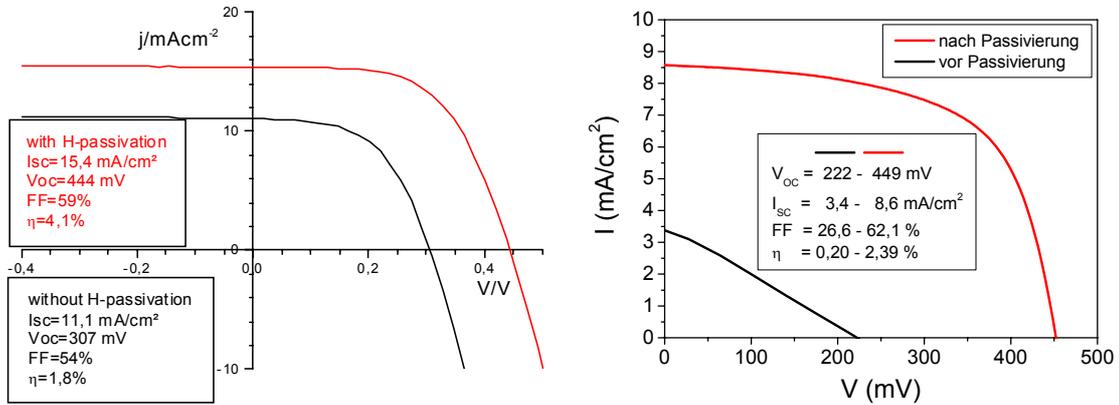


Abb. 76. I-V-Kennlinien von LLC-Solarzellen entweder mit $4,5 \mu\text{m}$ Absorbern (1) oder mit unvollständiger Epitaxie (2) - Messungen jeweils vor (schwarz) und nach (rot) der Wasserstoff-Passivierung

Das Ziel der Wasserstoff-Passivierung - den Einfluss von Rekombinationszentren abzuschwächen - wird mit der optimierten Anlage erreicht. Diese Nachprozessierung ermöglicht so effizientere Dünnschicht-Solarzellen aus multikristallinem Silicium. Dabei ist der Passivierungseffekt umso stärker, je mehr Defekte in den Siliciumschichten enthalten sind. Für die maximal erreichbaren Zellparameter ist jedoch die Qualität des Ausgangsmaterials entscheidend und muss deswegen weiter verbessert werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit werden laserkristallisierte multikristalline Silicium-Dünnschicht-Solarzellen auf Glas weiterentwickelt. Die Laserkristallisation ermöglicht eine weltweit einzigartige Kristallqualität. Meine Ziele sind, das physikalische Verständnis dieses Solarzellentyps zu erweitern und die photovoltaischen Eigenschaften zu verbessern. Der größte Fortschritt in der vorliegenden Arbeit wird erreicht, indem die Keimschichtdicke stark reduziert wird, wodurch sich die Kurzschlussströme nahezu verdoppeln. Die für diese Solarzellen ganz neue Verwendung einer Barrierschicht steigert zusätzlich den Kurzschlussstrom. Mit einem optimierten Emitter lässt sich zudem ein neuer Bestwert für die Leerlaufspannung erreichen. Nachfolgend sind meine wichtigsten Ergebnisse, die zu einer Verbesserung der Solarzeleigenschaften geführt haben, zusammengefasst:

Die **Substratoberfläche** - zu Beginn meiner Arbeit planar - wird auf verschiedene Arten strukturiert. Dadurch wird die Absorption in der Solarzelle beträchtlich erhöht. Die Strukturen wirken antireflektierend (double bounce effect) und streuend (light trapping). Als besonders geeignet erweisen sich AIT-Substrate, die bis 650 nm Wellenlänge statt 60...70% mehr als 90% in nur 2 μm kristallinem Silicium absorbieren. Die Anpassung der Laserkristallisation an diese neue Grenzfläche zeigt erste Erfolge. So bleibt die Struktur bei der Laserkristallisation erhalten und erhöht die Absorption. Die Kristallitgröße nimmt auf etwa 5...50 μm ab, liegt aber noch deutlich über der Absorberdicke. Kritisch ist jedoch, dass die Anzahl der Löcher mit dünner werdenden Keimschichten ansteigt.

Eine **Barrierschicht** zwischen Glassubstrat und Silicium wird erstmals in meiner Arbeit eingeführt. Mit der Verwendung einer 80 nm dünnen Siliciumnitridschicht kann die Keimschichtdicke von 400...700 nm auf 50...200 nm reduziert werden. Möglich wird dies durch die bessere Benetzung mit der Siliciumschmelze. Die zusätzliche Wirkung als Diffusionsbarriere für Fremdatome aus dem Glassubstrat reduziert die Rekombinationsrate um mehr als den Faktor 10. Die Funktion als Antireflexschicht wird ebenfalls in meiner Arbeit experimentell bestätigt. Durch diese Vorteile gelingt es mir, den Kurzschlussstrom auf den neuen Maximalwert von 20,3 mA/cm^2 zu erhöhen.

In der **Keimschicht** wird durch Laserkristallisation (LC) eine weltweit einzigartige Kristallstruktur mit 3...300 μm Korngröße erzeugt. Im Laufe dieser Arbeit kann erstmals durch die Verwendung einer Barrierschicht und die Kristallisation mit dem Diodenlaser die Keimschichtdicke von 700 nm auf 50 nm reduziert werden. Dadurch verringern sich die Absorptionsverluste und infolgedessen steigt der Photostrom an. Solarzellen, bei denen die Keimschichtdicken von 700 nm auf 200 nm reduziert werden, zeigen nahezu eine Verdopplung des gemessenen Kurzschlussstroms von $9,0 \text{ mA/cm}^2$ auf $17,5 \text{ mA/cm}^2$. Damit ist in meiner Arbeit ein beachtlicher Fortschritt gelungen.

Für den **Absorber** wird die schichtweise Laserkristallisation (LLC) erstmals systematisch untersucht. Dieses Epitaxieverfahren bildet den Schwerpunkt der eigenen Arbeit. Simulationen und verschiedene Experimente zeigen in Abhängigkeit von den Prozessparametern (Laserfluenz, Temperatur und kristalline Siliciumschichtdicke), bis zu welcher maximalen Dicke sich eine amorphe Siliciumschicht noch epitaktisch kristallisieren lässt. Durch meine dabei gewonnenen Ergebnisse kann die Anzahl der notwendigen Laserbestrahlungen zum Teil auf 1/5 verringert werden. Die vergleichsweise geringen Kristalldefektdichten in LLC-Absorbern führen dazu, dass die Diffusionslängen der Ladungsträger für 5 μm dicke Absorber ausreichend sind. Für die optimale Absorberdotierung ergibt die Simulation etwa $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, experimentell werden jedoch über $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ermittelt. Meine Untersuchungen zu dieser Diskrepanz zeigen, dass die Gegendotierung durch Fremdatome im Absorber unbedingt berücksichtigt werden muss.

