

**Untersuchung der prozessabhängigen
Ladungsträgerrekombination an Versetzungen in
Siliziumsolarzellen**

Von der Fakultät für Chemie und Physik

der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat.

vorgelegt

von Diplom-Physiker Markus Rinio

geboren am 25. August 1967 in Buxtehude

Gutachter: Prof. Dr. Hans Joachim Möller, Freiberg
Prof. Dr. Roland Schindler, Freiburg
Dr. habil. Otwin Breitenstein, Halle

Tag der Verleihung: 17. September 2004

1 Einleitung	3
THEORETISCHE GRUNDLAGEN	
2 Solarzellen	5
2.1 Aufbau und Funktionsweise	5
2.2 Verluste durch Ladungsträgerrekombination	9
2.2.1 Definitionen	9
2.2.2 Rekombinationsmechanismen	11
2.3 Reflexionsverluste	12
2.4 Interne und externe Quanteneffizienz	12
2.5 Herstellung der Siliziumwafer	14
2.6 Prozessierung der Wafer zur Solarzelle	15
2.6.1 Konventioneller Prozess und RTP	15
2.6.2 Gettern	18
2.6.3 Wasserstoffpassivierung	21
3 Defekte im Silizium	24
3.1 Versetzungen	24
3.2 Korngrenzen	27
3.3 Verteilung ausgedehnter Defekte im blockgegossenen Silizium	29
4 Einfluss der Versetzungsdichte auf die interne Quanteneffizienz <i>IQE</i>	30
4.1 Donolato-Modell für den Zusammenhang $L(\rho)$	30
4.2 PC1D -Modell für den Zusammenhang $IQE(L)$	33
4.3 Kombiniertes Modell für den Zusammenhang $IQE(\rho)$	36
MESSMETHODEN	
5 LBIC-Messung der internen Quanteneffizienz	38
5.1 LBIC-Anlage	38
5.2 Räumliche Verteilung der Überschussladungsträgerdichte bei der LBIC-Messung ..	43
5.2.1 Eindimensionale analytische Abschätzung	44
5.2.2 Finite-Elemente-Simulation	44
6 Messung der Versetzungsdichte	46
6.1 Probenpräparation	46
6.2 Secco-Ätzung	47
6.3 Aufnahme und Nachbearbeitung der Ätzbilder	49
6.4 Automatische Objekterkennung	50
6.4.1 Vollautomatisches Verfahren zur Bildauswertung	51
6.4.2 Kombiniertes manuell-automatisches Verfahren zur Bildauswertung	53
6.5 Berechnung der Versetzungsdichte anhand der Messdaten	54
7 Messung der normalisierten Rekombinationsstärke von Versetzungen	56
7.1 Regeln zur Bereichsauswahl	59
7.2 Topogramm der normalisierten Rekombinationsstärke der Versetzungen	60
8 Thermografiemessungen	62
9 EBIC-Messung	63
9.1 Prinzip der Messung	63
9.2 Rückseitenschrägchliff-Untersuchung zur Bestimmung von Inversionskanälen	64
EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE	
10 Einfluss von Shunts auf <i>IQE</i>-Topogramme	66
10.1 Simulation eines LBIC-Linienscans	66
10.2 Messung	69

11 Relevanz der ausgedehnten Defekte	71
11.1 Messung der internen Quanteneffizienz	71
11.2 Diskussion.....	73
12 Blockgossenes Silizium nach konventionellem Ofenprozess	75
12.1 Methodik.....	76
12.2 Rekombination in der Blockmitte.....	77
12.2.1 Messung der I -Werte der Versetzungen	77
12.2.2 Strukturelle Anordnung der Versetzungen zueinander.....	78
12.2.3 TEM Untersuchungen.....	79
12.2.4 Diskussion.....	81
12.3 Rekombination am Blockrand	84
12.3.1 Ausscheidungen und kleinere Defekte	84
12.3.2 Diskussion.....	86
12.3.3 Photolumineszenzmessungen	88
12.3.4 Messung der Rekombinationsstärke der Versetzungen	89
12.3.5 Diskussion.....	90
12.4 Rekombination am Blockboden.....	90
12.4.1 Versetzungen	90
12.4.2 Diskussion.....	93
13 Temperatureinfluss im RTP-Solarzellprozess	95
13.1 Methodik.....	95
13.2 Rekombination an Versetzungen	98
13.3 Diskussion.....	102
13.4 TEM – Untersuchungen.....	105
13.5 Diskussion.....	108
13.6 Rekombination an Korngrenzen und im defektarmen Gebiet	108
13.7 Diskussion.....	110
14 Temperatureinfluss bei der Wasserstoffpassivierung	111
14.1 Methodik.....	111
14.2 Ergebnisse.....	112
14.3 Diskussion.....	114
15 Zusammenfassung	116
16 Anhang	120
16.1 Koordinatentransformation.....	120
16.2 Eindimensionale analytische Abschätzung der Ladungsträgerdichte bei der LBIC-Messung.....	122
16.3 Fehlerabschätzung zur Rekombinationsstärke I	124
16.3.1 Zufällige Fehler.....	125
16.3.2 Systematische Fehler	126
16.3.3 Diskussion.....	127
16.4 Verwendete Software.....	128
16.4.1 Darstellung von Topgrammen	128
16.4.2 Nachbearbeitung von Mikroskopbildern geätzter Probenoberflächen	129
16.4.3 Berechnung der Rekombinationsstärke I	130
16.5 Parameter der PC1D-Rechnungen	131
17 Quellenverzeichnis	134
18 Danksagung	142
19 Index	144

1 Einleitung

Zur Herstellung von Solarzellen, welche den Strom für einen möglichst günstigen Preis pro kWh liefern, ist der Einsatz kostengünstiger Materialien erforderlich. Zur Zeit sind hierunter blockerstartete Siliziumwafer sehr verbreitet, bei denen flüssiges Silizium in einem Tiegel zum Block kristallisiert und nachfolgend in Scheiben zersägt wird. Dieses multikristalline Material ist günstiger als monokristallin gezogenes Czochralski- oder Float-Zone-Silizium, enthält aber große Konzentrationen ausgedehnter Defekte wie Versetzungen und Korngrenzen. Da man bei blockerstarteten Siliziumwafern derzeit mit diesen Defekten „leben muss“, ist es wichtig sich mit ihnen näher auseinander zu setzen.

Die für die Qualität der Solarzellen wichtigste Materialeigenschaft – die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger – wird durch Rekombination an den Defekten maßgeblich beeinträchtigt. Das Ziel der vorliegenden Dissertation ist es, ein besseres Verständnis dieser Defekte in Hinblick auf ihre Rekombinationsaktivität zu schaffen. Es stellt sich die Frage, an welchen Defekten die Rekombination hauptsächlich stattfindet und wie relevant Korngrenzen und Versetzungen für die Solarzelle sind. Sind diese Defekte immer gleich rekombinationsaktiv oder gibt es Unterschiede innerhalb eines Wafers? Wie wären solche Unterschiede zu verstehen? Gibt es einen Zusammenhang der Rekombinationsaktivität der Defekte mit ihrer Position im Block? Um den Einfluss von Korngrenzen und Versetzungen unterscheiden zu können, ist es hierbei notwendig diese getrennt voneinander zu untersuchen. Der Schwerpunkt wird in dieser Arbeit auf Versetzungen gelegt.

Da für die Solarzelle letztlich nur relevant ist, wie rekombinationsaktiv die einzelnen Defekte *nach* einem Solarzellprozess sind, wird in dieser Arbeit der Fokus auf Solarzellen und nicht auf das Ausgangsmaterial gelegt. Wichtige Fragestellungen sind: Kann die Rekombinationsaktivität der einzelnen Defekte durch den Solarzellprozess beeinflusst werden? Dies wird in der vorliegenden Arbeit untersucht, indem der Einfluss eines Prozessparameters – der Temperatur – auf die Rekombinationsaktivität gemessen wird.

In der Praxis wird versucht, das Waferinnere durch sogenanntes Gettern während des Solarzellprozesses zu reinigen (siehe Kapitel 2.6.2). In dieser Dissertation wird die Frage untersucht, ob und wenn ja, welche Defekte durch Gettern verbessert werden. Das Ziel beim sogenannten Phosphor-Diffusions-Gettern ist es, dass Verunreinigungen in die oberste Schicht der Solarzelle diffundieren, wo sie weniger schädlich sind, bzw. entfernt werden können. Korngrenzen und Versetzungen treten hierzu in Konkurrenz, weil sie ebenfalls Fremdatome gettern. Es ist daher eine wichtige Frage, ob diese Defekte durch den Solarzellprozess gereinigt oder verunreinigt werden.

Es ist bekannt, dass multikristalline Solarzellen durch nachträgliches Einbringen von atomarem Wasserstoff verbessert werden können. Dabei werden rekombinationsaktive

Defekte „passiviert“, d. h. rekombinationsärmer. In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, an welchen Defekttypen in der Solarzelle diese Wasserstoffpassivierung wirksam wird. Auch die aktuell diskutierte Frage, wie weit der Wasserstoff in die Zelle eindringt, wird hierbei beachtet.

Eine der empfindlichsten Methoden zur Untersuchung von Rekombination in Solarzellen ist die LBIC-Messung. Sie ist zugleich mit einigen Mikrometern Ortsauflösung präzise genug, um zwischen den verschiedenen Defekttypen unterscheiden zu können und selbst Unterschiede zwischen eng benachbarten Versetzungsclustern zu messen. Gegenüber vielen Lebensdaueremessmethoden hat sie den Vorteil, direkt an Solarzellen eingesetzt werden zu können, sodass der Effekt unterschiedlicher Solarzellprozesse beobachtet werden kann. Die in dieser Arbeit verwendete Anlage wurde in Grundzügen bereits früher entwickelt [Rin96] und für die vorliegende Dissertation in großen Teilen neu konstruiert und verbessert. Eine der wichtigsten Weiterentwicklungen ist die akkurate Messung der internen Quanteneffizienz IQE bei einer festen Wellenlänge, welche den direkten Vergleich zwischen verschiedenen Solarzellen erlaubt. Die IQE wird in Kapitel 2.4 definiert.

Kombiniert wird diese Messung mit Untersuchungen der Defektverteilungen in denselben multikristallinen Wafern, welche durch Ätzen der Oberfläche sichtbar gemacht werden. Neuentwicklungen in dieser Arbeit liegen dabei vorwiegend im Bereich der Versetzungsdichtemessung durch automatische Bildanalyse. Entwickelt wurden Algorithmen zur Erkennung von Versetzungsätzgrübchen, die von anderen Objekten wie Korngrenzen zu unterscheiden sind. Die höchsten Erkennungsgenauigkeiten wurden erreicht durch eine Kombination von automatischer Bildanalyse mit einer manuellen Nachbearbeitung der Ätzbilder. Für diesen Zweck wurde eine Software geschrieben, mit welcher ca. 1000 Ätzbilder in wenigen Stunden verarbeitet werden können.

Aus der gemeinsamen orts aufgelösten Messung von IQE und Versetzungsdichte ρ lässt sich unter Verwendung theoretischer Modelle die sogenannte normalisierte Rekombinationsstärke Γ der Versetzungen errechnen. Diese Größe ist ein Maß für die Rekombinationstätigkeit pro Versetzungslänge und eignet sich ideal, um Versetzungscluster zu vergleichen, auch wenn diese sehr unterschiedliche Dichten an Versetzungen enthalten. Das Verfahren wurde ausgeweitet auf die Messung von Γ -Topogrammen, welche nach Kenntnis des Autors in dieser Arbeit erstmalig durchgeführt wurde. Die Arbeit gliedert sich in drei Teile:

- Kapitel 1 bis 4 behandeln die theoretischen Grundlagen zu Solarzellen und den vorherrschenden Defekten. Besonderes Gewicht wird dabei auf Versetzungen und das zugehörige Rekombinationsmodell gelegt, welches auf der 1998 von Donolato vorgestellten Theorie basiert und um Simulationsrechnungen zu speziellen Solarzellen erweitert wurde.
- Kapitel 5 bis 9 gehen auf die wichtigsten in dieser Arbeit verwendeten Messverfahren ein. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den hier neu entwickelten oder verbesserten Methoden.
- In Kapitel 10 bis 15 werden experimentelle Untersuchungen zu den anfangs genannten Fragestellungen zu den Defekten und Solarzellprozessen durchgeführt, welche diese Fragen weitgehend beantworten.

2 Solarzellen

Dieses Kapitel stellt die physikalischen Grundlagen der Solarzellen aus p-dotiertem Silizium mit eindiffundiertem n-dotiertem Emitter bereit. Neben Aufbau, Funktionsweise und elektrischem Ersatzschaltbild werden die wichtigsten Verlustmechanismen für den Wirkungsgrad erklärt. Hierfür werden die grundlegenden Begriffe zur Ladungsträgerrekombination im Volumen, an Oberflächen und an Linien eingeführt. Da sich der größte Teil der Arbeit mit der Charakterisierung von Solarzellen anhand von Messungen der internen Quanteneffizienz befasst, wird die Quanteneffizienz in Kapitel 2.4 definiert und ausführlich erläutert. Es folgt eine Beschreibung typischer Solarzellprozesse, welche in dieser Arbeit näher untersucht werden. Abschließend werden Mechanismen zur Verbesserung der Ladungsträgerlebensdauer (Gettern und Wasserstoffpassivierung) vorgestellt.

2.1 Aufbau und Funktionsweise

Solarzellen können bei Aufnahme von Sonnenlicht direkt elektrische Leistung erzeugen. Die Stromerzeugung beruht auf dem photovoltaischen Effekt, der 1839 von ALEXANDRE EDMOND BECQUEREL entdeckt wurde. Eine p-n-Solarzelle ist schematisch in Abbildung 2-1 skizziert. Sie besteht aus einem etwa 300 μm dicken, p-leitenden Siliziumwafer von mehreren Zentimetern Durchmesser, in dessen Oberseite eine wenige 100 nm dünne n-leitende Schicht eingebracht wurde. Der p-leitende Bereich wird als Basis bezeichnet und enthält eine Löcherkonzentration von etwa 10^{16} cm^{-3} . Die n-leitende Schicht nennt man Emitter. Sie kann mit einer Dotierung von ca. 10^{20} cm^{-3} als nahezu leitend betrachtet werden¹. Zwischen p- und n-Schicht bildet sich ein elektrisches Feld aus, in welchem freie Elektronen aus der Basis in den Emitter und freie Löcher aus dem Emitter in die Basis driften.

Photonen mit einer Energie größer als die der Bandlücke erzeugen bei ihrer Absorption Elektronen-Loch-Paare. Passiert dies in der Basis, so diffundieren die Elektronen aufgrund eines Konzentrationsgefälles im Mittel in Richtung des p-n-Übergangs, wo sie durch das elektrische Feld in den Emitter gezogen werden. Erreicht ein Elektron den Emitter, so driftet es bei angeschlossenem Verbraucher durch ein schwaches elektrisches Feld bis in die Kontaktfinger und fließt durch den äußeren Stromkreis.

¹ Der Emitter wird in der Praxis durch Eindiffundieren eines Donators (z. B. Phosphor) in das p-dotierte Silizium erzeugt. Die Energieniveaus der Akzeptoren bleiben bei diesem Verfahren weiterhin bestehen. Durch die viel größere Konzentration von Donatoren liegt die Fermi-Energie nun sehr nahe an der Leitungsbandkante. Die Wirkung der Akzeptoren wird durch die der Donatoren überkompensiert.

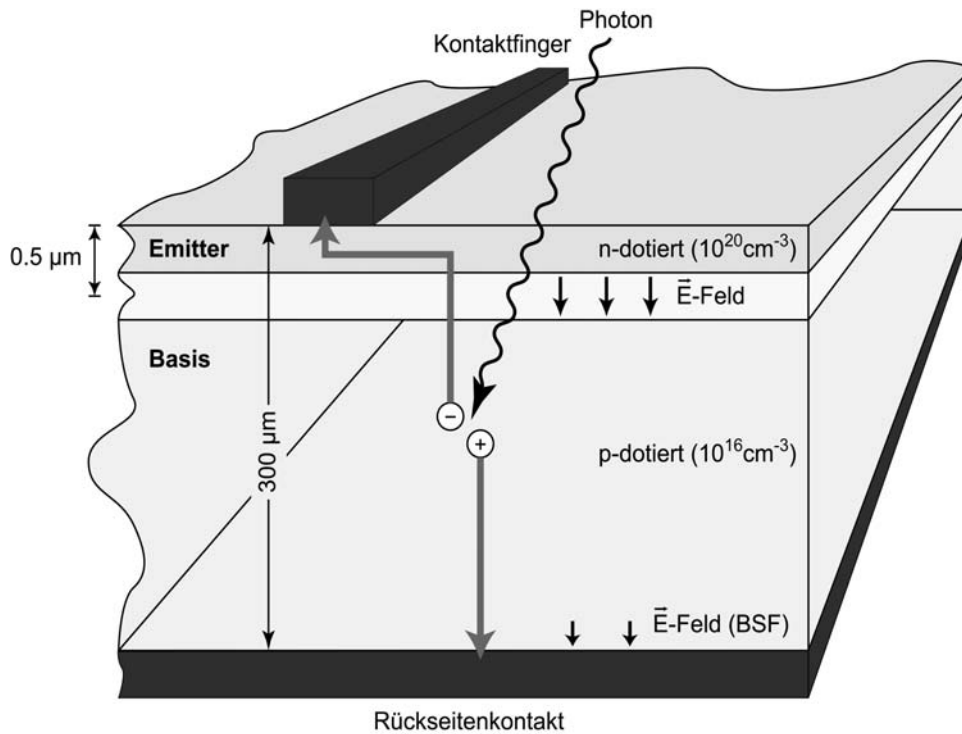


Abbildung 2-1 Schematischer Aufbau einer p-n-Solarzelle. Die n-Schicht und der p-n-Übergang sind zur Verdeutlichung übertrieben dick gezeichnet. Kontaktfinger und Rückseitenkontakt sind Metallschichten. Auf der Emitteroberseite befindet sich üblicherweise eine dünne Passivierschicht (z. B. Siliziumnitrid oder -oxid), um die Rekombination von Löchern an der Oberfläche zu verringern. Zur Verminderung von Rückseitenrekombinationen wird zwischen Basis und Rückseitenkontakt durch verstärkte p-Dotierung ein elektrisches Feld (BSF für engl.: *back surface field*,) erzeugt.

Bei Erzeugung eines Elektronen-Loch-Paares im Emitter diffundieren die Löcher zum p-n-Übergang, werden dort zur Basis gezogen und driften durch ein schwaches elektrisches Feld bis in den Rückseitenkontakt.

Die in der Basis erzeugten freien Elektronen können auf dem Weg zum Emitter durch Rekombination mit Löchern teilweise verloren gehen. Ebenso können die im Emitter erzeugten Löcher auf dem Weg zur Basis rekombinieren. Elektronen und Löcher haben daher nur eine endliche Lebensdauer und Diffusionslänge².

Da durch Sonnenbestrahlung die Konzentration der *Majoritäten* (Elektronen im Emitter und Löcher in der Basis) praktisch nicht wesentlich verändert wird, ist auch deren Rekombination vernachlässigbar. Für den von der Solarzelle erzeugten Strom ist die Rekombination der *Minoritäten* wesentlich, d. h. der Elektronen in der Basis und der Löcher im Emitter. Im Folgenden sind mit den Begriffen Lebensdauer und Diffusionslänge immer die der Minoritätsladungsträger gemeint.

² Die genauen Definitionen der Begriffe Lebensdauer und Diffusionslänge finden sich in Kapitel 2.2.1.

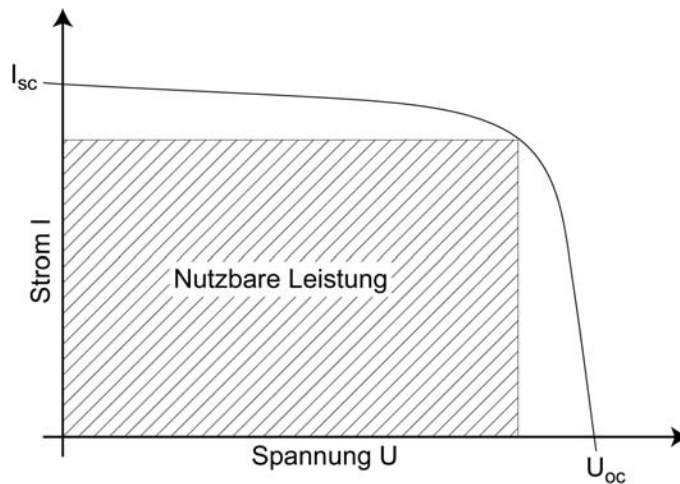


Abbildung 2-2 Typische Kennlinie einer Solarzelle.

Da an den Siliziumoberflächen zusätzliche Rekombinationen von Elektronen und Löchern stattfinden, werden diese üblicherweise passiviert, um die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten zu verringern. Hierzu wird auf die Emitteroberseite eine spezielle Passivierschicht aufgebracht (z. B. durch thermische Oxidation oder Abscheidung von Siliziumnitrid). Die Solarzellrückseite kann man durch Einbringen eines sogenannten Back-Surface-Fields (BSF) in Form einer dünnen, verstärkt p-dotierten Schicht verbessern. Dieses elektrische Feld an der Grenzfläche zwischen Basis und Rückseitenkontakt stößt Elektronen ab, welche sich der Rückseite nähern.

Von den Diffusionslängen hängt der maximal erzeugbare Strom I_{sc} ab, welcher im Falle eines äußeren Kurzschlusses durch den Stromkreis fließt³. Eine typische Solarzellkennlinie zeigt Abbildung 2-2. Der Kurzschlussstrom ist zusammen mit der Leerlaufspannung U_{oc} , welche sich an den offenen Solarzellenanschlüssen aufbaut, entscheidend für den Wirkungsgrad η der Zelle⁴. Die beste Ausnutzung der Solarzelle erhält man auf der Kennlinie am Punkt maximaler Leistung P_{max} . Diese Leistung ist kleiner als das Produkt $U_{oc} \cdot I_{sc}$. Der nutzbare Anteil $FF := P_{max} / (U_{oc} \cdot I_{sc})$ wird Füllfaktor genannt.

Der Wirkungsgrad der Solarzelle ist somit proportional zum Kurzschlussstrom I_{sc} , zur Leerlaufspannung U_{oc} und zum Füllfaktor FF . Die Kennlinie einer Solarzelle lässt sich unter vereinfachenden Annahmen (abrupter p-n-Übergang, etc.) analytisch berechnen [Gre82, Hov75, Sze81a, The70].

$$I(U) = I_S \left[\exp \frac{e(U - IR_s)}{kT} - 1 \right] + I_{SR} \left[\exp \frac{e(U - IR_s)}{2kT} - 1 \right] + \frac{U - IR_s}{R_{sh}} - I_L. \quad (2-1)$$

³ Der Index sc steht für (engl.): short circuit.

⁴ Der Index oc steht für (engl.): open circuit.

Hierbei ist I der Strom, U die Spannung, e die Elementarladung, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Die Ströme I_S , I_{SR} , sowie I_L sind konstante Parameter, welche von den Diffusionslängen der Minoritätsladungsträger und weiteren Halbleitereigenschaften abhängen. R_s entspricht dem ohmschen Widerstand, den der Feldstrom entlang der Emitterschicht und über die Kontakte zu überwinden hat. R_{sh} ist der sogenannte *Shuntwiderstand*, welcher eventuell auftretende Leckströme durch den p-n-Übergang berücksichtigt⁵.

Der erste Summand von Gleichung 2-1 spiegelt das Diodenverhalten eines idealen p-n-Übergangs wieder. Der zweite Summand entspricht dem Strom, welcher durch Rekombination in der Verarmungszone für die Nutzung verloren geht.

Am *Serienwiderstand* R_s fällt im Durchlassbetrieb die Spannung IR_s ab (I ist im Betrieb negativ), daher ist die äußere Spannung um diesen Betrag kleiner als die am p-n-Übergang erzeugte.

Der vierte Summand entspricht dem in der Solarzelle erzeugten *Lichtstrom*, welcher in erster Näherung proportional zur absorbierten Lichtleistung ist. Er ist vor allem von der Diffusionslänge der Elektronen im p-Bereich und von Oberflächenrekombinationsprozessen abhängig. Bei kleinem⁶ Serienwiderstand R_s ist der Lichtstrom I_L gleich dem Kurzschlussstrom I_{sc} .

Diese Gleichung lässt sich in einem Ersatzschaltbild veranschaulichen, dem *Zwei-Dioden-Modell* (siehe Abbildung 2-3). Die beiden Dioden entsprechen jeweils einem der beiden ersten Summanden in Gleichung 2-1.

Eine Schwierigkeit in der Berechnung von Kennlinien nach Gleichung 2-1 liegt in der Tatsache, dass der Strom I sowohl auf der linken wie auch auf der rechten Seite der Gleichung steht. Das Problem ist lösbar durch Definition einer Spannung $U_1 := U - I \cdot R_s$, welche als Parameter der Kurve $I(U_1)$, $U(U_1)$ dient. Durch Variation von U_1 kann damit die Kennlinie (I, U) berechnet werden.

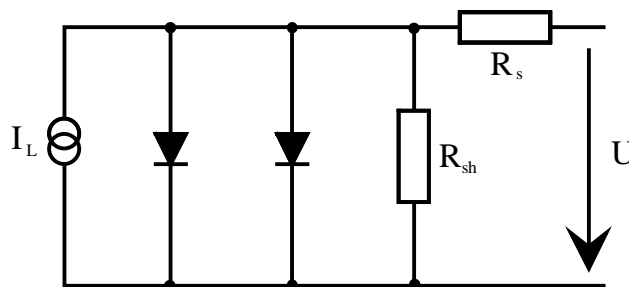


Abbildung 2-3 Zwei-Dioden-Modell der Solarzelle.

⁵ Shunt (engl.) bedeutet „Nebenschluss“. Sehr kleine Shuntwiderstände entsprechen einem Kurzschluss in der Solarzelle.

⁶ „Klein“ bedeutet hier $|I|R_s \ll kT/e$ und $R_s \ll R_{sh}$.

2.2 Verluste durch Ladungsträgerrekombination

2.2.1 Definitionen

Die Konzentration von freien Elektronen, bzw. Löchern im thermodynamischen Gleichgewicht wird im Folgenden mit n_0 , bzw. p_0 bezeichnet. Bei Absorption eines Photons hinreichender Energie wird durch Anregung eines Elektrons aus dem Valenz- in das Leitungsband ein zusätzliches freies Elektron und ein freies Loch geschaffen. Im stationären Fall konstanter Lichtbestrahlung wird die Konzentration freier Elektronen, bzw. Löcher um einen Betrag δn , bzw. δp erhöht. Nach Abschalten der Lichtanregung gehen diese Überschussladungsträgerdichten wieder auf Null zurück. Bei räumlicher Homogenität gilt hierfür eine Ratengleichung:

$$\frac{\partial(\delta n)}{\partial t} = -U(\delta n(t), n_0, p_0), \quad (2-2)$$

wobei U die Nettorekombinationsrate (Anzahl der Nettorekombinationen pro *Volumen* und Zeit) ist. In erster Näherung ist U proportional zur Überschussladungsträgerdichte δn :

$$\text{Def. Lebensdauer } \tau \quad \frac{1}{\tau(\delta n, n_0, p_0)} := \frac{U(\delta n, n_0, p_0)}{\delta n}. \quad (2-3)$$

Die Proportionalitätskonstante τ wird als *Ladungsträgerlebensdauer* bezeichnet. Sie wird über Gleichung 2-3 definiert. Wäre τ unabhängig von δn (man spricht hier von *Injektionsunabhängigkeit*), so würde aus den Gleichungen 2-2 und 2-3 ein exponentielles Abklingen der Überschussladungsträgerdichte mit der Zeitkonstante τ folgen. In der Praxis ist τ aber injektionsabhängig. Analoge Gleichungen gelten für die Überschusskonzentration δp der Löcher.

Findet die Rekombination nicht gleichmäßig im Volumen, sondern nur auf einer *homogenen Fläche* statt, so gilt eine entsprechende Gleichung:

$$\text{Def. Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit } S \quad S(\delta n, n_0, p_0) := \frac{U_s(\delta n, n_0, p_0)}{\delta n}. \quad (2-4)$$

Hierbei ist U_s die Oberflächenrekombinationsrate (Anzahl von Rekombinationen pro *Fläche* und Zeit). Die Einheit der so definierten Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S ist cm/s. Eine solche Oberflächenrekombination entsteht zum Beispiel an der vorderen und rückseitigen Solarzelloberfläche und an Korngrenzen im Volumen.

Das derzeitige blockgeessene Silizium wird neben Korngrenzen maßgeblich von Versetzungen beeinflusst. Zur Rekombination an einer Versetzungslinie definiert man analog zu Gleichung 2-4 eine sogenannte „Linienrekombinationsgeschwindigkeit“ [Don98]:

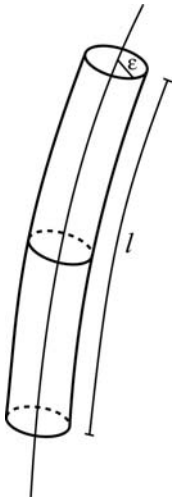
Def. „Linienrekombinationsgeschwindigkeit“ γ $\gamma(\delta n, n_0, p_0) := \frac{U_l(\delta n, n_0, p_0)}{\delta n}$. (2-5)

Dabei ist U_l die Linienrekombinationsrate (Anzahl von Rekombinationen pro Länge und Zeit). Die Einheit von γ ist cm^2/s , d. h. der Ausdruck *Linienrekombinationsgeschwindigkeit* ist nicht ganz korrekt. Er rührt von der Analogie zur Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit her. Bei Versetzungen nennt man γ auch „Rekombinationsstärke“.

In der in Kapitel 4.1 dargestellten Formel zum Einfluss der Versetzungsdichte auf die Diffusionslänge tritt die Linienrekombinationsgeschwindigkeit γ oft zusammen mit der Diffusionskonstante D als Quotient γ/D auf. Daher definiert man folgende dimensionslose Größe:

Def. „Normalisierte Linienrekombinationsgeschwindigkeit“ Γ $\Gamma := \frac{\gamma}{D}$. (2-6)

Wenn wir näherungsweise die Rekombination auf einer Linie der Länge l durch eine Rekombination auf der Mantelfläche eines schmalen Zylinder mit Radius ε beschreiben, gilt für die Oberflächenrekombinationsrate U_s :



$$U_s := \frac{\text{Anzahl Rekombinationen}}{\text{Zeit} \cdot 2\pi\varepsilon \cdot l} = \frac{U_l}{2\pi\varepsilon}. \quad (2-7)$$

Das Einsetzen von Gl. 2-7 in Gl. 2-5 ergibt mit Gl. 2-4

$$\gamma = \frac{2\pi\varepsilon \cdot U_s}{\delta n} = 2\pi\varepsilon \cdot S. \quad (2-8)$$

Zur Lebensdauer τ ist anzumerken, dass sich bei gleichzeitigem Wirken verschiedener, unabhängiger Prozesse mit jeweiligen Lebensdauern τ_i die einzelnen Rekombinationsraten addieren. Die resultierende Lebensdauer berechnet sich somit nach der Summenformel

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i}. \quad (2-9)$$

Bei räumlicher Homogenität ergibt sich aus der Lebensdauer τ eine Diffusionslänge L freier Ladungsträger.

Def. Diffusionslänge L $L := \sqrt{D \cdot \tau}$. (2-10)

Dabei ist D die Diffusionskonstante, welche gemäß der Einstein-Beziehung aus der Beweglichkeit μ berechnet werden kann:

$$D = \frac{kT}{e} \mu. \quad (2-11)$$

Hier ist k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und e die Elementarladung.

Oft wird die Diffusionslänge eines Volumens mit weiteren Rekombinationsmechanismen an Linien oder Oberflächen zu einer *effektiven Diffusionslänge* L_{eff} kombiniert. L_{eff} entspricht dann der Diffusionslänge L eines fiktiven Halbleiters ohne diese zusätzlichen Linien oder Oberflächen, welche zur selben Wahrscheinlichkeit, über eine gewisse Strecke zu diffundieren, führen würde. Beispielsweise definiert Donolato als effektive Diffusionslänge einer Solarzelle mit Versetzungen die Diffusionslänge einer versetzungsfreien Solarzelle, welche zur selben Ladungsträgersammelrate am pn-Übergang führt [Don98]. Bei anderen Autoren gehen in die effektive Diffusionslänge auch die Rekombinationsgeschwindigkeiten an Korngrenzen und Waferoberflächen ein. In dieser Arbeit werden die Begriffe folgendermaßen benutzt:

L_0	Diese „Hintergrunddiffusionslänge“ umfasst alle Rekombinationen im Volumen, außer an Versetzungen oder Probenoberflächen.
L	Diese Diffusionslänge umfasst alle Rekombinationen im Volumen, inklusive der Rekombinationen an Versetzungen, jedoch nicht an den Probenoberflächen. Diese Größe entspricht der in [Don98] als L_{eff} bezeichneten Größe.
L_{eff}	Diese Diffusionslänge umfasst alle Rekombinationen.

Falls nicht näher umschrieben, wird im Folgenden mit dem Begriff „Diffusionslänge“ immer die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger bezeichnet.

2.2.2 Rekombinationsmechanismen

Zur eingehenden Erklärung der Rekombinationsmechanismen, welche die Lebensdauer eines freien Elektrons oder Loches begrenzen, sei auf die zahlreiche Fachliteratur verwiesen⁷.

Am wichtigsten in typischen multikristallinen Solarzellen ist die *Störstellen-Rekombination*, deren erste theoretische Beschreibung 1951/52 von SHOCKLEY, READ, und HALL geliefert wurde [Hal51, Hal52, Sho52]. Diese Rekombination läuft über ein in der Bandlücke zusätzlich eingeführtes Energieniveau als Zwischenschritt ab. Die Rekombinationswahrscheinlichkeit wird durch dieses Niveau, welches durch einen Kristalldefekt eingeführt wird,

⁷ Eine recht umfangreiche Zusammenstellung findet sich z. B. in der Dissertation von Schmidt [Schm98].

deutlich erhöht. Dieser Mechanismus dominiert in der Basis der Solarzelle und an deren Oberflächen.

Relevant ist außerdem die *Auger-Rekombination*, bei welcher die Übergangsenergie an ein drittes Teilchen (Elektron oder Loch) abgegeben wird, welches diese danach schrittweise als Wärmeenergie abgibt. Wird diese Energie z. B. an ein Elektron im Leitungsband abgegeben, so ist die Netto-Auger-Rekombinationsrate proportional zum Quadrat der Elektronendichte im Leitungsband, weil zwei Elektronen beteiligt sind. Wegen dieser starken Dotierungsabhängigkeit gewinnt die Auger-Rekombination im hochdotierten Emitter der Solarzelle an Bedeutung.

2.3 Reflexionsverluste

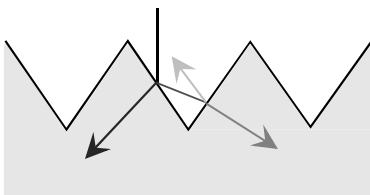


Abbildung 2-4 Strahlenverlauf auf einer texturierten Siliziumoberfläche.

Ein Teil des auf die Solarzelle auftreffenden Lichtes geht durch Reflexion verloren. In früheren Arbeiten wurde gezeigt, dass der Reflexionsfaktor R auf einer typischen antireflexbeschichteten Solarzelle aus blockerstarrtem Silizium von Korn zu Korn erheblich variieren kann [Rin96, Rin98]. Der Reflexionsfaktor kann auf einer $10 \times 10 \text{ cm}^2$ großen Fläche durchaus zwischen 3 % und 10 % schwanken⁸.

Die lateralen Reflexionsunterschiede entstehen zum großen Teil aufgrund unterschiedlicher Oberflächenrauigkeit der einzelnen Siliziumkörner nach dem Abätzen des Sägeschadens. Im günstigen Fall wird senkrecht einfallendes Licht, wie nebenstehende Abbildung skizziert, *zweimal* von der Solarzelle reflektiert, wobei jedes Mal auch ein Anteil eingekoppelt wird. Die Ausbildung einer pyramidenartigen Struktur wird durch spezielle chemische Texturätzungen begünstigt⁹.

2.4 Interne und externe Quanteneffizienz

Die *externe Quanteneffizienz (EQE)* ist der Anteil der auf die Solarzelle auftreffenden Photonen, welche im Kurzschlussfall zum Austreten eines Elektrons in den äußeren Stromkreis führen. Sie lässt sich aus dem gemessenen Kurzschlussstrom I_{sc} , der Leistung P_L , sowie der Wellenlänge λ des eingestrahlt Lichtes berechnen:

$$EQE := \frac{I_{sc}/e}{P_L / (h \frac{c}{\lambda})} . \quad (2-12)$$

⁸ Siehe z. B. das Reflexionstopogramm auf Seite 41.

⁹ Eine Untersuchung der Prozesse bei der chemischen Texturierung findet sich in der Diplomarbeit von Poddey [Pod02].

Dabei ist e die Elementarladung, h das plancksche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit. Die externe Quanteneffizienz wird neben den Eigenschaften des Zellvolumens auch durch die Reflexion R der Oberfläche beeinflusst. Bei vernachlässigbarer *Absorption* an der Solarzelloberfläche kann dieser Reflexionseinfluss durch einen Korrekturfaktor herausgerechnet werden:

$$IQE := \frac{1}{1-R} EQE. \quad (2-13)$$

Die so definierte *interne Quanteneffizienz (IQE)* ist dann von Lichtreflexionen an der Oberfläche unabhängig. Die *IQE* entspricht der *EQE* im Falle verschwindender Reflexion und Absorption. Sie wird von folgenden Mechanismen bestimmt:

1. Rekombination der Minoritätsladungsträger im Zellvolumen
(Basis, Raumladungszone und Emitter)
2. Rekombination der Minoritätsladungsträger an den Oberflächen
(Vorderseite, Rückseite)
3. Ladungsträgerrückfluss durch Kurzschlüsse in der Solarzelle

Der Einfluss der ersten beiden Mechanismen hängt von der Eindringtiefe des eingestrahnten Lichtes und damit von seiner Wellenlänge ab. Führt man die topografischen *IQE*-Messungen bei Wellenlängen um 835 nm (entsprechend einer Eindringtiefe von ca. 16 μm) durch, so wird bei typischen multikristallinen Solarzellen über 98 % des Lichtes im Basismaterial unterhalb des Emitters absorbiert¹⁰.