Für den **Emitter** werden verschiedene laserbasierte Herstellungsverfahren von mir weiterentwickelt. Diese werden teilweise erstmals an den neuen Solarzellentyp angepasst. Erreicht werden Leerlaufspannungen bis 464 mV (thermische Phosphor-Verdampfung), bis 471 mV (Spin-on Glassuspension), bis 510 mV (Gas-induzierte Laserdotierung) und bis 517 mV (Layered Laser Crystallization). Mit der optimierten schichtweisen Laserkristallisation gelingt es mir, für die Leerlaufspannung einen neuen Bestwert von 517 mV zu erreichen. Im Rahmen meiner Arbeit werden erstmals Heteroemitter aus amorphem Silicium auf laserkristallisierte Absorber aufgebracht und analysiert.

Die **Kontaktierung** erfolgt von mir zunächst mit Goldspitzen direkt auf dem Silicium, wodurch Kontaktwiderstände von 10...100 Ω entstehen. Dadurch werden Füllfaktoren bis 72% erreicht. Meine dargestellten Ergebnisse belegen, dass diese Kontaktierung nicht die

Leerlaufspannungen verringert, wohl aber die anderen I-V-Parameter. Im Verlauf meiner Arbeit werden deshalb Solarzellen bis 1 cm^2 metallisiert, was (bisher) zu Kurzschlüssen führt. Eine Verbesserung der Reflexion am Rückkontakt wird erstmals durch ein transparentes leitfähiges Oxid zwischen Silicium und Silberkontakt erreicht. Dadurch steigt der Photostrom bei einer Wellenlänge von 633 nm um 25% an.

Als **Nachprozessierung** wird die schnelle thermische Ausheilung (RTA) von mir eingeführt. Dieser Hochtemperaturprozess wird durch die thermische Stabilität des 1,1 mm dicken Borofloatglases limitiert. Meine vorgestellte Optimierung ergibt Temperzeiten zwischen 60...90 s bei 950 °C. Als zweites wird die Wasserstoff-Passivierung weiterentwickelt. In meiner Arbeit zeigt sich, dass durch den zunächst verwendeten hohen Argonanteil ein Sputtereffekt auftritt, der die Siliciumoberfläche schädigt. Infolgedessen wird von 10...20% auf 80...90% Wasserstoff in Argon übergegangen.

Die **I-V-Parameter** der laserkristallisierten multikristallinen Silicium-Dünnschicht-Solarzellen auf Glas wurden von mir im Laufe der Arbeit weiter verbessert. Es werden nachfolgende Maximalwerte für die I-V-Parameter erreicht:

Leerlaufspannung	517 mV	Messwerte für: 2 μm dünne Absorber Spitzenkontaktierung ohne zusätzlichen Reflektor
Kurzschlussstrom	20,3 mA/cm ²	
Füllfaktor	72%	
Wirkungsgrad	4,2%	
<i>Wirkungsgrad</i>	7,6%	<i>Berechnung aus: Maximalwerten von V_{oc}, I_{sc}, FF</i>

Im internationalen Vergleich von multikristallinen Silicium-Dünnschicht-Solarzellen - bestehend aus Keimschicht und epitaktischer Verdickung - sind die laserkristallisierten Kristallstrukturen und meine erreichten I-V-Parameter wie folgt einzuordnen: (Ausführlicher ist der aktuelle Forschungsstand mit der entsprechenden Literatur in Kapitel 1.3 angegeben und dort in Tabelle 2 zusammengefasst.) Die Abmessungen der Kristallite in der *Keimschicht* - erzielt mittels Laserkristallisation - liegt etwa eine Größenordnung über der Aluminium-induzierten Kristallisation und etwa zwei Größenordnungen über der Festphasenkristallisation. Für die *epitaktische Verdickung* bei glasverträglichen Temperaturen führt die schichtweise Laserkristallisation zu geringeren Defektdichten als die epitaktische Elektronenstrahlbeschichtung und Festphasenepitaxie.

So wird mit der *Laserkristallisation* im Niedertemperatur-Bereich bis etwa 600 °C derzeit die beste Kristallqualität für Dünnschicht-Solarzellen erreicht, woraus ein hohes Potential für die laserkristallisierten Solarzellen folgt. Bei meiner maximal erreichten *Leerlaufspannung* zeigt sich das Potential bereits. So konnte diese im Laufe der Arbeit weiter verbessert werden und das Ergebnis von 517 mV markiert einen neuen Bestwert im Niedertemperatur-Bereich auf Glassubstraten. Nur im Hochtemperatur-Bereich werden mit der Epitaxie bei über 1.000 °C etwas bessere Leerlaufspannungen von maximal 539 mV erreicht, wofür aber hochtemperaturstabile Substrate notwendig sind. Der von mir gemessene *Kurzschlussstrom* von 20,3 mA/cm² ist ein hervorragender Wert für eine Solarzelle mit nur 2 µm dünnem Absorber, ohne zusätzlichen Rückreflektor und mit Spitzenkontaktierung. Höhere Stromdichten von 23,0...29,5 mA/cm² lassen sich nur in Solarzellen mit Lichtstreuung erreichen. Die dabei verwendeten Siliciumstrukturierungen und diffusen Rückreflektoren zeigen die Perspektiven für weitere Verbesserungen auf. Der *Wirkungsgrad* konnte im Rahmen meiner Arbeit für eine Solarzelle mit nur 2 µm dünnem Absorber und ohne zusätzlichen Rückreflektor auf 4,2% gesteigert werden. Das ist im Niedertemperatur-Bereich der Höchstwert. Dieser bleibt jedoch hinter den erreichten 8,9% aus dem Hochtemperatur-Bereich und den 10,4% von der Festphasenkristallisation zurück. Begrenzt wird der Wirkungsgrad maßgeblich durch den geringen Füllfaktor - resultierend aus der Spitzenkontaktierung - wie Kapitel 4.6 mit Tabelle 10 zeigt. Wird zukünftig eine kurzschlussfreie Kontaktierung der Solarzellen realisiert, dann lassen sich mit den derzeitigen I-V-Parametern Effizienzen von 7,6% erreichen. Damit könnte der Abstand zu den genannten Wirkungsgraden deutlich verringert werden.