Die Oberflächenrekombination an der Vorderseite der Solarzelle kann bei dieser Wellenlänge vernachlässigt werden, da die hauptsächlich in der Basis generierten Elektronen nach Durchqueren der Raumladungszone Majoritäten sind, deren Konzentration durch die hohe Emitterdotierung konstant gehalten wird. Die Vorderseitenrekombination beeinflusst die *IQE* nennenswert nur im kurzwelligen Bereich unter 500 nm Wellenlänge, weil kurzwelliges Licht hier zu einem größeren Teil im Emitter absorbiert wird¹¹.

Der Einfluss der rückseitigen Oberflächenrekombination ist in den meisten Fällen ebenfalls vernachlässigbar, wie Abbildung 2-5 verdeutlicht, welche die interne Quanteneffizienz als Funktion der Wellenlänge für eine typische multikristalline Solarzelle zeigt. Eingezeichnet ist jeweils der gesamte Wertebereich für Rückseitenrekombinationsgeschwindigkeiten S_b von 0 bis ∞ . Hervorgehoben wurde die für Solarzellen aus blockerstartem Silizium typische Diffusionslänge von 150 μm . Bei 835 nm Wellenlänge liegt der Einfluss der Rückseite bei knapp einem Prozent, wenn man den maximal möglichen Wertebereich $S_b = 0 \dots \infty$ ansetzt. Realistische Werte für S_b liegen jedoch bei den hier untersuchten Solarzellen innerhalb einiger

¹⁰ Die topografischen *IQE*-Messungen dieser Arbeit wurden alle mit Wellenlängen um 835 nm durchgeführt.

¹¹ Siehe hierzu auch Abbildung 4-5 auf Seite 36.

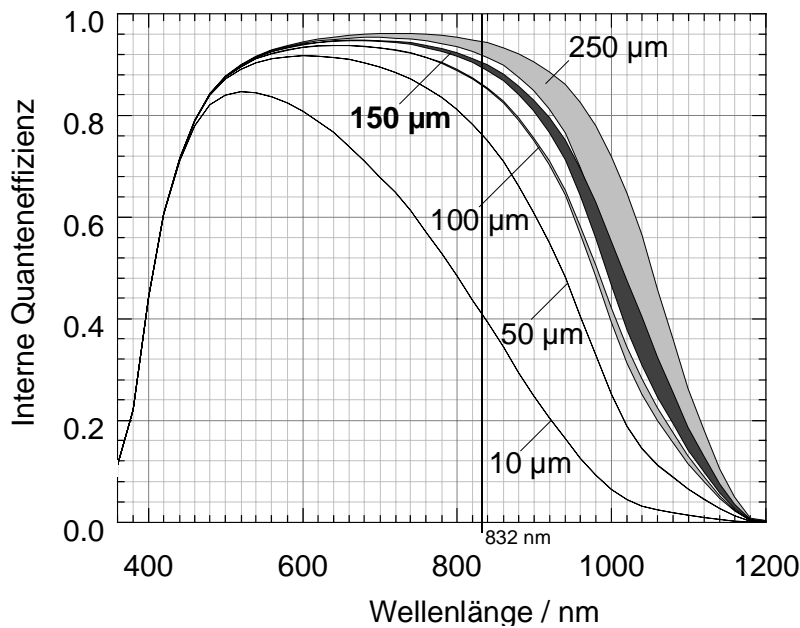


Abbildung 2-5 Berechnete IQE über der Wellenlänge der anregenden Strahlung für verschiedene Diffusionslängen L in der Basis von $10\ \mu\text{m}$ bis $250\ \mu\text{m}$ für eine typische multikristalline Solarzelle. Die eingezeichneten Flächen schließen alle Rückseitenrekombinationsgeschwindigkeiten von 0 bis unendlich ein. Für die Rechnungen wurde das kommerzielle Computerprogramm PC1D benutzt [Bas96].

$1000\ \text{cm}^2/\text{s}$, womit sich der resultierende IQE -Bereich noch einmal deutlich verkleinert¹². Die Quantenausbeute bei $835\ \text{nm}$ Wellenlänge wird also dominiert von Volumenrekombinationen in der Basis der Solarzelle.

Der Einfluss von Kurzschlüssen wird in Kapitel 10 gesondert beschrieben und in dieser Arbeit durch Hinzuziehen von Thermografiemessungen weitgehend ausgeschlossen.

2.5 Herstellung der Siliziumwafer

Als Ausgangsmaterial wird bis heute meist Restsilizium aus der Elektronikindustrie verwendet, dessen Reinheit etwas unterhalb der dort benötigten Qualität liegt. In naher Zukunft wird – aufgrund des starken Wachstums der Solarzellindustrie – in wachsendem Maße auch direkt Silizium für Solarzellen in der entsprechend notwendigen Reinheit hergestellt werden.

Aus diesem Ausgangsmaterial werden in verschiedenen Verfahren Kristalle gezogen, aus denen die Wafer geschnitten werden. Beim *Czochralski-Verfahren* wird rotierend ein ca. $1\ \text{m}$ langer und ca. $10\ \text{cm}$ breiter einkristalliner Zylinder aus der Schmelze gezogen. Dieser Zylinder wird nachfolgend in runde Wafer zersägt.

Beim *Blockguss-Verfahren* wird das Silizium in einem Tiegel zu einem Block erstarrt. Eine typische Blockgröße ist derzeit ca. $70 \times 70 \times 25\ \text{cm}^3$. Das Silizium wird dabei flüssig in den

¹² Siehe Abbildung 4-4 auf Seite 35.

Tiegel abgegossen. Bei der nachfolgenden Erstarrung bildet sich ein multikristalliner Block mit typischen Korngrößen von einigen mm bis zu einem Zentimeter Durchmesser. Zur Solarzellprozessierung werden die Blöcke zunächst in Säulen von z. B. $12.5 \times 12.5 \text{ cm}^2$ Grundfläche zersägt, welche dann ihrerseits in Scheiben zerschnitten werden. Die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger dieses Materials wird von Korngrenzen und Clustern aus Versetzungen beeinträchtigt. Verunreinigungen in gelöster Form, als Komplexe oder als Ausscheidungen erhöhen die Rekombination ebenfalls. Diese Fremdstoffe lagern sich auch an Korngrenzen und Versetzungen an und erhöhen deren Rekombinationsaktivität. Wesentlich für den Wirkungsgrad der Solarzelle ist die räumliche Dichte, die Rekombinationsaktivität und Passivierbarkeit der ausgedehnten Defekte.

Neben dem Blockguss-Verfahren hat sich außerdem das Bridgeman-Verfahren etabliert, bei dem das Silizium im selben Tiegel aufgeschmolzen und wieder erstarrt wird.

2.6 Prozessierung der Wafer zur Solarzelle

2.6.1 Konventioneller Prozess und RTP

Wie in Abbildung 2-6 skizziert, sind zur Herstellung einer funktionsfähigen Solarzelle aus einem Siliziumwafer einige Schritte bei erhöhter Temperatur in einem Ofen notwendig. Die Zeichnung zeigt die beiden Prozesse, welche für die vorliegende Dissertation verwendet und näher untersucht wurden. Sie unterscheiden sich hauptsächlich durch die Art des Ofens und die Geschwindigkeit des Prozesses. Links dargestellt ist ein *Industrieprozess*, in welchem konventionelle Öfen genutzt werden, die mit glühenden Heizwendeln betrieben werden. Rechts aufgetragen ist der sogenannte „*Rapid Thermal Process*“ (RTP), in welchem die Wafer optisch durch Bestrahlung mit Licht erhitzt werden. Abbildung 2-7 zeigt einen RTP-Ofen. Das in der vorliegenden Dissertation verwendete RTP-Verfahren, welches detailliert in der Diplomarbeit von Peters beschrieben ist [Pet99a], erlaubt wesentlich steilere Temperaturrampen als die konventionelle Methodik und eignet sich damit besonders zur Untersuchung der Prozesskinetik. Außerdem werden deutlich kürzere Prozesszeiten erzielt, was im Hinblick auf zukünftige industrielle Fertigung gewinnbringend erscheint.

Nach dem Heraussägen eines Wafers aus einem Siliziumblock ist dessen Oberfläche mit feinen Mikrorissen durchsetzt [Bor98]. Dieser Sägeschaden wird durch Abätzen einer dünnen Schicht entfernt. Beim RTP im Labor werden anschließend oberflächliche metallische und organische Verunreinigungen durch die in der Halbleitertechnik übliche RCA¹³-Reinigung entfernt [Ker70].

¹³ Diese Methode wurde von der Firma RCA entwickelt. Eine detailliertere Beschreibung findet sich auch in [Göt94b].

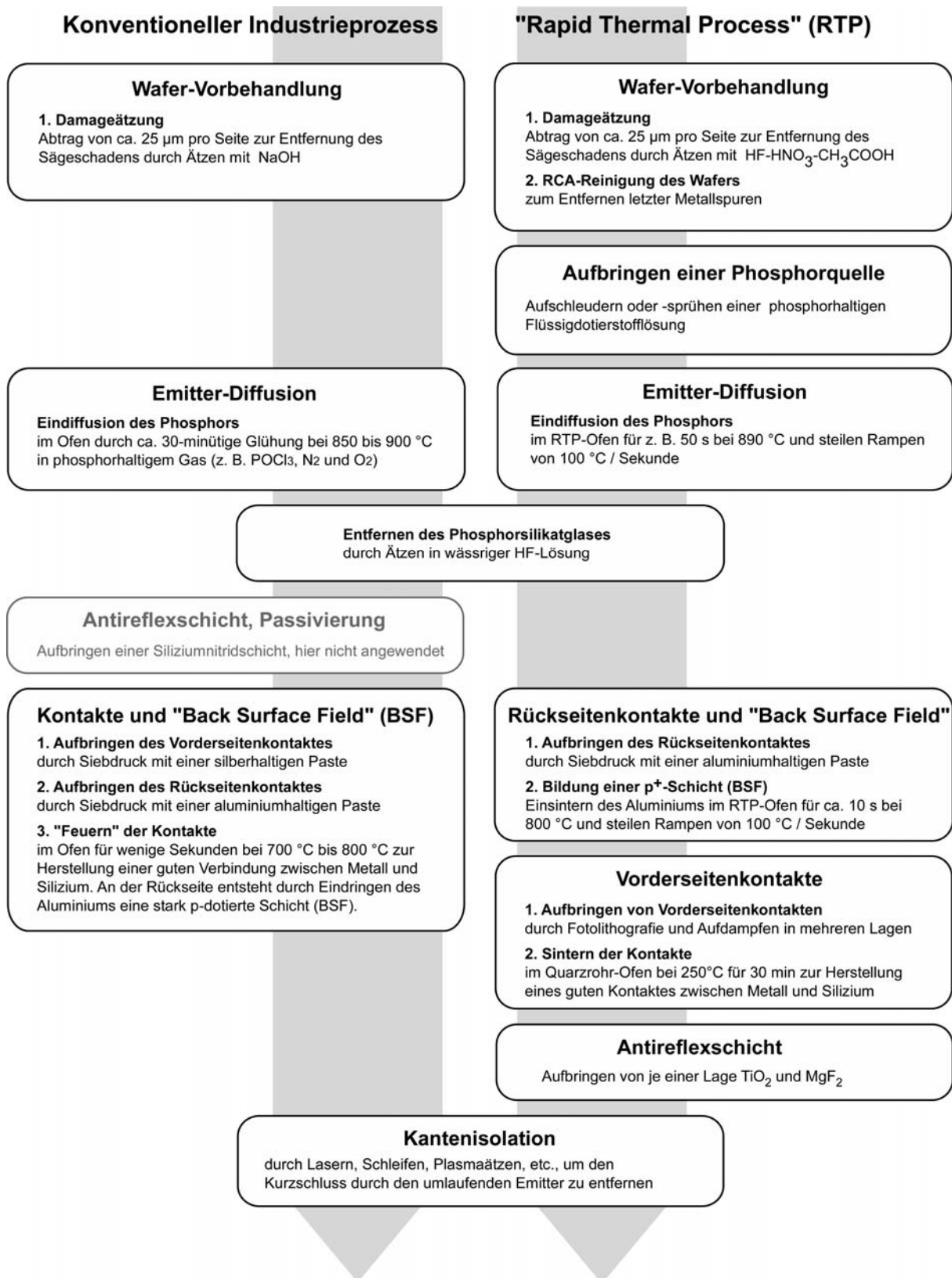


Abbildung 2-6 Schematische Darstellung zweier Solarzellprozesse. Links: Konventioneller Industrieprozess mit Hochtemperaturschritten im normalen Quarzrohrföfen. Rechts: Laborprozess unter Verwendung eines RTP-Ofens. Identische Prozessschritte wurden in der Mitte gezeichnet. Beide Prozesse wurden für diese Arbeit verwendet, jedoch unter Verzicht auf die Siliziumnitridschicht beim Industrieprozess (Kapitel 12 und 13).

Nachfolgend wird Phosphor durch ca. 30-minütige Glühung in einem phosphorhaltigem Gasgemisch (z. B. POCl_3 , N_2 und O_2) in einem Quarzrohrföfen bei ca. $875\text{ }^\circ\text{C}$ eindiffundiert. Alternativ kann auch flüssiger phosphorhaltiger Dotierstoff aufgeschleudert oder gesprüht und der Phosphor anschließend im Ofen eindiffundiert werden. Die Eindringtiefe des Emitters beträgt in den hier beschriebenen Prozessen einige 100 nm. Die Konzentration des Phosphors liegt im Emitter in der Größenordnung von einigen 10^{20} cm^{-3} . Bei der Diffusion entsteht als oberste Schicht ein Phosphorsilikatglas, welches anschließend durch Ätzen in wässriger HF-Lösung entfernt wird. Der Prozessschritt der Emitterdiffusion beeinflusst die Eigenschaften des gesamten Solarzellvolumens aufgrund der hohen Temperatur in empfindlicher Weise. Beim hier genutzten RTP ist diese Diffusion der einzige Hochtemperaturschritt.

Während der Eindiffusion des Emitters diffundieren aus dem Solarzellvolumen metallische Verunreinigungen in die oberste phosphorhaltige Schicht. Dieses sogenannte Gettern ist in Kapitel 2.6.2 beschrieben.

Das Aufbringen einer wasserstoffhaltigen Siliziumnitridschicht im dargestellten Industrieprozess führt zu einer verminderten Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit an der Vorderseite. Diese Schicht hat außerdem gute Antireflexeigenschaften und führt zu einer Wasserstoffpassivierung des Zellvolumens während des nachfolgenden Hochtemperaturschrittes (siehe nächstes Kapitel). In den hier untersuchten Solarzellen wurde auf die Siliziumnitridschicht verzichtet, da die Wasserstoffpassivierung gesondert untersucht wird.

Es folgt die Belegung des Siliziums mit Metallkontakten. Der Rückseitenkontakt wird in diesen beiden einfachen Solarzellprozessen ganzflächig per Siebdruck mit einer metallischen Paste aufgebracht. Der Vorderseitenkontakt wird im Industrieprozess ebenfalls durch Siebdruck hergestellt. Die Metallpaste muss nach dem Trocknen eingesintert werden („Feuern“), um einen guten Kontakt zum Silizium herzustellen. Im hier genutzten RTP-Prozess wird dieser Kontakt durch Fotolithografie und mehrlagiges Aufdampfen von Titan, Palladium und Silber hergestellt.

Zur Verringerung der Rekombination von Elektronen an der Rückseite der Zelle wird dort eine hochdotierte p^+ -Schicht erzeugt, an welcher sich ein elektrisches Feld („Back Surface Field“, BSF) ausbildet, welches die Elektronen abstößt [Man73, Kov96]. Diese Schicht entsteht beim Eindringen des Aluminiums, welches oberhalb von $577\text{ }^\circ\text{C}$ ein Eutektikum mit dem Silizium bildet.

Im hier dargestellten RTP - Verfahren wird auf eine Nitridpassivierung verzichtet und eine Antireflexschicht in Form von je einer Lage TiO_2 und MgF_2 aufgebracht.

Abschließend wird in beiden Prozessen der an den Zellkanten umlaufende Emitter entfernt, um Kurzschlüsse zu vermeiden. Üblich ist hier das Plasma-Ätzen oder mechanische Schleifen der Kanten eines Zellenstapels oder chemisches Ätzen. Auch die Isolation durch Einlasern eines umlaufenden Grabens auf der Zellrückseite wird industriell angewendet.

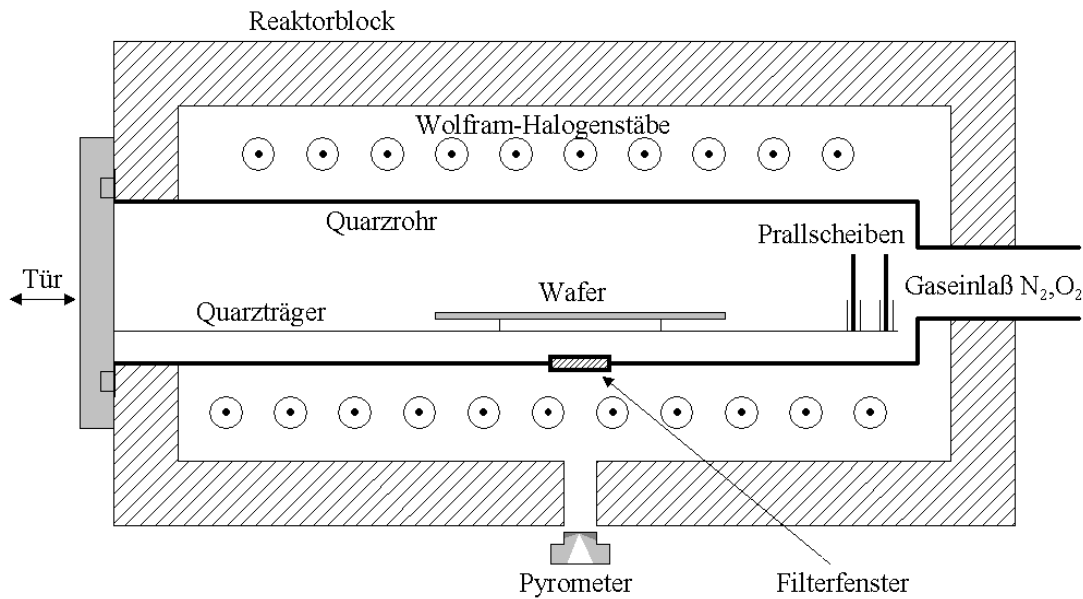


Abbildung 2-7 RTP-Ofen, wie er für diese Arbeit verwendet wurde [Pet99b]. Der Wafer wird „optisch“ durch Bestrahlung mit Licht aus Wolfram-Halogenlampen geheizt. Die Gesamtleistung der Lampen beträgt bis zu 31.5 kW.

2.6.2 Gettern

Bei der Eindiffusion des Emitters beobachtet man, dass Verunreinigungen aus dem Volumen in die phosphorbeschichtete Oberfläche diffundieren. Dieses sogenannte Phosphor-Diffusions-Gettern (PDG) wurde zum Beispiel von Macdonald et al. mit Hilfe von Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) an blockerstarten Wafern nachgewiesen [Mac02].

Daneben wird auch die Aluminiumschicht auf der Rückseite der Solarzelle zum Gettern genutzt (Al-Gettern). Oberhalb der eutektischen Temperatur von 577 °C, bei welcher eine flüssige Aluminium-Silizium-Legierung entsteht, ist die Löslichkeit vieler Metalle mit einigen Atomprozenten 10^4 - bis 10^{10} - mal höher als im Silizium [Ple99]. Beide Gettermethoden (Phosphor u. Aluminium) können gleichzeitig als sogenanntes Co-Gettern genutzt werden.

Das Phosphor-Diffusions-Gettern (PDG) beruht zum einen auf einer erhöhten Löslichkeit von Verunreinigungen in der stark p-dotierten Schicht, was zu einer Segregation der Metalle dorthin führt (Fermi-Level-Effekt) [Spiec97, Mye00]. Der Segregationskoeffizient, d. h. das Verhältnis der Löslichkeit einer Verunreinigung in der Getterschicht zur Löslichkeit in der Basis der Solarzelle, ist temperaturabhängig. Des Weiteren wird von einigen Autoren die Möglichkeit angeführt, dass einige Metallatome in der stark phosphorhaltigen Schicht Paare mit den Phosphoratomen bilden, welche die Konzentration freier Metallatome in der n-dotierten Schicht senkt und ebenfalls zur Diffusion von Metallen in die Phosphorschicht führt [Hal64, Gil90a, Spiec97]. Drittens würden 3d-Elemente wie Mn, Fe und Co in stark Phosphor-dotiertem Silizium ($[P] > 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) und bei Temperaturen von $T \leq 900 \text{ °C}$ auf substitutionelle Plätze wechseln, was ebenfalls die Gesamtlöslichkeit steigern würde [Hal64,

Gil90a, Spiec97]. Die letzten beiden Mechanismen werden jedoch z. B. für Fe auch angezweifelt [Ist99]¹⁴.

Die experimentelle untersuchte Wirkung des PDG ist weit stärker, als nach diesen drei Mechanismen theoretisch zu erwarten wäre. Es ist wahrscheinlich, dass das PDG durch Selbstinterstitielle verstärkt wird, deren Konzentration bei der Diffusion von Phosphor in das Silizium um einige Größenordnungen gegenüber dem thermischen Gleichgewicht angehoben wird [Spiec97, Mye00]. Durch den Kick-Out-Mechanismus wird dabei die Diffusion solcher Verunreinigungen beschleunigt, die einen nennenswerten substitutionellen Anteil haben wie Au, Pt und Zn. Jedoch erklärt dies nicht das verstärkte Gettern von 3d-Metallen, die vornehmlich interstitiell gelöst sind (Ti bis Cu). Myers et al. weisen jedoch auf die Entstehung von Phosphorpräzipitaten im Emitter hin, an welchen sich Metallsilizide bilden können [Our84, Cor96, Mye00]. Solche Silizide würden wie eine Senke für die Verunreinigungen wirken. Welche Mechanismen vorherrschen, hängt auch von der Phosphorkonzentration in der n-Schicht ab.

Die Netto-Wirkung beim PDG und Al-Gettern wird stark von Metallausscheidungen beeinflusst, welche sich in der Basis der Solarzelle befinden können. Bestimmte Ausscheidungen in der Basis können sich so langsam auflösen, dass gelöste Metalle immer wieder „nachgeliefert“ werden und deren Konzentration nicht ausreichend abnimmt [Ple99, Mac02]. Zur vollständigen Auflösung von typischen Eisenausscheidungen¹⁵ beim Aluminium-Gettern berechneten Plekhanov et al. Zeiten in der Größenordnung von 10 Stunden [Ple99]. Eine Beteiligung eines dritten Elementes wie Sauerstoff oder Kohlenstoff könnte die Auflösung der Ausscheidungen weiter verlangsamen. Sowohl McDonald et al. wie auch Istratov et al. untersuchten die Metallkonzentrationen in multikristallinen Solarsiliziumwafern mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) [Mac02, Ist03]. Sie fanden Konzentrationen weit oberhalb der Werte, welche zur Erklärung der gemessenen Ladungsträgerlebensdauern angenommen werden müssten, wenn diese Metalle vollständig gelöst vorliegen würden. Daraus kann gefolgert werden, dass ein großer Teil dieser Metalle in schwächer rekombinationsaktiver Form, z. B. in Ausscheidungen, vorliegt¹⁶. Dies erklärt auch, warum blockerstartes Silizium nach unvollständigem Gettern oberhalb von 950 °C an gewissen Positionen sogar schlechter werden kann (thermische Degradation). Joshi et al. demonstrieren experimentell eine deutliche Abnahme der Rekombination in stark defektreichen Gebieten multikristallinen Siliziums durch Al-Gettern für 4 Stunden bei 1100 °C [Jos01], was sie mit einer weitgehenden Auflösung von Ausscheidungen erklären. Ob jedoch alle Ausscheidungstypen auf diese Weise in wenigen Stunden auflösbar sind, erscheint fraglich.

¹⁴ Für eine Paarbildung mit (positiv geladenem) Phosphor fehlt nach Istratov die wichtigste treibende Kraft, weil Fe in n-dotiertem Silizium entweder neutral oder positiv geladen ist.

¹⁵ Plekhanov et al. nahmen beispielsweise an, dass Eisen bei 900 °C bis zur Löslichkeit angereichert wurde und anschließend bei 700 °C zur Ausscheidung gebracht wurde.

¹⁶ Beispielsweise wird Eisen in ausgeschiedener Form als weniger rekombinationsaktiv angesehen als interstitiell gelöst [Ple99, Ist03].

Korngrenzen und Versetzungen stellen konkurrierende Senken für Verunreinigungen dar. Es stellt sich somit die Frage, ob diese ausgedehnten Defekte während der normalen Emitterdiffusion eher gereinigt oder verunreinigt werden. In diesem Zusammenhang sei auf die Experimente zum RTP-Solarzellprozess in Kapitel 13 und die Diskussion verwiesen.

Inwieweit bei kurzen Solarzellprozessen wie dem RTP überhaupt ein Gettern stattfinden kann, lässt sich anhand der mittleren Entfernung L^M , bis zu der die Verunreinigungsatome M in der Prozesszeit diffundieren können, abschätzen. Für die Diffusionskonstante D^M der jeweiligen Verunreinigung M gilt in einem begrenzten Temperaturbereich:

$$D^M = D_0^M \cdot \exp\left(-\frac{E_a^M}{kT}\right), \quad (2-14)$$

wobei die Konstanten D_0^M und E_a^M von unterschiedlichen Autoren gemessen wurden. k ist hierbei die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur in Kelvin.

Zur Berechnung der Diffusionskonstante von *Kupfer* in Silizium mit einer Bor-Dotierung von $N_a < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ist folgende Gleichung genauer, welche auch den Effekt der Paarbildung mit Bor berücksichtigt [Ist98]¹⁷. Sie gilt mindestens im Bereich von $T = 265 \text{ K}$ bis 1173 K .

$$D^{Cu} = \frac{3 \cdot 10^{-4} \exp(-2090/T)}{1 + 2.584 \cdot 10^{-20} \exp(4990/T) \cdot (N_a/T)} \text{ cm}^2/\text{s}. \quad (2-15)$$

Bei einem Solarzellprozess mit einer einzigen konstanten Temperatur, die für eine Dauer t gehalten wird, gilt für die Entfernung L_M :

$$L_M = \sqrt{D^M \cdot t}. \quad (2-16)$$

Falls L_M kleiner als die Solarzeldicke ist, kann das Gettern nur in der Nähe der Oberfläche stattfinden. Voraussetzung für diese vereinfachte Annahme ist jedoch, dass die Diffusionskonstante nicht durch andere Prozesse wie z. B. die bei der Phosphordiffusion injizierten Selbstinterstitiellen verstärkt wird. Die Diffusion von Fremdatomen, die zu einem nennenswerten Anteil auch substitutionell gelöst sind, ist daher komplizierter.

¹⁷ Diese Gleichung 2-15 ist gegenüber der von Hall und Racette in [Hal64] veröffentlichten Beziehung $D = 4.7 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-0.43 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2/\text{s}$ ($T = 400 \text{ °C}$ bis 900 °C) vor allem im Bereich kleinerer Temperaturen realistischer [Ist02]. Für typische Gettertemperaturen $T > 800 \text{ °C}$ ist der Unterschied beider Gleichungen gering.

2.6.3 Wasserstoffpassivierung

Die Volumenlebensdauer der Minoritätsladungsträger einer multikristallinen Solarzelle kann durch Eindiffusion von atomarem Wasserstoff in die Solarzelle deutlich erhöht werden. Der Mechanismus der Wasserstoffpassivierung ist bis heute nicht endgültig geklärt. Weit verbreitet ist das Modell der Besetzung unabgesättigter Bindungen (engl.: dangling bonds) durch die Wasserstoffatome, welche an Kristalldefekten und -oberflächen auftreten [Pea92, Jac92, Lüd99]. Die Vorstellung von unabgesättigten Bindungen als freie unbesetzte Orbitale ist jedoch zu einfach, weil sich diese Orbitale aus energetischen Gründen zu Paarbindungen zusammenbiegen, welche allerdings ihrerseits rekombinationsaktive Zustände in der Bandlücke erzeugen [Stü86].

Im Solarzellmaterial spielen *Fremdatome* eine große Rolle bei der Rekombination von Minoritätsladungsträgern (Störstellen-Rekombination). Die Passivierung von Defekten, an welchen Verunreinigungen beteiligt sind, ist daher sehr wichtig. Im hier untersuchten blockgegossenen Silizium ist Sauerstoff die am stärksten vertretene Verunreinigung¹⁸. Sauerstoff tritt interstitiell gelöst, in Form von Komplexen, als SiO_x -Ausscheidung ($x \approx 2$) oder in Kombination mit anderen Verunreinigungen auf. Korngrenzen, welche durch Anlagerung von Sauerstoff elektrisch rekombinationsaktiv werden, können durch Bildung von Hydroxylgruppen, d. h. von Si-OH-Bindungen passiviert werden [Kaz85]. Daneben können sich an Sauerstoffausscheidungen weitere Fremdatome (z. B. Metalle) anlagern, welche die Rekombination schon bei geringer Konzentration deutlich erhöhen können. Metalle sind im Silizium im Allgemeinen viel beweglicher als Sauerstoff. Ein weiterer Passiviermechanismus von Wasserstoff besteht in der Deaktivierung der Rekombinationstätigkeit von ursprünglich geladenen Fremdatomen durch Bildung neutraler Komplexe [Lüd99].

Sauerstoffausscheidungen (SiO_x) in Silizium tragen eine positive Ladung und ziehen dadurch im p-dotierten Silizium die Minoritätsladungsträger an [Hwa85, Abe91]. Bei Injektionsdichten von 10^{13} cm^{-3} führt eine schwache positive Ladung in Silizium mit einer p-Dotierung von $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ zum Anwachsen der Rekombination an der Si- SiO_x -Grenzfläche¹⁹ [Abe91]. Eine denkbare Wirkung der Wasserstoffpassivierung könnte daher in einer Abschwächung dieser positiven Beladung bestehen.

Zur Wasserstoffpassivierung werden zur Zeit vier verschiedene Methoden eingesetzt: MIRHP-Passivierung, Siliziumnitrid-Beschichtung, Wasserstoff-Ionen-Implantation und Tempern in Formiergas (N_2/H_2 bei ca. 400 °C) [Lüd99, Sop02]. Besondere Bedeutung erlangten besonders die ersten beiden Verfahren, die im Folgenden erläutert werden.

¹⁸ In versetzungsarmen Gebieten wurden Konzentrationen $[\text{O}_i]$ interstitiell gelösten Sauerstoffs zwischen $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ am Blockboden und $7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ in der Blockkappe gemessen [Law02a].

¹⁹ Eine *starke* positive Oxidladung wirkt jedoch schon oberhalb sehr kleiner Injektionsdichten rekombinationsmindernd, da eine Verarmung von Löchern entsteht.

a) MIRHP-Passivierung

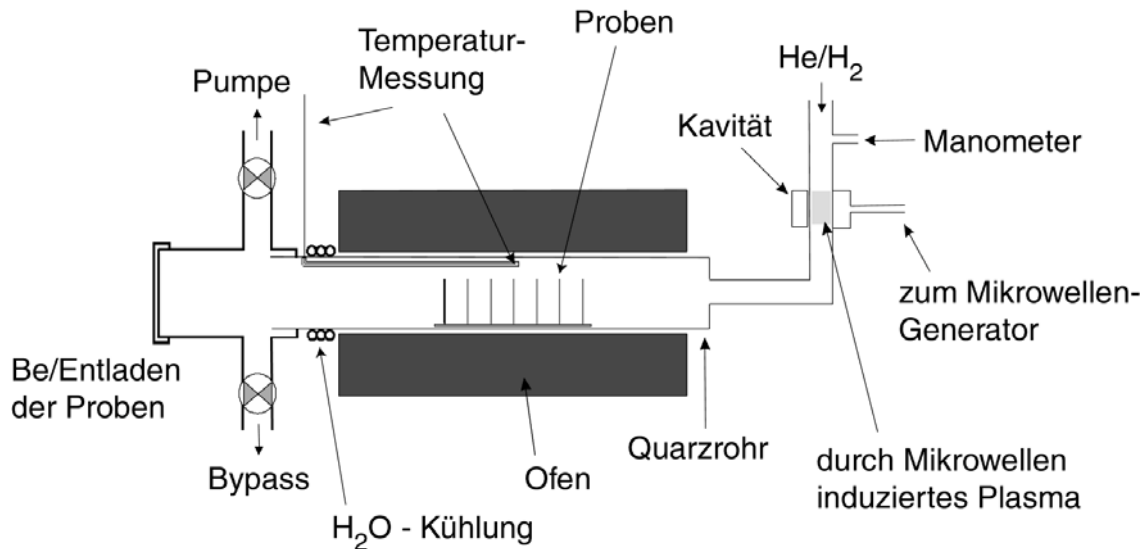


Abbildung 2-8 Schematischer Aufbau der in dieser Arbeit benutzten MIRHP – Passivierungsanlage [Spieg98c].

Das Einbringen der H-Atome kann durch Begasen mit atomarem Wasserstoff erfolgen, welcher durch Mikrowellen aufgespalten wurde. Eines dieser Verfahren hat sich unter dem Namen „Microwave Induced Remote Hydrogen Plasma (MIRHP)“ eingebürgert. Die zugehörige Anlage ist in Abbildung 2-8 skizziert. Ein Gemisch aus molekularem Wasserstoff und Helium durchläuft eine Kavität, in welche Mikrowellen von z. B. 50 Watt Leistung eingekoppelt werden. Die Mikrowellen induzieren in der Kavität ein Plasma. Auf dem Weg zur ca. 1 m entfernten Probenkammer werden die Wasserstoffatome durch das Helium an der Rekombination zu Molekülen gehindert. Der Wasserstoff dringt in die vorgeheizten Proben ein. In der Praxis verwendet man ein unbrennbares Gemisch von ca. 90 % Helium und 10 % Wasserstoff. Messungen zeigten, dass der Anteil von durch Mikrowellen erzeugtem, atomarem Wasserstoff nicht weiter ansteigt, wenn höhere H₂-Konzentrationen verwendet werden [Spieg98a]. Wichtig an der hier beschriebenen Technik ist die Tatsache, dass sich das Plasma für die Proben unsichtbar hinter einem Rohrknick in einiger Entfernung befindet („remote“). Dadurch wird eine Schädigung der Probenoberfläche durch die UV-Strahlung des Plasmas verhindert. Aufgrund der niedrigen Temperaturen von ca. 350 °C kann die MIRHP-Passivierung an der fast fertig prozessierten Solarzelle vorgenommen werden.

Der in das Silizium eindiffundierende Wasserstoff neigt bei geringeren Temperaturen wieder zur Bildung von H₂-Molekülen. Die dabei freiwerdende Energie kann Diffusionsprozesse von Verunreinigungen beschleunigen. Spiegel beobachtete bei zu langer MIRHP-Passivierung einiger Solarzellen eine Verringerung des Füllfaktors und der Leerlaufspannung [Spieg98b]. Dieser Effekt wird in der genannten Arbeit mit einer möglichen Eindiffusion von Metallen der Kontaktfinger in die Raumladungszone unter dem Emitter erklärt, was jedoch dort nicht nachgewiesen werden konnte.

b) Siliziumnitrid-Beschichtung

Eine weitere Möglichkeit der Wasserstoffpassivierung besteht in der Abscheidung einer Schicht aus hydrogenisiertem amorphem Siliziumnitrid ($a\text{-SiN}_x\text{:H}$) auf die Solarzelloberseite. Hierzu nutzt man z. B. PECVD-Reaktoren²⁰ mit den Prozessgasen SiH_4 und NH_3 [Schm98]. Eine solche Schicht hat drei Wirkungen: Neben der Oberflächenpassivierung des Emitters ist sie eine gute Antireflexschicht. Des Weiteren diffundieren Wasserstoffatome in einem anschließenden Hochtemperaturschritt ($T > 600\text{ °C}$, z. B. beim Feuern der Kontakte) aus der Siliziumnitridschicht in die Solarzellbasis und passivieren dort Volumendefekte [Lüd99]. Sopori nimmt dabei an, dass der Wasserstoff vor dem Tempern nicht direkt in der Nitridschicht, sondern an plasmainduzierten Defekten angelagert ist [Sop02].

²⁰ PECVD steht für „plasma enhanced chemical vapor deposition“ und bedeutet „plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung“. Die Wafer werden dabei in einem Ofen den Prozessgasen ausgesetzt, welche durch ein elektromagnetisches Wechselfeld zum Plasma angeregt werden.

3 Defekte im Silizium

Der in dieser Arbeit ausschließlich untersuchte Solarzelltyp aus blockerstartem multikristallinem Silizium wird maßgeblich durch seine im Material vorkommenden Kristalldefekte beeinflusst. Da die Defekte Rekombinationszentren in der Bandlücke einführen, sinkt durch sie die Ladungsträgerlebensdauer und damit der Wirkungsgrad der Solarzelle. Man unterscheidet zwischen punktförmigen Defekten (Leerstellen, Zwischengitteratome), linienförmigen Defekten (Versetzungen), flächenhaften Defekten (Korngrenzen, Kristalloberflächen, Stapelfehler) und volumenhaften Defekten (Agglomerate von Fremdatomen wie Komplexe oder Ausscheidungen). Durch ihre mechanische Spannung und durch unabgesättigte Bindungen können die Defekte Fremdatome gettern. Die Rekombinationsaktivität hängt stark von diesen zusätzlichen Verunreinigungen ab. Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf den Versetzungen, weshalb diese im Folgenden eingehender beschrieben werden. Daneben werden Korngrenzen grob klassifiziert und eine typische Verteilung beider Defektarten im blockgegossenen Silizium gezeigt.

3.1 Versetzungen

Eine Versetzung kann man sich modellhaft folgendermaßen vorstellen: Der Kristall werde gedanklich bis zu einer Linie eingeschnitten. Durch Verbiegen wird die Kristallhälfte auf einer Seite dieses Schnittes um einen sogenannten *Burgersvektor* versetzt, sodass die Schnittflächen wieder perfekt zusammenpassen. Die Linie, bis zu der der Kristall eingeschnitten wurde, heißt *Versetzung*. Hat der Burgersvektor eine Komponente senkrecht zur Versetzung, müssen hierbei Atomlagen hinzugefügt oder entfernt werden. Liegt der Burgersvektor exakt senkrecht zur Versetzung, spricht man von einer *Stufenversetzung*. Bei exakter paralleler Ausrichtung ergibt sich eine *Schraubenversetzung*. Beide Typen sind für einen kubischen Kristall in den Abbildungen 3-1 und 3-2 dargestellt.