Im **Ausblick** werden abschließend Wege aufgezeigt, die zukünftig die photovoltaischen Eigenschaften von laserkristallisierten multikristallinen Silicium-Dünnschicht-Solarzellen auf Glas verbessern könnten. Im Einzelnen sollten folgende Schichten und Prozessschritte weiter optimiert werden: Um durch Lichtstreuung die Absorption und damit den Kurzschlussstrom zu erhöhen, sollte eine Textur für das *Substrat* gefunden werden [4, 29], auf der die Laserkristallisation der Keimschicht stattfinden kann. Alternativen oder Ergänzungen dazu wären eine nachträgliche Siliciumstrukturierung und ein diffuser Rückreflektor [4, 30]. Für das Siliciumnitrid als *Barrierschicht* sollte die Reproduzierbarkeit und Laserstabilität erhöht werden. Auf den bereits hergestellten 50 nm dünnen *Keimschichten* sind noch Solarzellen zu prozessieren, die erwartungsgemäß weniger Absorptionsverluste aufweisen sollten und damit höhere Photoströme erzielen.

Die Simulation zeigt, dass eine niedrigere Dotierung des *Absorbers* von 10^{16} cm^{-3} zu höheren Stromdichten führt. Notwendig ist dazu, die Gegendotierung durch Fremdatome zu reduzieren. Dies ist erreichbar durch einen niedrigeren Basisdruck der Beschichtungsanlage, eine höhere Abscheiderate für Silicium und eine effektivere Barrierschicht [35]. Beim *Emitter* könnte zukünftig ein Heteroübergang zu weniger Absorptionsverlusten und Kurzschlüssen führen [10, 92]. Bei der *Kontaktierung* liegt nach meiner Ansicht das größte Potential zur kurzfristigen Steigerung auf mindestens 7...8% Wirkungsgrad. Dies zeigt die Berechnung in der obigen Zusammenstellung für die bereits erreichten Werte (V_{oc} , I_{sc} , FF). Um einen Füllfaktor von über 70% zu erreichen, muss der Serienwiderstand durch eine Metallisierung verringert werden. Gleichzeitig dürfen dadurch keine Kurzschlüsse auftreten, die den Parallelwiderstand mindern. Ein Forschungsansatz dafür könnte zunächst das Abscheiden einer Isolationsschicht wie SiN_x oder SiO_x zur Passivierung der Solarzellenoberfläche sein [88]. Für die Kontakte wird diese nachträglich nur punktuell geöffnet und eine Metallisierung ganzflächig als Reflektor aufgebracht. Eine geschickte Anordnung der Kontaktfenster in Kombination mit einer integrierten Verschaltung sollte die Kurzschlüsse verringern [34, 113]. Bei der *Nachprozessierung* muss der RTA-Prozess noch an das zukünftig verwendete 3,3 mm dicke Borofloatglas angepasst werden. Sollte es möglich sein, statt dem Rohofen eine Blitzlampenheizung zu verwenden, dann sind höhere Temperaturen für kürzere Zeiten erreichbar und die Aufheiz- und Abkühlraten optimierbar [96]. Um die Wasserstoff-Passivierung für Solarzellen mit nachträglich aufbrachten Heteroemittern nutzen zu können, muss der Sputtereffekt verhindert werden [96].

Ein Schwerpunkt der folgenden Arbeiten muss sein, *eine* Solarzelle mit allen schon erreichten und in meiner Arbeit vorgestellten Verbesserungen herzustellen. Für diese Kombination ist neben der angesprochenen Kontaktierung auch eine höhere Reproduzierbarkeit der Schichteigenschaften nötig. Meiner Ansicht nach sollte dadurch ein beachtlicher Fortschritt für die vorgestellten Solarzellen möglich sein.

Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, *Erneuerbare Energien in Zahlen - Nationale und internationale Entwicklung*, http://www.erneuerbare-energien.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/broschuere_ee_zahlen_bf.pdf (August 2012)
- [2] C. Podewils, *Die Preise purzeln*, Photon **11** (2011) S. 16
- [3] Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft, *BDEW-Musterhaushalt für Strom 2011: 46 Prozent des Strompreises sind Steuern und Abgaben*, http://bdew.de/internet.nsf/id/DE_20100311_PM_46_Prozent_des_Strompreises_sind_Steuern_und_Abgaben (August 2012)
- [4] A. Goetzberger, C. Hebling, H. W. Schock, *Photovoltaic materials, history, status and outlook*, Materials Science and Engineering: R: Reports **40** (2003) S. 1
- [5] G. Hering, *Das Jahr des Tigers*, Photon **4** (2011) S. 38
- [6] K. L. Chopra, P. D. Paulson, V. Dutta, *Thin-film solar cells: an overview*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **12** (2004) S. 69
- [7] M. A. Green, *Third generation photovoltaics - advanced solar energy conversion*, Springer-Verlag, Berlin (2006)
- [8] R. B. Bergmann, *Crystalline Si thin-film solar cells: a review*, Applied Physics A: Materials Science & Processing **69** (1999) S. 187
- [9] J. H. Werner, *Perspectives of crystalline silicon thin film solar cells*, Technical Digest of the 13th Sunshine Workshop on Thin Film Solar Cells, Tokyo (2000) S. 41
- [10] L. Carnel, I. Gordon, D. Van Gestel, L. Pinckney, A. Mayolet, J. D'Haen, G. Beaucarne, J. Poortmans, *Record Voc-values for thin-film polysilicon solar cells on foreign substrates using a heterojunction emitter*, Proceedings of the Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Hawaii (2006) S. 1449
- [11] K. Yamamoto, M. Yoshimi, Y. Tawada, Y. Okamoto, A. Nakajima, S. Igari, *Thin-film poly-Si solar cells on glass substrate fabricated at low temperature*, Applied Physics A: Materials Science & Processing **69** (1999) S. 179

- [12] L. Houben, C. Scholten, M. Luysberg, O. Vetterl, F. Finger, R. Carius, *Growth of microcrystalline nip Si solar cells: role of local epitaxy*, Journal of Non-Crystalline Solids **299-302** (2002) S. 1189
- [13] S. Klein, J. Wolff, F. Finger, R. Carius, H. Wagner, M. Stutzmann, *Microcrystalline silicon prepared by hot-wire chemical vapour deposition for thin film solar cell applications*, Japanese Journal of Applied Physics **41** (2002) S. L10
- [14] G. Parascandolo, G. Bugnon, A. Feltrin, C. Ballif, *High-rate deposition of microcrystalline silicon in a large-area PECVD reactor and integration in tandem solar cells*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **18** (2010) S. 257
- [15] A. V. Shah, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz, U. Graf, *Material and solar cell research in microcrystalline silicon*, Solar Energy Materials and Solar Cells **78** (2003) S. 469
- [16] B. Yan, G. Yue, X. Xu, J. Yang, S. Guha, *High efficiency amorphous and nanocrystalline silicon solar cells*, Physica status solidi (a) **207** (2010) S. 671
- [17] Y. Ide, Y. Saito, A. Yamada, M. Konagai, *2-Step growth method and microcrystalline silicon thin film solar cells prepared by hot wire cell method*, Japanese Journal of Applied Physics **43** (2004) S. 2419
- [18] K. Saito, M. Kondo, *Control of preferential orientation of microcrystalline silicon and its impact on solar cell performance*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **19** (2011) S. 858
- [19] M. Kondo, A. Matsuda, *Low temperature growth of microcrystalline silicon and its application to solar cells*, Thin Solid Films **383** (2001) S. 1
- [20] H. Jia, J. K. Saha, N. Ohse, H. Shirai, *Toward the fast deposition of highly crystallized microcrystalline silicon films with low defect density for Si thin-film solar cells*, Journal of Non-Crystalline Solids **352** (2006) S. 896
- [21] P. D. Veneri, L. V. Mercaldo, P. Tassini, C. Privato, *Correlation between structural properties and performances of microcrystalline silicon solar cells*, Thin Solid Films **487** (2005) S. 174
- [22] S. Hamma, P. R. I. Cabarrocas, *Low-temperature growth of thick intrinsic and ultrathin phosphorous or boron-doped microcrystalline silicon films: optimum crystalline fractions for solar cell applications*, Solar Energy Materials and Solar Cells **69** (2001) S. 217
- [23] A. Goetzberger, B. Voß, J. Knobloch, *Sonnenenergie: Photovoltaik: Physik und Technologie der Solarzelle*, 2. Auflage, Teubner Studienbücher, Stuttgart (1997)

- [24] M. A. Green, *Silicon photovoltaic modules: a brief history of the first 50 years*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **13** (2005) S. 447
- [25] E. Schneiderlöchner, *Laserstrahlverfahren zur Fertigung kristalliner Silizium-Solarzellen*, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau (2004)
- [26] Wikipedia, *Solarzelle*, <http://de.wikipedia.org/wiki/Solarzelle> (August 2012)
- [27] W. Shockley, H. J. Queisser, *Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells*, Journal of Applied Physics **32** (1961) S. 510
- [28] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Solar cell efficiency tables (Version 38)*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **19** (2011) S. 565
- [29] R. Brendel, *Thin-film crystalline silicon solar cells - physics and technology*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2003)
- [30] L. Carnel, I. Gordon, H. Dekkers, F. Duerinckx, D. Van Gestel, G. Beaucarne, J. Poortmans, *Improvement of the short-circuit current of thin-film polysilicon solar cells using plasma texturing*, Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden (2006) S. 830
- [31] H. Landolt, R. Börnstein, *Numerical data and functional relationships in science and technology - Volume 17*, Springer-Verlag, Berlin (1982)
- [32] M. J. Keevers, T. L. Young, U. Schubert, M. A. Green, *10% Efficient CSG minimodules*, Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milan (2007) S. 1783
- [33] M. A. Green, P. A. Basore, N. Chang, D. Clugston, R. Egan, R. Evans, D. Hogg, S. Jarnason, M. Keevers, P. Lasswell, J. O'Sullivan, U. Schubert, A. Turner, S. R. Wenham, T. Young, *Crystalline silicon on glass (CSG) thin-film solar cell modules*, Solar Energy **77** (2004) S. 857
- [34] O. Kunz, J. Wong, J. Janssens, J. Bauer, O. Breitenstein, A. G. Aberle, *Shunting problems due to sub-micron pinholes in evaporated solid-phase crystallised poly-Si thin-film solar cells on glass*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **17** (2009) S. 35
- [35] R. Egan, M. Keevers, U. Schubert, T. Young, R. Evans, S. Partlin, M. Wolf, J. Schneider, D. Hogg, B. Eggleston, M. A. Green, F. Falk, A. Gawlik, G. Andrä, M. Werner, C. Hagendorf, P. Dogan, T. Sontheimer, S. Gall, *CSG minimodules using electron-beam evaporated silicon*, Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg (2009) S. 2279

- [36] G. Jin, P. I. Widenborg, P. Campbell, S. Varlamov, *Lambertian matched absorption enhancement in PECVD poly-Si thin film on aluminum induced textured glass superstrates for solar cell applications*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **18** (2010) S. 582
- [37] I. Brazil, M. A. Green, *Investigating polysilicon thin film structural changes during rapid thermal annealing of a thin film crystalline silicon on glass solar cell*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics **21** (2010) S. 994
- [38] M. A. Green, *Polycrystalline silicon on glass for thin-film solar cells*, Applied Physics A: Materials Science & Processing **96** (2009) S. 153
- [39] P. I. Widenborg, A. G. Aberle, *Polycrystalline silicon thin-film solar cells on AIT-textured glass superstrates*, Advances in OptoElectronics (2007) S. 24584
- [40] J. Wong, J. L. Huang, S. Varlamov, M. A. Green, R. Evans, M. Keevers, R. J. Egan, *Structural inhomogeneities in polycrystalline silicon on glass solar cells and their effects on the device characteristics*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **19** (2011) S. 695
- [41] A. G. Aberle, *Progress with polycrystalline silicon thin-film solar cells on glass at UNSW*, Journal of Crystal Growth **287** (2006) S. 386
- [42] B. Rau, T. Weber, B. Gorka, P. Dogan, F. Fenske, K. Y. Lee, S. Gall, B. Rech, *Development of a rapid thermal annealing process for polycrystalline silicon thin-film solar cells on glass*, Materials Science and Engineering: B **159-160** (2009) S. 329
- [43] S. Gall, C. Becker, K. Y. Lee, T. Sontheimer, B. Rech, *Growth of polycrystalline silicon on glass for thin-film solar cells*, Journal of Crystal Growth **312** (2010) S. 1277
- [44] B. Gorka, B. Rau, P. Dogan, C. Becker, F. Ruske, S. Gall, B. Rech, *Influence of hydrogen plasma on the defect passivation of polycrystalline Si thin film solar cells*, Plasma Processes and Polymers **6** (2009) S. 36
- [45] C. Becker, F. Ruske, T. Sontheimer, B. Gorka, U. Bloeck, S. Gall, B. Rech, *Microstructure and photovoltaic performance of polycrystalline silicon thin films on temperature-stable ZnO:Al layers*, Journal of Applied Physics **106** (2009) S. 084506
- [46] S. Gall, J. Berghold, E. Conrad, P. Dogan, F. Fenske, B. Gorka, K. Lips, M. Muske, K. Petter, B. Rau, J. Schneider, I. Sieber, *Large-grained polycrystalline silicon on*