Die Störung existiert nur in der Umgebung der Versetzungslinie, welche fadenförmig durch den Kristall läuft. In Silizium spalten Versetzungen oft in parallel laufende, nur wenige Atomlagen voneinander entfernt liegende Partialversetzungen auf.

Abbildung 3-3 zeigt eine nicht aufgespaltene Versetzung im Diamantgitter des Siliziums mit einem Winkel von 60° zwischen Burgersvektor und Versetzungslinie. Im blockerstarten Silizium verlaufen die Versetzungen im Allgemeinen gekrümmt und durcheinander, wie in Abbildung 3-4 zu sehen ist.

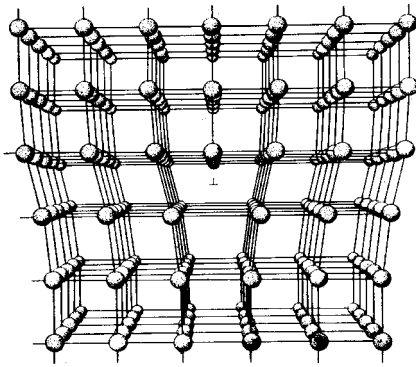


Abbildung 3-1 Atomanordnung einer Stufenversetzung in einem kubischen Kristall [Wei89a].

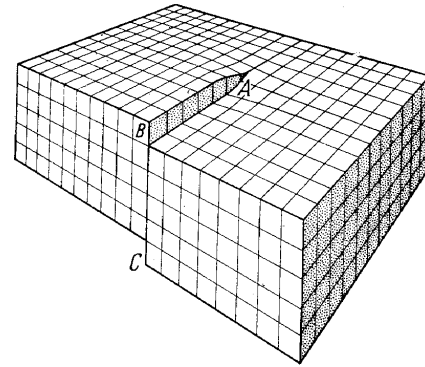


Abbildung 3-2 Gittermodell einer Schraubenversetzung in einem kubischen Kristall [Kle90a].

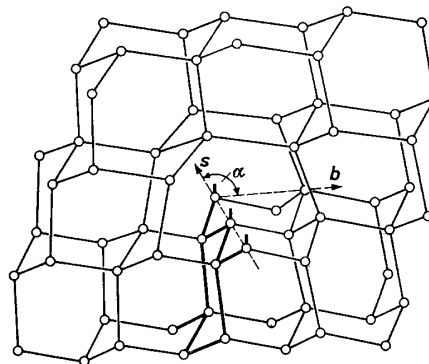


Abbildung 3-3 60°-Versetzung in Silizium in einer (111) Ebene [Wei89b]. Die eingeschobene Ebene ist fett markiert. Deutlich sichtbar sind die unabgesättigten Bindungen entlang der Versetzungslinie.

Versetzungen können nur auf Flächen enden, an welchen die Kristallsymmetrie aufhört, oder geschlossene Schleifen bilden. Auch Verzweigungen sind möglich. Da der Burgersvektor einer Versetzung konstant bleibt, ändert sich der Winkel zwischen Burgersvektor und Tangente an die Versetzung entlang derselben, wenn diese gekrümmt durch den Raum läuft. Eine Versetzung kann damit an einem Ort schraubenartig und an einem anderen Ort stufenartig sein.

Versetzungen sind bei hinreichend großen Temperaturen und mechanischen Spannungen mobil. Außerdem können sie unter mechanischer Spannung neue Versetzungen ausstoßen. Durch diese Versetzungsmultiplikation und durch Bewegung von Versetzungen wird der Kristall plastisch verformt. Dadurch können mechanische Spannungen abgebaut werden.

Würde sich eine Versetzung wie in Abbildung 3-1 nach rechts oder links bewegen, so müssten dazu nur eine Reihe von Bindungen unterhalb der Versetzung „umklappen“. Dieser Vorgang wird Gleiten genannt. Die von der Versetzung durchlaufene Ebene heißt Gleitebene. Eine Bewegung der Versetzung nach oben, bzw. unten würde erfordern, dass von der eingeschobenen Ebene eine Atomreihe weggenommen, bzw. zu ihr hinzugefügt werden müsste. Dieses sogenannte Klettern erfordert, dass Leerstellen oder Selbstinterstitielle zu der Versetzung diffundieren und ist daher bei geringeren Temperaturen unwahrscheinlicher.

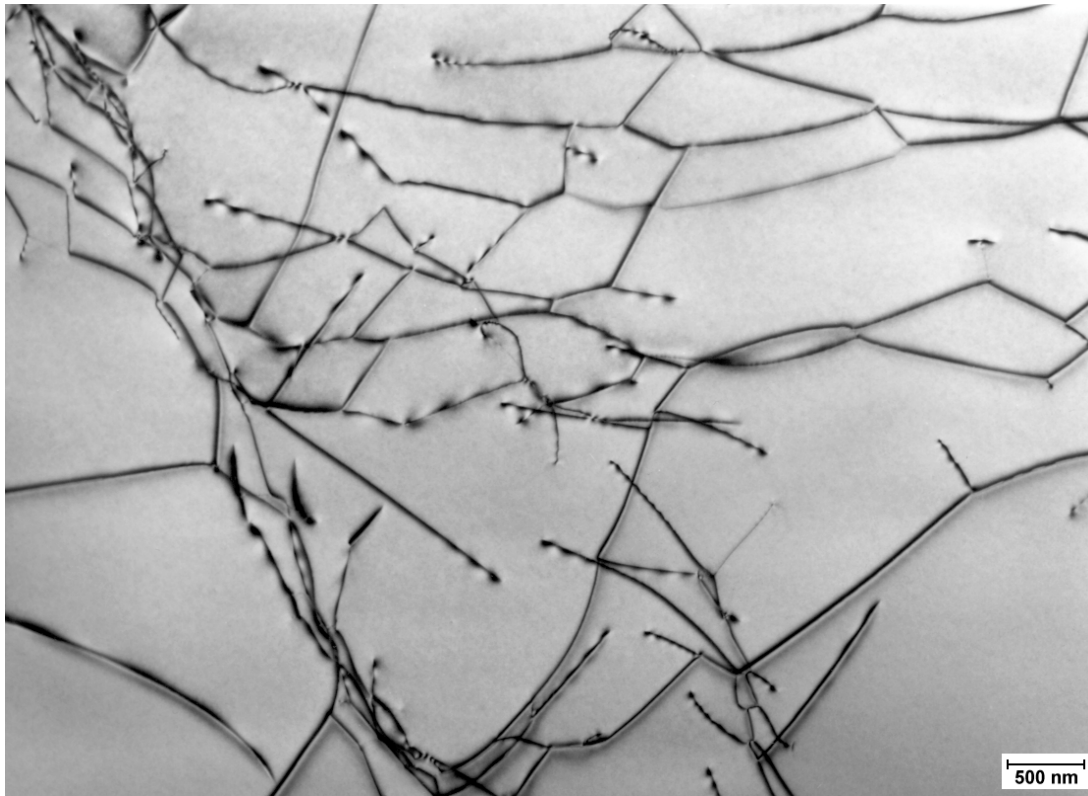


Abbildung 3-4 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von Versetzungen eines Wafers aus der Mitte eines gegossenen Siliziumblockes nach dem Solarzellprozess bei geringer (ca. 20000-facher) Vergrößerung [Wer00]. Die Enden der Versetzungen liegen an den Oberflächen der dünnen Probe. Das Bild macht deutlich, wie durcheinander die Versetzungen im Realfall liegen können. Die Aufnahme wurde im Bereich A der in Abbildung 12-1 auf Seite 78 gezeigten Probe gemacht.

Definition: Als *Versetzungsdichte* bezeichnet man die Summe der Weglängen aller in einem gegebenen Volumen liegenden Versetzungen, geteilt durch dieses Volumen.

Im Grenzfall geradliniger Versetzungen, die senkrecht zur planen Oberfläche einer Probe stehen, ist die so definierte Versetzungsdichte gleich der Anzahl von Durchstoßpunkten durch diese Oberfläche pro Fläche. Die Versetzungsdichte erhöht sich um einen Faktor $1/\cos(\vartheta)$, wenn diese alle unter einem Winkel von ϑ gegen die Flächennormale orientiert sind.

Da der Winkel ϑ bei den großflächigen Untersuchungen in dieser Arbeit für jede einzelne Versetzung verschieden und unbekannt war, wurde vereinfachend angenommen, dass die Versetzungen senkrecht zur Oberfläche stehen²¹. Die ausgewerteten Versetzungsdichten erstreckten sich im Normalfall über mehrere Größenordnungen (z. B. 10^4 cm^{-2} bis 10^7 cm^{-2}), sodass dieser Fehler bei der Bestimmung der normalisierten Rekombinationsstärke im Allgemeinen vernachlässigbar war.

²¹ Im Prinzip könnte man auch von einem *mittleren* Winkel von 45° ausgehen. Da allerdings nur der relative Unterschied zwischen verschiedenen Versetzungsdichten von Belang war, wurde auf diesen Korrekturfaktor verzichtet.

Bei Solarzellen aus blockgegossenem Silizium haben Versetzungen einen großen Anteil an der Rekombination im Volumen. Daher wurden in der Vergangenheit Anstrengungen unternommen, die Zahl der entstehenden Versetzungen beim Blockgießen zu vermindern. Franke et. al. führten umfangreiche Finite-Elemente-Simulationen zur Versetzungsentstehung in multikristallinem blockgegossenem Silizium durch [Fra98, Fra00a]²². Simuliert wurde das von der früheren Firma Bayer Solar entwickelte SOPLIN-Verfahren²³, bei welchem die Flüssig-Fest-Grenzfläche planar durch den Kristall läuft und der Block anschließend definiert auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Nach Franke ist der Abkühlprozess in drei Phasen zu unterteilen:

- 1) Kurz nach der Erstarrung steigt die Versetzungsdichte sprunghaft auf einen Plateauwert zwischen 10^2 und 10^3 cm^{-2} an. Dieser Plateauwert hängt vom Temperaturgradienten an der Phasengrenze und damit von der Abkühlgeschwindigkeit des Blockes ab.
- 2) In der zweiten Phase entstehen weitere Versetzungen durch thermische Spannungen, weil sich der Block beim Abkühlen zusammenzieht. Diese Spannungen werden durch plastische Deformation bei der Versetzungsentstehung und -bewegung abgebaut.
- 3) Nach Unterschreiten einer Temperatur von ca. 1000 °C kommt diese Entstehung und Bewegung von Versetzungen zum Erliegen [Fra00b]. Während der weiteren Abkühlung bis auf Raumtemperatur werden nun mechanische Spannungen aufgebaut, die nicht mehr durch plastische Deformation verringert werden können.

Beim SOPLIN-Verfahren wurden die thermischen Spannungen durch eine zeitliche Vergleichmäßigung der Anlagensteuerung verringert. Daneben wurde die Anfangsversetzungsdichte kurz nach der Erstarrung durch eine partielle Verlangsamung der Kristallisationsgeschwindigkeit reduziert. Diese Maßnahmen führten letztlich in Teilen des Blockes zu einer Abnahme der Versetzungsdichte um ca. 50 % [Fra00c, Häß00].

In dieser Dissertation wird öfter der Begriff des *Versetzungsclusters* benutzt. Darunter soll eine lokale Zusammenballung von Versetzungen verstanden werden, die sich in einem gemeinsamen Muster anordnen. In horizontal geschnittenen Wafern aus blockgegossenem Solarsilizium haben diese Versetzungscluster typischerweise einen Durchmesser von 100 bis 1500 μm auf der geätzten Waferoberfläche (siehe z. B. Abbildung 12-1 auf Seite 78).

3.2 Korngrenzen

An einer Korngrenze stoßen zwei Bereiche mit unterschiedlicher Kristallorientierung zusammen. Man kann eine Korngrenze durch Angabe einer Drehung, durch die das erste Korn mit

²² Das in [Fra00a] genutzte Verfahren zur Versetzungsdichtemessung wurde im Rahmen der hier vorliegenden Dissertation entwickelt und später weiter verbessert. Es trug in Zusammenarbeit mit dem Aachener Institut Access e. V. zur Reduzierung der Versetzungsdichte in blockgegossenem BAYSIX®-Silizium bei und wird detailliert in Kapitel 6 auf Seite 46 beschrieben.

²³ Die Abkürzung steht für *Solidification by planar interface* und wird bei der Firma Deutsche Solar in Freiberg zur Produktion von BAYSIX®-Wafeln eingesetzt.

dem zweiten zur Abbildung kommt, charakterisieren. Die Drehung wird eindeutig beschrieben durch Angabe zweier Koordinaten für die Achsrichtung relativ zum ersten Korn und einer Koordinate für den Drehwinkel. Außerdem sind noch zwei Koordinaten für die Richtung des ersten Korns relativ zur Korngrenze notwendig. Eine Korngrenze wird somit durch fünf unabhängige Koordinaten eindeutig charakterisiert.

Von einer *Kleinwinkelkorngrenze* spricht man, wenn der Drehwinkel zwischen beiden Körnern in der Größenordnung von einigen Winkelminuten bis zu rund 4° liegt. Man kann eine solche Korngrenze durch eine Aneinanderreihung von parallelen Versetzungen aufbauen [Kle90b].

Liegt die Drehachse, mit der sich beide Körner zur Deckung bringen lassen, *parallel* zur Korngrenze, so spricht man von einer *Tilt Korngrenze*. Sind beide Körner nur um eine Achse *senkrecht* zur Korngrenze verdreht, so nennt man diese eine *Twist Korngrenze*. Auch hier gibt es beliebige Mischformen. Eine reine Tilt Kleinwinkelkorngrenze kann man aus Stufenversetzungen aufbauen, wohingegen eine reine Twist Kleinwinkelkorngrenze aus einem System von Schraubenversetzungen zusammensetzbar ist.

Bei *Großwinkelkorngrenzen* sind die angrenzenden Körner um einen größeren Winkel gegeneinander verkippt. Wie Versetzungen sind Großwinkelkorngrenzen bevorzugte Orte für Fremdatome. Sie sind oft erheblich rekombinationsaktiv.

Bei einer *Zwillingskorngrenze* gehen beide Körner durch Spiegelung an einer Ebene auseinander hervor. Zwillingskorngrenzen mit (111)-Spiegelebene als Korngrenze kommen im blockgegossenen Silizium oft parallel liegend und sehr gerade vor. In früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass Zwillingskorngrenzen sehr oft nicht rekombinationsaktiv sind [Rin96]. Dies ist in der hohen Passgenauigkeit der angrenzenden Kristallite zueinander begründet.

3.3 Verteilung ausgedehnter Defekte im blockgegossenen Silizium

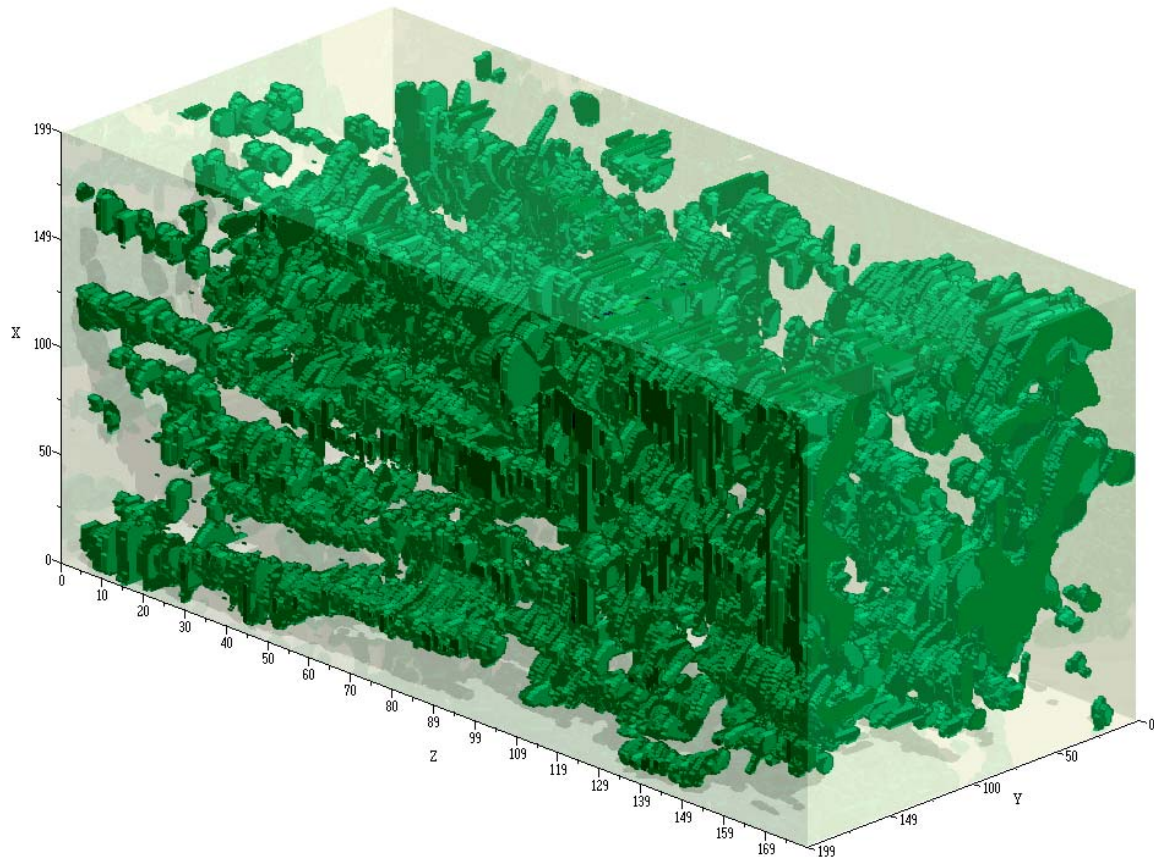


Abbildung 3-5 Verteilung ausgedehnter Defekte in einer Säule blockgegossenen Baysix®-Siliziums [Wol99]. Die Querschnittsfläche der Säule beträgt $10 \times 10 \text{ cm}^2$ und ihre Länge 28 cm (aufgeteilt in 180 Scheiben). Grün markiert sind Gebiete hoher Defektdichte, welche bevorzugt Versetzungen und Kleinwinkelkorngrenzen enthalten. Die laterale Auflösung beträgt in dieser Darstellung $500 \mu\text{m}$.

1999 führte Wolf am IKZ Berlin eine Untersuchung zur großräumigen Verteilung ausgedehnter Defekte in blockgegossenem Silizium durch. Hierzu wurde eine vom Blockboden bis zur Kappe reichende Säule in Wafer zersägt. Die einzelnen Scheiben wurden zunächst poliergeätzt, dann einer SIRTTL-Defektätzung unterworfen und mit einem handelsüblichen Bildscanner eingescannt. Die Gebiete hoher Defektdichte (überwiegend Versetzungen und Kleinwinkelkorngrenzen) wurden danach manuell durch Umfahren mit der Computermaus markiert. Diese Gebiete sind in Abbildung 3-5 dargestellt, welche einen Überblick über die gesamte Säule gibt.

Die Defekte ordnen sich großräumig in Schläuchen an. Es ist möglich, dass die Bereiche, welche bereits am Blockboden höhere Versetzungsdichten enthalten, beim Erstarren des Blockes einfach mit nach oben wachsen. Dies wäre neben der Entstehung durch mechanische Spannungen nach der Erstarrung ein weiterer Grund für das Vorhandensein von Versetzungen in den Wafern.

4 Einfluss der Versetzungsdichte auf die interne Quanteneffizienz *IQE*

Eines der zentralen Themen der vorliegenden Dissertation ist die experimentelle Bestimmung der normalisierten Linienrekombinationsgeschwindigkeit Γ an Versetzungen. Die hierfür notwendigen Voraussetzungen werden in diesem Kapitel erklärt.

Versetzungen beeinträchtigen die IQE einer Solarzelle umso mehr, je größer ihre normalisierte Linienrekombinationsgeschwindigkeit Γ ist. Misst man an verschiedenen benachbarten Orten auf der Solarzelle die Versetzungsdichte ρ zusammen mit der IQE, so ergibt sich eine Kurve $IQE(\rho)$, deren Form im Wesentlichen durch den Parameter Γ und eine Hintergrunddiffusionslänge L_0 des versetzungsfreien Kristalls bestimmt ist²⁴. In diesem Kapitel wird ein Modell entwickelt, welches den theoretischen Verlauf der Kurve $IQE(\rho)$ für ein gegebenes Γ und ein L_0 vorhersagt. Durch Variation der Parameter Γ und L_0 kann diese theoretische Kurve an eine gemessene angefügt und damit der Parameter Γ indirekt „gemessen“ werden.

Im ersten Schritt wird auf das Modell von Donolato zurückgegriffen, welches die Abhängigkeit der Diffusionslänge von der Versetzungsdichte als Funktion $L(\rho)$ vorhersagt. Im zweiten Schritt wird ein Modell basierend auf dem Finite-Elemente-Programm PC1D entwickelt, welches die Abhängigkeit $IQE(L)$ herstellt. Aus der Kombination beider Schritte ergibt sich der Zusammenhang $IQE(L(\rho))$

4.1 Donolato-Modell für den Zusammenhang $L(\rho)$

Den Einfluss der Versetzungsdichte auf die *Diffusionslänge*, bzw. die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger wurde unter verschiedenen vereinfachenden Annahmen theoretisch hergeleitet [Opd77, Wig81, Lax78, Ghi89, Don98]. Am realistischsten ist dabei der Ansatz von Donolato [Don98], der mit nur wenigen Vereinfachungen auskommt. Dieses Modell wird im Folgenden skizziert.

²⁴ Eine Voraussetzung hierfür ist, dass Γ über dem betrachteten Gebiet hinreichend konstant ist.

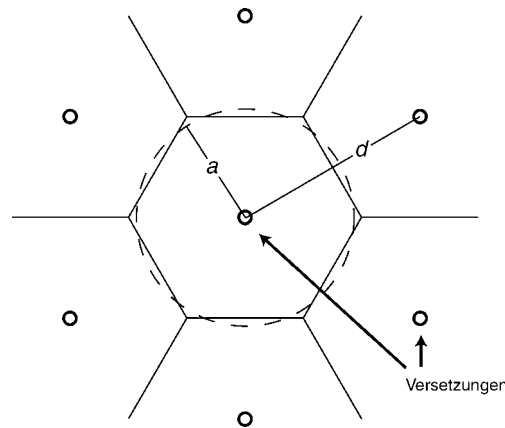


Abbildung 4-1 Anordnung der Versetzungen beim Donolato-Modell in einem hexagonalen Muster.

Die Versetzungen laufen hierbei alle geradlinig senkrecht von der Oberfläche in einen unendlich tiefen Kristall hinein. An der Oberfläche bilden sie, wie in Abbildung 4-1 dargestellt, ein hexagonales Muster. Wegen der Symmetrie genügt es, eine hexagonale Elementarzelle zu betrachten. Diese Elementarzelle wird durch einen Zylinder approximiert und angenommen, dass die Ladungsträgerdichten und -ströme sich zylindersymmetrisch verhalten, wodurch sich das Problem um eine Raumdimension verringert. Die verbleibenden Raumkoordinaten sind der Abstand r von der Versetzung und die Tiefe z unter der Oberfläche. Der Radius a des Zylinders wird so gewählt, dass die Kreisfläche πa^2 identisch mit der Fläche $\sqrt{3}/2 \cdot d^2$ des Hexagons wird, wobei d der Abstand benachbarter Versetzungen ist. Die Versetzungsdichte ist dann gegeben durch $\rho = 1/(\pi a^2)$.

Donolato umgeht die Lösungen der Differentialgleichungen für die Ladungsträgerdichte durch Lösen der Differentialgleichung 4-1 für die Ladungsträgersammelwahrscheinlichkeit φ , welche als die Wahrscheinlichkeit definiert ist, dass ein am Ort r, z generierter Ladungsträger die Oberfläche des Halbleiters erreicht.

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} - (1/L_0^2) \varphi = 0. \quad (4-1)$$

L_0 ist die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger bei verschwindender Rekombination an der Versetzung und den Oberflächen. Die Randbedingungen sind

$$\varphi(r,0) = 1, \quad (4-2)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial r} \right)_{r=a} = 0 \quad (4-3)$$

und

$$\lim_{r \rightarrow 0} \left(2\pi r D \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) = \gamma \varphi(0, z). \quad (4-4)$$

Donolatos Lösungsansatz lautet $\varphi(r, z) = \exp(-z/L_0) - u(r, z)$, wobei der Exponentialterm bereits die Lösung für den Fall ohne Versetzung ist. Die Funktion $u(r, z)$ ist die Verringerung von φ , welche durch die Versetzung hervorgerufen wird. Die verbleibende Differentialgleichung für u löst Donolato durch Übergang auf die Fouriersinustransformierte

$$\tilde{u}(r, k) = \int_0^{\infty} u(r, z) \sin(kz) dz . \quad (4-5)$$

Die Vorstellung einer unendlich dünnen Versetzung führt hierbei zu der mathematischen Schwierigkeit, dass die allgemeine Lösung von $\tilde{u}(r, k)$ in der zu Gleichung 4-4 korrespondierenden Randbedingung für $r \rightarrow 0$ divergiert. Da letztlich nur Volumenintegrale über φ benutzt werden, kann dieses Problem gelöst werden, indem $\tilde{u}(0, k)$ durch den Mittelwert von $\tilde{u}(r, k)$ über einen sehr kleinen Radius ε ersetzt wird:

$$\tilde{u}(0, k) \rightarrow \frac{1}{\pi \varepsilon^2} \int_0^{\varepsilon} \tilde{u}(r, k) 2\pi r dr . \quad (4-6)$$

Der Parameter ε entspricht einem endlichen Radius der Versetzung, dessen Einfluss sehr gering wird, wenn er hinreichend klein gewählt wird. In dieser Arbeit wurde mit $\varepsilon = 50$ nm gerechnet. Einerseits ist dann der Einfluss von ε in guter Näherung vernachlässigbar [Don98], und andererseits ist das Integral in Gleichung 4-8 noch mit vertretbarem Aufwand numerisch berechenbar.

Die Diffusionslänge berechnet Donolato durch Integration der Ladungsträgersammelwahrscheinlichkeit über das Volumen C der Elementarzelle:

$$L = \frac{1}{\pi a^2} \int_C \varphi(\vec{r}) dV . \quad (4-7)$$

Die Rechnung ergibt schließlich die Abhängigkeit der Diffusionslänge L von der Versetzungsdichte ρ mit den Parametern L_0 , γ und ε [Don98]:

$$L(\rho) = L_0 - (2/\pi)\rho \Gamma \int_0^{\infty} \frac{1}{\mu^4} \frac{1}{1 + \frac{\Gamma}{\pi} \left(\frac{1 - \mu\varepsilon K_1(\mu\varepsilon)}{\mu^2 \varepsilon^2} + \frac{I_1(\mu\varepsilon) K_1(\mu a)}{\mu \varepsilon I_1(\mu a)} \right)} dk \quad (4-8)$$

mit

$$\mu = \sqrt{k^2 + \frac{1}{L_0^2}} . \quad (4-9)$$

Hierbei sind K_l und I_l die modifizierten Besselfunktionen nullter Ordnung. L_0 ist die Diffusionslänge der Minoritäten bei verschwindender Versetzungsdichte und Oberflächenrekombination, $\Gamma = \gamma/D$ ist die normalisierte Rekombinationsstärke der Versetzungen, ε ist der oben erwähnte Versetzungsradius, ρ steht für die Versetzungsdichte und a ist durch $\rho = 1/(\pi a^2)$ gegeben. Wie auf Seite 11 beschrieben, wird L_0 auch als „Hintergrunddiffusionslänge“ bezeichnet.

Wenn wir, wie oben beschrieben, mit $\varepsilon = 50$ nm rechnen, hat die Schar der $L(\rho)$ -Kurven die zwei freien Parameter L_0 und Γ .

4.2 PC1D -Modell für den Zusammenhang IQE(L)

In dem oben zitierten Artikel von Donolato wird bereits eine grobe Vorhersage der IQE in Abhängigkeit der Versetzungsdichte ρ abgeleitet. In einem weiteren Schritt erweitert Donolato das Modell für den Fall einer Solarzelle endlicher Dicke. Die dort benutzte Annahme einer Solarzelle mit unendlich hoher Rückseitenrekombinationsgeschwindigkeit und unendlich dünnem Emitter erscheint jedoch zu einfach. Speziell das in realen Solarzellen eingebrachte verwendete Back-Surface-Field führt bei der hier benutzten Wellenlänge von 832 nm zu höheren IQE-Werten als bei Donolato angenommen. In dieser Arbeit wird daher ein realistischeres Modell benutzt, in welchem beliebige Solarzellparameter simuliert werden können.

Die Berechnung erfolgt mit dem kommerziellen Computerprogramm PC1D [Bas96] und liefert den Zusammenhang zwischen der Diffusionslänge der Minoritäten L und der internen Quanteneffizienz IQE.

Die Parameter der PC1D-Simulation für einen speziellen Solarzelltyp wurden in dieser Arbeit unter anderem durch Anpassen der Wellenlängenabhängigkeit der IQE an die Messwerte ermittelt (siehe Abbildung 4-2). Die durch diesen Fit in einem besonders defektarmen Teil der Solarzelle gewonnenen Parameter (Rückseitenrekombinationsgeschwindigkeit, Rückseitenreflexion, etc.) werden fortan als konstant für die ganze Solarzelle angenommen. Durch die verschiedenen Versetzungsdichten variiert nur die Diffusionslänge L . Einige Daten (z. B. zum Emitterprofil) wurden direkt von den Herstellern der Solarzellen übernommen²⁵.

Nach Festlegung der Modellparameter wird durch PC1D der Zusammenhang zwischen der Diffusionslänge L der Minoritätsladungsträger in der Basis und der IQE der Solarzelle errechnet. Ein solcher Zusammenhang ist in Abbildung 4-3 dargestellt. Es zeigt sich, dass die so berechnete Funktion IQE(L) sehr gut durch folgende Funktion mit den Parametern $y_0, A_1, t_1, A_2, t_2, A_3, t_3$, beschrieben werden kann, welche in Abbildung 4-3 als durchgezogene Linie eingetragen ist.

²⁵ Detaillierte Angaben zu den Parametern der zwei in dieser Arbeit untersuchten Solarzelltypen finden sich im Anhang (Kapitel 16.5).

$$IQE(L) = y_0 + A_1 \left[1 - \exp\left(-\frac{L}{t_1}\right) \right] + A_2 \left[1 - \exp\left(-\frac{L}{t_3}\right) \right] + A_3 \left[1 - \exp\left(-\frac{L}{t_3}\right) \right]. \quad (4-10)$$

Da die Rechenergebnisse von PC1D nicht analytisch vorliegen, wird diese Formel genutzt, um die Diffusionslänge von Gleichung 4-8 in die interne Quanteneffizienz für einen speziellen Solarzellentyp umzurechnen.

Den Einfluss der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten auf die $IQE(L)$ -Kurven zeigen die Abbildungen 4-4 und 4-5.

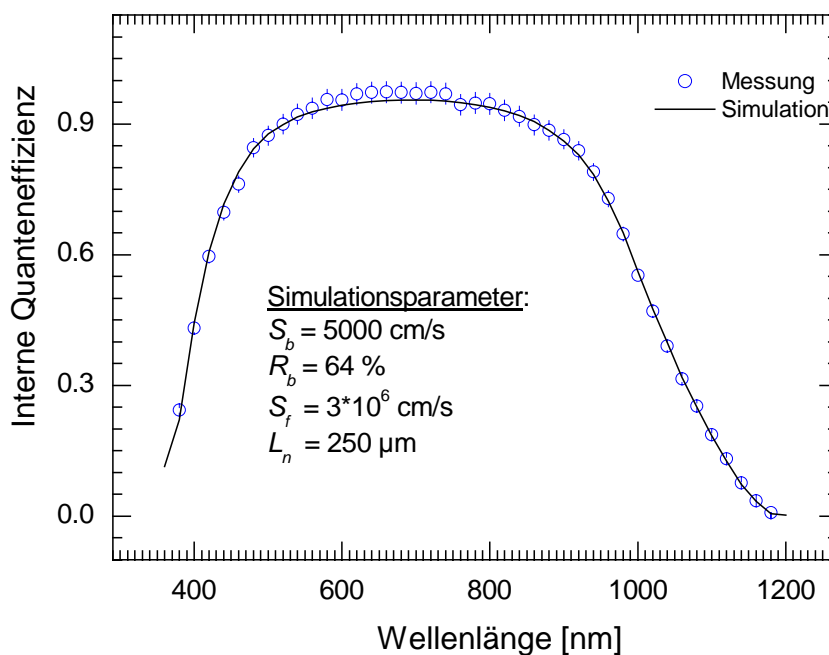


Abbildung 4-2 Fit des mit PC1D simulierten spektralen Verlaufs der IQE an die Messwerte. Die Simulationsparameter sind: S_b : Rückseitenrekombinationsgeschwindigkeit, R_b : Rückseitenreflexionsfaktor für das eingestrahelte Licht, S_f : Vorderseitenrekombinationsgeschwindigkeit, L_n : Diffusionslänge der Elektronen in der p-dotierten Basis. Die Messung wurde an einer Position mit minimaler Defektdichte von Dr. Giso Hahn an der Universität Konstanz durchgeführt. Die Messfläche hatte einen Durchmesser von ca. 4 mm. Eine möglichst geringe Defektdichte mit entsprechend hoher Diffusionslänge ist wichtig, um einen maximalen Einfluss der Rückseitenrekombinationsgeschwindigkeit zu erhalten.

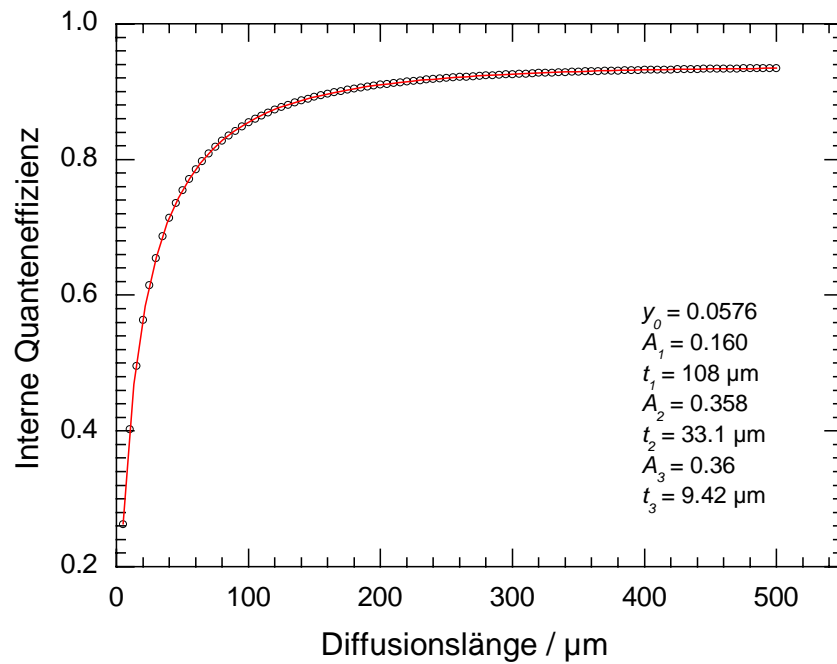


Abbildung 4-3 Mit PC1D berechnete IQE bei einer Wellenlänge von 838 nm als Funktion der Diffusionslänge L der Minoritätsladungsträger in der Basis der Solarzelle, welche in einem konventionellen Ofen prozessiert wurde. Angenommen wurde eine Rückseitenrekombinationsgeschwindigkeit S_b von 5000 cm/s, eine Vorderseitenrekombinationsgeschwindigkeit S_f von $3 \cdot 10^6$ cm/s und eine Probendicke von 278 μm . Die kleinen Kreise zeigen das Ergebnis von PC1D. Die durchgezogene Linie entspricht der Funktion nach Gleichung 4-10, deren Parameter im Diagramm rechts eingetragen sind.

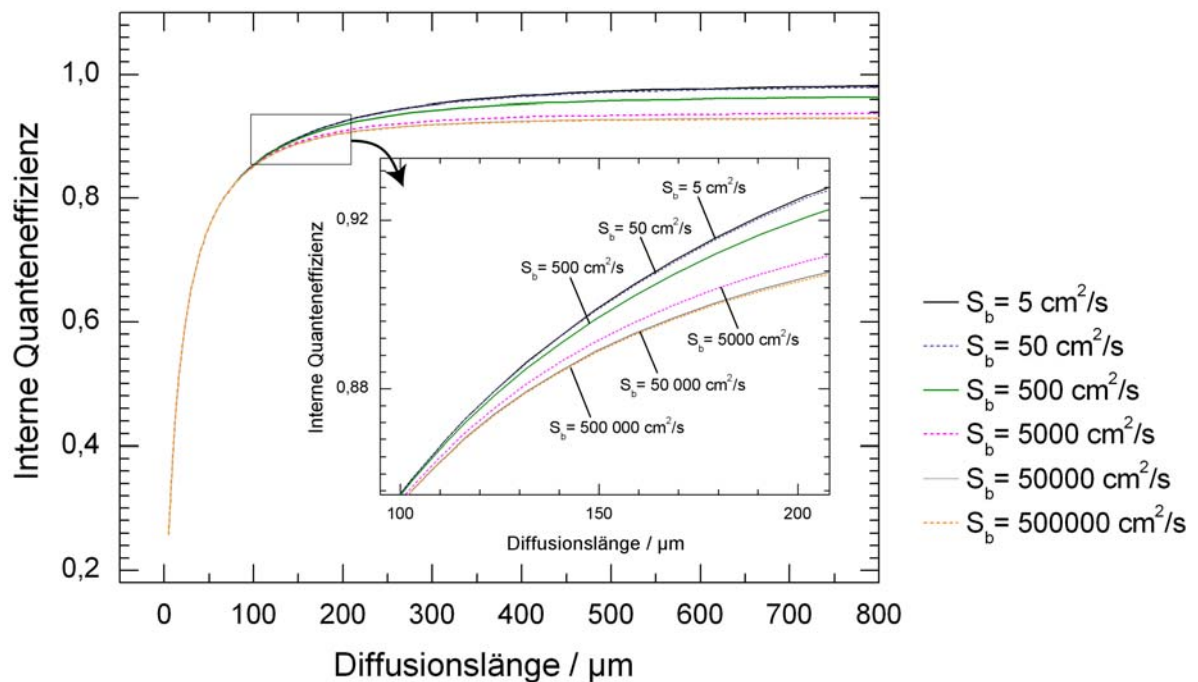


Abbildung 4-4 Mit PC1D berechnete IQE bei einer Wellenlänge von 838 nm als Funktion der Diffusionslänge L der Minoritätsladungsträger in der Basis der Solarzelle. Variiert wurde die Rückseitenrekombinationsgeschwindigkeit S_b zwischen $5 \text{ cm}^2/\text{s}$ und $500\,000 \text{ cm}^2/\text{s}$ bei einer festen Vorderseitenrekombinationsgeschwindigkeit von $3 \cdot 10^6$ cm/s. Die anderen Parameter der Rechnung finden sich im Anhang (Kapitel 16.5, Solarzelle Typ I).