- glass for thin-film solar cells*, Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden (2006) S. 1091
- [47] G. Ekanayake, T. Quinn, H. S. Rehal, B. Rau, S. Gall, *Large-grained polycrystalline silicon films on glass by argon-assisted ECRCVD epitaxial thickening of seed layers*, Journal of Crystal Growth **299** (2007) S. 309
- [48] P. Dogan, E. Rudigier, F. Fenske, K. Y. Lee, B. Gorka, B. Rau, E. Conrad, S. Gall, *Structural and electrical properties of epitaxial Si layers prepared by E-beam evaporation*, Thin Solid Films **516** (2008) S. 6989
- [49] S. Gall, C. Becker, E. Conrad, P. Dogan, F. Fenske, B. Gorka, K. Y. Lee, B. Rau, F. Ruske, B. Rech, *Polycrystalline silicon thin-film solar cells on glass*, Solar Energy Materials and Solar Cells **93** (2009) S. 1004
- [50] S. Gall, J. Schneider, J. Klein, K. Hübener, M. Muske, B. Rau, E. Conrad, I. Sieber, K. Petter, K. Lips, M. Stöger-Pollach, P. Schattschneider, W. Fuhs, *Large-grained polycrystalline silicon on glass for thin-film solar cells*, Thin Solid Films **511-512** (2006) S. 7
- [51] W. Fuhs, S. Gall, B. Rau, M. Schmidt, J. Schneider, *A novel route to a polycrystalline silicon thin-film solar cell*, Solar Energy **77** (2004) S. 961
- [52] I. Gordon, D. Van Gestel, K. Van Nieuwenhuysen, L. Carnel, G. Beaucarne, J. Poortmans, *Thin-film polycrystalline silicon solar cells on ceramic substrates by aluminium-induced crystallization*, Thin Solid Films **487** (2005) S. 113
- [53] I. Gordon, L. Carnel, D. Van Gestel, G. Beaucarne, J. Poortmans, *8% Efficient thin-film polycrystalline-silicon solar cells based on aluminum- induced crystallization and thermal CVD*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **15** (2007) S. 575
- [54] D. Van Gestel, M. J. Romero, I. Gordon, L. Carnel, J. D'Haen, G. Beaucarne, M. Al-Jassim, J. Poortmans, *Electrical activity of intragrain defects in polycrystalline silicon layers obtained by aluminum-induced crystallization and epitaxy*, Applied Physics Letters **90** (2007) S. 092103-1
- [55] L. Carnel, I. Gordon, D. Van Gestel, K. Van Nieuwenhuysen, G. Agostinelli, G. Beaucarne, J. Poortmans, *Thin-film polycrystalline silicon solar cells on ceramic substrates with a Voc above 500 mV*, Thin Solid Films **511-512** (2006) S. 21
- [56] I. Gordon, K. Van Nieuwenhuysen, L. Carnel, D. Van Gestel, G. Beaucarne, J. Poortmans, *Development of interdigitated solar cell and module processes for polycrystalline-silicon thin films*, Thin Solid Films **511-512** (2006) S. 608

- [57] D. Van Gestel, I. Gordon, L. Carnel, K. Van Nieuwenhuysen, J. D'Haen, J. Irigoyen, G. Beaucarne, J. Poortmans, *Influence of seed layer morphology on the epitaxial growth of polycrystalline-silicon solar cells*, Thin Solid Films **511-512** (2006) S. 35
- [58] D. Inns, *Alicia polycrystalline silicon thin-film solar cells*, Dissertation, University of New South Wales Sydney (2007)
- [59] S. He, J. Wong, D. Inn, B. Hoex, A. G. Aberle, A. B. Sproul, *Influences of oxygen contamination on evaporated poly-Si thin-film solar cells by solid-phase epitaxy*, Thin Solid Films **518** (2010) S. 4351
- [60] O. Berger, D. Inns, A. G. Aberle, *Commercial white paint as back surface reflector for thin-film solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells **91** (2007) S. 1215
- [61] D. Inns, T. Puzzer, A. G. Aberle, *Localisation of the p-n junction in poly-silicon thin-film diodes on glass by high-resolution cross-sectional electron-beam induced current imaging*, Thin Solid Films **515** (2007) S. 3806
- [62] D. Inns, L. Shi, A. G. Aberle, *Silica nanospheres as back surface reflectors for crystalline silicon thin-film solar cells*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **16** (2008) S. 187
- [63] M. L. Terry, D. Inns, A. G. Aberle, *Rapid thermal annealing and hydrogen passivation of polycrystalline silicon thin-film solar cells on low-temperature glass*, Advances in OptoElectronics (2007) S. 83657
- [64] A. G. Aberle, A. Straub, P. I. Widenborg, A. B. Sproul, Y. Huang, P. Campbell, *Polycrystalline silicon thin-film solar cells on glass by aluminium-induced crystallisation and subsequent ion-assisted deposition (ALICIA)*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **13** (2005) S. 37
- [65] A. Straub, D. Inns, M. L. Terry, Y. Huang, P. I. Widenborg, A. G. Aberle, *Homoepitaxial silicon growth in a non-ultra-high vacuum environment by ion-assisted deposition on Si wafer and seeded glass substrates*, Thin Solid Films **511-512** (2006) S. 41
- [66] X. Maeder, C. Niederberger, S. H. Christiansen, A. Bochmann, G. Andrä, A. Gawlik, F. Falk, J. Michler, *Microstructure and lattice bending in polycrystalline laser-crystallized silicon thin films for photovoltaic applications*, Thin Solid Films **519** (2010) S. 58
- [67] G. Andrä, F. Falk, *Multicrystalline silicon films with large grains on glass: preparation and applications*, Physica status solidi (c) **5** (2008) S. 3221