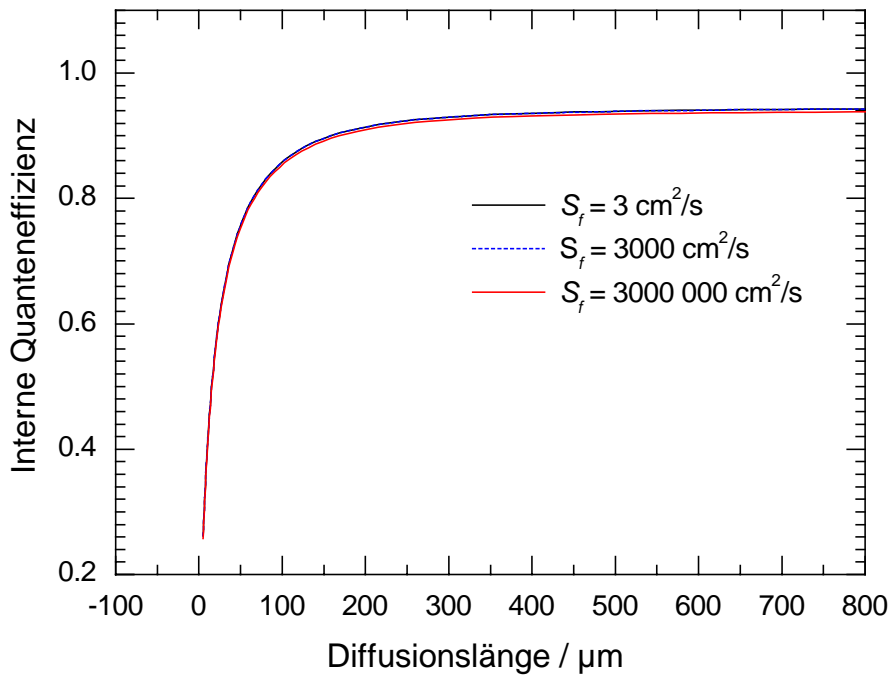


Abbildung 4-5 Mit PC1D berechnete IQE bei einer Wellenlänge von 838 nm als Funktion der Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger in der Basis der Solarzelle. Variiert wurde die Vorderseitenrekombinationsgeschwindigkeit S_f zwischen $3 \text{ cm}^2/\text{s}$ und $3 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$ bei einer festen Rückseitenrekombinationsgeschwindigkeit von $5000 \text{ cm}^2/\text{s}$. Die anderen Parameter der Rechnung finden sich im Anhang (Kapitel 16.5, Solarzelle Typ I). Der Einfluss der Vorderseitenrekombinationsgeschwindigkeit liegt bei dieser Wellenlänge für alle Diffusionslängen unter 5 Promille.

4.3 Kombiniertes Modell für den Zusammenhang $IQE(\rho)$

Durch Kombinieren des von PC1D für einen bestimmten Solarzellentyp berechneten Zusammenhanges zwischen der IQE und L mit der von Donolato vorhergesagten Funktion $L(\rho)$ für die Versetzungen ergibt sich eine Funktionsschar $IQE(L(\rho))$ mit den Parametern L_0 und Γ , die in den Abbildungen 4-6 und 4-7 dargestellt ist. Im Folgenden werden diese Funktionen $IQE(\rho)$ trotz der jeweiligen Anpassung an die Solarzelle mit PC1D „Donolato-Kurven“ genannt.

Abbildung 4-6 zeigt, dass der Einfluss von L_0 auf die Kurven mit steigenden Diffusionslängen immer geringer wird. Dies liegt an dem nach rechts immer flacheren Verlauf der Kurve in Abbildung 4-3. Da bei typischen Solarzellen aus blockgegossenem Silizium L_0 eher oberhalb von $150 \mu\text{m}$ liegt, ist eine Bestimmung von L_0 durch Anfitzen der Kurvenschar an gemessene Werte äußerst fehlerbehaftet.

Deutlich „großräumiger“ verteilen sich die Kurven bei der in Abbildung 4-7 dargestellten Variation von Γ . In den hier untersuchten Materialien kommen Γ -Werte zwischen 10^{-1} und 10^{-4} vor. Eine Bestimmung von Γ durch Anfitzen der Kurvenschar an gemessene Werte ist demnach sehr erfolgversprechend. Besonders empfindlich auf den Γ -Wert sind die Kurven im rechten Teil, also bei hohen Versetzungsdichten.

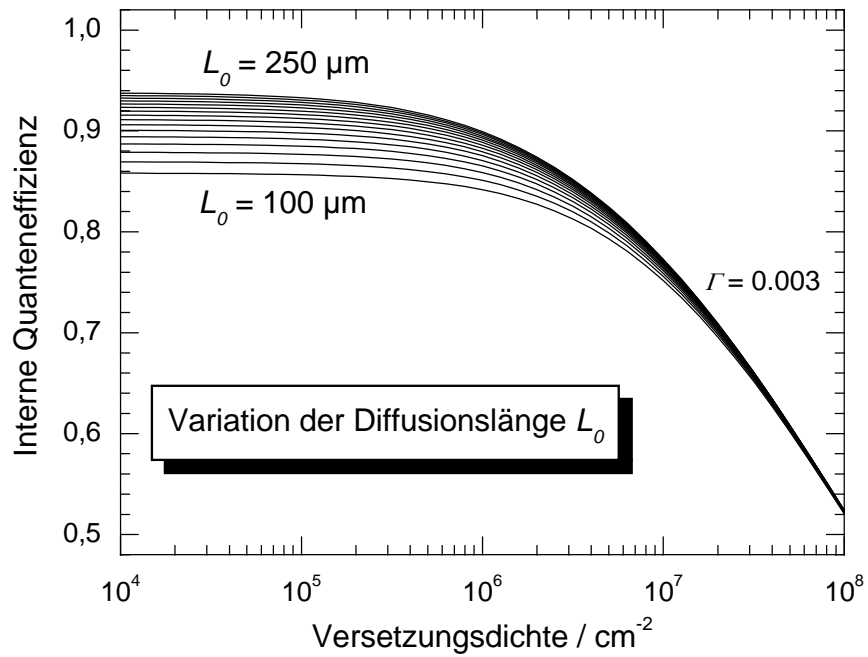


Abbildung 4-6 Einfluss der Versetzungsdichte ρ auf die IQE gemäß Gleichungen 4-8 und 4-10 für eine konventionell prozessierte Solarzelle. Variiert wurde die Hintergrunddiffusionslänge L_0 in äquidistanten Schritten von $10 \mu\text{m}$ bei einer konstanten normalisierten Rekombinationsstärke von 0.003.

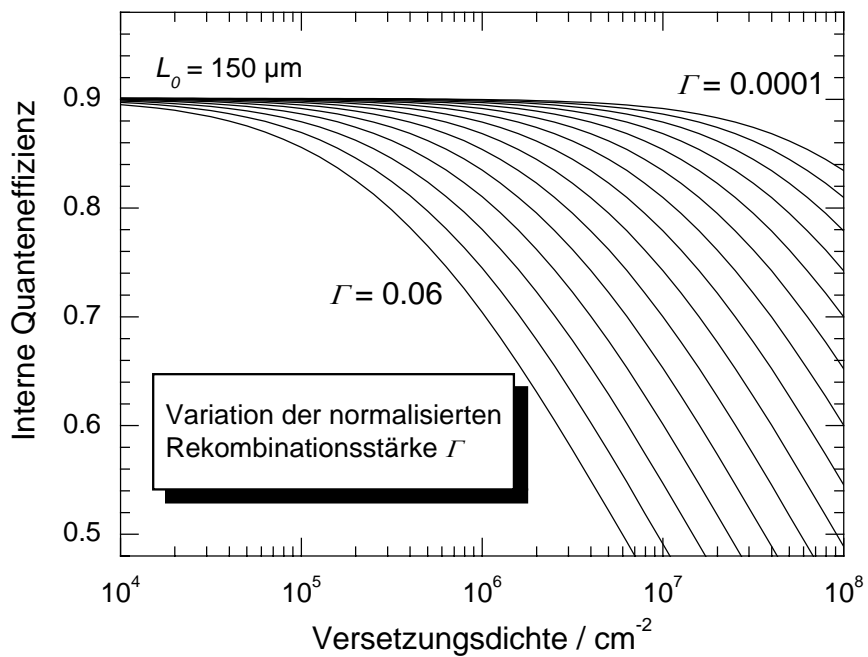


Abbildung 4-7 Einfluss der Versetzungsdichte ρ auf die IQE gemäß Gleichungen 4-8 und 4-10 für eine konventionell prozessierte Solarzelle. Variiert wurde die normalisierte Rekombinationsstärke Γ der Versetzungen (Erhöhung von $\lg_{10}(\Gamma)$) in äquidistanten Schritten von 0.2 bei einer konstanten Hintergrunddiffusionslänge L_0 von $150 \mu\text{m}$.

5 LBIC-Messung der internen Quanteneffizienz

Zur Untersuchung der Rekombination an Defekten wie Versetzungen und Korngrenzen in Solarzellen ist eine Messmethode sinnvoll, die die rekombinationsaktiven Gebiete topografisch abbildet. In dieser Arbeit wird hierfür weitgehend die LBIC-Methode eingesetzt²⁶, die auf einer Messung des lokal erzeugten Kurzschlussstromes beruht. Kapitel 5.1 erklärt zunächst den Aufbau und die Funktion der verwendeten LBIC-Anlage. Bei gleichzeitiger Messung des Reflexionsfaktors R und der einfallenden Lichtleistung P_L kann der gemessene Kurzschlussstrom I_{sc} in die interne Quanteneffizienz IQE bei der gegebenen Wellenlänge umgerechnet werden.

Die Rekombinationsrate an vielen Defekten hängt von der durch die Beleuchtung erzeugten Überschussladungsträgerdichte δn ab. Daher geht Kapitel 5.2 auf die räumliche Berechnung von δn für den Fall einer lokalen Beleuchtung einer Probe mit einem Lichtspot ein. Ist der Durchmesser des Lichtspots kleiner als die Diffusionslänge der Ladungsträger, muss auch deren laterale Diffusion aus dem Lichtspot heraus berücksichtigt werden. Die Ergebnisse werden verwendet, um bei der LBIC-Messung eine Überschussladungsträgerdichte einzustellen, welche auch im normalen Betrieb der Solarzelle mit AM1.5-Beleuchtung²⁷ erreicht wird.

5.1 LBIC-Anlage

Zur topografischen Messung der internen Quanteneffizienz wurde eine Anlage entwickelt²⁸, welche die Probe mit einem zeitlich modulierten Laserlichtpunkt konstanter Wellenlänge (hier 832 nm) zeilenweise abtastet und gleichzeitig den von der Probe generierten Kurzschlussstrom $I_{sc}(x, y)$ und den Reflexionsfaktor $R(x, y)$ misst. x und y bezeichnen hierbei die Position auf der Oberfläche der Probe. Der aus der Probe fließende Kurzschlussstrom wird nur im beleuchteten Punkt erzeugt, da der Rest der Probe abgedunkelt ist. Man bezeichnet dieses Messverfahren auch als LBIC-Topografie. Die nach den Gleichungen 2-12 und 2-13 auf Seite 13 berechnete $IQE(x, y)$ wird üblicherweise in einem Falschfarbentopogramm wie in Abbildung 5-2 aufgetragen.

²⁶ Die Abkürzung steht für (engl.): *Light Beam Induced Current*.

²⁷ AM1.5 bezeichnet ein festgelegtes Lichtspektrum, welches in etwa bei Sonnenbeleuchtung auf der Erdoberfläche unter einem Einfall von 48 ° gegen den Zenit erreicht wird. Die Gesamtleistung wurde per Definition auf 1000 Watt/m² hoch skaliert [Gre82].

²⁸ Eine bestehende LBIC-Anlage wurde zu diesem Zweck verbessert und in größeren Teilen neu aufgebaut.

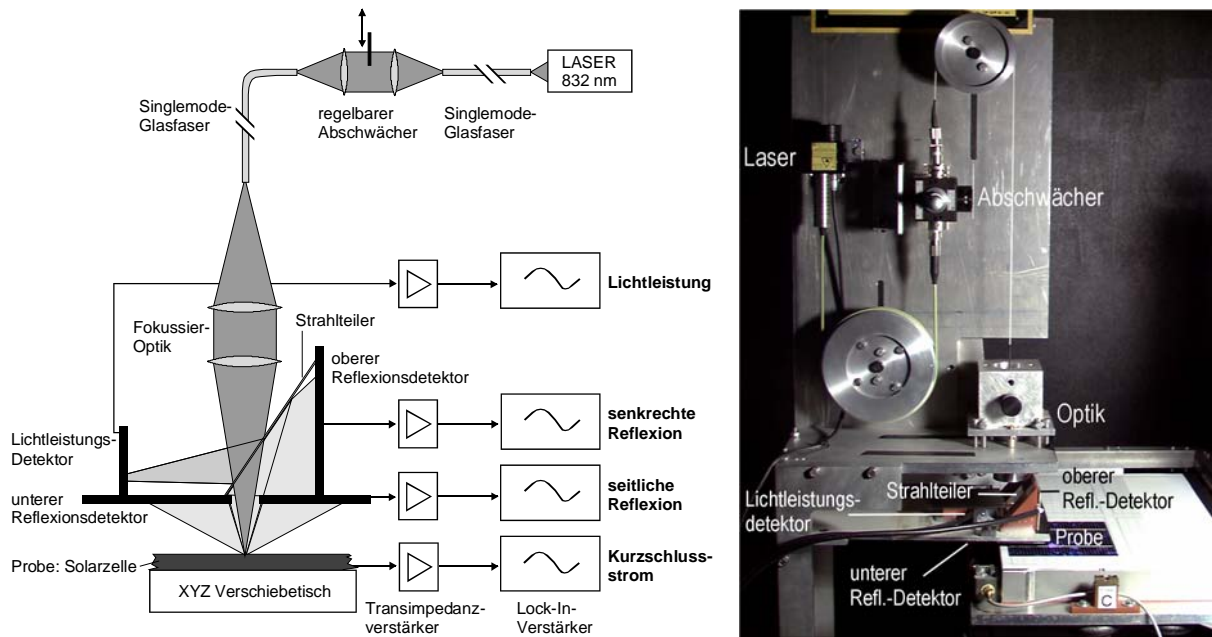


Abbildung 5-1 Aufbau der LBIC-Anlage.

Der Aufbau der LBIC-Anlage ist in Abbildung 5-1 links skizziert. Die Messung erfolgt mit Lock-In-Technik bei einer Frequenz von 645 Hz²⁹, mit welcher die Laserleistung elektronisch moduliert wird. Das vom Experiment kommende Signal um 645 Hz wird hier schmalbandig herausgefiltert. Da Rauschen im Allgemeinen breitbandig ist, wird es dabei weitgehend weggeschnitten³⁰.

Das Laserlicht wird in einer dem Laser nachgeschalteten Optik parallel aufgeweitet, wo es mittels einer in den Strahlengang geschobenen Kugel einstellbar abgeschwächt werden kann. Mit einer Mikrometerschraube kann die Laserleistung so um 3 bis 4 Größenordnungen variiert werden. Danach durchläuft der Strahl eine Glasfaser, welche nur die TEM₀₀ Mode des Lasers hindurchlässt. Dadurch wird das Licht auf den kleinstmöglichen Abbildungsfleck fokussierbar. Die Glasfasern sind zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit des Lichtweges unbeweglich an Umlenkrollen fixiert. Dies ist vor allem zur Stabilisierung der Polarisationsrichtung des Lichtes wichtig, um ein konstantes Teilverhältnis am Strahlteiler zu erhalten. Der kleinstmögliche Durchmesser des Lichtflecks, gemessen bei $1/e^2$ ($= 13.5\%$) des Intensitätsmaximums, beträgt ca. $6\ \mu\text{m}$. Größere Durchmesser werden durch Variation des Abstandes der Probe von der Optik (Defokussieren) erreicht. Die Schrittweite in x- und y-Richtung wird normalerweise dem Durchmesser des Lichtspots gleichgesetzt, welche im Folgenden als Auflösung bezeichnet wird. Die Messung des Spotdurchmessers erfolgt durch

²⁹ Die Wahl dieser Lock-In-Frequenz basiert auf folgenden Ergebnissen: Die Impedanz größerer Solarzellen verringert sich oberhalb von 1 kHz deutlich, sodass die Lock-In-Frequenz zur Vermeidung von Messfehlern kleiner als 1 kHz sein sollte [Rin96]. Andererseits müssen bei kurzen Messzeiten immer noch einige Lock-In-Perioden zur Bestimmung des Messwertes an einem Ort durchlaufen werden, was zur Bedingung möglichst hoher Frequenzen führt. Der spezielle Wert wurde innerhalb des verbleibenden Bereiches anhand eines gemessenen Rauschspektrums ermittelt, welches in den genutzten Laborräumen bei 645 Hz ein Minimum aufzeigte.

³⁰ Eine detaillierte Darstellung der Theorie des Lock-In-Verstärkers findet sich in [Rin96].

Auswertung der Strukturbreite eines Linienscans über eine scharfe Kante und wurde in einer früheren Arbeit näher beschrieben [Rin96].

Nach Verlassen der letzten Linse durchläuft das Licht einen Strahlteiler, an welchem ein Referenzstrahl auf den Lichtleistungsdetektor gelenkt wird. Dieser besteht aus einer hochwertigen Photodiode der Fa. Hamamatsu. Aus dessen Signal wird die Lichtleistung P_L am Ort der Probe errechnet. Zur Umrechnung wird ein Satz von Kalibrierfaktoren verwendet, welche auch unerwünschte Reflexions- und Streulichtanteile in der Anlage berücksichtigen. Das den Strahlteiler nach unten passierende Licht durchläuft ein Loch im unteren Reflexionsdetektor und trifft auf die Probe.

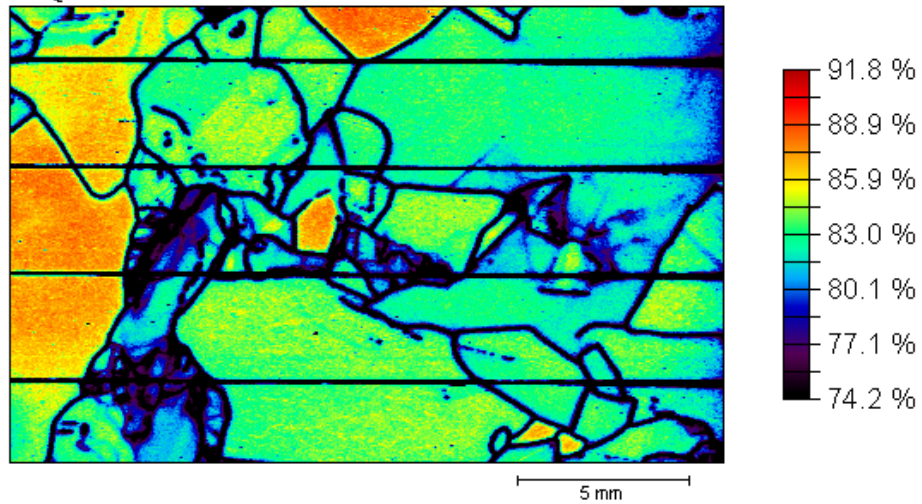
Von der Probe seitlich reflektiertes Licht wird vom unteren Reflexionsdetektor gemessen. Senkrecht reflektiertes Licht, welches durch das Loch zurück läuft, wird über den Strahlteiler auf den oberen Reflexionsdetektor gelenkt. Beide Reflexionsdetektoren bestehen aus großflächigen hochwertigen Solarzellen. Auch bei der Bestimmung des Reflexionsfaktors aus den Signalen aller Detektoren werden unerwünschte Komponenten herausgerechnet (Streulicht am Strahlteiler, Reflexionen an den Detektoren).

Alle Signale in der LBIC-Anlage werden getrennt mit Lock-In-Verstärkern gemessen. Die Detektoren werden dabei über vorgeschaltete Impedanzwandler - sogenannte Transimpedanzverstärker – im Kurzschlussfall gehalten. Damit wird nahezu lineare Abhängigkeit der Signalstärke von der Lichtleistung erreicht. Verbleibende nichtlineare Anteile der Detektoren werden durch Kalibrieren bei fünf verschiedenen Lichtleistungen auf ein Minimum reduziert.

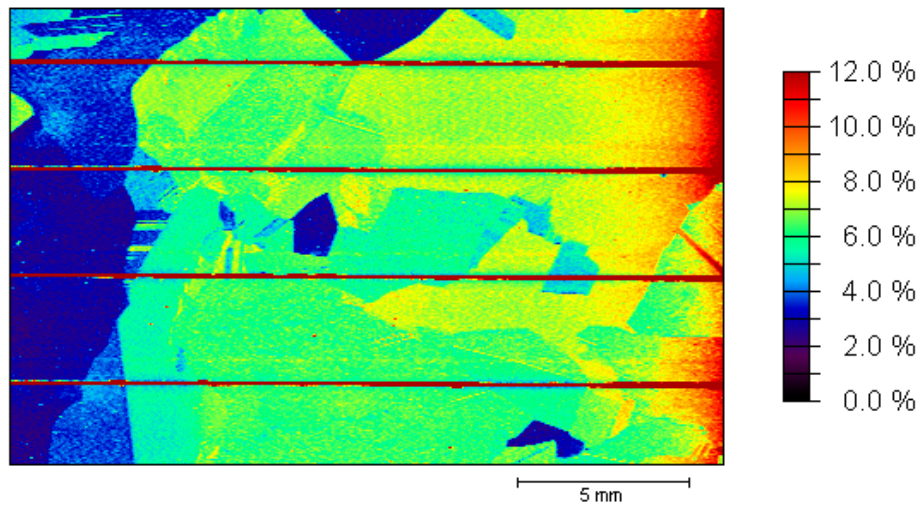
Abbildung 5-2 zeigt die Reflexionskorrektur gemäß Gleichung 2-13 an einer Solarzelle mit besonders hohen Reflexionsunterschieden. Die externe Quanteneffizienz wird hier offensichtlich stark von der unterschiedlichen Reflexion einzelner Körner des multikristallinen Siliziums beeinflusst. Das rötliche Korn an der Oberkante zeigt nur deshalb höhere EQE -Werte, weil weniger Licht reflektiert, also mehr Licht absorbiert wird. An der rechten Seite ist die EQE erniedrigt, weil dort die Antireflexschicht schlechter ist. Diese Effekte verschwinden fast vollständig im reflexionskorrigierten IQE -Topogramm darunter.

Die Ausdehnung typischer Versetzungscluster liegt in der Größenordnung von einigen 100 μm . Zu ihrer Untersuchung ist daher eine Ortsauflösung in der Größenordnung von 10 μm wünschenswert. Bei der maximalen Auflösung der hier beschriebenen LBIC-Anlage (6 μm) macht sich bereits eine Verbreiterung der Strukturen durch Ladungsträgerdiffusion bemerkbar. Liegt der Lichtspot z. B. eine effektive Diffusionslänge von einer rekombinationsaktiven Korngrenze entfernt, so gehen die Ladungsträger verloren, die diese Korngrenze noch erreichen und dort rekombinieren. Im IQE -Topogramm sind deshalb alle rekombinationsaktiven Defekte um ca. eine effektive Diffusionslänge „verschmiert“. Dies ist in Abbildung 5-3 zu sehen. Das *Minimum* einer Korngrenze lässt sich im IQE -Topogramm jedoch mit viel größerer Genauigkeit als einer effektiven Diffusionslänge lokalisieren.

EQE:



Reflexionsfaktor:



IQE:

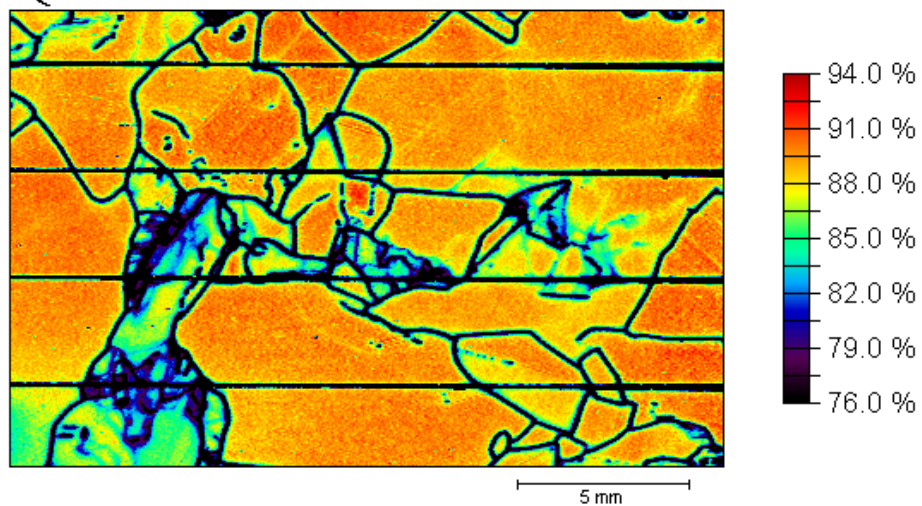


Abbildung 5-2 Gemessene Topogramme der externen Quanteneffizienz und des Reflexionsfaktors bei 833 nm und daraus berechnetes Topogramm der internen Quanteneffizienz. Die flächenartigen Niveauunterschiede im *EQE*-Topogramm verschwinden durch die Reflexionskorrektur.

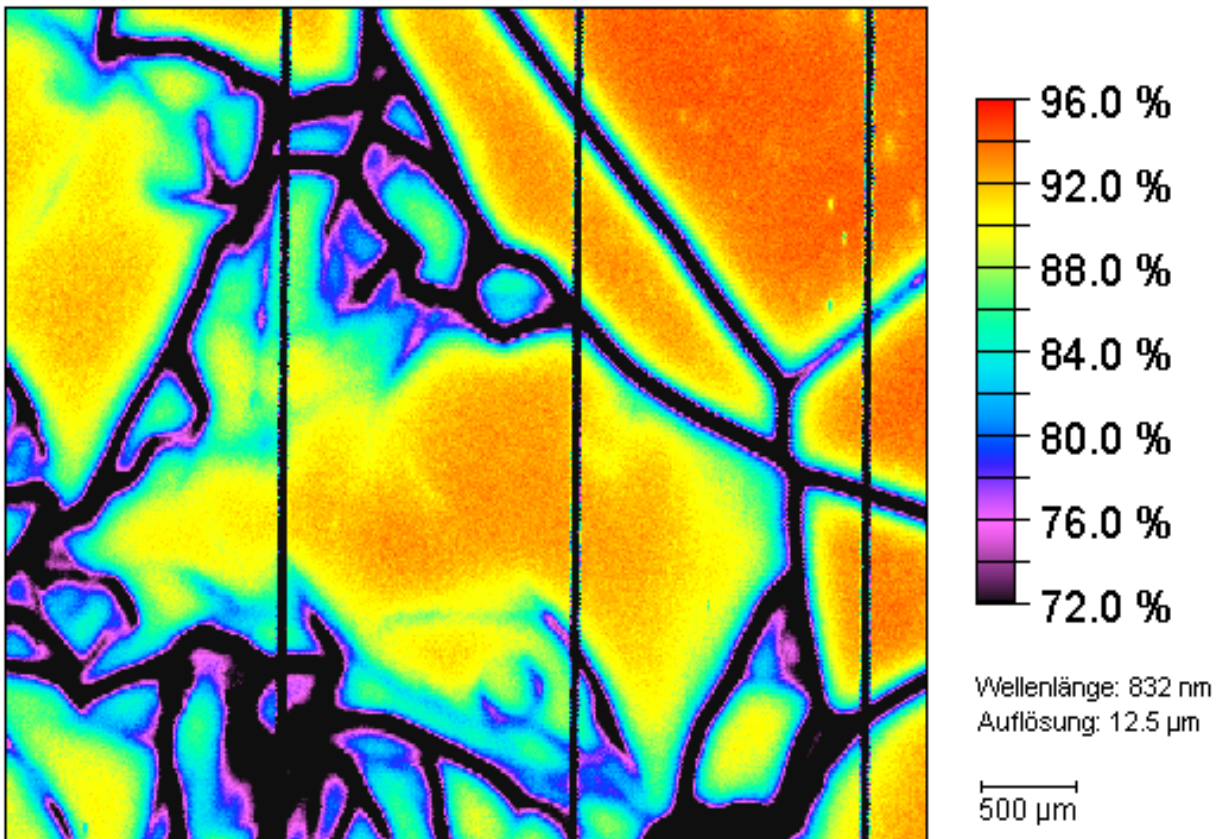


Abbildung 5-3 Topogramm der internen Quanteneffizienz bei 832 nm, welches auf einer Solarzelle aus blockgegossenem Silizium gemessen wurde. Die vertikalen schwarzen Linien entstanden durch Abschattung durch die Kontaktfinger. Die dunklen breiteren Linien entsprechen Korngrenzen. Schlierenartige Bereiche verminderter IQE dazwischen deuten auf höhere Versetzungsdichten hin. Korngrenzen und Versetzungsstrukturen sind aufgrund der Diffusion der Minoritätsladungsträger über eine effektive Diffusionslänge von ca. 200 μm verbreitert abgebildet.

5.2 Räumliche Verteilung der Überschussladungsträgerdichte bei der LBIC-Messung

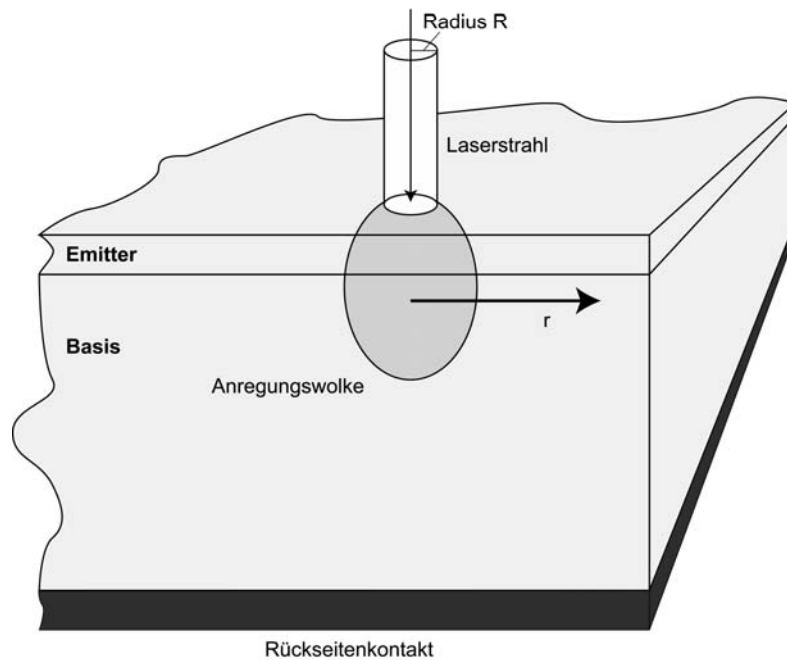


Abbildung 5-4 Skizze einer mit einem zylindrischen Laserstrahl stationär beleuchteten Solarzelle. Die Überschussladungsträger diffundieren nach außen und bilden eine Anregungswolke.

Der bei der LBIC-Messung benutzte Laserstrahl erzeugt im Volumen der Solarzelle eine Anregungswolke von Überschussladungsträgern. Ist der Radius R des Lichtflecks auf der Solarzelle deutlich kleiner als die Diffusionslänge, so wird die räumliche Verteilung der Überschussladungsträgerdichte maßgeblich durch laterale Diffusion (parallel zur Waferoberfläche) bestimmt. Zur Berechnung der Ladungsträgerdichte sind dann die dreidimensionalen Halbleitergleichungen zu lösen. Die Berechnung der Greensfunktionen zu dem dreidimensionalen Problem beliebiger Lichtfleckformen wurde bereits 1955 von Roosbroeck vorgelegt [Roo55]. Damit ist das Problem bis auf eine Volumenintegration gelöst, die allerdings selbst bei numerischer Ausführung nicht trivial ist.

Bei Zylindersymmetrie wird das Problem auf zwei zylindrische Raumkoordinaten r und z reduziert. r ist der Abstand von der Strahlachse und z die Tiefe unter der Oberfläche. In diesem Kapitel werden zwei Lösungen des Problems dargelegt. Erstens wird unter stark vereinfachenden Annahmen eine analytische Lösung für die Ladungsträgerdichte außerhalb des Lichtflecks vorgestellt. Zweitens wird das Ergebnis eines numerischen Verfahrens³¹ vorgestellt.

³¹ Es handelt sich um eine von Li Long an der TU Freiberg entwickelte Software, welche unveröffentlicht ist.

5.2.1 Eindimensionale analytische Abschätzung

Unter der Annahme einer Ladungsträgergeneration innerhalb eines unendlich langen Zylinders, welche nur vom Abstand zur Zylinderachse abhängt und außerhalb des Zylinders null ist, kann die Überschusselektronendichte δn analytisch berechnet werden. Der Zylinder befinde sich hierzu in einem unendlich ausgedehnten Kristall, d. h. Oberflächen sollen vernachlässigt werden. Der Radius R des Zylinders soll gegenüber der Diffusionslänge so klein sein, dass die Rekombinationen *innerhalb* des Zylinders vernachlässigt werden können.

Für diesen Fall liefert die im Anhang (Kapitel 16.2) dargelegte Rechnung für $r \geq R$:

$$\delta n(r) = \frac{RL_n \bar{G}_n}{2D_n K_1\left(\frac{R}{L_n}\right)} \cdot K_0\left(\frac{r}{L_n}\right). \quad (5-1)$$

Hierbei ist R der Radius des Zylinders, L_n die Diffusionslänge der Elektronen, $\bar{G}_n := \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R G_n(r) \cdot 2\pi r dr$ die mittlere Generationsrate innerhalb des Zylinders (Anzahl von erzeugten Elektronen pro Volumen und Zeit), D_n die Diffusionskonstante der Elektronen, r der Abstand von der Zylinderachse und K_0 , bzw. K_1 die modifizierten Besselfunktionen zweiter Gattung nullter, bzw. erster Ordnung. Gleichung 5-1 stellt nur eine grobe Näherung des Problems dar, weil die Diffusion entlang der Strahlachse aus dem Generationsbereich hinaus vernachlässigt wurde.

5.2.2 Finite-Elemente-Simulation

Die Lösung des in Abbildung 5-4 skizzierten Falles einer realen Solarzelle mit Emitter und Oberflächen wurde mit einer von Li Long an der TU Freiberg entwickelten Software in den Dimensionen r und z numerisch errechnet. Es wurde eine Solarzelle im Kurzschlussbetrieb mit den in Tabelle 5-1 aufgeführten Eigenschaften angenommen.

Das Ergebnis der Simulation ist in Abbildung 5-5 dargestellt. Bei Lichtfleckradien $R \ll L_0$ zeigt sich, dass die Elektronendichte für $r > 0.2 L_0$ nicht mehr sehr stark von R abhängt. Eine weitere Verkleinerung von R wirkt sich nennenswert nur noch auf ein kleines Gebiet in der Mitte der Überschussladungsträgerwolke aus.

Die Ladungsträgerdichte bei homogener AM1.5 Beleuchtung in Abbildung 5-5 wurde mit PC1D berechnet.

Tabelle 5-1 Simulationsparameter zur Berechnung der Überschussladungsträgerdichte bei einer LBIC-Messung

Probendicke	280 μm
Emitterdicke	500 nm
Basisdotierung	$3.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, p-dotiert
Emitterdotierung	$2.9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, n-dotiert
Diffusionslänge in der Basis	100 μm für Elektronen und Löcher
Vorderseitenrekombinationsgeschwindigkeit	$3 \cdot 10^6 \text{ cm/s}$ für Elektronen und Löcher
Rückseitenrekombinationsgeschwindigkeit	$5 \cdot 10^3 \text{ cm/s}$ für Elektronen und Löcher

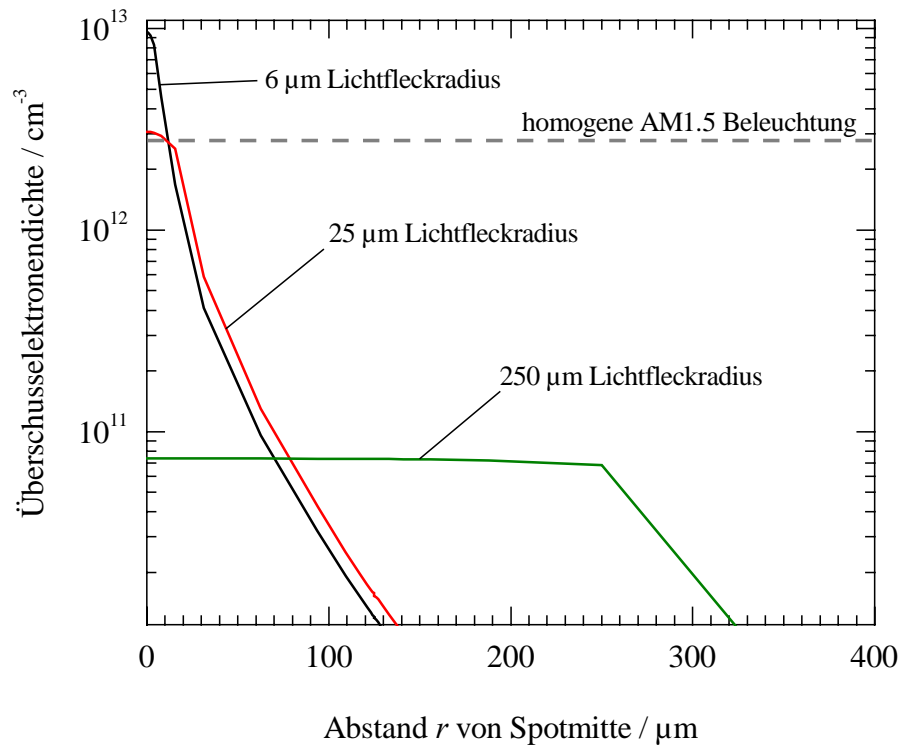


Abbildung 5-5 Numerisch simulierte Überschusselektronendichte $\delta n(r)$ in einer Tiefe von $z = 17.4 \mu\text{m}$ unter der Probenoberfläche bei einer Beleuchtung mit einem Lichtfleck von 840 nm Wellenlänge und 1.6 μW Leistung, die homogen auf drei verschiedene Lichtfleckradien verteilt ist.

6 Messung der Versetzungsdichte

Die Versetzungsdichte wird in der vorliegenden Dissertation bestimmt, indem die Probe zunächst poliert und speziell geätzt wird, sodass die Durchstoßpunkte der Versetzungen durch die Probenoberfläche in Form von Ätzgrübchen sichtbar werden. Deren Positionen werden unter dem Mikroskop gemessen und anschließend ihre Dichte berechnet. Da pro Probe in der Regel Flächen von ca. 10 mm^2 mit mehr als 50 000 Versetzungen ausgewertet werden sollen, werden in diesem Kapitel automatisierte Bilderkennungsverfahren entwickelt, welche die Erkennung der Versetzungen und die Messung ihrer Positionen mit dem Computer ermöglichen.

Nach der Probenpräparation wird auf die Optimierung der Ätzdauer eingegangen, welche auf den besten Kompromiss zwischen Erkennbarkeit einzelner Versetzungen und Überlapp von Ätzgrübchen führt. Kapitel 6.3 beschreibt die digitale Aufnahme und Nachbearbeitung der Ätzbilder, bei welcher Vignettierungsfehler der Mikroskopoptik durch Quotientenbildung mit einem Referenzbild korrigiert werden. Anschließend geht Kapitel 6.4 auf die Verfahren der automatischen Bilderkennung ein. Zuletzt werden im Kapitel 6.5 Methoden erläutert, wie aus einem Satz von Versetzungspositionen die Versetzungsdichte berechnet werden kann.

6.1 Probenpräparation

Die Versetzungsdichte wurde in dieser Arbeit ausschließlich an Solarzellen bestimmt. Die Proben von ca. $300\text{ }\mu\text{m}$ Dicke wurden zunächst in Stücke von $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ mechanisch zersägt. Dann wurden sie beidseitig mechanisch poliert, wobei der metallische Rückseitenkontakt, die Vorderseitenkontakte und die darunter befindliche Emitterschicht vollständig entfernt wurden. Der Abtrag pro Seite lag bei etwa 30 bis $50\text{ }\mu\text{m}$. Abschließend wurde eine beidseitige Politur mit einem alkalischen Kieselol (Marke Levasil der Fa. Bayer) von wenigen Minuten durchgeführt.

Auf einer polierten Siliziumoberfläche kann man die Durchstoßpunkte von Versetzungslinien durch die Oberfläche durch Ätzen mit einer Mischung aus $9\text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $200\text{ ml H}_2\text{O}$ und 400 ml HF sichtbar machen, welche erstmalig von Secco d' Aragona beschrieben wurde [Sec72]. Abbildung 6-1 zeigt eine so für 60 Sekunden geätzte Probe in einer mikroskopischen Hellfeldabbildung. Versetzungsätzgrübchen erscheinen hier als dunkle Punkte und Korngrenzen als Linien. Zur Bestimmung der Ätzgrubendichte werden die Positionen der Versetzungsätzgrübchen mit Hilfe einer Bildverarbeitungssoftware erkannt. Liegen die Versetzungen zu dicht zusammen, ist ihre Dichte aufgrund des Überlapps nur schwer bis gar nicht bestimmbar.

6.2 Secco-Ätzung

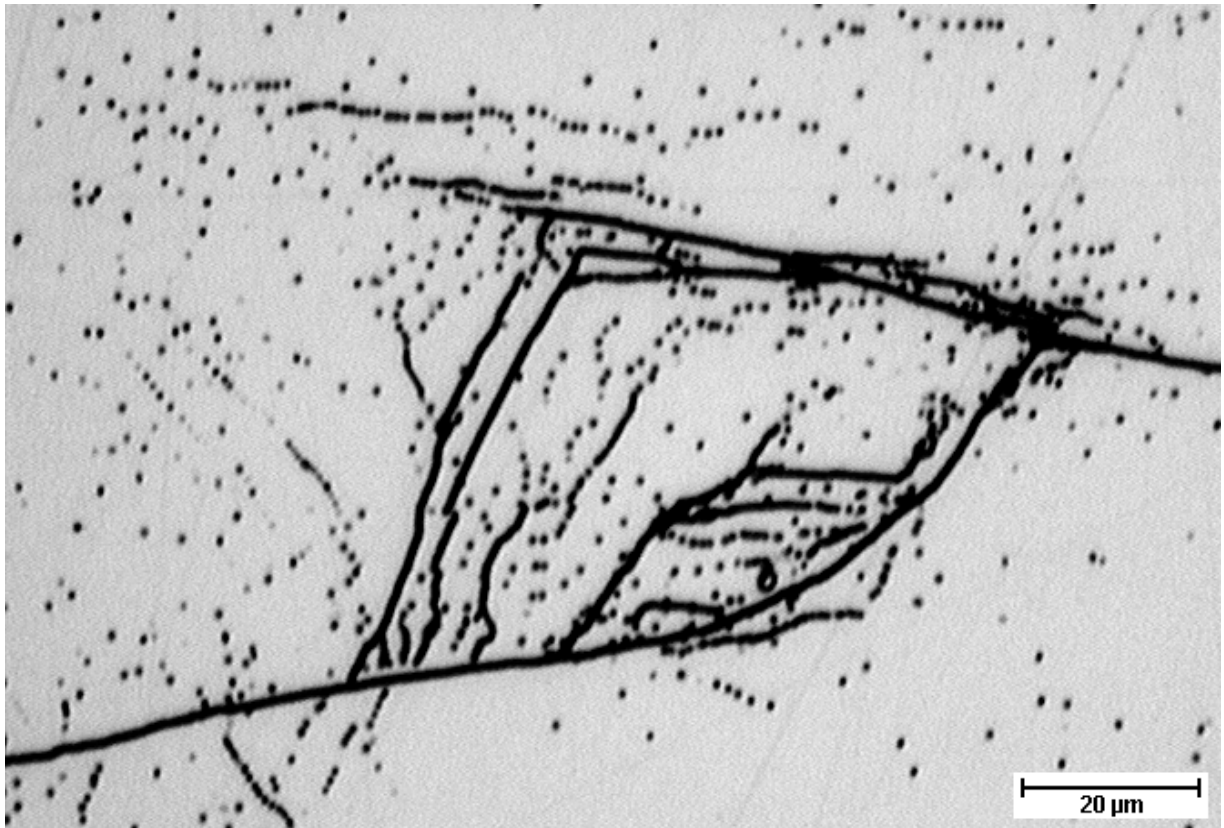


Abbildung 6-1 Mikroskopische Hellfeldabbildung einer blockgegossenen Siliziumprobe nach mechanischer Politur und 60 s Secco-Ätzung. Versetzungen erscheinen als dunkle Punkte und Korngrenzen als dunkle Linien.

Die Ätzdauer muss einerseits lang genug sein, um einen hinreichend starken Kontrast zu erzeugen und andererseits kurz genug, um den Überlapp der Ätzgrübchen so weit wie möglich zu verhindern. Zur Optimierung der Ätzdauer wurde eine Probe in mehreren Schritten immer weiter geätzt³². Die Abhängigkeit des Ätzbildes von der Gesamtätzdauer zeigt Abbildung 6-2.

Isolierte Versetzungen sind zwischen einer Ätzdauer von 30 Sekunden und zwei Minuten relativ gut zu sehen. Bei einer Minute sind z. T. noch nicht alle Versetzungen zu sehen. In sehr seltenen Fällen sind Versetzungen erst oberhalb von 2-minütiger Ätzdauer zu sehen, wie in den Teilbildern in Abbildung 6-2 jeweils rechts unten zu erkennen ist. Bei zwei Minuten überlappen jedoch schon viele Versetzungsätzgrübchen, was deren Zählbarkeit drastisch vermindert. Der Überlapp bei zwei Minuten Ätzdauer führt einen größeren Fehler ein als die wenigen bei einer Minute noch nicht sichtbaren Versetzungen. Als optimal wird daher eine Ätzdauer von einer Minute angesehen und im Folgenden verwendet.

³² Diese Untersuchung wurde 1999 zusammen mit Alexander Lawerenz, TU-Freiberg, durchgeführt. Die Ätzlösung wurde vor jedem weiteren Ätzschritt neu angesetzt und die Ätzung ca. 2 Minuten nach dem Ansetzen der Ätzlösung durchgeführt.

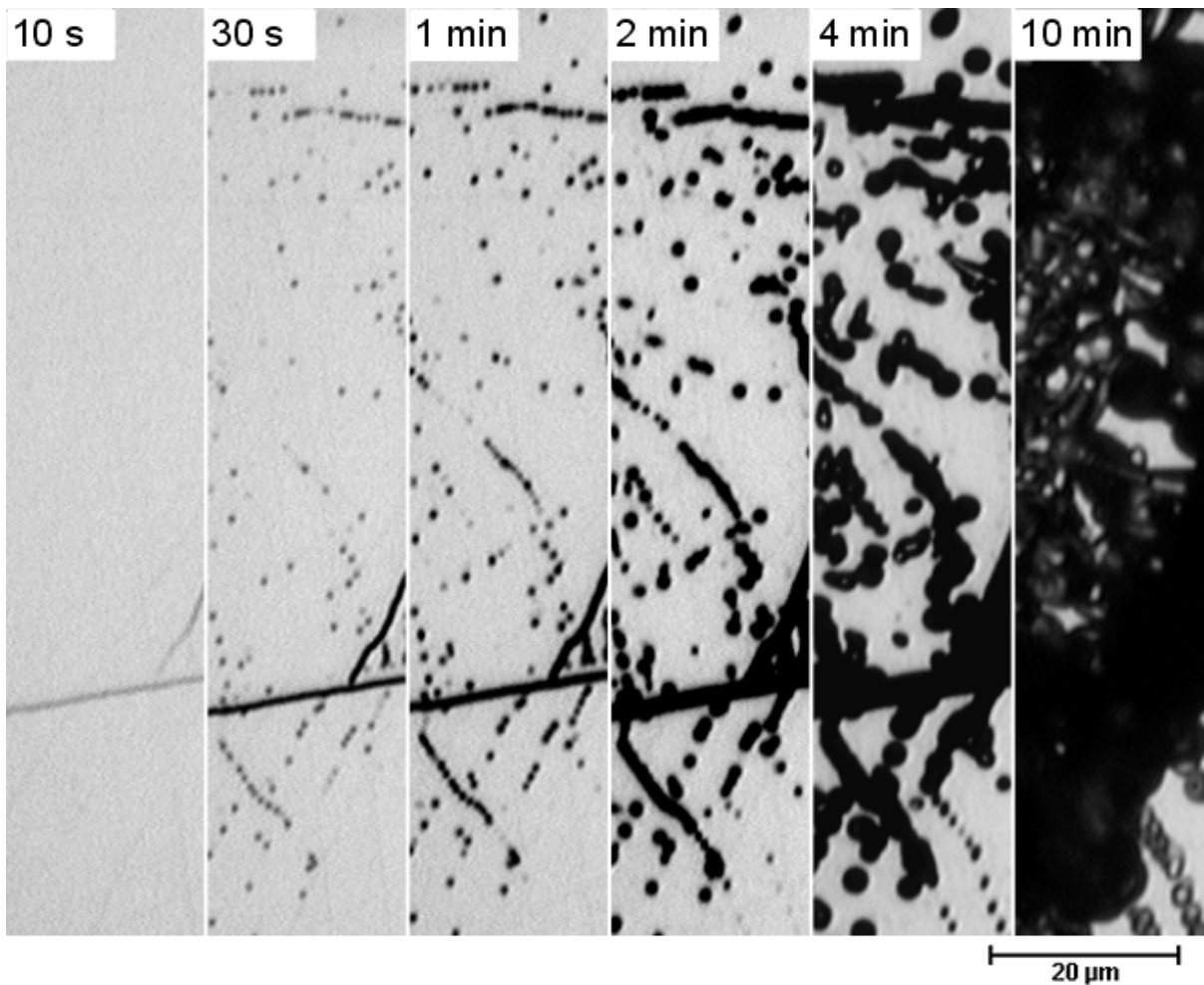


Abbildung 6-2 Optimierung der Ätzdauer auf einer blockgegossenen Siliziumprobe. Zu sehen ist ein Ausschnitt der in Abbildung 6-1 gezeigten Probe.

Die in Abbildung 6-1 und 6-2 sichtbaren Ätzgrübchen können theoretisch von Versetzungen oder Ausscheidungen herrühren. Viele der in diesem Material auftretenden Ausscheidungen erzeugen jedoch selbst bei 4-minütiger Secco-Ätzung nur sehr flache Ätzgrübchen, welche in der Hellfeldabbildung so gut wie gar nicht sichtbar sind. Des Weiteren entspricht die Anordnung der in Abbildung 6-1 sichtbaren Ätzgrübchen der eines typischen Versetzungsclusters, sodass davon ausgegangen werden kann, dass es sich bei der überwiegenden Mehrheit um Versetzungsätzgrübchen handelt. Die Secco-Ätze gilt als weitgehend unabhängig von der Kristallorientierung zur Oberfläche.

Neben der Ätzdauer wurden auch die optische Mikroskopvergrößerung zwischen 100 und 2000 variiert, sowie die Abbildung im Hellfeld (senkrechte Beleuchtung), im Dunkelfeld (seitliche Beleuchtung) und im differentiellen Interferenzkontrast (objekthöhenabhängige Wellenlängenfilterung) getestet. Optimale Bedingungen zur Versetzungszählung ergaben sich bei 400-facher Vergrößerung und Hellfeldabbildung.

6.3 Aufnahme und Nachbearbeitung der Ätzbilder

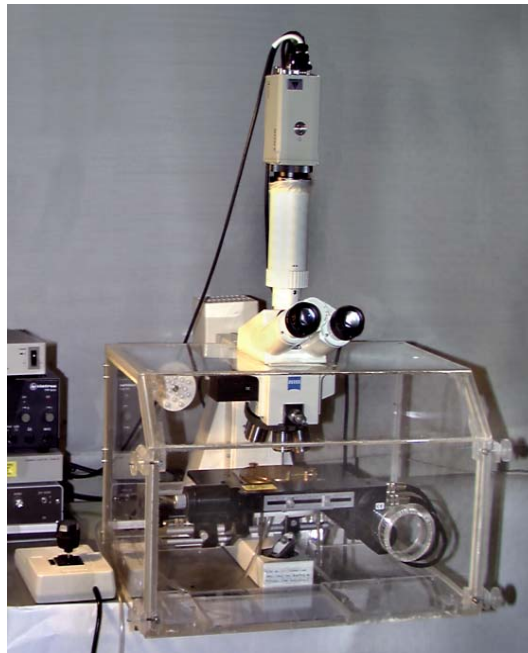


Abbildung 6-3 Mikroskopmessplatz zur automatischen Aufnahme und Weiterverarbeitung der Ätzbilder.

Zur Aufnahme und Verarbeitung der Ätzbilder wurde in dieser Arbeit der in Abbildung 6-3 gezeigte Mikroskopmessplatz aufgebaut³³. Die Probe wird auf einem XYZ-Verschiebetisch angesaugt. Eine 3-Punkt-Lagerung des Tisches ermöglicht die exakte Ausrichtung der Probenoberfläche parallel zu den XY-Verfahrachsen mittels Mikrometerschrauben. Die Steuerung des Tisches erfolgt durch einen Computer. Die Bilder werden über eine CCD-Kamera aufgenommen und gespeichert. Der Probenraum wurde zur Staubreduktion zusätzlich von einem Plexiglasgehäuse umschlossen. Die Luftzufuhr erfolgt über Filter.

Auf der geätzten Probe wird automatisch ein zusammenhängendes Gebiet von beispielsweise 5 mm x 4 mm (bestehend aus 32 x 34 Einzelbildern) aufgenommen.

Die automatische Objekterkennung auf den Bildern erfolgt durch Binarisierung, d. h. alle Pixel des Bildes, die dunkler als eine vorzugebende Grauschwelle sind, werden schwarz und alle anderen weiß. Kleine zusammenhängende schwarze Gebiete werden als Ätzgrübchen erkannt. Um auch schwache Ätzgrübchen zu erfassen, muss die Grauschwelle nahe an den Grauwert des Bildhintergrundes gebracht werden. Problematisch erweist sich die Vignettierung (Randabdunklung) der Mikroskopoptik zusammen mit dem Rauschen des Kamerabildes, wie in Abbildung 6-4 gezeigt wird. Sollen auch schwache Ätzgrübchen unter die Grauschwelle fallen, müsste diese so hoch gesetzt werden, dass große Bereiche mit ungewollten schwarzen Pixeln in den Bildecken entstehen.

³³ Die mechanischen Arbeiten und Teile der Entwicklung wurden von Thomas Leder durchgeführt.

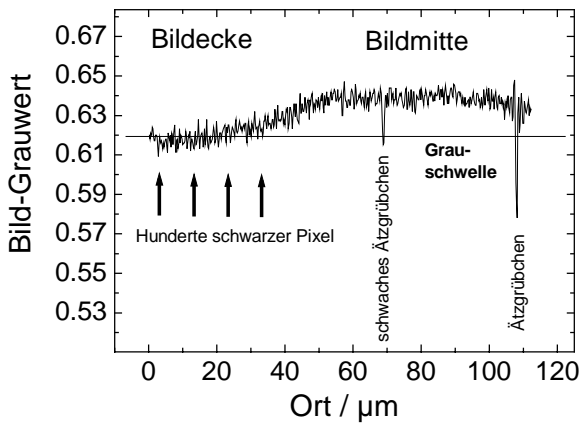


Abbildung 6-4 Linienscan durch unkorrigiertes Ätzbild.

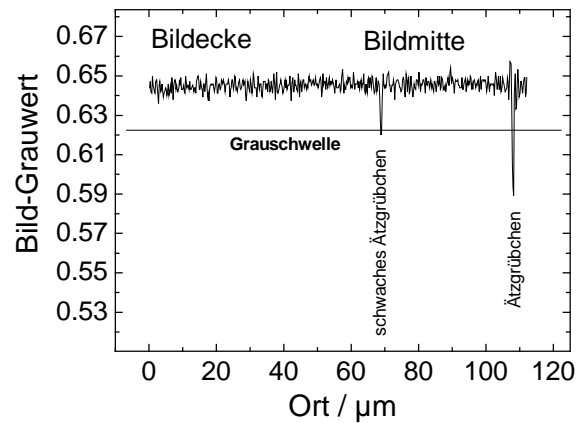


Abbildung 6-5 Linienscan durch Ätzbild nach Korrektur der Vignettierung.

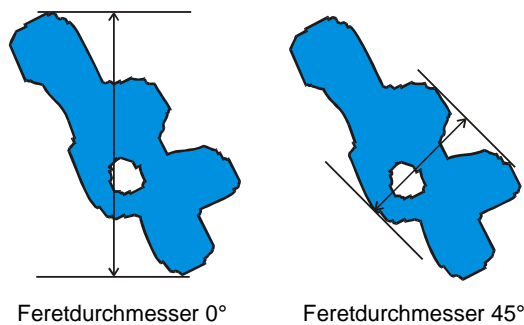
In dieser Arbeit wurde daher ein Verfahren entwickelt, bei welchem das Ätzbild durch ein Referenzbild geteilt wird, welches nur die Vignettierung, aber keine Ätzgrübchen enthält (Aufnahme einer polierten, ungeätzten Siliziumoberfläche). Hierzu wird (unter Verwendung der für diese Dissertation entwickelten Software) der Grauwert jedes Bildpunktes durch den Grauwert des zugehörigen Bildpunktes des Referenzbildes dividiert. Im resultierenden Quotientenbild ist die Vignettierung nicht mehr vorhanden und schwache Ätzgrübchen können erkannt werden, wie Abbildung 6-5 zeigt. Wenn das Referenzbild mit der gleichen Kamera aufgenommen wird, werden auf diese Weise auch Pixelfehler ihres CCD-Chips reduziert.

Um die Erkennung schwacher Objekte weiter zu verbessern, wurde durch zeitliche Integration (Mittelung mehrerer Bilder) das Rauschen des Kamerabildes verringert (hier nicht gezeigt).

6.4 Automatische Objekterkennung

Mit Hilfe der Software ImageC der Firma Imtronic werden die Bilder wie oben beschrieben binarisiert und die XY-Positionen der Schwerpunkte aller Objekte in einer Datei abgespeichert. Zusätzlich werden zu jedem Objekt Eigenschaften wie Fläche, Umfang, Zahl eingeschlossener Löcher und maximaler Feretdurchmesser ermittelt und ebenfalls gespeichert.

Definition: Der *Feretdurchmesser* ist der Abstand zweier paralleler Geraden, welche den Objektrand beidseitig berühren.



Es gibt damit für jeden Richtungswinkel genau einen Feretdurchmesser. Verwendet wird hier der maximale und minimale Feretdurchmesser aller Winkel von 0° bis 360°. Der Quotient (maximaler Feretdurchmesser)/(minimaler Feretdurchmesser) entspricht der „Länglichkeit“ des Objektes.

Definition: Der sogenannte *Formfaktor* errechnet sich folgendermaßen aus der Fläche und dem Umfang eines Objektes:

$$\text{Formfaktor} = \frac{4\pi \cdot \text{Fläche}}{\text{Umfang}^2}. \quad (6-1)$$

Der Formfaktor hat den Wert 1 für einen gefüllten Kreis und ist um so kleiner, je länglicher und dünner die Objektteile sind.

In dieser Arbeit wurden zwei Verfahren der Bildauswertung entwickelt und getestet. Es sind dies ein vollautomatisches Verfahren und ein halbautomatisches Verfahren, in welches eine manuelle Vorauswahl integriert wurde.

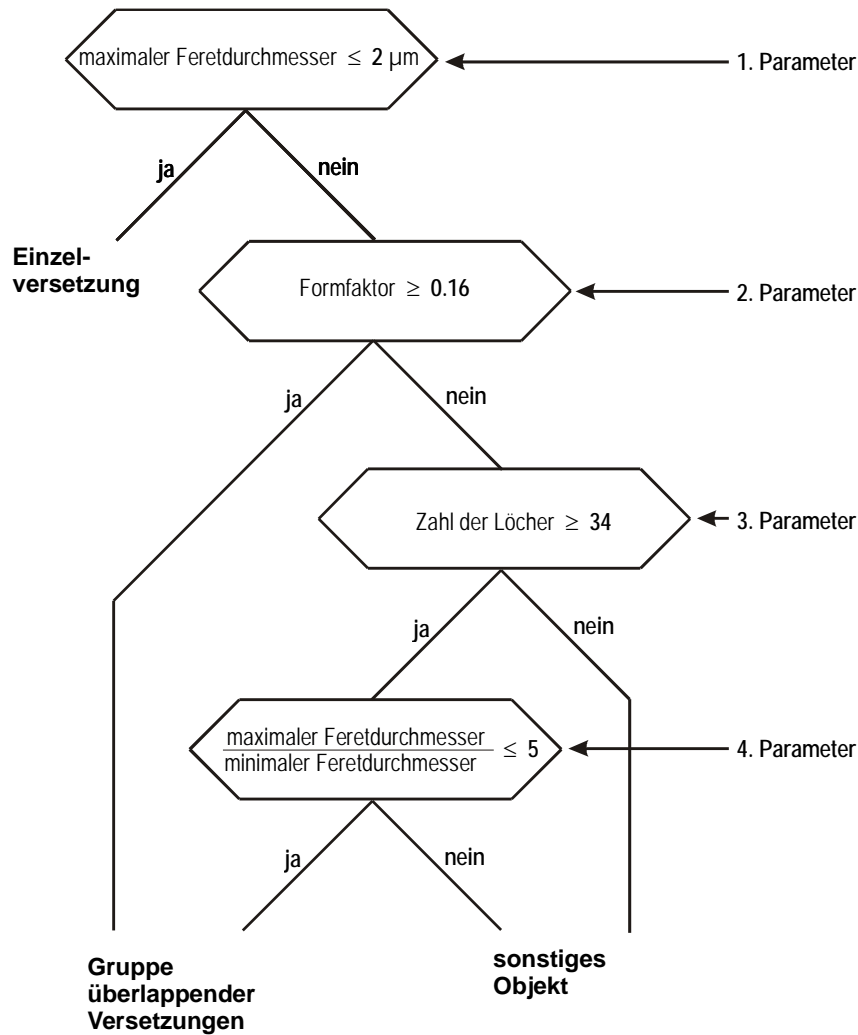
6.4.1 Vollautomatisches Verfahren zur Bildauswertung

Dieser in Abbildung 6-6 dargestellte Ansatz benutzt einen Kriterienbaum, um die im Bild sichtbaren Objekte in drei Klassen einzuteilen: 1. Einzelversetzungen, 2. Gruppe überlappender Versetzungen, 3. sonstige Objekte (Korngrenzen, etc.). Zur Klassifizierung sind Parameter erforderlich, die an die speziellen Eigenschaften der Proben (hier z. B. blockgegossenes, p-dotiertes Silizium für Solarzellenanwendungen mit einem spezifischem Widerstand von ca. 1 Ωcm nach einminütiger Secco-Ätzung) und der Aufnahmetechnik angepasst werden müssen.

Bei einminütiger Ätzdauer rühren selbst die kleinsten im Hellfeld sichtbaren Ätzgrübchen der Proben fast ausschließlich von Versetzungen her. Ätzgrübchen von Ausscheidungen sind im Wesentlichen noch nicht sichtbar. Ein Versetzungsätzgrübchen kann anhand seines maximalen Feretdurchmessers identifiziert werden. Bei den verbleibenden Objekten mit größerem Feretdurchmesser handelt es sich in den meisten Fällen um überlappende Versetzungsätzgrübchen, Korngrenzen oder um Mischobjekte aus beiden Typen.

Korngrenzen haben wegen ihrer skelettartigen Struktur einen sehr kleinen Formfaktor, wodurch sie im Kriterienbaum von überlappenden Versetzungssystemen unterschieden werden können.

In seltenen Fällen gibt es jedoch große Versetzungssysteme, deren Formfaktor ebenfalls ähnlich klein wie der von Korngrenzen ist. Diese Objekte schließen jedoch nicht selten eine große Zahl von Löchern ein, an welchen sie erkannt werden können.



$$\text{Versetzungsanzahl} = \text{Anzahl von Einzelversetzungen} + \frac{\text{Fläche aller überlappenden Versetzungen}}{\text{mittlere Fläche der Einzelversetzung}} \cdot \text{Überlappfaktor} \leftarrow \text{5. Parameter}$$

Abbildung 6-6 Kriterienbaum zur automatischen Objekterkennung bei einminütiger Secco-Ätzung. Die Erkennungsparameter wie z. B. die Formfaktorgrenze von 0.16 wurden speziell für diese Proben empirisch ermittelt.

Schließlich werden im letzten Kriterium parallele Zwillingskorngrenzen aussortiert, die so nahe beieinander liegen, dass zwischen ihnen aufgrund des Bildrauschens sehr viele Löcher entstehen.

Falls ein System aus überlappenden Versetzungsätzgrübchen eine Korngrenze berührt, entstehen bei dieser Methode Fehler, da ein solches Mischobjekt entweder als Versetzungssystem *oder* als Korngrenze eingestuft wird.

Insgesamt muss ein solcher Satz von Erkennungsparametern an die typischen Strukturen auf den zu untersuchenden Proben angepasst werden. Die Qualität einer automatischen Erkennung bleibt dabei hinter der einer manuellen Erkennung mit menschlichem Auge zurück.

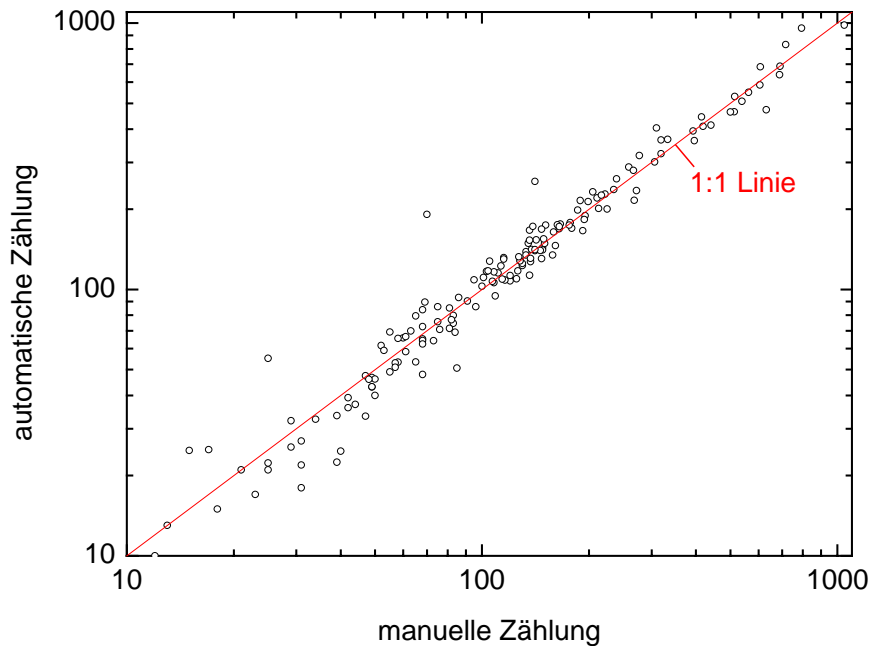


Abbildung 6-7 Vergleich von manueller Zählung und automatischer Zählung am Testensemble von 200 Bildern nach der Optimierung der Erkennungsparameter. Jeder eingezeichnete Punkt entspricht einem Bild.

Die Optimierung der Erkennungsparameter erfolgte durch Vergleich der automatischen Versetzungszählung mit einer sehr genauen manuellen Zählung. Hierzu wurde auf 200 typischen Bildern manuell die Zahl der auf jedem Bild sichtbaren Versetzungen ermittelt. Anschließend wurden einige tausend Parameterkombinationen zur Zählung der Versetzungen auf allen Bildern durchprobiert. Übernommen wurde die Parameterkombination, welche die kleinste Summe an Fehlzählungsbeträgen lieferte. Diese Kombination ist bereits in Abbildung 6-6 eingetragen. Der Überlappfaktor lag in dieser Kombination genau bei 1. Das Ergebnis ist in Abbildung 6-7 zu sehen. Da die Erkennungsparameter speziell an die dieser Abbildung zugrundeliegenden Bilder angepasst wurden, liegt eine relativ hohe Übereinstimmung zwischen manueller und automatischer Versetzungszählung vor. Bei einem *beliebigen* neuen Bildersatz ist im Allgemeinen eine schlechtere Übereinstimmung zu erwarten.

6.4.2 Kombiniertes manuell-automatisches Verfahren zur Bildauswertung

Die bestmögliche Erkennung von angeätzten Strukturen erhält man durch manuelle Beurteilung der Bilder. Hier werden zuerst Artefakte und Korngrenzen manuell ausgewählt und gelöscht. Für diesen Arbeitsschritt wurde eine Bildbearbeitungssoftware programmiert, welche die erforderlichen Werkzeuge enthält³⁴. Die Nachbearbeitung eines Satzes von 1000 Bildern benötigt damit ca. 3-5 Stunden Arbeit. Alle weiteren Schritte erfolgen automatisch.

Bei den erkannten Objekten handelt es sich aufgrund dieser manuellen Nachbearbeitung nur noch um Einzelversetzungen oder Cluster aus überlappenden Versetzungen. Im ersten Auswertungsdurchgang wird die mittlere Fläche aller Objekte mit maximalem Feretdurch-

³⁴ Diese Software mit Namen „Tiff Calculator“ wird im Anhang kurz vorgestellt. Sie wurde außerdem zur Vignettierungskorrektur und zum Zerschneiden von Mischobjekten aus Versetzungsclustern und Korngrenzen eingesetzt.

messer unter $2\ \mu\text{m}$ bestimmt. Diese Objekte gelten als Einzelversetzungen. Im zweiten Schritt wird zu jedem Objekt mit größerem Feretdurchmesser anhand ihrer Fläche eine äquivalente Versetzungszahl bestimmt. Der Überlappfaktor von 1 wurde zusammen mit dem maximalen Feretdurchmesser von $2\ \mu\text{m}$ aus dem Ansatz der automatischen Erkennung übernommen.

Dieses kombinierte Verfahren ist zwar zeitaufwendiger, liefert aber eine deutlich bessere Erkennungsgenauigkeit und wurde deshalb bei allen hier beschriebenen Untersuchungen eingesetzt.

6.5 Berechnung der Versetzungsdichte anhand der Messdaten

Da reale Versetzungen wie in Abbildung 3-4 auf Seite 26 auf beliebigen Kurven durch den Kristall laufen, ist die Messung der Summe aller Versetzungsweglängen durch einfaches Ätzen der Oberfläche nicht möglich. Wir nehmen daher vereinfachend an, dass eine Anordnung von geradlinigen Versetzungen senkrecht zur Oberfläche vorliegt, wie in Abbildung 6-8 skizziert³⁵.

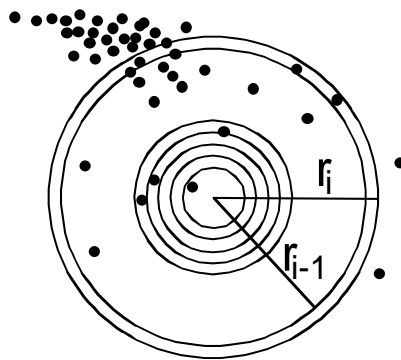


Abbildung 6-8 Schematische Darstellung einer Anordnung von Versetzungsätzgrübchen in Form von schwarzen Punkten. Die Papierebene entspricht der Probenoberfläche, auf der die Versetzungen senkrecht stehen. Die Versetzungsdichte im Zentrum der Zeichnung wird durch Zählen der Versetzungen in den Kreisringen berechnet.

Aus den Positionen aller Einzelversetzungen und Objekte, welche mehrere Versetzungen enthalten, kann dann die Versetzungsdichte berechnet werden [Rin02]. Bei unterschiedlicher Gewichtung der einzelnen Kreisringe gilt für die Versetzungsdichte ρ im Zentrum:

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^I g(r_i) \frac{\Delta N_i}{\pi r_i^2 - \pi r_{i-1}^2}}{\sum_{i=1}^I g(r_i)}. \quad (6-2)$$

³⁵ Bei einem Winkel von $\vartheta = 45^\circ$ der Versetzungslinie gegen die Oberfläche entstünde ein Fehler von 41 %. Die Dichte der Versetzungsdurchstoßpunkte durch die Oberfläche ist aber auch schätzungsweise nur bis auf einen Faktor 2 bestimmbar. Viele Versetzungen treten z. B. als Paare von Partialversetzungen auf, welche nur ein Ätzgrübchen erzeugen.

Hierbei steht g für eine Gewichtungsfunktion³⁶, die mit wachsendem Argument gegen Null konvergieren muss, $r_i = i \cdot \Delta r$ sind äquidistante Radien mit konstanter Schrittweite Δr (z. B. $1 \mu\text{m}$) und ΔN_i ist die Zahl von Versetzungen mit Entfernungen zwischen r_i und r_{i-1} . Die Summation kann bei einem Radius $R := r_I$ abgebrochen werden, wo $g(r)$ für $r > r_I$ vernachlässigbar klein ist. I ist der Index dieses letzten Kreisrings.

Im einfachsten Fall würde man g bis zu einem Radius R konstant setzen und sonst Null. Die daraus berechnete Versetzungsdichte entspräche einfach der Anzahl von Versetzungen innerhalb des Radius R pro Kreisfläche. Da der elektrische Einfluss einer Versetzung aber nicht ab einem bestimmten Radius abrupt endet, kann ein so berechnetes Versetzungsdichte-Topogramm nicht sehr gut mit einer LBIC-Messung korrelieren. Eine bessere Korrelation ist zu erwarten, wenn die Gewichtungsfunktion proportional zur *Wahrscheinlichkeit* ist, mit welcher ein erzeugtes Elektron die Versetzung noch erreicht.

In einem vereinfachten Szenario einer Ladungsträgergeneration innerhalb eines unendlich langen, schmalen Zylinders und räumlich konstanter Diffusionslänge L' erhält man eine Überschussladungsträgerdichte proportional zur modifizierten Besselfunktion nullter Ordnung zweiter Art (siehe Formel 5-1 auf Seite 44):

$$g(r) = K_0\left(-\frac{r}{L'}\right) \quad \text{für } r \geq R_0. \quad (6-3)$$

Hierbei steht r für den Abstand zur z-Achse, um welche die Generation stattfindet und R_0 für den Radius des Generationszylinders (Lichtspotradius). Für $r < R_0$ kann g durch den konstanten Wert $K_0(-R_0/L')$ genähert werden. Bis auf einen Normalisierungsfaktor approximiert diese Funktion die Wahrscheinlichkeit, dass ein an der z-Achse erzeugter Überschussladungsträger eine Versetzung im Abstand r noch erreicht. Wir setzen für L' als Näherung die *mittlere Diffusionslänge* der Minoritätsladungsträger innerhalb des untersuchten Gebietes ein. Das Modell eines unendlich langen Generationszylinders ohne Oberflächen ist nur eine grobe Näherung der Ladungsträgerdichte in einer realen Solarzelle *mit* Emitter. Die Gleichungen 6-2 und 6-3 führen jedoch zu einer räumlichen Korrelation zwischen $\rho(x,y)$ und $IQE(x,y)$, wobei x und y die räumlichen Koordinaten auf der Probenoberfläche sind, weil nun beide Größen ungefähr über eine Diffusionslänge verbreitert sind.

³⁶ Mathematiker sprechen in diesem Zusammenhang auch von einer sogenannten „Kernfunktion“.

7 Messung der normalisierten Rekombinationsstärke von Versetzungen

Nachdem nun sowohl die LBIC-Methode zur Messung von IQE-Topogrammen als auch die Topografie der Versetzungsdichte ρ vorgestellt wurden, stehen zusammen mit dem theoretischen Kapitel 4.3 alle Werkzeuge zur Messung der normalisierten Rekombinationsstärke Γ an Versetzungen bereit. Das Verfahren zur Γ -Bestimmung beruht auf einem Fit des theoretischen IQE(ρ)-Verlaufes an die in einem begrenzten Probengebiet gemessenen Werte.

Damit die gemessenen IQE(ρ)-Verläufe durch die Theorie beschrieben werden können, müssen einige Voraussetzungen, wie z. B. die Abwesenheit von Korngrenzen, erfüllt sein. Diese Regeln zur Auswahl des Messbereiches auf der Probe sind in Kapitel 7.1 zusammengestellt.

Wenn L_0 konstant und bekannt ist, kann theoretisch an jedem Ort auf der Probe genau ein Γ gefunden werden, welches zu den jeweiligen Messwerten IQE und ρ passt. Dies eröffnet die Möglichkeit zur Messung von Γ -Topogrammen, welche in Kapitel 7.2 vorgestellt werden.