- [68] F. Falk, G. Andrä, *Laser crystallization - a way to produce crystalline silicon films on glass or on polymer substrates*, Journal of Crystal Growth **287** (2006) S. 397
- [69] N. D. Sinh, G. Andrä, F. Falk, E. Ose, J. Bergmann, *Optimization of layered laser crystallization for thin-film crystalline silicon solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells **74** (2002) S. 295
- [70] G. Andrä, J. Bergmann, F. Falk, *Laser crystallized multicrystalline silicon thin films on glass*, Thin Solid Films **487** (2005) S. 77
- [71] G. Schmidl, G. Andrä, J. Bergmann, A. Gawlik, I. Höger, I. Sill, M. Steglich, F. Falk, G. Mayer, *Sputtered amorphous silicon thin films for diode laser crystallization*, Materials Letters **67** (2012) S. 229
- [72] N. Lichtenstein, R. Baettig, R. Brunner, J. Müller, B. Valk, A. Gawlik, J. Bergmann, F. Falk, *Scalable, high power line focus diode laser for crystallizing of silicon thin films*, Physics Procedia **5** (2010) S. 109
- [73] R. M. B. Agaiby, M. Becker, S. B. Thapa, U. Urmoneit, A. Berger, A. Gawlik, G. Sarau, S. H. Christiansen, *Stress and doping uniformity of laser crystallized amorphous silicon in thin film silicon solar cells*, Journal of Applied Physics **107** (2010) S. 054312
- [74] I. Gordon, D. Van Gestel, L. Carnel, G. Beaucarne, J. Poortmans, L. Pinckney, A. Mayolet, *Thin-film polycrystalline-silicon solar cells on high-temperature substrates by aluminium-induced crystallization*, Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden (2006) S. 992
- [75] G. Beaucarne, S. Bourdais, A. Slaoui, J. Poortmans, *Thin-film polycrystalline Si solar cells on foreign substrates: film formation at intermediate temperatures (700-1300 °C)*, Applied Physics A: Materials Science & Processing **79** (2004) S. 469
- [76] G. Beaucarne, F. Duerinckx, I. Kuzma, K. Van Nieuwenhuysen, H. J. Kim, J. Poortmans, *Epitaxial thin-film Si solar cells*, Thin Solid Films **511-512** (2006) S. 533
- [77] A. Focsa, I. Gordon, J. M. Auger, A. Slaoui, G. Beaucarne, J. Poortmans, C. Maurice, *Thin film polycrystalline silicon solar cells on mullite ceramics*, Renewable Energy **33** (2008) S. 267
- [78] A. Focsa, I. Gordon, G. Beaucarne, O. Tuzun, A. Slaoui, J. Poortmans, *Heterojunction a-Si/poly-Si solar cells on mullite substrates*, Thin Solid Films **516** (2008) S. 6896

- [79] P. Dogan, B. Gorka, L. Scheller, I. Sieber, F. Fenske, S. Gall, *Low temperature epitaxy of silicon using electron beam evaporation*, Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden (2006) S. 1060
- [80] D. H. Neuhaus, N. P. Harder, S. Oelting, R. Bardos, A. B. Sproul, P. I. Widenborg, A. G. Aberle, *Dependence of the recombination in thin-film Si solar cells grown by ion-assisted deposition on the crystallographic orientation of the substrate*, Solar Energy Materials and Solar Cells **74** (2002) S. 225
- [81] S. He, *Evaporated polycrystalline silicon thin-film solar cells by aluminium-induced crystallization solid-phase epitaxy*, Dissertation, The University of New South Wales Sydney (2009)
- [82] G. Beaucarne, *Silicon Thin-Film Solar Cells - review article*, Advances in OptoElectronics (2007) S. 36970
- [83] Blitzstrom GmbH, *Blitzstrom CSG 70 - 90*, http://www.mission-solar.eu/fileadmin/user_upload/01_produkte/Module/Blitzstrom_GmbH/BS_CSG_eng.pdf (September 2011)
- [84] Schott Technical Glass Solutions GmbH, *Schott Borofloat® 33*, http://www.schott.com/borofloat/english/download/borofloat_33_e.pdf (August 2012)
- [85] M. Gerhardt, *Texturierte Substrate für LLC-Si-Dünnschichtsolarzellen*, Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena (2009)
- [86] I. Gordon, D. Van Gestel, L. Carnel, G. Beaucarne, J. Poortmans, K. Y. Lee, P. Dogan, B. Gorka, C. Becker, F. Fenske, B. Rau, S. Gall, B. Rech, J. Plentz, F. Falk, D. Le Bellac, *Advanced concepts for thin-film polycrystalline-silicon solar cells*, Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milan (2007) S. 1890
- [87] P. A. Basore, *CSG-1: Manufacturing a new polycrystalline silicon PV technology*, Proceedings of the Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Hawaii (2006) S. 2089
- [88] A. El amrani, I. Menous, L. Mahiou, R. Tadjine, A. Touati, A. Lefgoum, *Silicon nitride film for solar cells*, Renewable Energy **33** (2008) S. 2289
- [89] Z. Malacara-Hernandez, P. Baumeister, *Refractive index of a tantalum pentoxide film*, Applied Optics **19** (1980) S. 1737
- [90] E. C. Jones, E. Ishida, *Shallow junction doping technologies for ULSI*, Materials Science and Engineering: R: Reports **24** (1998) S. 1

- [91] A. Ogane, K. Hirata, K. Horiuchi, Y. Nishihara, Y. Takahashi, A. Kitiyanan, T. Fuyuki, *Laser-doping technique using ultraviolet laser for shallow doping in crystalline silicon solar cell fabrication*, Japanese Journal of Applied Physics **48** (2009) S. 071201-1
- [92] M. Schmidt, L. Korte, A. Laades, R. Stangl, Ch. Schubert, H. Angermann, E. Conrad, K. v. Maydell, *Physical aspects of a-Si:H/c-Si hetero-junction solar cells*, Thin Solid Films **515** (2007) S. 7475
- [93] A. M. Froitzheim, *Hetero-Solarzellen aus amorphem und kristallinem Silizium*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg (2003)
- [94] A. F. Bogenschütz, *Ätzpraxis für Halbleiter*, 1. Auflage, Carl Hanser Verlag, München (1967)
- [95] T. L. Young, *Improved method of etching silicon*, Patent WO 2005/024927 A1 (17. March 2005)
- [96] B. Rau, J. Schneider, E. Conrad, S. Gall, *Influence of defect post-deposition treatments on poly-Si thin-film solar cells on glass grown by ECRCVD*, Proceedings of the MRS Spring Meeting **910** (2006) S. 0910-A25-03
- [97] M. J. Keevers, A. Turner, U. Schubert, P. A. Basore, M. A. Green, *Remarkably effective hydrogenation of crystalline silicon on glass modules*, Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona (2005) S. 1305
- [98] Photo Emission Tech., *Solar simulator - Model # SS80*, Operating manual, Newbury Park (2003)
- [99] R. A. Sinton, A. Cuevas, *A quasi-steady-state open-circuit voltage method for solar cell characterization*, Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow (2000)
- [100] B. Moralejo, M. A. González, J. Jiménez, V. Parra, O. Martínez, J. Gutiérrez and O. Charro, *LBIC and reflectance mapping of multicrystalline Si solar cells*, Journal of Electronic Materials **39** (2010) S. 663
- [101] M. A. Green, M. J. Keevers, *Optical properties of intrinsic silicon at 300 K*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **3** (1995) S. 189
- [102] M. J. Deen, F. Pascal, *Electrical characterization of semiconductor materials and devices - review*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics **17** (2006) S. 549
- [103] R. Pelster, R. Pieper, I. Hüttel, *Thermospannungen - viel genutzt und fast immer falsch erklärt!*, Physik und Didaktik in Schule und Hochschule **4** (2005) S. 10

- [104] D. A. Clugston, P. A. Basore, *PCID version 5: 32-bit solar cell modeling on personal computers*, Proceedings of the Conference Record of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim (1997) S. 207
- [105] E. Kuroda, M. Matsuda, M. Maki, *Growth and characterization of silicon ribbon crystals grown with wetting and non-wetting dies*, Physica status solidi (a) **48** (1978) S. 105
- [106] Forschungs- und Applikationslabor Plasmatechnik GmbH, *Siliziumnitrid für Antireflexbeschichtung und Wasserstoffpassivierung*, <http://www.fap-gmbh.de/produkte/index.php?id=31> (August 2012)
- [107] J. R. Davis, A. Rohatgi, R. H. Hopkins, P. D. Blais, P. Rai-Choudhury, J. R. McCormick, H. C. Mollenkopf, *Impurities in silicon solar cells*, IEEE Transactions on Electron Devices **27** (1980) S. 677
- [108] N. Yoshida, Y. Shimizu, T. Honda, T. Yokoi, S. Nonomura, *A study of absorption coefficient spectra in a-Si:H films near the transition from amorphous to crystalline phase measured by resonant photothermal bending spectroscopy*, Journal of Non-Crystalline Solids **354** (2008) S. 2164
- [109] W. Demtröder, *Experimentalphysik I: Mechanik und Wärme - 5. Auflage*, Springer-Verlag, Berlin (2008)
- [110] M. Stöger-Pollach, P. Schattschneider, *Meteor workpackage report WP5 - Laser crystallization (LC)*, Presentation of the European Project Meteor, Leuven (2005)
- [111] G. Andrä, J. Bergmann, A. Bochmann, F. Falk, E. Ose, S. Dauwe, T. Kieliba, C. Beneking, *Characterization and simulation of multicrystalline LLC-Si thin film solar cells*, Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona (2005) S. 1171
- [112] F. Falk, E. Ose, G. Sarau, S. H. Christiansen, J. Schneider, N. Lichtenstein, B. Valk, R. Lewandowska, F. Antoni, A. Slaoui, E. Fogarassy, J. Michler, X. Maeder, A. S. Dehlinger, J. L. Lábár, G. Sáfrán, *The European project High-ef: multicrystalline silicon thin film solar cells on glass*, Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg (2009) S. 2341
- [113] P. A. Basore, *Simplified processing and improved efficiency of thin-film crystalline silicon on glass modules*, Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris (2004) S. 455
- [114] J. Plentz, *Präparation und Analyse von LLC-Silizium-Dünnschicht-Solarzellen*, Diplomarbeit, Technischen Universität Ilmenau (2006)

Veröffentlichungen

J. Plentz, G. Andrä, F. Falk, A. Gawlik, *Progress in multicrystalline silicon thin-film solar cells prepared by Layered Laser Crystallization (LLC)*, Solar Energy Materials and Solar Cells, Paper in preparation

J. Plentz, *TexSiSolar - Silizium-Dünnschicht-Solarzellen auf Glasfasergewebe*, Eingeladener Vortrag zum SmartTex-Symposium, Weimar (28. November 2012) Vortrag in Vorbereitung

F. Falk, G. Andrä, J. Bergmann, A. Gawlik, **J. Plentz**, G. Jia, I. Höger, T. Pliewischkies, *Thin film solar cells based on diode laser crystallized layers with a-Si heteroemitter*, Talk of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Frankfurt am Main (26. September 2012)

G. Jia, B. Eisenhawer, I. Höger, A. Gawlik, I. Sill, **J. Plentz**, T. Schmidt, J. Dellith, G. Andrä, F. Falk, A. Thøgersen, A. Ulyashin, *Wet chemically prepared nanowire arrays on low cost substrates for photovoltaic applications*, Poster of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Frankfurt am Main (25. September 2012)

G. Jia, B. Eisenhawer, I. Höger, A. Gawlik, I. Sill, **J. Plentz**, T. Schmidt, J. Dellith, G. Andrä, F. Falk, A. Thøgersen, A. Ulyashin, *Wet chemically prepared nanowire arrays on low cost substrates for photovoltaic applications*, Poster of the Workshop on Advanced Concepts in Silicon Based Photovoltaics, Oslo (20. - 22. June 2012)

G. Andrä, J. Bergmann, A. Gawlik, **J. Plentz**, I. Höger, T. Schmidt, F. Falk, *Thin film solar cells based on diode laser crystallized polycrystalline silicon*, Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg (2011) S. 2803

V. Sivakov, G. Andrä, A. Gawlik, A. Berger, **J. Plentz**, F. Falk, S. H. Christiansen, *Silicon nanowire-based solar cells on glass: synthesis, optical properties, and cell parameters*, Nano Letters **9** (2009) S. 1549

V. Sivakov, A. Gawlik, A. Berger, F. Falk, **J. Plentz**, U. Gösele, S. H. Christiansen, *Silicon nanowire based solar cell on glass: optic and application in photovoltaic*, Talk of the MRS Spring Meeting 2009, San Francisco (17. April 2009)

V. Sivakov, A. Gawlik, A. Berger, F. Falk, **J. Plentz**, U. Gösele, S. H. Christiansen, *Silicon nanowire based solar cells on glass: concepts and experimental processing*, Talk of the Nanotech Europe 2009, Berlin (28. September 2009)