Aus dem Bild einer geätzten Probenoberfläche in Abbildung 7-1 errechnet sich das in Abbildung 7-2 gezeigte Versetzungsdichte-Topogramm. Das Versetzungsdichte-Topogramm korreliert in vielen Bereichen mit dem IQE-Topogramm in Abbildung 7-3, welches vor der Politur und Ätzung aufgenommen wurde. Höhere Versetzungsdichten führen zu niedrigeren internen Quantenausbeuten.

Zum genauen Vergleich wurden die Koordinaten des Versetzungsdichte-Topogramms auf die des IQE-Topogramms umgerechnet. Das hierbei genutzte Verfahren der Koordinaten-Transformation ist im Anhang in Kapitel 16.1 beschrieben. Als Referenzpunkte zur Bildung von Koordinatenpaaren dienen hierzu signifikante Ecken von aufeinanderstoßenden Korngrenzen um das untersuchte Gebiet herum. Praktischerweise legt man für jedes Koordinatenpaar eine Transparentfolie mit einem Ausschnitt des IQE-Topogramms über den Monitor mit dem Mikroskopbild und positioniert die Probe so, dass beide Bilder abgeglichen sind. Die Farbskala des IQE-Topogramms wird hierzu derart modifiziert, dass die sichtbare Breite einer Korngrenze extrem klein wird³⁷. Die Koordinaten der linken oberen Ecke vom Ausschnitt des IQE-Topogramms und dem Mikroskopbild bilden ein Koordinatenpaar

³⁷ Dies wird erreicht durch gleichzeitiges Verringern des der oberen und unteren Farbskalengrenze entsprechenden Wertes. Die Position des IQE-Minimums auf der Korngrenze ist dabei deutlich genauer als auf eine Diffusionslänge bestimmbar.

(x_i, y_i, x'_i, y'_i) . In dieser Arbeit wurden jeweils ca. 7 solcher Koordinatenpaare gemessen. Dies führte bei den blockgegossenen Proben in der Regel zu einer Genauigkeit der Ortstransformation von ca. 5 μm .

In Abbildung 7-2 und Abbildung 7-3 wurde ein länglicher Bereich eingezeichnet, welcher Versetzungsdichten von $2 \cdot 10^4$ bis $3 \cdot 10^6$ einschließt. Trägt man zu jedem Ort dieses Bereiches den Versetzungsdichtewert ρ zusammen mit dem zugehörigen IQE -Wert in ein $IQE(\rho)$ -Diagramm ein, so liegen alle Punkte in etwa auf einer Kurve, wie sie durch das kombinierte Modell von Donolato und PC1D berechnet wird (Abbildung 7-4).

Geätzte Oberfläche

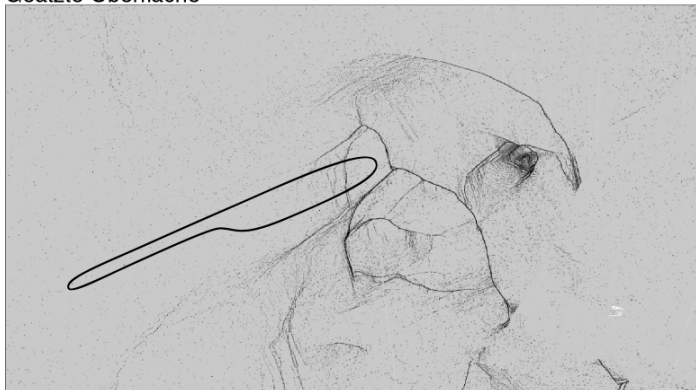


Abbildung 7-1 Probenoberfläche nach einminütiger Secco-Ätzung. Das Bild wurde aus Teilbildern von ca. 120 μm x 150 μm Größe zusammengesetzt und stark verkleinert. Für diese Darstellung wurden außerdem die Versetzungsätzgrübchen zur besseren Sichtbarkeit künstlich vergrößert. Eingezeichnet ist ein längliches Gebiet, in welchem die Rekombinationsstärke der Versetzungen bestimmt wurde.

$\lg(\text{Versetzungsdichte} / \text{cm}^{-2})$

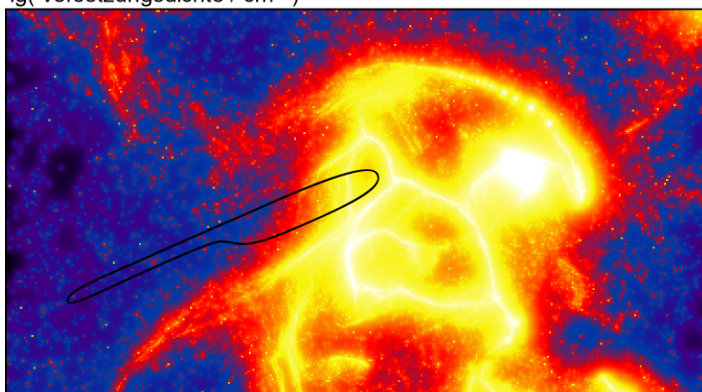


Abbildung 7-2 Aus dem Ätzbild errechnetes Topogramm der Versetzungsdichte. Kleinwinkelkorn Grenzen wurden als Versetzungen gezählt, sofern sie an einer Seite in getrennt sichtbare Versetzungen „zerfasern“. Eingezeichnet ist das Gebiet, in welchem die Rekombinationsstärke der Versetzungen bestimmt wurde.

Interne Quanteneffizienz

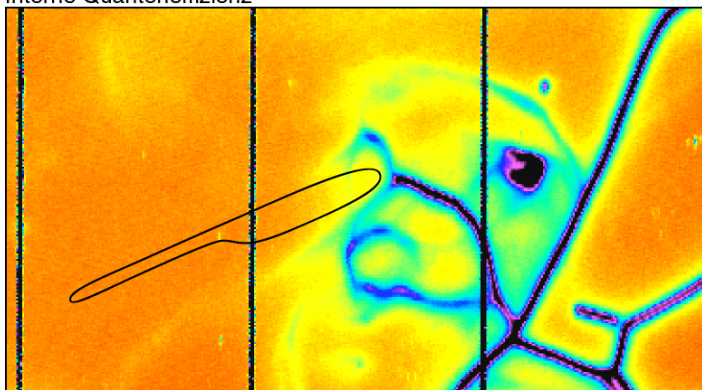


Abbildung 7-3 Topogramm der internen Quanteneffizienz bei 832 nm. Es wurde vor der Politur und Ätzung an der noch intakten Solarzelle aufgenommen. Der Ausschnitt stimmt exakt mit dem der oberen beiden Abbildungen überein. Die vertikalen schwarzen Streifen entsprechen den Kontaktfingern. Eingezeichnet ist das Gebiet, in welchem die Rekombinationsstärke der Versetzungen bestimmt wurde.

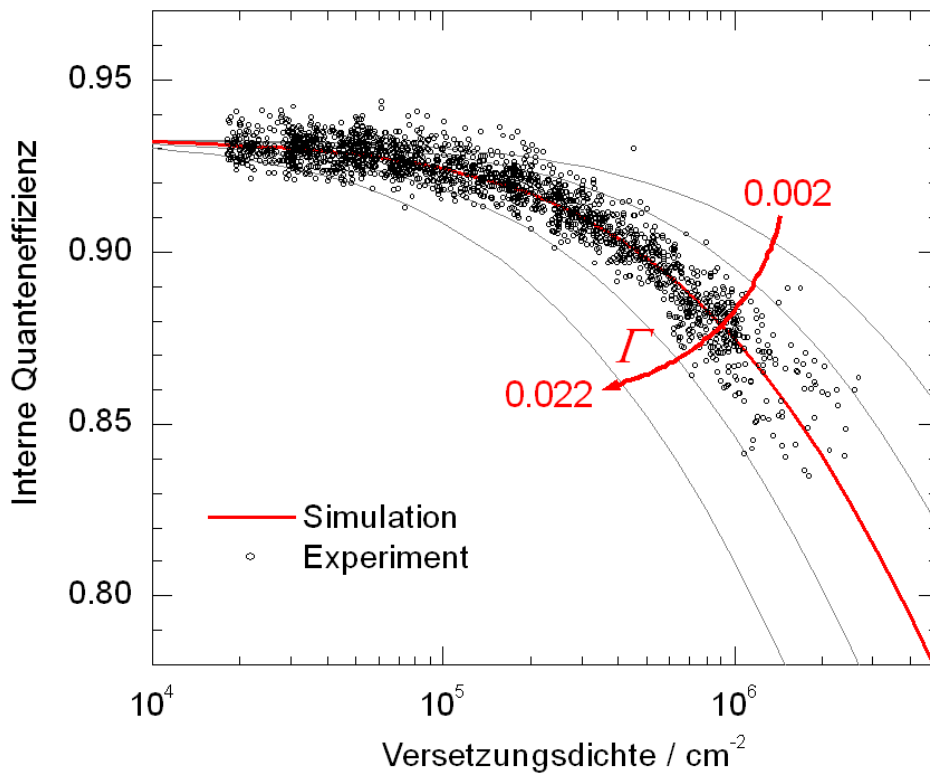


Abbildung 7-4 $IQE(\rho)$ -Diagramm des in Abbildung 7-2 und Abbildung 7-3 eingezeichneten Bereiches zusammen mit einigen nach Donolato berechneten Kurven für verschiedene Γ -Werte und ein festes L_0 von $220 \mu\text{m}$. Jeder Messpunkt entspricht einem Messpunkt des IQE -Topogramms und des ρ -Topogramms. Der Fit der Simulation an das Experiment ergab $\Gamma = 0.0066$ und $L_0 = 220 \mu\text{m}$.

An eine solche Punktwolke kann die theoretische Kurve durch Variation der Parameter Γ und L_0 angefitet werden. In Abbildung 7-4 sind einige Kurven für Γ -Werte von 0.002 bis 0.022 und festes L_0 eingetragen. Der optimale Wert für Γ liegt hier bei 0.0066. Bei der Anpassung der theoretischen Kurven an die Messwerte wird Γ besonders von den Messpunkten bei hoher Versetzungsdichte beeinflusst, wohingegen L_0 stark von den Messwerten in versetzungsarmen Gebieten abhängt. Die Anpassung der Parameter Γ und L_0 erfolgt durch Minimieren der gewichteten Fehlerquadratsumme

$$\sum_{i=1}^M \lg(\rho_i) \cdot (IQE(\rho_i) - IQE_i)^2, \quad (7-1)$$

wobei M die Zahl der gemessenen Punkte (IQE_i, ρ_i) ist und $IQE(\rho)$ die theoretische Funktion, welche von den Parametern Γ und L_0 abhängt. Da durch diese Fitmethode in erster Linie die normalisierte Rekombinationsstärke Γ der Versetzungen ermittelt werden soll, werden die Abweichungsquadrate mit dem Logarithmus der Versetzungsdichte gewichtet. In der Praxis zeigt sich, dass der resultierende Γ -Wert ohne diese Gewichtung zu sehr vom Messrauschen bei kleinen Versetzungsdichten beeinflusst wird, wenn dort viele Punkte vorliegen.

Der durch die Anpassung ermittelte Wert für L_0 ist im Allgemeinen deutlich fehlerbehafteter als der I -Wert, da die interne Quantenausbeute oberhalb von 90 % nur noch schwach von der Diffusionslänge L_0 abhängt (siehe Abbildung 4-6 auf Seite 37). Die Schar der theoretischen $IQE(\rho)$ -Kurven liegt bei großen IQE -Werten so eng, dass ein IQE -Messfehler von 2 % einen L_0 -Wertebereich zwischen 150 μm und 250 μm einschließen kann.

7.1 Regeln zur Bereichsauswahl

Damit eine Punkteschar wie in Abbildung 7-4 überhaupt auf einer nach dem kombinierten Modell vorhergesagten Donolato-Kurve liegt, müssen eine Reihe von Voraussetzungen erfüllt sein, die im Folgenden zusammengestellt sind.

a) Abstand zu Korngrenzen

Die IQE wird neben Versetzungen auch von weiteren Kristalldefekten herabgesetzt, insbesondere von Korngrenzen. Daher muss der Messbereich für die Versetzungskorrelation einen Mindestabstand von ca. einer Diffusionslänge zu rekombinationsaktiven Korngrenzen haben. Korngrenzen, die nicht im IQE -Topogramm zu sehen sind, haben keinen negativen Einfluss und können toleriert werden. Dies trifft sehr oft auf Zwillingskorngrenzen zu.

b) Bereichgröße

Es ist möglich, dass in einem anfangs ausgewählten Bereich Versetzungen mit unterschiedlichen I -Werten liegen. In diesem Fall würde keine der theoretisch berechneten $IQE(\rho)$ -Kurven zu den Messwerten passen. Tritt dies auf, so ist der Bereich so lange zu verkleinern, bis er nur noch Versetzungen mit relativ konstantem I -Wert enthält³⁸.

c) Abstand zu lokalen Kurzschlüssen (Shunts)

Wie in Kapitel 10 gezeigt werden wird, können starke lokale Kurzschlüsse der Solarzelle – sogenannte Shunts - ebenfalls die interne Quanteneffizienz herabsetzen. Sie zeigen im IQE -Topogramm einen typischen ca. 1 bis 2 mm breiten dunklen Hof und können nötigenfalls mit einer Thermografiemessung (siehe Kapitel 8) sichtbar gemacht werden. Solche Bereiche sind bei der hier entwickelten Rekombinationsstärke-Messung zu meiden. Shunts, die möglicherweise durch Versetzungen eingeführt werden, sind normalerweise zu schwach, um störend zu wirken (siehe Kapitel 10.2).

³⁸ An den in dieser Arbeit untersuchten blockgegossenen Proben wird sich zeigen, dass der ausgewählte Bereich nicht größer als ca. 1 mm sein darf.

7.2 Topogramm der normalisierten Rekombinationsstärke der Versetzungen

Auf vielen blockgeegossenen Proben zeigt sich, dass in Abwesenheit von Korngrenzen und Versetzungsclustern fast überall plateauartig derselbe obere IQE -Grenzwert erreicht wird. Ausgehend von der Annahme einer über die gesamte Probe abseits von ausgedehnten Defekten konstanten IQE eröffnet sich die Möglichkeit, aus einem IQE - und einem Versetzungsdichtetopogramm direkt ein Γ -Topogramm zu errechnen. Dazu wird die zu dieser oberen IQE nach dem PC1D-Modell gehörige Hintergrunddiffusionslänge L_0 als *räumlich konstant* angenommen³⁹.

Zu jedem Punkt auf der Probe gibt es genau einen IQE -Wert und einen Versetzungsdichtewert ρ . Bei vorgegebenem konstantem L_0 gibt es dann normalerweise einen Γ -Wert, dessen Donolato-Kurve genau durch diesen Punkt (IQE, ρ) läuft. (Liegt in seltenen Fällen der IQE -Wert dieses Punktes höher als der vorher ermittelte IQE -Plateauwert, so findet sich *keine* Donolato-Kurve und wir setzen Γ gleich Null, da keine nachweisbare Rekombinationsaktivität vorliegt.)

In der Praxis erweist sich das Rauschen der gemessenen Punkte als problematisch (siehe z. B. Abbildung 7-4). Gerade bei kleineren Versetzungsdichten ρ kann ein IQE -Rauschen von nur einem Prozent ein Γ -Rauschen von einer Größenordnung bewirken. Abbildung 7-4 zeigt jedoch, dass es im Prinzip möglich ist, einen realistischen Γ -Wert zu ermitteln, wenn hierzu die Messpunkte eines größeren Probenbereiches beitragen. Daher wird im Folgenden versucht, eine kleine Umgebung von einigen (IQE, ρ)-Wertepaaren in den Γ -Wert einfließen zu lassen. D. h. es wird die Donolato-Kurve ermittelt, die am besten durch die in dieser Umgebung (z. B. 3x3 Messpunkte) gewonnene Punktwolke läuft.

Abbildung 7-5 zeigt das IQE -Topogramm und Abbildung 7-6 das zugehörige Versetzungsdichtetopogramm einer multikristallinen Probe. Anhand der höchsten IQE -Werte dieser Probe wurde eine Hintergrunddiffusionslänge L_0 von ca. 130 μm ermittelt. Die aus diesen beiden Topogrammen berechnete normalisierte Rekombinationsstärke Γ ist in Abbildung 7-7 in der Mitte dargestellt. Zum Vergleich wurde das Γ -Topogramm auch für L_0 -Werte von 110 μm und 150 μm berechnet, um zu zeigen, wie weit sich ein Fehler im L_0 -Wert auf das Γ -Topogramm auswirkt. Gemäß Kapitel 7.1 wurde die Umgebung von Korngrenzen ausgeblendet. Des Weiteren wurden die Gebiete kleiner Versetzungsdichten geschwärzt ($\rho < 2 \cdot 10^5$), weil dort keine sinnvolle Aussage über Versetzungen mehr möglich ist.

³⁹ Auch wenn die plateauartige Obergrenze der IQE durch die Rückseitenrekombination erzeugt wird, kann dies durch eine konstante Hintergrunddiffusionslänge L_0 simuliert werden, weil in diesem Fall die IQE von einer möglicherweise größeren realen Hintergrunddiffusionslänge nicht mehr nennenswert beeinflusst wird.

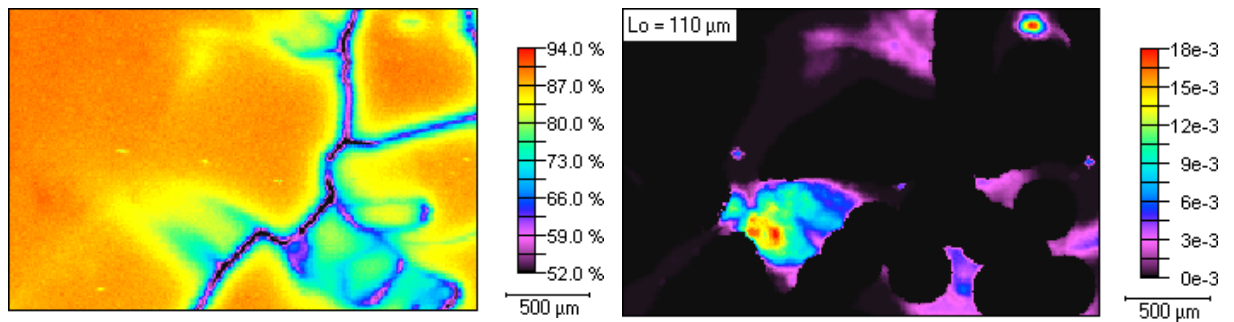


Abbildung 7-5 Interne Quanteneffizienz.

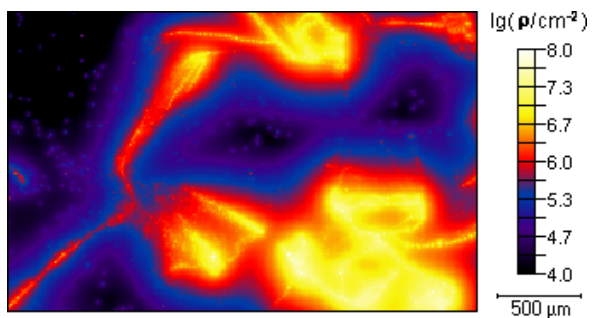


Abbildung 7-6 Versetzungsdichte desselben Probenbereiches wie in Abbildung 7-5.

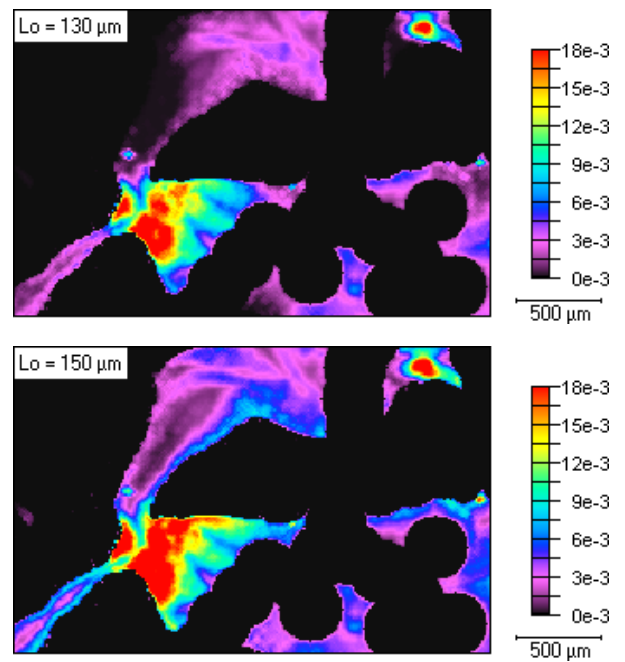


Abbildung 7-7 Aus den links dargestellten Topogrammen berechnete normalisierte Rekombinationsstärke Γ der Versetzungen für drei verschiedene Hintergrunddiffusionslängen L_0 .

8 Thermografiemessungen

Lokale Kurzschlüsse („Shunts“) können den Füllfaktor, die Leerlaufspannung und unter gewissen Umständen auch den Kurzschlussstrom von Solarzellen beeinträchtigen. Im Kapitel 10 wird gesondert untersucht werden, inwieweit Shunts lokale Gebiete verminderter IQE auf einer Solarzelle erzeugen können. Hierfür kommen Thermografiemessungen zum Einsatz, die deshalb an dieser Stelle kurz vorgestellt werden.

An Shunts wird ein Teil der von der Solarzelle erzeugten Leistung in Wärme umgesetzt. Zur Lokalisierung von Shunts wurden Messverfahren entwickelt, die diese lokalen Erwärmungen sichtbar machen. Hierzu wird an die unbeleuchtete Solarzelle eine externe Spannung angelegt, was zu einem Stromfluss durch die Shunts führt. Dabei erwärmen sich die Stellen mit den Shunts, was mit einer orts aufgelösten Temperaturmessung nachgewiesen werden kann.

Die Temperaturmessung kann mit einer Infrarotkamera erfolgen, welche die Solarzelle abbildet. Das Verfahren ist besonders empfindlich, wenn dabei die an die Solarzelle gelegte Spannung gepulst wird und die gemessene Infrarotleistung für jeden Bildpunkt nach dem Lock-In-Verfahren integriert wird [Bre00, Rak01]. Dieses von Breitenstein et. al. entwickelte Verfahren wird in der vorliegenden Dissertation genutzt.

Eine weitere Methode zur Temperaturmessung ist die Kontaktthermografie DPCT, bei welcher ein temperaturempfindlicher Sensor direkt auf die Probe gedrückt wird [Bre98]. DPCT steht für Dynamic Precision Contact Thermography. Mit diesem wird die Probe zeilenweise „abgerastert“, sodass ebenfalls ein Temperatur-Topogramm entsteht. Auch bei diesem Verfahren wird die Lock-In-Technik verwendet.

Letztlich kann die Temperatur auch durch Auflegen einer Folie (meist mit Flüssigkristallschicht) gemessen werden, welche sich je nach Temperatur unterschiedlich verfärbt [Fär98, Schm01, Bal02]. Dieses Verfahren ist besonders preisgünstig, aber weniger empfindlich.

Shunts entstehen z. B. unter Kontaktfingern, wenn diese beim konventionellen Solarzellprozess zu lange oder zu heiß „gefeuert“ werden und so eine elektrische Verbindung der Finger zur Solarzellbasis entsteht (siehe Solarzellprozess auf Seite 16). Außerdem bilden sich Kurzschlüsse an den Solarzellkanten, wenn der umlaufende Emitter nicht ausreichend entfernt wird. Auch mechanische Kratzer oder ausgedehnte Defekte in der Raumladungszone können Shunts verursachen.

Ein typisches Thermografiebild mit Shunts ist in Abbildung 10-7 auf Seite 70 zu sehen. Im zugehörigen Kapitel 10.2 wird an einem Beispiel der Frage nachgegangen, ob Versetzungen einen shuntbedingten Einfluss auf die IQE haben.

9 EBIC-Messung

Die Interne Quanteneffizienz einer Solarzelle kann, wie dieses Kapitel darlegen wird, vergrößert sein, wenn in der Solarzelle ladungsträgersammelnde leitfähige Inversionskanäle (n -leitende Kanäle in der p -dotierten Basis) existieren. Ist die Diffusionslänge der Ladungsträger deutlich kleiner als die Dicke der Solarzelle, gehen in der Tiefe erzeugte Ladungsträger zum großen Teil verloren, weil sie den pn -Übergang vor ihrer Rekombination nicht mehr erreichen. Inversionskanäle, die sich z. B. an Korngrenzen oder Versetzungen ausbilden, können einen Teil solcher Ladungsträger einsammeln und als Feldstrom zur Oberfläche transportieren. Entgegen dem normalen Verhalten sollte die IQE auf einer inversionskanalartigen Korngrenze ansteigen.

Um dieses anormale Verhalten identifizieren zu können, wird in dieser Arbeit das von Breitenstein eingeführte Verfahren der EBIC-Messung auf einem Rückseitenschräg-schliff einer Solarzelle angewendet. EBIC steht für (engl. :) Electron Beam Induced Current. Die EBIC-Messung entspricht einer LBIC-Messung, bei welcher die Lichtanregung durch Anregung mit einem Elektronenstrahl ersetzt wurde. Sie hat eine deutlich höhere Ortsauflösung und ist im Gegenzug dazu deutlich schwieriger zu kalibrieren, sodass oft keine IQE-Werte, sondern nur willkürliche Einheiten angegeben werden. Das in diesem Kapitel vorgestellte Verfahren wird in Kapitel 12.4 bei der Untersuchung des Bodenbereiches eines gegossenen Siliziumblockes angewendet werden.

9.1 Prinzip der Messung

Ähnlich wie bei der LBIC-Methode kann eine Solarzelle auch mit einem fokussierten Elektronenstrahl anstelle eines Lichtpunktes abgetastet werden. Die Probe wird hierzu in der Vakuumkammer eines Rasterelektronenmikroskopes (REM) fixiert und als Signal der von der Probe erzeugte Strom verwendet. Die Energie der auf die Probe treffenden Elektronen beträgt üblicherweise einige keV. Ein einzelnes auftreffendes Elektron kann mehrere Elektronen in das Leitungsband der Probe anregen. Antireflexschichten von Solarzellen, die für sichtbares Licht durchlässig sind, können einen Teil der einfallenden Elektronen absorbieren. Eine Kalibrierung der EBIC-Messung zur Bestimmung von Quantenausbeuten ist deshalb ungleich schwieriger als bei der LBIC-Methode. Sie wird vereinzelt unter Zuhilfenahme theoretischer Modelle durchgeführt. Aus diesem Grund ist für genaue *quantitative* Messungen der IQE die LBIC-Methode vorzuziehen. Der Vorteil der EBIC-Messung liegt jedoch in der deutlich höheren räumlichen Auflösung. Der Elektronenstrahl selbst ist wesentlich schmaler als das

Laserlicht fokussierbar. Hinzu kommt eine bessere Schärfentiefe, wodurch die EBIC-Bilder auch auf schrägen Kanten scharf bleiben.

Wird die Energie der auftreffenden Elektronen hinreichend klein gewählt, so können Ortsauflösungen erreicht werden, die deutlich besser als eine Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger sind [Spr98]. Dies liegt daran, dass bei einer entsprechend kleinen Eindringtiefe der anregenden Elektronen lateral diffundierende Minoritätsladungsträger früher in die Raumladungszone geraten als in größerer Tiefe.

9.2 Rückseitenschrägschliff-Untersuchung zur Bestimmung von Inversionskanälen

Ragaie und El-Ghitani zeigten 1986 in einer theoretischen Arbeit, dass in einer LBIC-Messung an Korngrenzen eine gegenüber der monokristallinen Umgebung erhöhte IQE auftreten kann, wenn Dotierstoffe oder Verunreinigungen entlang der Korngrenze eindiffundieren und so einen Inversionskanal erzeugen [Rag86]. Die Korngrenze arbeitet in diesem Fall wie ein ladungsträgersammelnder Emitter, der von der Oberfläche in die Tiefe reicht. Der Effekt tritt umso deutlicher auf, wenn die Ladungsträger in einer Tiefe unter dem pn-Übergang erzeugt werden, die größer als die Diffusionslänge ist. In der Nähe der Korngrenze werden diese Überschussladungsträger gesammelt und fließen als Feldstrom entlang der Korngrenze bis in den Emitter.

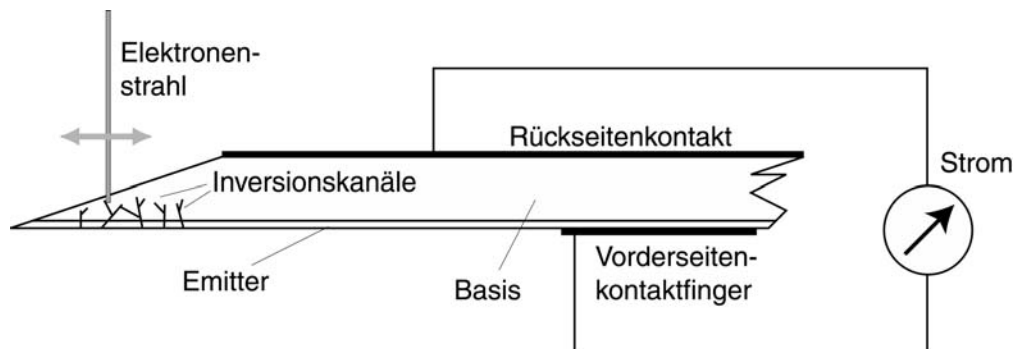


Abbildung 9-1 EBIC-Untersuchung von Inversionskanälen in einer Solarzelle am Rückseitenschrägschliff.

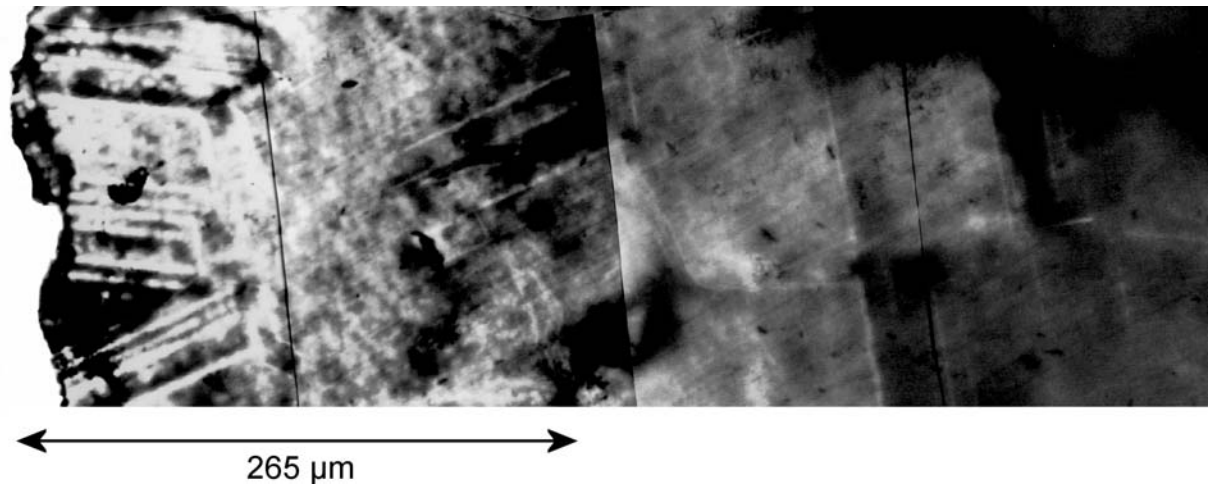


Abbildung 9-2 EBIC-Messung auf einem Rückseitenschrägschliff einer RGS-Probe an einer Position mit hoher IQE . Die Inversionskanäle sind auf einer Länge von $265\ \mu\text{m}$ messbar, was unter Berücksichtigung des Keilwinkels einer Schichtdicke von ca. $40\ \mu\text{m}$ entspricht, innerhalb derer ein leitendes Kanalnetzwerk existiert. Die Bildhelligkeit wurde von links nach rechts erhöht, um auch dunklere Strukturen noch erkennen zu können.

Experimentell wurde ein derartiges Verhalten von Johnson et. al. bereits 1982 gefunden [Joh82]. An RGS-Silizium wurden diese Inversionskanäle ebenfalls nachgewiesen und umfangreich diskutiert [Hah02].

Eine Methode des Nachweises⁴⁰ von Inversionskanälen ist der Rückseitenschrägschliff, welche von Breitenstein entwickelt wurde [Bre01]. Das Prinzip dieser Messung ist in Abbildung 9-1 dargestellt. Die Solarzelle wird hierzu von der Rückseite schräg angeschliffen und umgedreht in der EBIC-Anlage fixiert. Fällt der Elektronenstrahl genau auf einen Inversionskanal, so sammelt dieser zusätzliche Ladungsträger, die durch den Kanal zum Emitter und von dort in den äußeren Stromkreis fließen. Im EBIC-Bild leuchten diese Kanäle als helle Linien oder Punkte auf, wie in Abbildung 9-2 zu erkennen ist.

⁴⁰ Genaugenommen ist dies nur eine notwendige Bedingung für Inversionskanäle. Es ist denkbar, wenn auch sehr unwahrscheinlich, dass es noch andere Solarzellstrukturen als Inversionskanäle gibt, die ähnliche EBIC-Bilder bewirken.

10 Einfluss von Shunts auf IQE-Topogramme

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die Grundlagen zu Theorie und Messmethoden behandelt wurden, werden in diesem und in den folgenden Kapiteln konkrete Untersuchungen an Solarzellen durchgeführt. Wichtig für die Auswertung aller IQE-Topogramme ist zunächst die Fragestellung, inwieweit lokale Kurzschlüsse der Solarzelle in den Topogrammen auftauchen können. In erster Näherung könnte man annehmen, dass dies nicht der Fall ist, weil bei einer idealen LBIC-Messung die elektrische Spannung zwischen der leitenden Emitterschicht und dem Rückseitenkontakt einer Solarzelle nahezu null Volt beträgt (Kurzschlussfall). Der Strom fließt dabei zum größten Teil über die Kontakte in den äußeren Stromkreis, dessen elektrischer Widerstand von wenigen $100\text{ m}\Omega$ deutlich kleiner als der Shuntwiderstand sein sollte. Die Praxis zeigt, dass tatsächlich viele der mittels Thermografie nachweisbaren Shunts im LBIC-Topogramm nicht sichtbar sind. Es ist jedoch denkbar, dass ein auf eine kleine Fläche konzentrierter starker Shunt dennoch zu einer lokalen Abnahme der IQE führt. Hierzu muss der Schichtwiderstand des Emitters berücksichtigt werden. Im vorliegenden Kapitel wird dieser Fall zunächst mit Hilfe eines Netzwerkmodells untersucht (Kapitel 10.1). Die hier gefundenen Ergebnisse stimmen sehr gut mit einem gemessenen Shuntprofil überein, welches in Kapitel 10.2 gezeigt wird. Die simulierten und gemessenen Shunts erzeugten alle eine Absenkung der IQE in Form eines unscharfen Gebietes mit ein bis zwei Millimetern Übergangsbreite vom Zentrum des Shunts in den ungestörten Bereich hinein. Insofern unterscheiden sie sich deutlich von rekombinationsaktiven ausgedehnten Defekten, deren räumliche Schärfe bei etwa einer Diffusionslänge von wenigen $100\text{ }\mu\text{m}$ liegt. In Kapitel 10.2 wird letztlich gezeigt, dass auf der untersuchten Probe die Versetzungen selbst keine Shunts erzeugen, die stark genug sind, um die IQE in relevanter Weise zu beeinträchtigen.

10.1 Simulation eines LBIC-Linienscans

Die vom Laserlicht erzeugten freien Elektronen werden – nachdem sie zum pn-Übergang diffundiert sind – vom elektrischen Feld dieses Übergangs in den Emitter gezogen. An dieser Stelle verteilt sich der elektrische Strom in mehrere Richtungen. Die Stromwege über verschiedene Kontaktfinger und Shunts werden anteilig des jeweils zu überwindenden Leitwertes (reziproker Widerstand) zum Stromabfluss genutzt. Dieses relativ komplexe Problem lässt sich im Allgemeinen nur noch mit Hilfe einer zweidimensionalen Finite-Elemente-Rechnung lösen [Dro93, Kab99, Kar99]. Im Folgenden wird auf den Ansatz von Drope zurückgegriffen. Die Fläche der Solarzelle wird hierbei durch folgendes elektrisches Ersatzschaltbild beschrieben:

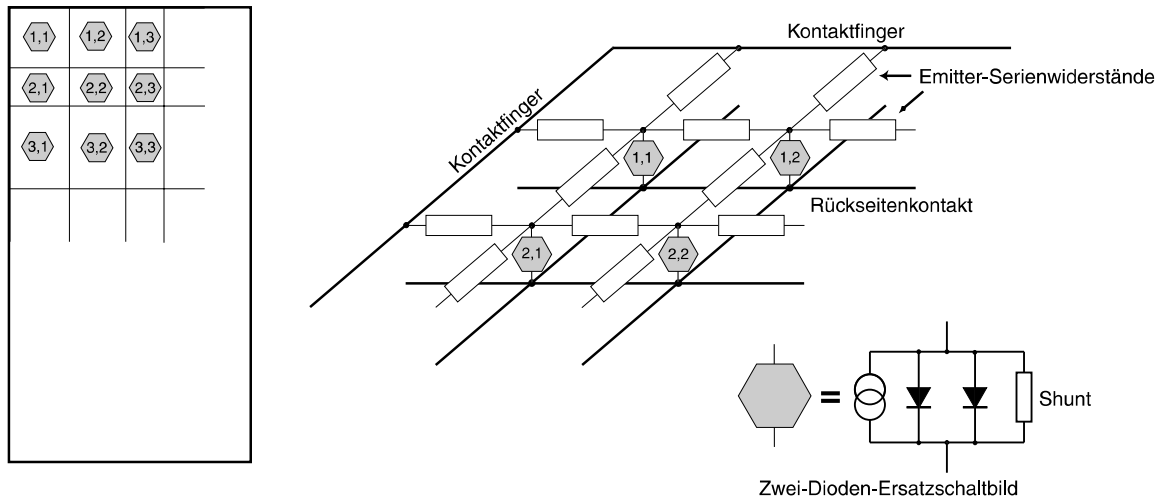


Abbildung 10-1 Links: Unterteilung einer von Kontaktfingern umgebenen Solarzellfläche in unterschiedlich breite Zeilen und Spalten. Rechts: Beschreibung dieser Fläche durch ein elektrisches Ersatzschaltbild.