G. Andrä, I. Höger, J. Bergmann, A. Gawlik, **J. Plentz**, E. Ose, F. Falk, B. Burghardt, S. Schippel, *Laser crystallized silicon layers for multicrystalline thin-film solar cells*, Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg (2009) S. 2521

G. Andrä, C. Lehmann, **J. Plentz**, A. Gawlik, E. Ose, F. Falk, *Varying the layer structure in multicrystalline LLC-silicon thin-film solar cells*, Proceedings of the 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, San Diego (2008) S. 457

I. Gordon, D. Van Gestel, L. Carnel, G. Beaucarne, J. Poortmans, K. Y. Lee, P. Dogan, B. Gorka, C. Becker, F. Fenske, B. Rau, S. Gall, B. Rech, **J. Plentz**, F. Falk, D. Le Bellac, *Advanced concepts for thin-film polycrystalline-silicon solar cells*, Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milan (2007) S. 1890

G. Andrä, **J. Plentz**, A. Gawlik, E. Ose, F. Falk, K. Lauer, *Advances in multicrystalline LLC-Si thin film solar cells*, Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milan (2007) S. 1967

J. Plentz, G. Andrä, *Where does Photovoltaics go to?*, Invited Talk of the VACOM-Colloquium, Großlöbichau (8. September 2007)

F. Falk, G. Andrä, **J. Plentz**, *Aus Licht wird Strom: Entwicklung kostengünstiger Dünnschicht-Solarzellen aus kristallinem Silicium auf Glas*, Poster und Ausstellung zum Jenaer Umwelttag 2007, Jena (23. Juni 2007)

G. Andrä, J. Bergmann, A. Bochmann, F. Falk, A. Gawlik, E. Ose, **J. Plentz**, S. Dauwe, T. Kieliba, *Multicrystalline silicon thin film solar cells based on laser crystallized layers on glass*, Proceedings of the Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Waikoloa (2006) S. 1564

G. Andrä, A. Bochmann, F. Falk, A. Gawlik, E. Ose, **J. Plentz**, *Diode laser crystallized multicrystalline silicon thin film solar cells on glass*, Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden (2006) S. 972

G. Andrä, A. Bochmann, F. Falk, A. Gawlik, M. Kaiser, E. Ose, **J. Plentz**, *Lasergestütztes Dotieren von Silizium-Solarzellen*, Lasertechnik - neue Entwicklungen und Anwendungen, DVS-Berichte Band 241, Tagungsband der 5. Jenaer Lasertagung, DVS-Verlag, Düsseldorf (2006) S. 54

J. Plentz, *Präparation und Analyse von LLC-Silizium-Dünnschicht-Solarzellen*, Diplomarbeit, Technische Universität Ilmenau (2006)

→ Preis für die beste Diplomarbeit 2006 am Institut für Photonische Technologien in Jena

Danksagung

Beim Anfertigen dieser Arbeit haben mich viele Personen unterstützt, bei denen ich mich an dieser Stelle bedanken möchte. Mein besonderer Dank gilt:

- Herrn Prof. G. Gobsch von der TU Ilmenau für die Betreuung meiner Promotion, die hilfreichen Anmerkungen und die Erstellung des Erstgutachtens.
- Herrn PD F. Falk vom IPHT Jena für die Betreuung meiner Promotion, die wertvollen Hinweise, die große Geduld mit mir und die Erstellung des Zweitgutachtens.
- Herrn Prof. T. Hannappel von der TU Ilmenau für die Erstellung des Drittgutachtens.
- Frau Dr. G. Andrä vom IPHT Jena für die beständige fachliche Betreuung, die zahlreichen Diskussionen zur Auswertung und die Anregungen zu neuen Versuchen.
- Herrn Dr. E. Ose, Frau A. Schumann und Frau A. Gawlik für die Abscheidung und die Kristallisation der untersuchten Silicium-Schichtsysteme für Solarzellen.
- Herrn C. Lehmann für die Strukturierung und die Analyse von Solarzellen mit dem pn-Übergang an der Glasseite.
- Herrn M. Gerhardt für die Herstellung und die Analyse der strukturierten Substrate.
- Herrn A. Bochmann für die EBIC-Analyse und die Unterstützung bei der Auswertung von LBIC- und EBSD-Messungen.
- Herrn I. Höger und Herrn T. Gimpel für die Herstellung von Solarzellen mittels Festphasenepitaxie und die EBSD-Messungen.
- Herrn Dr. J. Bergmann für die Absorptionsberechnung der Keimschichtkristallisation und den Durchblick bei vielen optischen Fragen.
- Herrn H. Yang für die LBIC-Vergleichsmessung mit vier Laserwellenlängen.
- Herrn H.-P. Linke und Herrn D. Hayn für die professionelle technische Unterstützung.
- Frau A. Hayn für die zeitnahe Durchführung verschiedenster Arbeiten als Laborantin.
- Herrn Dr. K. Lauer vom CiS für die PC1D-Simulationen der verwendeten Solarzellen.
- Herrn H. Strutzberg vom CiS für die Messungen der SIMS-Tiefenprofile.
- Herrn Dr. R. Černý von der Czech Technical University für die Simulation der Schmelztiefe beim LLC-Prozess.

- Herrn Dr. B. Rau vom HZB und Herrn Dr. I. Gordon vom IMEC für die Koordination der Prozessschritte in den jeweiligen Arbeitsgruppen, insbesondere für die Vergleichssolarzellen, den Wasserstoff-Passivierungsvergleich, den Heteroemitter, die Defektätzungen, die EQE- und Suns-Voc-Messungen.
- Herrn D. Le Bellac von SGR und Herrn Dr. J. Schneider von CSG für die jeweilige Bereitstellung von strukturierten Substraten.
- allen (auch den ehemaligen) Kolleginnen und Kollegen der Forschungsabteilung Photovoltaische Systeme für die oft kurzfristige Hilfe, alle kritischen Anmerkungen und die angenehme Arbeitsatmosphäre.
- dem Institut für Photonische Technologien (IPHT) für die Geräteausstattung, die Infrastruktur und die materiellen Möglichkeiten.
- der Europäischen Kommission für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des EU-Projekts „ATHLET“ (FP6-019670).
- meiner geliebten Frau Antje für die Verbesserungen der schriftlichen Ausführung, ihre Liebe zu mir und die schöne gemeinsame Zeit neben der Arbeit.
- meinem Sohn Simon, der mir in (bisher) kurzer Zeit viel Freude schenkte.
- meinen Eltern und Schwiegereltern für die liebevolle Unterstützung weit über diese Arbeit hinaus.
- meinem himmlischen Vater für die solare Zukunft.