In diesem Schaltbild wird angenommen, dass die simulierte Solarzellfläche von leitenden Kontaktfingern (und Kontaktbussen) umrandet ist⁴¹. Diese Fläche wird in einzelne Elementarflächen unterteilt, die jeweils durch ein lokales Zwei-Dioden-Ersatzschaltbild beschrieben werden (gemäß Gleichung 2-1 auf Seite 7 und Abbildung 2-3). Die Verbindung der Zellen untereinander besteht in dem leitenden Rückseitenkontakt und an der Oberseite in Form von einzeln definierbaren Emitter-Serienwiderständen⁴². Die Eigenschaften jeder Elementarfläche können getrennt definiert werden. Diese Eigenschaften sind: Shuntwiderstand, Emitter-schichtwiderstand, Diffusionslänge (in Form zugehöriger Parameter für die zwei Dioden, welche durch Shockley-Gleichungen beschrieben werden) und die einfallende Lichtintensität.

Für das gesamte Netzwerk in Abbildung 10-1 rechts wird numerisch die resultierende $I(U)$ -Kennlinie für eine zwischen Kontaktfinger und Rückseitenkontakt angelegte Spannung berechnet. Hierzu werden aus den Maschen- und Knotenregeln für den elektrischen Strom hinreichend viele Gleichungen hergeleitet, deren gemeinsame Lösung (Spannungen an allen Knoten) für eine vorgegebene externe Spannung mit dem Newton-Verfahren berechnet wird. Die notwendigen Sättigungsströme der Dioden, sowie auch die Ströme der Konstantstromquellen jeder Elementarfläche werden aus der lokalen Diffusionslänge und der Intensität des einfallenden Lichtes berechnet. Die detaillierte Aufstellung der Gleichungen befindet sich in der genannten Arbeit von Drope. Zur Simulation einer LBIC-Messung wird die Beleuchtung nur in einer einzigen kleinen Elementarfläche eingeschaltet und sonst auf Null gesetzt (siehe Abbildung 10-2). Die Ergebnisse der Simulation sind in den Abbildungen 10-3 und 10-4 aufgetragen.

⁴¹ An beliebigen Stellen kann dieser Kontakt jedoch bei Bedarf unterbunden werden, indem die zugehörigen Emitter-Serienwiderstände sehr groß gesetzt werden.

⁴² Die Emitter-Serienwiderstände werden aus dem lokal definierbaren Emitter-Schichtwiderstand (Einheit Ω/\square , gesprochen: „Ohm per square“) berechnet.

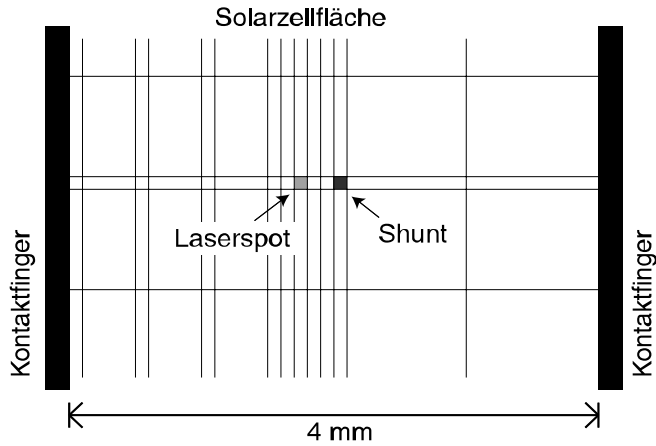


Abbildung 10-2 Modell zur Simulation eines LBIC-Linienscans über einen Shunt. Simuliert wurde eine von Kontaktfingern umschlossene Fläche von 50 mm x 4 mm mit einem Shunt von 100 μm x 100 μm Fläche im Zentrum. Dargestellt ist die Umgebung dieses Shunts. In einer schmalen Zeile wird der 100 μm breite Laserlichtspot in verschiedenen Abständen zum Shunt positioniert. Für jeden Ort wird der äußere Kurzschlussstrom berechnet. Die Auftragung dieser Ströme über dem Ort der Beleuchtung entspricht einem LBIC-Linienscan.

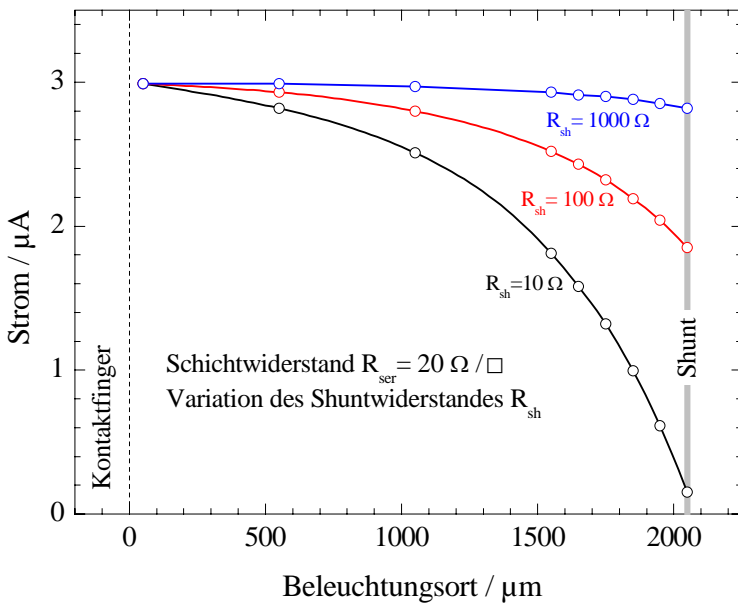


Abbildung 10-3 Mit dem in Abb. 10-2 skizzierten Modell berechnete LBIC-Linienscans vom Kontaktfinger bis zum lokalen Shunt. Der Einfluss des Shunts reicht über einen Radius von 1 bis 2 mm. Berechnet wurden die Kurven für drei verschiedene starke Shunts bei konstantem Schichtwiderstand von 20 Ω/\square . Der gemessene Kurzschlussstrom der Solarzelle sinkt in der Nähe des Shunts umso stärker, je kleiner der angenommene Shuntwiderstand ist.

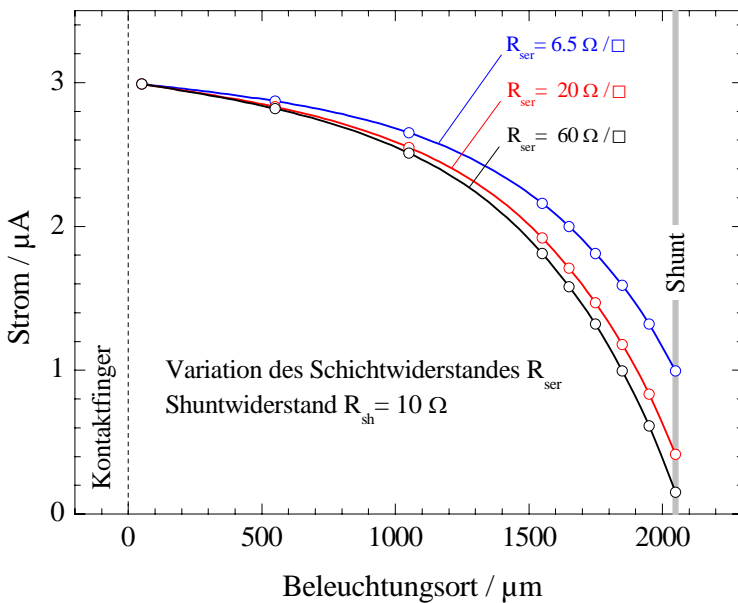


Abbildung 10-4 Simulierte LBIC-Linienscans vom Kontaktfinger bis zum lokalen Shunt. Berechnet wurden die Kurven für drei verschiedene Schichtwiderstände von 6.5 bis 60 Ω/\square bei konstantem Shuntwiderstand von 10 Ω . Der Einfluss des Shunts ist umso größer, je größer der Schichtwiderstand ist.

10.2 Messung

Gemäß der Simulation sollte sich ein starker Shunt also durch eine ca. 1 bis 2 mm breite radialsymmetrische, dunkle „Wolke“ im LBIC-Topogramm zeigen. Damit ergibt sich ein erstes Kriterium zur Unterscheidung zwischen Shunts und rekombinationsaktiven Defekten: Letztere sind im Allgemeinen wesentlich schärfer strukturiert mit einer räumlichen Breite von etwa einer Diffusionslänge.

Ausgehend von dieser Erkenntnis wurde das bisher gewonnene Material an LBIC-Messungen durchsucht, um Kandidaten für mögliche Shunts zu finden. Das Topogramm in Abbildung 10-5 zeigt einen möglichen Shunt an einer eingekerbten linken Kante der Solarzelle. Die dreieckige Kerbe wurde dem rohen Wafer ursprünglich zu Markierungszwecken beigefügt. Es ist denkbar, dass bei der nachfolgenden Prozessierung die um die Kante laufende Emitterschicht hier nicht hinreichend entfernt wurde (siehe Kapitel 2.6). Der aus diesem Topogramm herausgeschnittene Linienscan (Abbildung 10-6) zeigt ein Profil, welches gut mit dem simulierten Verlauf für einen Shuntwiderstand von $100\ \Omega$ in Abbildung 10-3 übereinstimmt.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die hier gezeigte Probe einer Thermografiemessung unterzogen, deren Resultat in Abbildung 10-7 dargestellt ist. Sehr gut sind dort drei Shunts sichtbar. Der stärkste (Nr. 1) liegt genau an der Spitze der dreieckigen Kerbe und bestätigt damit die obige Vermutung. Der an Position 2 sichtbare Shunt liegt genau an der unteren Kante der Solarzelle. Hier fließt ein Leckstrom über die Kante. Vermutlich wurde auch an dieser Stelle der umlaufende Emitter nicht vollständig entfernt. Der nächstschwächere Shunt (Nr. 3) erzeugt im LBIC-Topogramm in Abbildung 10-5 überhaupt keinen breiten dunklen Hof mehr. Der direkte Vergleich von Thermografiebild und LBIC-Topogramm zeigt, dass hier feine schwarze Objekte das Licht von der Zelle abschatten. An dieser Stelle wurde etwas Siebdruckpaste über einen freien Bereich geschliffen und dort die Emitterschicht angekratzt und minimal kurzgeschlossen. Der einzige Effekt auf das LBIC-Topogramm besteht in Form winziger scharfer dunkler Punkte als Folge der genannten Abschattung.

Aus theoretischen Untersuchungen ist bekannt, dass auch *Versetzungen* schwach leitende Kanäle zwischen Emitter und Basis einführen können [Ghi93a, Ghi93b]. Berechtigterweise muss also die Frage gestellt werden, ob diese (allerdings nicht ohmschen) Shunts ebenfalls die *IQE* messbar beeinträchtigen und die Auswertungen zur Rekombination verfälschen können. Interessanterweise geben die Abbildungen 10-5 und 10-7 hierauf eine Antwort: Von den stärksten drei Shunts erzeugen nur zwei im LBIC-Bild die oben beschriebene dunkle Wolke. Der dritte ist bereits zu schwach, um im LBIC-Bild aufzutauchen⁴³. Das LBIC-Bild selbst zeigt aber noch zahlreiche sehr dichte Versetzungscluster (vornehmlich im linken unteren Teil), welche im Thermografiebild überhaupt nicht auftauchen. Da die Thermografiemessung einerseits so empfindlich ist, um auch so schwache Shunts noch abzubilden, welche überhaupt keinen Einfluss mehr auf die *IQE* haben, andererseits jedoch selbst die Versetzungscluster

⁴³ Sichtbar ist nur die feine, räumlich scharfe Struktur, welche durch *Abschattung* erzeugt wurde.

von der Thermografie nicht mehr erfasst werden, kann gefolgert werden, dass die Versetzungen erst recht keinen shuntbedingten Einfluss mehr auf die IQE haben. Im IQE-Topogramm ist nur der Rekombinationseinfluss der Versetzungen sichtbar.

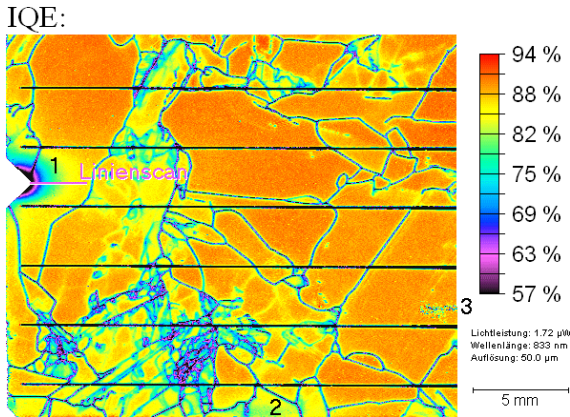


Abbildung 10-5 LBIC-Ausschnittsmessung auf einer multikristallinen Solarzelle. Links ist ein weißer Bereich zu sehen, welcher aus dem Wafer vor der Prozessierung zu Markierungszwecken herausgeschnitten wurde. An dieser dreieckigen Kerbe ist im LBIC-Bild ein 1 bis 2 mm breites dunkles Gebiet verminderter IQE zu erkennen. Die drei markierten Positionen entsprechen den drei Shunts in Abbildung 10-7.

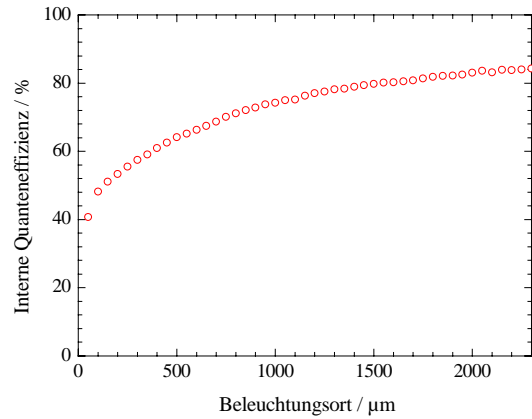


Abbildung 10-6 Linienscan, welcher aus dem LBIC-Topogramm links an der eingezeichneten Position herausgeschnitten wurde. Der Kurvenverlauf (der vermutete Shunt liegt hier an der linken Kante) stimmt gut mit den theoretisch berechneten Verläufen in Abbildung 10-3 überein. Das Profil entspricht in etwa einem Shuntwiderstand von 100 Ω.

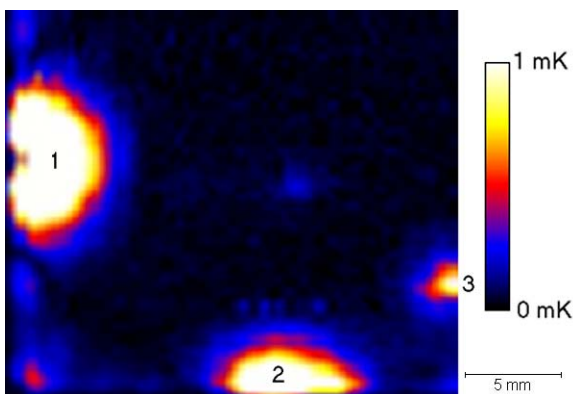


Abbildung 10-7 Infrarot-Thermografie desselben Probenausschnitts wie in Abbildung 10-5. Mindestens drei Shunts sind als helle Flecken sichtbar. Der Shunt Nr. 1 befindet sich genau an der vermuteten dreieckigen Kerbe. Der zweite, schwächere Shunt befindet sich an der unteren Kante und bewirkt einen Leckstrom über diese Kante hinweg. Der dritte, noch schwächere Shunt entsteht durch einen leichten Kratzer auf der Oberfläche, in welchem etwas Siebdruckpaste hängen geblieben ist. Die genannten drei Positionen sind auch in Abbildung 10-5 eingetragen.

11 Relevanz der ausgedehnten Defekte

Bevor die Defekte in blockerstartem multikristallinen Silizium und ihre Beeinflussbarkeit durch den Solarzellprozess detailliert untersucht werden, sollte zunächst die Frage gestellt werden, in welchem Maße diese Defekte die Solarzelle überhaupt beeinträchtigen. In diesem Kapitel geschieht dies anhand einer statistischen Betrachtung an einer typischen industriell hergestellten Solarzelle. Verglichen wird die mittlere IQE abseits von Korngrenzen und Versetzungen mit der über die ganze Zelle gemittelten IQE. Es zeigt sich, dass auf einer typischen Solarzelle der Strom bei 838 nm Wellenlänge durch Versetzungen und Korngrenzen um ca. 5 % abgesenkt wird. Die vorgestellte Zelle verliert bei dieser Wellenlänge des Weiteren einige zusätzliche Prozent an Strom durch Rückseitenrekombination aufgrund unzureichender Oberflächenpassivierung. Der Wirkungsgrad wird durch diese Defekte noch stärker gemindert, weil er neben dem Strom auch von der Leerlaufspannung und dem Füllfaktor abhängt, die ihrerseits durch die Defekte beeinträchtigt werden.

11.1 Messung der internen Quanteneffizienz

Abbildung 11-1 zeigt das IQE-Topogramm einer Solarzelle, die von der früheren Firma ASE in ihrem Standard-Siebdruckprozess hergestellt wurde. Die Kontaktbusse und -finger wurden durch Hinzuziehen des Reflexionstopogrammes ausgeblendet⁴⁴. Von den verbleibenden Messpunkten wurde ein Mittelwert der IQE (bei 838 nm Wellenlänge) von 87.3 % errechnet. Die schwarzen Linien im Bild entsprechen Korngrenzen. Die schlierenartigen unscharfen Strukturen werden durch Versetzungscluster verursacht.

Im weiß markierten Rechteck, welches keine clusterartigen Versetzungen und keine elektrisch aktiven Korngrenzen enthält, beträgt die mittlere IQE 92.3 %. Durch clusterartige Versetzungen und Korngrenzen verringert sich die mittlere IQE dieser Solarzelle bei 838 nm Wellenlänge also relativ um 5 – 6 %.

⁴⁴ Es wurden alle Punkte ignoriert, deren Reflexionsfaktor oberhalb eines bestimmten Schwellenwertes lag.

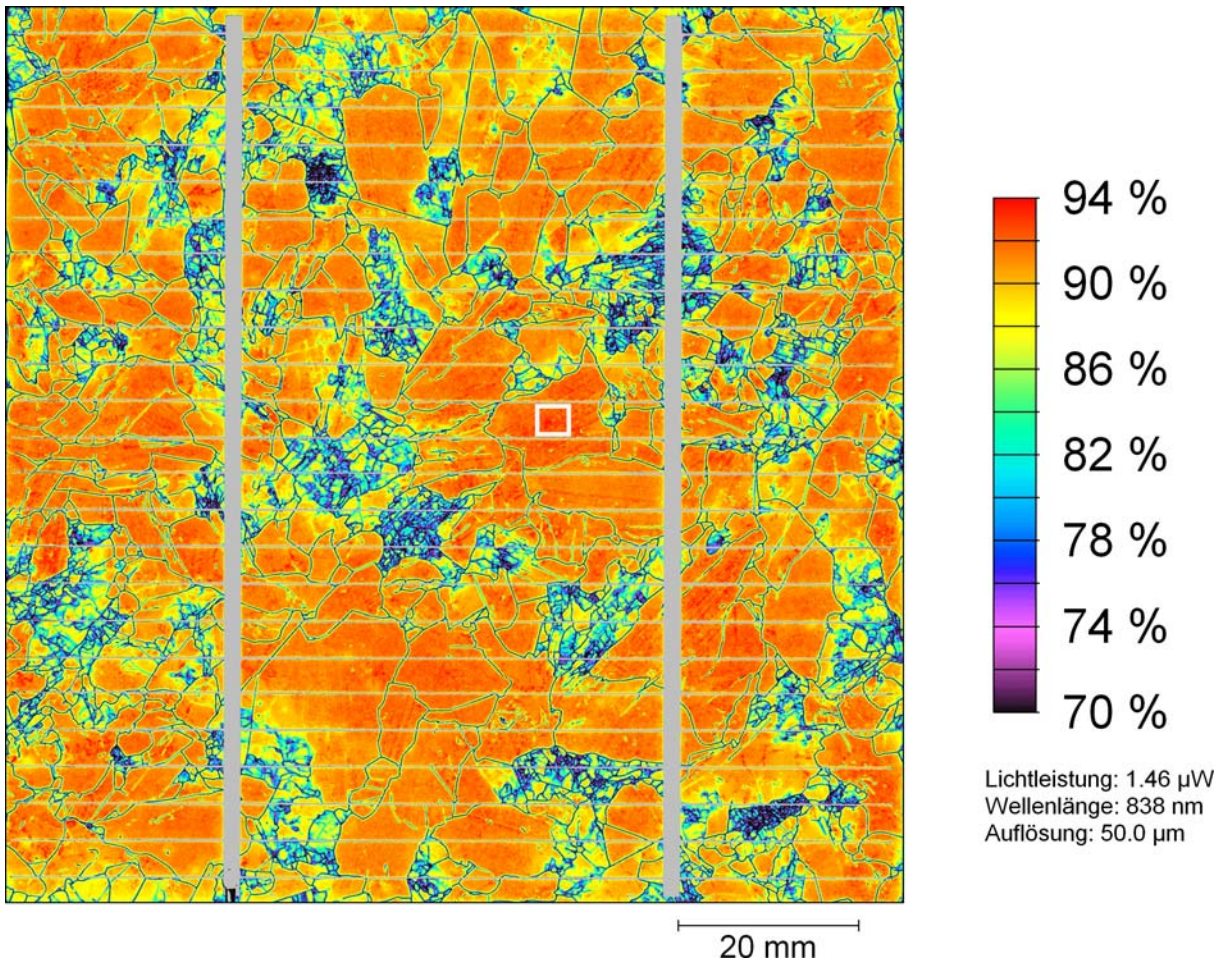


Abbildung 11-1 IQE-Topogramm einer industriell gefertigten Solarzelle aus der Mitte eines gegossenen Blockes. Kontaktbusse und -finger wurden grau markiert.

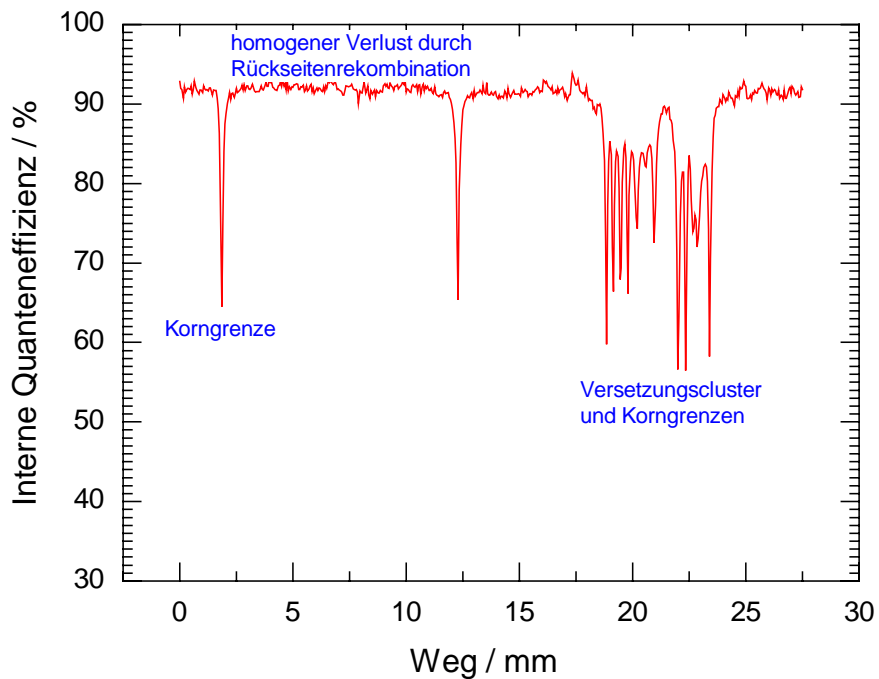


Abbildung 11-2 Horizontaler Linienscan aus dem in Abbildung 11-1 gezeigten Topogramm.

11.2 Diskussion

Die *IQE*-Messung in Abbildung 11-1 zeigt die Stellen, an denen die Lebensdauer, bzw. die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger vermindert sind. Die dunklen Linien in Abbildung 11-1 korrelieren dabei mit Korngrenzen und die schlierenartigen Gebiete (meist in der Nähe vieler Korngrenzen) rühren von Versetzungsclustern her. Diese Zusammenhänge wurden in umfangreichen Untersuchungen bereits früher dargestellt [Rin96].

In der Diskussion zu Solarzellen aus blockerstarrtem Silizium tauchen oft die Begriffe „gute“ und „schlechte Körner“ auf. In diesem Zusammenhang werden oft Lebensdauer-, Diffusionslänge- oder LBIC-Topogramme mit räumlichen Auflösungen schlechter als 100 μm gezeigt. Höher aufgelöste LBIC-Messungen in dieser Arbeit zeigen, dass die erhöhte Ladungsträgerrekombination so gut wie immer an Korngrenzen und Versetzungen stattfindet. In den Rand- oder Bodenbereichen kommen frei liegende Ausscheidungen hinzu. In dieser Arbeit wurden nie *ganze Körner* gefunden, die *überall* schlechter als ihre Nachbarn sind. Vielmehr existieren im untersuchten BAYSIX[®]-Silizium vereinzelt *Gebiete* mit vielen kleinen Körnern. In der Nähe dieser feinverzweigten Netzwerke aus Korngrenzen finden sich vermehrt Versetzungscluster. Eine Untersuchung des Einflusses von Solarzell-Prozessparametern auf das blockerstarrte Silizium sollte daher zwischen Korngrenzen, Versetzungen, anderen Defekten und defektarmen Gebieten und nicht zwischen ganzen Körnern unterscheiden.

Durch eine Erweiterung der bestehenden LBIC-Anlage wurden in der vorliegenden Dissertation *kalibrierte* Kurzschlussstromtopogramme mit Reflexionskorrektur, d. h. *IQE*-Topogramme gemessen. Der aus einer früheren Anlage [Rin96] weiterentwickelte Aufbau mit zwei Reflexionsdetektoren (Abbildung 5-1 auf Seite 39), welche fast den gesamten Raumwinkelbereich erfassen, erwies sich dabei als sehr brauchbar [Rin98]⁴⁵.

Mit der kalibrierten LBIC-Anlage wurde messbar, dass die *IQE* bei 838 nm Wellenlänge in Abbildung 11-1 plateauartig knapp oberhalb von 92 % begrenzt ist. Dieses Ergebnis wurde in ähnlicher Form an mehreren Solarzellen dieses Typs gefunden. Hochwertige Solarzellen erreichen bei dieser Wellenlänge 98 %. Die *IQE* an der Zelle aus blockgegossenem Silizium wird also nicht nur durch die im *IQE*-Topogramm *lokal sichtbaren* Defekte herabgesetzt, sondern auch *homogen* über der gesamten Fläche. Hierfür kann die Rekombination an der rückseitigen Oberfläche der Solarzelle verantwortlich sein. Der Rückseitenkontakt dieser Zelle bestand aus einer Siebdruckpaste. Bei einer für diese Kontaktsorte üblichen Rekombinationsgeschwindigkeit von einigen 1000 cm^2/s würde man, wie Abbildung 4-4 auf Seite 35 zeigt, für Diffusionslängen zwischen 200 und 300 μm bereits *IQE*-Werte um die 92 % erwarten. Die PC1D-Rechnung demonstriert, dass die letzten 6 Prozent der *IQE* bei 838 nm selbst bei hohen Diffusionslängen nur durch gute Rückseitenpassivierung zu erreichen sind.

⁴⁵ Das Verfahren der Reflexionsmessung mittels einer gelochten Solarzelle als Detektor wurde inzwischen von anderen Gruppen übernommen. Analoge Anlagen finden sich inzwischen an der Universität Konstanz und am Fraunhofer ISE in Freiburg.

Die Situation in der untersuchten Solarzelle ist in Abbildung 11-2 anhand eines Linienscans dargestellt.

Natürlich ist letztlich nicht auszuschließen, dass sich in der Solarzelle auch homogen verteilte Volumendefekte befinden. Derartige Defekte würden in dieser Messung durch den Einfluss der Rückseite überdeckt werden. Eine bessere Rückseitenpassivierung ist heute technologisch machbar, z. B. durch Aufbringen eines Siliziumnitrids unter dem Kontakt mit anschließendem punktartigem „Durchfeuern“ dieser Schicht durch einen Laser [Schn01] oder in Verbindung mit einer nicht ganzflächigen gitter- oder fingerartigen Rückseitenkontaktierung.

Die Ergebnisse zeigen, dass durch Korngrenzen und Versetzungen bei einer typischen industriellen Solarzelle die *IQE* bei 838 nm relativ um ca. 5-6 % herabgesetzt wird. Eine PC1D-Simulation für eine solche Solarzelle ergibt hierzu, dass dies einem Absinken des Kurzschlussstromes um ca. 4-5 % und des Wirkungsgrades um ca. 6-7 % entspricht⁴⁶.

⁴⁶ Die Simulation einer Solarzelle mit einer Rückseitenrekombinationsgeschwindigkeit von 5000 cm/s ergab für Diffusionslängen von 265 μm , bzw. 124 μm eine *IQE* von 92.3 %, bzw. 87.3 % bei einer Wellenlänge von 840 nm. Der gesamte Kurzschlussstrom unter AM1.5-Beleuchtung war bei der geringeren Diffusionslänge um 4.4 % kleiner und der Wirkungsgrad um 6.2 % geringer. In den Wirkungsgrad gehen neben dem Kurzschlussstrom die ebenfalls durch Defekte beeinträchtigte Leerlaufspannung und der Füllfaktor ein.

12 Blockgegossenes Silizium nach konventionellem Ofenprozess

Mit Hilfe der höherauflösenden LBIC-Topografie und Ätzbildern werden im Folgenden Defekte an unterschiedlichen Positionen eines gegossenen Siliziumblockes untersucht. An verschiedenen Positionen der Blockmitte zeigt sich, dass es einen signifikanten Zusammenhang zwischen der räumlichen Anordnung der Versetzungen und ihrer Rekombinationsstärke gibt. Aufgrund der Messergebnisse wird ein erstes Modell erarbeitet, welches die unterschiedlichen Γ -Werte mit dem jeweiligen Entstehungszeitpunkt der Versetzungen verknüpft.

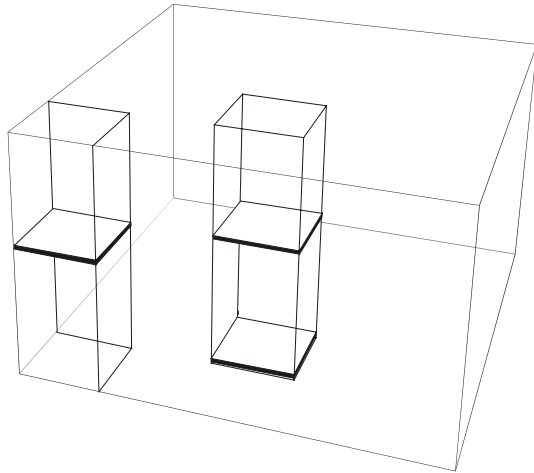
Γ -Messungen in der Nähe des Blockrandes zeigen, dass die Rekombinationsstärke der Versetzungen dort im Mittel um etwa das 10-fache größer als in der Blockmitte ist. Dies deutet darauf hin, dass Verunreinigungen aus dem Tiegel die Versetzungen bis zu einer Tiefe von einigen Zentimetern in den Block hinein merklich dekorieren. Zusammen mit den Ergebnissen aus der Blockmitte wird ein Modell vorgeschlagen, nach dem die Rekombinationstätigkeit an Versetzungen durch Sauerstoff und metallische Verunreinigungen bewirkt wird.

Am Tiegelrand wird die IQE außerdem in einen ein bis zwei Zentimeter breiten Streifen gleichmäßig ganz erheblich herabgesetzt. Die Materialqualität in diesem Gebiet ist so schlecht, dass es nicht für die Solarzellenherstellung verwendet werden kann und weggesägt wird. Ein Verständnis der verantwortlichen Defekte ist daher von sehr großem Interesse. In Kapitel 12.3.1 kann gezeigt werden, dass es sich hierbei um Ausscheidungen, Komplexe oder Punktdefekte handelt. Ihre Dichte wurde im untersuchten Block auf ca. ein Teilchen pro $(100 \mu\text{m})^3$ ermittelt. Die Ergebnisse legen nahe, dass es sich hierbei sehr wahrscheinlich nicht um reine Sauerstoffausscheidungen handeln kann.

Materialverlust durch Qualitätseinbußen tritt auch im Bodenbereich des Blockes auf, der in Kapitel 12.4 untersucht wird. Gegenüber den untersuchten Defekten am Blockrand mit relativ geringer Dichte zeigt sich das Material hier ganzflächig sehr rekombinationsaktiv, wobei die IQE mit wachsenden Versetzungsdichten überraschenderweise ansteigt. Ein befriedigendes Modell für dieses Verhalten konnte jedoch bis heute noch nicht gefunden werden.

12.1 Methodik

Aus einem Baysix[®] Siliziumblock⁴⁷ der früheren Firma Bayer Solar Freiberg wurden 10 x 10 cm² große Wafer aus folgenden Positionen entnommen:



- 1) Blockrand: Ecksäule, 131 mm Höhe
- 2) Blockboden: Mittelsäule, 1 mm Höhe
- 3) Blockmitte: Mittelsäule, 140 mm Höhe

Die Wafer wurden daraufhin folgendermaßen weiterbehandelt:

1. Ätzen für 30 min bei 65 °C in 15-prozentiger Natronlauge
2. Polieren der Oberseite⁴⁸
3. Prozessieren der Wafer zu Solarzellen ohne Antireflexbeschichtung mit dem Standardprozess der früheren Firma ASE⁴⁹
4. Topografische Messung der *IQE* bei 838 nm
5. Sägen der Wafer in 2.5 x 2.5 cm² große Stücke
6. Beidseitiges Polieren mechanisch und nachfolgend mit Kieselöl, wobei Kontakte und Solarzellenemitter mit abgetragen wurden
7. Secco-Ätzung der Probe für 60 s
8. Messung von Versetzungsdichte-Topogrammen an einem Teil der Proben
9. Bestimmung von Γ -Werten einiger Versetzungscluster
10. Herausbohren einiger 3 mm großer Probenstücke mit je einem Versetzungscluster in der Mitte und Dünnen dieser Stücke bis im Cluster ein Loch entsteht
11. TEM-Untersuchung der Probenstücke

⁴⁷ Der Block wurde standardmäßig in 5 x 5 Säulen von je 10 x 10 cm² Grundfläche zersägt. An jeder Seite des Blockes werden vorher Randkappen von ca. 13 mm (unten) bis 22 mm (oben) Dicke weggesägt.

⁴⁸ Die ersten beiden Schritte wurden von Herrn Bräutigam, Bayer Uerdingen durchgeführt.

⁴⁹ Die Solarzellprozessierung wurde von Herrn Schomann, ASE Heilbronn durchgeführt.

12.2 Rekombination in der Blockmitte

Ein Verständnis der Ursachen für die unterschiedlichen Rekombinationsstärken der Versetzungen könnte neue Wege eröffnen, die Solarzellen auch ohne Reduktion der Versetzungsdichte zu verbessern.

12.2.1 Messung der Γ -Werte der Versetzungen

Auf dem in Abbildung 12-1 gezeigten Probenausschnitt ist zu erkennen, dass die Γ -Werte nah benachbarter Versetzungscluster signifikant voneinander abweichen. Nur innerhalb eines Gebietes von wenigen 100 μm Durchmesser ist Γ so konstant, dass eine nach Donolato für einen Γ -Wert berechnete Kurve mit den experimentellen Punkten übereinstimmt (siehe rechts oben). Innerhalb des gezeigten Bereiches variiert die normalisierte Rekombinationsstärke der Versetzungen zwischen 0.0011 und 0.006. Im Gebiet I liegt sie unterhalb der Nachweisgrenze von ca. 0.0005. Im zugehörigen LBIC-Bild waren die Versetzungen des Gebietes I überhaupt nicht sichtbar. Auf einem hier nicht gezeigten Nachbarschnitt wurde ein maximaler Γ -Wert von 0.015 gemessen.

Das hier gezeigte Verhalten wurde auf vielen verschiedenen blockgegossenen Proben gefunden. Innerhalb eines Quadratcentimeters Probenoberfläche finden sich in der Regel Cluster von Versetzungen, deren normalisierte Rekombinationsstärke um ca. eine Größenordnung variiert. Dabei liegen die unterschiedlich rekombinationsaktiven Versetzungscluster oft nur einen Millimeter voneinander entfernt.

Aufgrund dieses Befunds stellt sich die Frage nach den Ursachen für die sehr unterschiedlichen Γ -Werte selbst nahe beieinanderliegender Versetzungscluster. Da die LBIC-Methode zu den empfindlichsten Verfahren der Detektion rekombinationsaktiver Defekte überhaupt gehört, besteht die Schwierigkeit darin, eine andere Untersuchungsmethode zu finden, welche weitere Informationen bietet. Testmessungen mit einem FTIR⁵⁰-Spektrometer und mit der DLTS⁵¹-Methode zeigten, dass deren Nachweisgrenzen nicht ausreichen, um Unterschiede zwischen den Versetzungsclustern zu erkennen. Des Weiteren wurden Versuche unternommen, die Versetzungen mit SIRM-Messungen⁵² abzubilden [Rie01]. Die Nachweisgrenze reichte jedoch ebenfalls nicht aus, um signifikante Unterschiede zu erkennen. Die in den folgenden zwei Kapiteln dargelegten Ergebnisse liefern jedoch Beiträge zur Aufklärung der unterschiedlichen Γ -Werte.

⁵⁰ FTIR steht für Fourier Transform Infrared.

⁵¹ DLTS steht für Deep Level Transient Spectroscopy. Dabei wird bei verschiedenen Temperaturen das Abklingen der elektrischen Kapazität an einem Schottky-Kontakt nach einem Spannungspuls gemessen. Mit der Methode können Defektniveaus in der Bandlücke ermittelt werden, deren Konzentration bis zu vier Größenordnungen unter der Dotierung liegt.

⁵² SIRM steht für Scanning Infrared Microscope. Mit Hilfe eines in die Probe fokussierten Infrarotlasers wird durch Abrastern einer Fläche ein Transmissionsbild gewonnen. Versetzungen erscheinen darin als dunkle Linien.

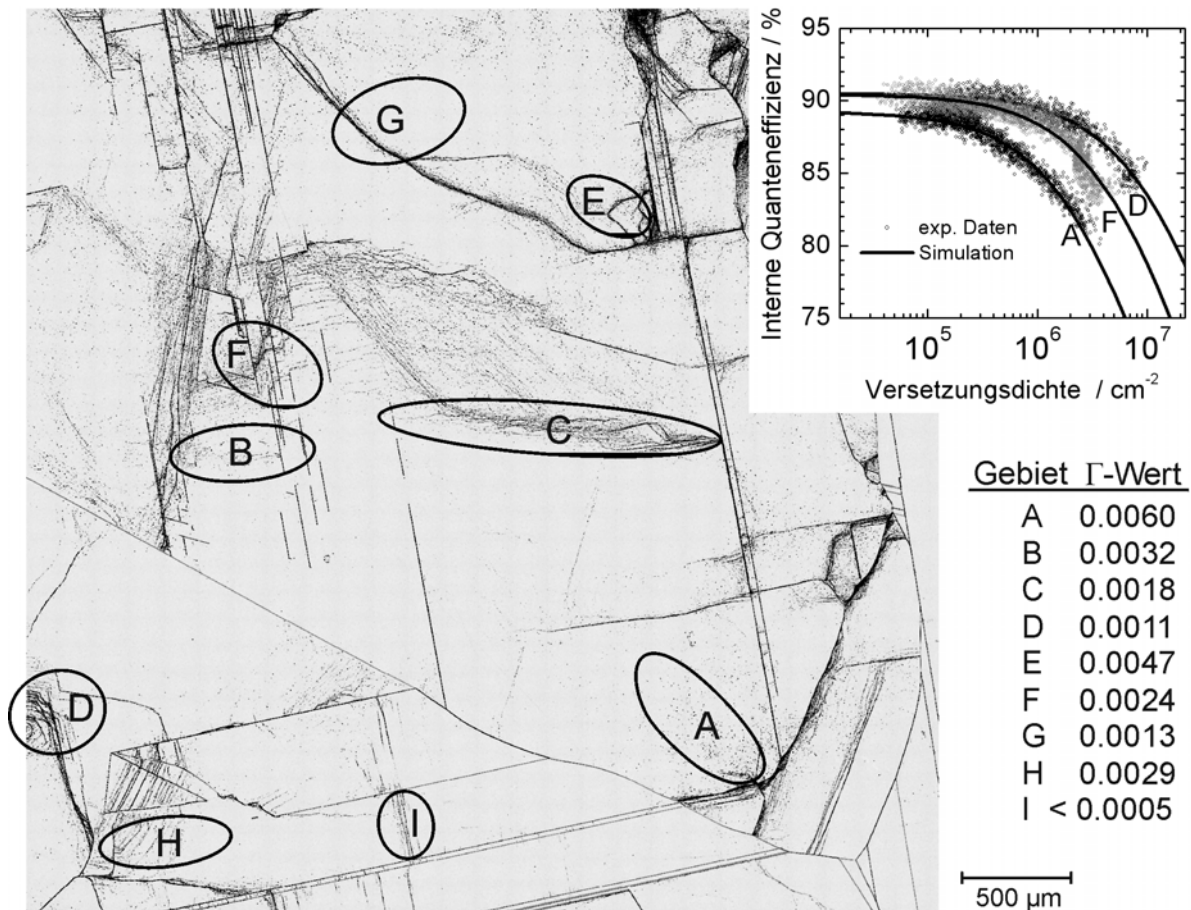


Abbildung 12-1 Mikroskopbild einer Probenoberfläche aus der Blockmitte nach Secco-Ätzung. An den Versetzungen in den markierten Gebieten wurden die rechts aufgelisteten Γ -Werte gemessen. Rechts oben sind für die Gebiete A, D und F die zugehörigen Donolato-Kurven aufgetragen. Die IQE wurde bei einer Wellenlänge von 838 nm gemessen.

12.2.2 Strukturelle Anordnung der Versetzungen zueinander

Bei genauerem Hinsehen auf die Ätzbilder vieler Versetzungscluster fällt auf, dass die *räumliche Anordnung* der Ätzgrübchen zueinander mit dem Γ -Wert korreliert. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 12-2 einige Versetzungscluster dargestellt. In der linken Hälfte befinden sich Versetzungen mit hoher Rekombinationsaktivität. In der rechten Hälfte werden solche Cluster gezeigt, deren Versetzungen nur schwache Rekombinationstätigkeit zeigten. Die Versetzungen auf der linken Seite sind eher unregelmäßig explosionsartig verteilt. Auf der rechten Seite ordnen sich die Versetzungen tendenziell periodisch auf parallelen Kleinwinkelkorngrenzen an.

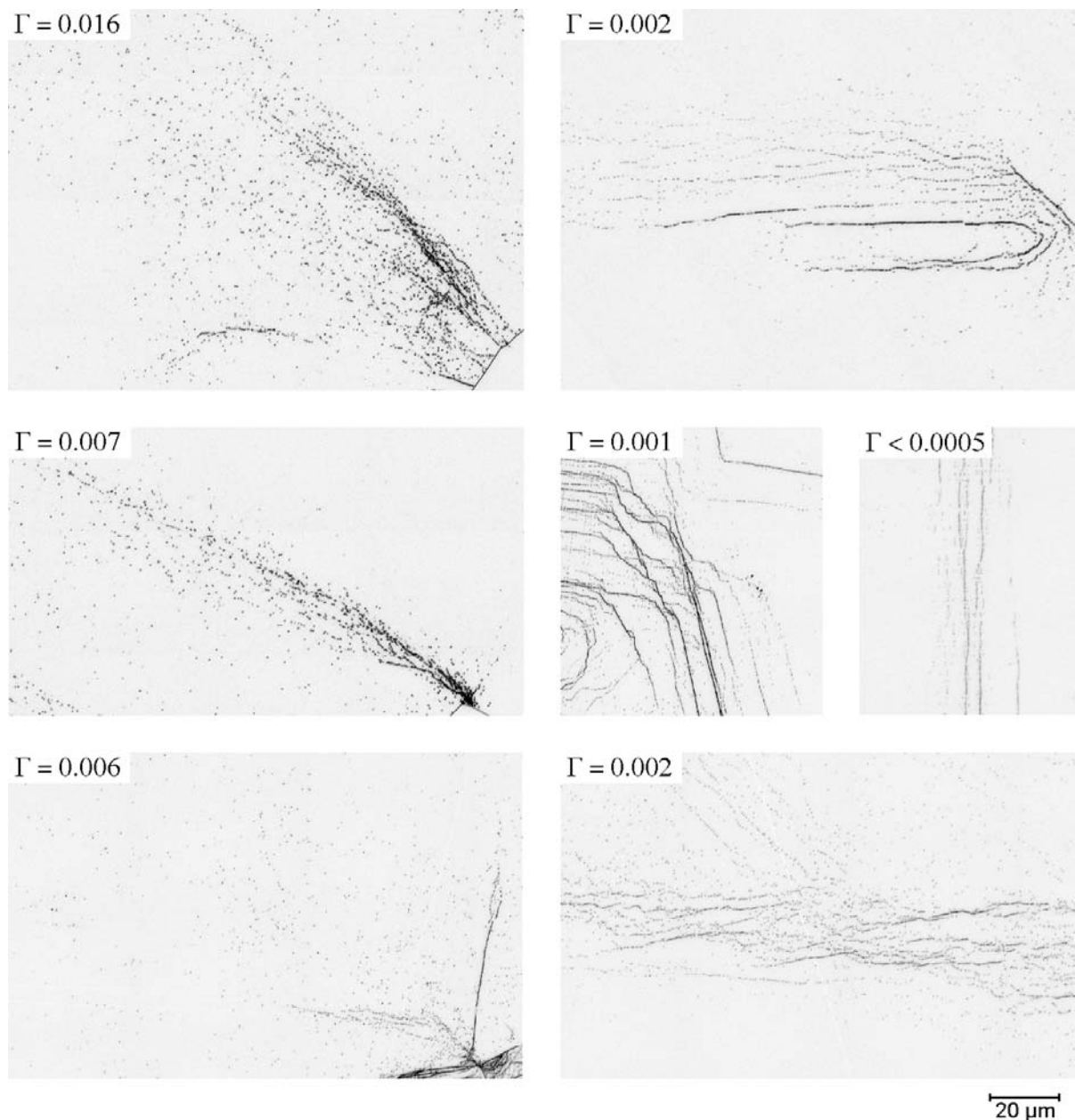


Abbildung 12-2 Ätzbilder verschiedener Versetzungscluster einer Probe aus der Blockmitte (nach Politur und 60s Secco-Ätzung). Die räumliche Struktur der Versetzungen korreliert mit der normalisierten Rekombinationsstärke Γ der Versetzungen. Links: große Γ -Werte und explosionsartig verteilte Versetzungen. Rechts: kleine Γ -Werte und eher periodisch auf parallele Kleinwinkelkorngrenzen verteilte Versetzungen. Der Maßstab aller Bilder ist gleich.

12.2.3 TEM Untersuchungen

Nach dem Dünnen einiger Probenstücke aus der Blockmitte wurden pro Versetzungscluster jeweils einige $10 \mu\text{m}^2$ Probenfläche im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht⁵³. Aufgrund der kleinen Untersuchungsfläche konnten so im TEM pro gemessenem Γ -Wert nur zwei bis vier Versetzungen abgebildet werden. In Abbildung 12-3 sind einige dieser Versetzungen über dem Γ -Wert dargestellt. An den meisten Versetzungen ist ein feiner Belag

⁵³ Die TEM-Präparation und -Messung wurde von Dr. Martina Werner am MPI in Halle durchgeführt.

von Teilchen zu erkennen, die in hochauflösenden Abbildungen als Sauerstoffpräzipitate identifiziert wurden. Das Erscheinungsbild dieser Ausscheidungen variiert jedoch bei den Versetzungen – selbst innerhalb eines Clusters. Es scheint bei diesen Beugungskontrastbildern keine Korrelation zwischen Ausscheidungsgröße und Γ -Wert zu geben.

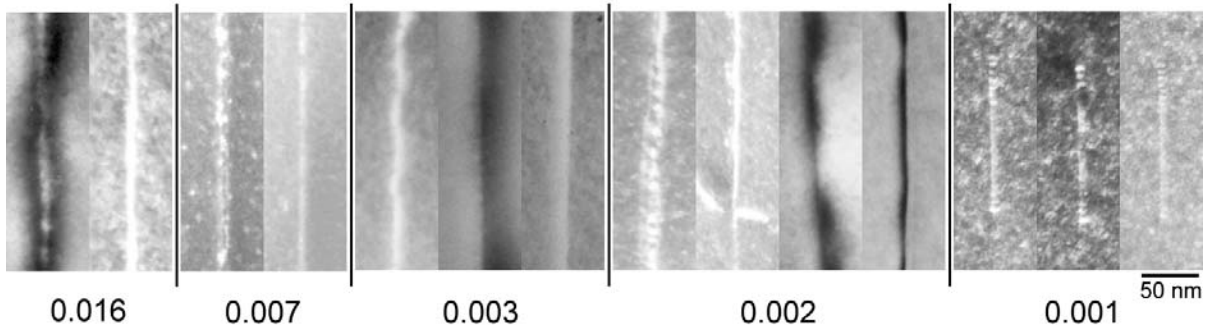


Abbildung 12-3 TEM-Bilder einiger Versetzungen aus einer prozessierten Solarzelle aus der Blockmitte. Zusammengefasst sind jeweils Versetzungen aus einem Cluster. Der im jeweiligen Cluster gemessene Γ -Wert ist unter den Bildern aufgetragen. Auf den meisten Bildern sind Ausscheidungen an den Versetzungen sichtbar, die so klein sind, dass sie kaum noch aufgelöst werden können. Die im Bild ganz rechts sichtbaren weißen Objekte am oberen und unteren Ende der Versetzungen sind TEM-Artefakte (Oszillationen in Oberflächennähe).

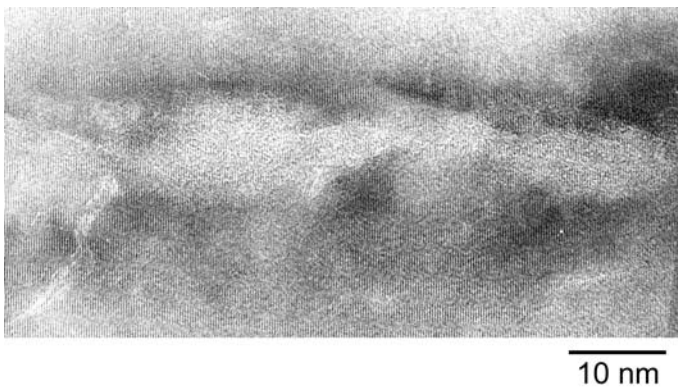


Abbildung 12-4 Hochauflösende TEM-Aufnahme einer Versetzung aus dem Cluster mit $\Gamma = 0.016$ in Abbildung 12-3 links. Die Versetzung ist von amorphen Sauerstoffausscheidungen von ca. 10 nm Durchmesser umgeben.

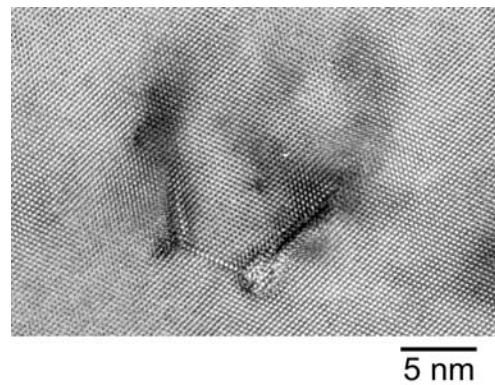


Abbildung 12-5 Hochauflösende TEM-Aufnahme einer Versetzung aus dem Cluster mit $\Gamma = 0.001$ in Abbildung 12-3 links. Die Versetzung läuft senkrecht zur Bildebene durch die amorphe Sauerstoffausscheidung unten im Bild. Der Durchmesser der Ausscheidung liegt deutlich unter 5 nm. Bei den seitlich weglaufenden Linien handelt es sich um Stapelfehler.

Da der Durchmesser der Ausscheidungen in Abbildung 12-3 wegen der geringen Auflösung kaum präzise bestimmbar ist, wurden einige Proben für eine hochauflösende TEM-Aufnahme präpariert. Eine solche Präparation ist schwieriger und das durchstrahlbare Volumen kleiner. Es gelang jedoch, zwei Versetzungen aus unterschiedlichen Clustern aufzunehmen. An diesen TEM-Abbildungen 12-4 und 12-5 ist erkennbar, dass die Versetzung mit hoher Rekombinationsstärke deutlich größere Sauerstoffausscheidungen aufweist als die mit geringer Rekombinationsstärke. Diese Größenunterschiede wären in den Beugungskontrastaufnahmen in Abbildung 12-3 kaum zu sehen gewesen.

Bei den TEM-Untersuchungen wurde außerdem gezeigt, dass die Versetzungen mit hohem Γ -Wert nicht bevorzugt parallel zur Oberfläche der Probe liegen. Ein solcher Zusammenhang würde fälschlicherweise zur Messung einer zu kleinen Versetzungsdichte führen⁵⁴.

12.2.4 Diskussion

Die mikroskopische Ursache für die unterschiedlichen Γ -Werte wird durch die bisherigen TEM-Untersuchungen noch nicht zufriedenstellend beantwortet, da bisher zuwenig hochaufgelöste Aufnahmen vorliegen. Möglicherweise sind die Γ -Werte gemäß den Abbildungen 12-4 und 12-5 tatsächlich umso größer, je größer die an den Versetzungen angelagerten Sauerstoffausscheidungen sind. Für eine sicherere Aussage sind weitere dieser Untersuchungen notwendig. Die wichtigste Aufgabe hierbei ist eine Verbesserung des gezielten Herauspräparierens interessanter Gebiete für die hochauflösende TEM-Messung.

Aufschlussreicher ist der Vergleich des Γ -Wertes mit der *räumlichen Anordnung* der Versetzungsätzgrübchen zueinander, welcher in Abbildung 12-2 auf Seite 79 dargestellt ist. An Versetzungen, welche explosionsartig angeordnet sind (Typ A), wurden stets die größeren Rekombinationsstärken gemessen. Im Gegenzug wiesen tendenziell periodisch auf parallelen Kleinwinkelkorngrenzen angeordnete Versetzungen (Typ B) die kleineren Γ -Werte auf. Hierbei fällt die Analogie zu Zwillingkorngrenzen auf, die in allen durchgeführten IQE-Messungen fast immer eine kaum messbare Rekombination zeigten.

⁵⁴ Wie auf Seite 26 beschrieben, ist die durch die Ätzgrubendichte gemessene Versetzungsdichte um einen Faktor $1/\cos(\vartheta)$ zu erhöhen, wenn alle Versetzungen unter einem Winkel von ϑ gegen die Flächennormale orientiert sind.

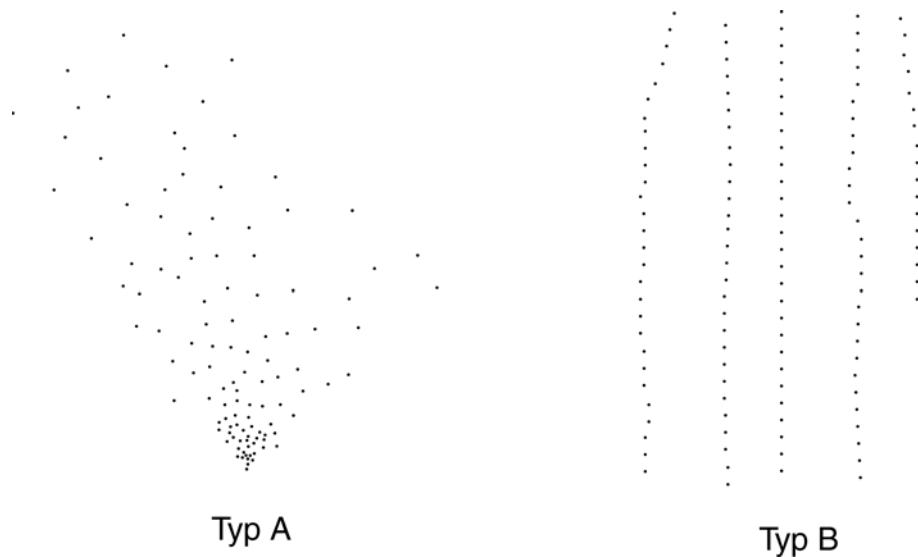


Abbildung 12-6 Skizze der Anordnungen der Versetzungsätzgrübchen innerhalb des Clusters. Typ A: Explosionsartig ungeordnete Verteilung. Typ B: Anordnung auf eher parallelen Kleinwinkelkorngrenzen. Beide Typen sind in dieser Zeichnung auf die beschriebenen Eigenschaften reduziert worden. In der Praxis existieren auch Mischformen aus Typ A und B.

Erklärungsmodell:

Im Folgenden wird der Versuch einer Erklärung des beobachteten Verhaltens unternommen. Das Modell sollte durch weitere Untersuchungen geprüft werden.

Eine *regelmäßige* Anordnung wie in Abbildung 12-6 rechts (Typ B) würde man erwarten, wenn die Versetzungen durch Multiplikation bei geringeren Temperaturen – also deutlich nach der Kristallisation – entstehen. Eine an Ausscheidungen fixierte Versetzung stößt unter dem Einfluss äußerer mechanischer Spannungen geschlossene Versetzungsschleifen aus, die sich konzentrisch auf Gleitebenen ausdehnen. Bei geringen Temperaturen ist das Gleiten von Versetzungen gegenüber dem Klettern bevorzugt, weil die Geschwindigkeit des Kletterns durch die Diffusion von Leerstellen oder Selbstinterstitiellen zur Versetzung bestimmt wird. Die Aufreihung der Versetzungen in Abbildung 12-6 rechts entstünde nach diesem Modell durch das Wegschieben der Versetzungen auf einer Gleitebene mit gleichzeitiger Produktion neuer Versetzungen in der Mitte. Je nach Temperatur würden zusätzlich nur wenige Kletterprozesse stattfinden.

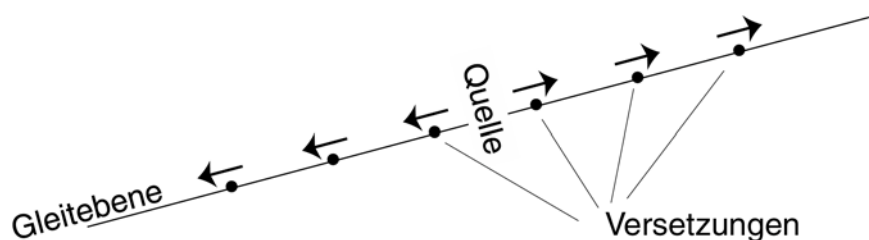


Abbildung 12-7 Entstehungsmodell einer Versetzungskette. Die Pfeile deuten die Bewegungsrichtung der Versetzungen an.

Eine *unregelmäßige* Versetzungsanordnung wie in Abbildung 12-6 links (Typ A) könnte demnach direkt bei oder kurz nach der Erstarrung entstanden sein. Bei hohen Temperaturen sind Kletterprozesse der Versetzungen sehr viel wahrscheinlicher, welche zu den beobachteten ungeordneteren Verteilungen führen können. Es ist außerdem vorstellbar, dass die ungeordneten Verteilungen direkt bei der Erstarrung entstanden sind, z. B. um einen kleinen Unterschied der Kristallwinkel innerhalb eines Kornes aufzufangen. Die Versetzungsreichen Gebiete würden dann von der Kristallisationsfront „mitgeschleppt“ werden. Es entstünden Versetzungsschläuche wie in Abbildung 3-5 auf Seite 29. Bei einem solchen Prozess ist es schwer vorstellbar, dass die Versetzungen parallel auf einer Ebene entstehen. Gleitprozesse wie in Abbildung 12-7 funktionieren nur, wenn nicht zu viele verschieden gerichtete Versetzungen gleichzeitig entstehen, die sich gegenseitig behindern.

Eine Bestätigung der hier vorgestellten Annahmen findet sich in dem Befund, dass in einem untersuchten Fall die gefundenen Sauerstoffausscheidungen an den Versetzungen vom Typ B kleiner waren als an denen vom Typ A (Abbildungen 12-4 und 12-5 auf Seite 80). Wenn diese Versetzungen erst später entstanden sind, haben die an ihnen entstandenen Ausscheidungen weniger Zeit zum Wachsen gehabt.

Nach diesem Modell ist davon auszugehen, dass tatsächlich im Mittel die Sauerstoffausscheidungen an den Versetzungen vom Typ A größer sind als die an den Versetzungen vom Typ B. An größeren Sauerstoffausscheidungen lagern sich letztlich gegen Ende der Abkühlung des Blockes mehr Fremdatome (z. B. Metalle) pro Versetzungslänge an, weil mehr Oberfläche vorhanden ist. Auch die reine Si-SiO_x-Grenzfläche führt im Allgemeinen Zustände in der Bändlücke ein und wirkt aufgrund positiver Ladungen zudem attraktiv auf die Minoritäten [Hwa85, Abe91]. Schwache positive Ladungen führen dadurch bei den hier typischen Injektionsdichten zu weiter erhöhter Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit an den Si-SiO_x-Grenzflächen [Abe91]. Größere Sauerstoffausscheidungen bewirken damit eine größere Rekombinationsstärke der Versetzungen. Das Modell könnte durch Raman-Messungen der mechanischen Spannungen und weitere hochauflösende TEM-Aufnahmen getestet werden.

Neben der in Kapitel 3.1 erwähnten Reduzierung der Versetzungsdichte beim Kristallwachstum lassen die Ergebnisse dieses Kapitels vermuten, dass auch eine Verringerung der Rekombinationsaktivität der Versetzungen möglich ist, wenn die thermischen Spannungen speziell in der Nähe der Erstarrungsfront so gering wie möglich gehalten werden.

12.3 Rekombination am Blockrand

12.3.1 Ausscheidungen und kleinere Defekte

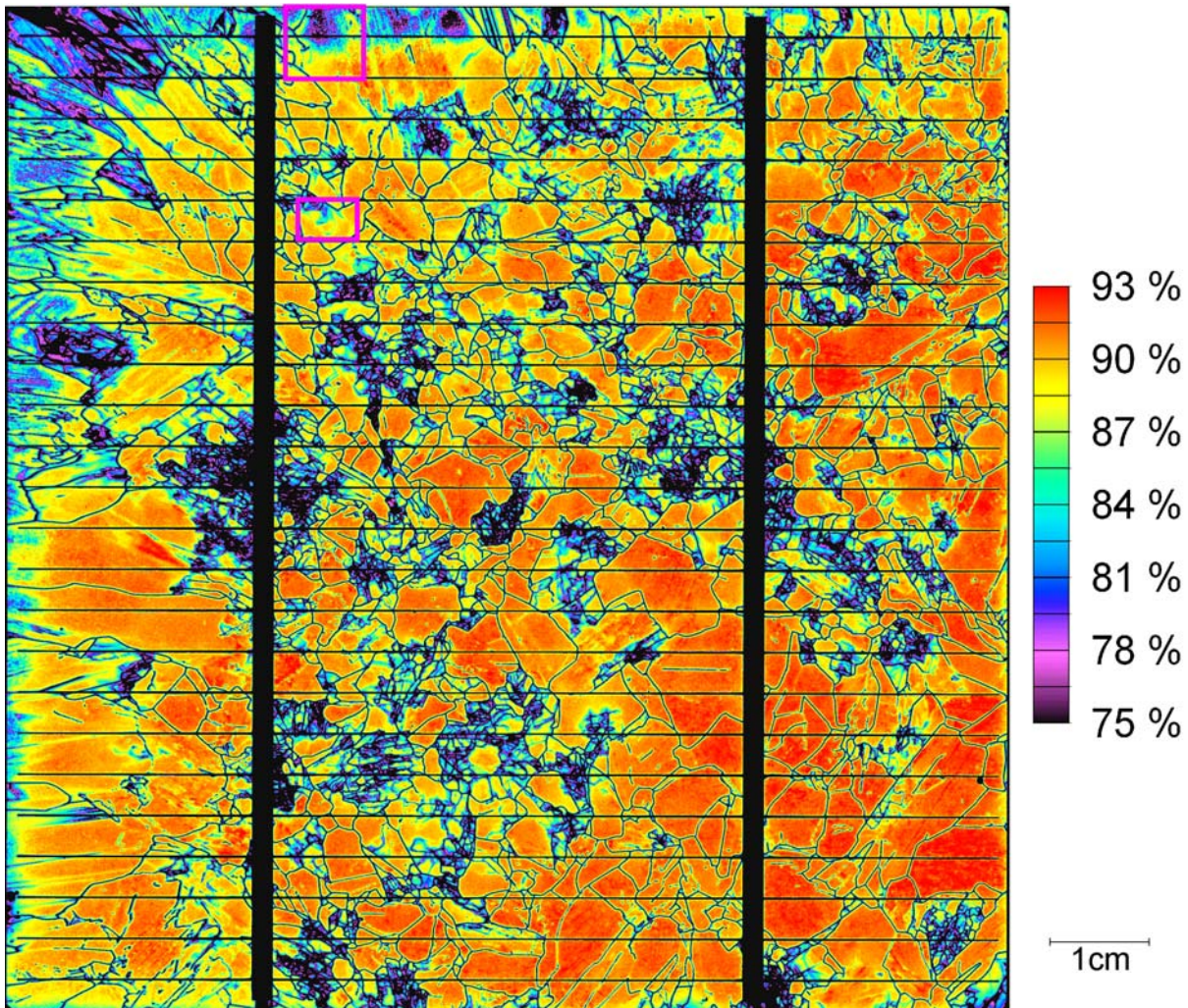


Abbildung 12-8 IQE Topogramm der Solarzelle aus der Blockecke bei 838 nm Wellenlänge. Der Einfluss der Tiegelwand ist links und oben zu erkennen. In einem Streifen von einigen Millimetern Breite sinkt die IQE von ca. 90 % auf ca. 80 % ab. Eingezeichnet sind zwei rechteckige Bereiche, in welchen hochaufgelöste Messungen durchgeführt wurden.

Das IQE-Topogramm in Abbildung 12-8 zeigt an der linken und oberen Kante dunkle Bereiche erhöhter Rekombination. In Abbildung 12-9 ist zu erkennen, dass diese wolkenartige dunkle Struktur im IQE-Topogramm auf den ersten Blick *nicht* mit den sichtbaren Defekten auf der nachfolgend polierten und Secco-geätzten Probe korreliert⁵⁵. Da auf der geätzten Probe jedoch Versetzungen und Korngrenzen normal sichtbar sind, ist die Ursache der erhöhten Rekombination bei anderen Defekten zu suchen. In Betracht kommen nur noch (möglicherweise dekorierte) Ausscheidungen und kleinere Defekte.

⁵⁵ Auf der geätzten Oberfläche war kein Unterschied zwischen dem rekombinationsaktiven und dem rekombinationschwachen Gebiet erkennbar, auch wenn das Bild bei kontrastreicher Dunkelfeldbeleuchtung lange integriert (belichtet) wurde.

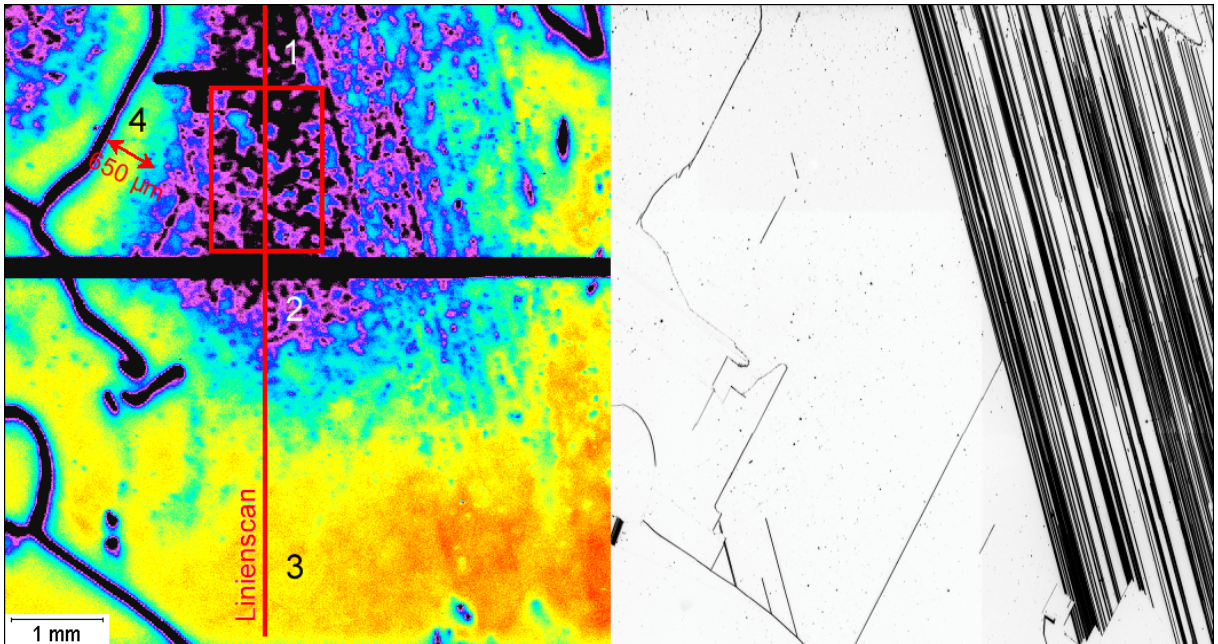


Abbildung 12-9 Links: IQE-Topogramm des oberen auf Abbildung 12-8 markierten Gebietes, gemessen bei 838 nm Wellenlänge und 12.5 µm Ortsauflösung. Die Farbskala wurde beibehalten. Der schwarze horizontale Streifen und die kleine T-förmige Struktur oben links im IQE-Bild wurden durch Abschattung mit Kontaktpaste verursacht. Entlang der roten Linie und im roten Rechteck wurden die Messwerte genauer untersucht. An den Positionen 1 bis 4 wurden Photolumineszenzmessungen vorgenommen. Rechts: Foto desselben Gebietes nach Politur und Secco-Ätzung.

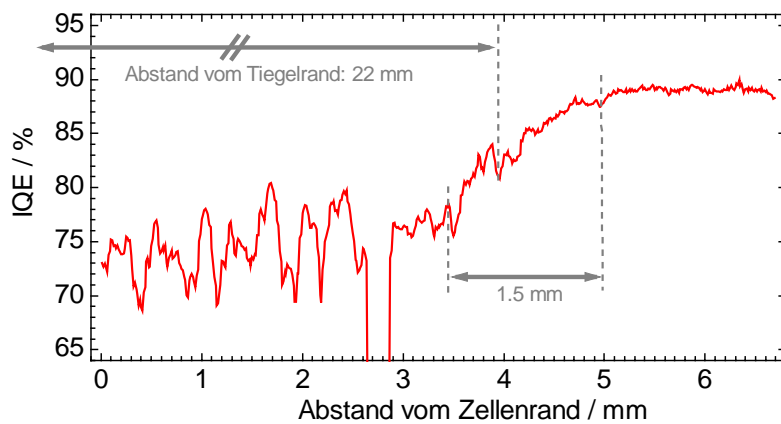


Abbildung 12-10 Linienscan aus dem in Abbildung 12-9 gezeigten LBIC-Bild. Die Radien der einzelnen nach unten zeigenden Peaks liegen bei ca. 60 µm, was in etwa der Diffusionslänge der Elektronen in diesem Gebiet entspricht.

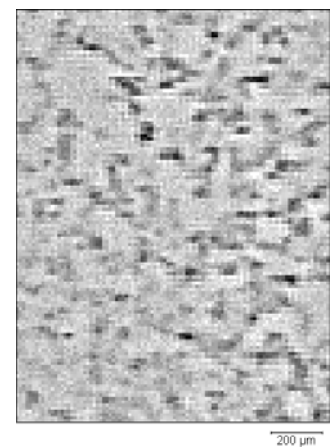


Abbildung 12-11 Rot markierter Ausschnitt aus dem in Abbildung 12-9 gezeigten LBIC-Bild nach Hochpassfilterung. Dunklere Grautöne entsprechen kleineren IQE-Werten. Einzelne kleine Objekte sind sichtbar.

Das System von Zwillingen im rechten Bild ist in der *IQE*-Aufnahme nur schwach zu sehen. Die nicht zwillingsartigen Korngrenzen korrelieren auf beiden Bildern miteinander. Die hochaufgelöste *IQE*-Messung in der Nähe des Blockrandes in Abbildung 12-9 zeigt, dass der dunkle Randstreifen keinesfalls homogen, sondern in kleinen Punkten strukturiert ist. Der in Abbildung 12-10 dargestellte Linienscan hat im linken Teil deutlich größere Schwankungen der *IQE* als im rechten Bereich. Diese Schwankungen werden nicht durch Rauschen hervorgerufen, sondern zeigen die inhomogene Struktur des rekombinationsaktiven Randgebietes. Der Radius der nach unten zeigenden Peaks beträgt ca. 60 μm .

12.3.2 Diskussion

Da der Radius der Peaks in Abbildung 12-10 sehr gut mit der Diffusionslänge⁵⁶ der Elektronen in diesem Gebiet übereinstimmt, können die verursachenden Defekte auch sehr viel kleiner sein. Dies ist schon deswegen sehr wahrscheinlich, weil sie in dieser Größe nicht im Ätzbild auftauchen. Die Dichte dieser Defekte ist abschätzbar, wenn ein Ausschnitt eines LBIC-Bildes einer räumlichen Hochpassfilterung unterzogen wird. Großräumigere Strukturen verschwinden auf diese Weise. Das Ergebnis einer solchen Filterung mit 3 Messpunkten räumlicher Bandbreite und Kontrastverstärkung zeigt Abbildung 12-11. Die einzelnen Objekte sind hier deutlich besser zu erkennen. Auf dem Bild wurden ca. 210 Objekte gezählt. Zur Ermittlung ihrer Volumendichte ist die Schichtdicke notwendig, innerhalb derer sie noch im LBIC-Bild sichtbar sind. Diese liegt je nach Rekombinationstätigkeit der Objekte zwischen etwa einer Diffusionslänge (hier ca. 60 μm) und der Probendicke (hier 250 μm). Geht man beispielsweise von zwei Diffusionslängen aus, so ergibt sich eine Volumendichte von ca. $9 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$. Der mittlere Abstand der Teilchen liegt damit bei ungefähr 100 μm ⁵⁷. Ausgehend von dieser Information kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Teilchen sogar Ätzgrübchen verursachen. Angenommen, eine Ätzgrube entsteht, wenn das Teilchen in einer 1 μm dicken Schicht an der Waferoberfläche liegt. Dann würde ein Teilchen pro $(100 \mu\text{m})^3$ zu einer Flächendichte von einem Ätzgrübchen pro Quadratmillimeter führen. Eine zusätzliche Ätzgrube pro Quadratmillimeter Probenfläche in der oberen Hälfte von Abbildung 12-9 rechts würde aber kaum auffallen.

Im *IQE*-Topogramm in Abbildung 12-9 an Position 4 ist zu sehen, wie die Umgebung der Korngrenze links oben in einem Radius von ca. 650 μm frei von den vorherrschenden Rekombinationszentren ist. Die Rekombinationszentren sind also von Korngrenzen getrennt⁵⁸.

Die im Ätzbild rechts gut sichtbaren Zwillingskorngrenzen treten im *IQE*-Bild links besonders im oberen rekombinationsaktiveren Teil hervor. Dies spricht dafür, dass die beobachteten Defekte sich möglicherweise bevorzugt an den Zwillingen anlagern oder bilden.

⁵⁶ Die Diffusionslänge wurde anhand der mittleren *IQE* in einer PC1D Simulation berechnet.

⁵⁷ Für die genannten Grenzfälle einer Diffusionslänge, bzw. der Probendicke ergäben sich mittlere Abstände von ca. 80 μm , bzw. ca. 170 μm .

⁵⁸ Dieser interne Gettereffekt wurde bereits in der Vergangenheit beobachtet, siehe [Möl93b].

Es stellt sich die Frage, inwieweit diese Defekte mit Sauerstoff als Hauptverunreinigung des Materials erklärbar sind. Unter Einbeziehung des zeitlichen Temperaturverlaufes bei der Abkühlung des Blockes lässt sich für jede Blockposition eine Diffusionslänge L_{Ox} des Sauerstoffs berechnen. Dies ist die mittlere Entfernung, die ein interstitielles Sauerstoffatom bei der Abkühlung des Blockes durch Diffusion zurücklegt. Für den hier untersuchten Siliziumblock berechnete Lawrenz in seiner Dissertation für die Blockhöhen von 70 bis 210 mm L_{Ox} -Werte von 40 μm bis 3 μm [Law02b]. Daraus kann gefolgert werden, dass Sauerstoff alleine nicht für die beschriebenen Defekte verantwortlich sein kann, da die Sauerstoffatome während der Abkühlung nicht über eine Distanz von 650 μm zur Korngrenze diffundieren können. Die Größenverteilung der Sauerstoffausscheidungen ist 100 μm neben einer Korngrenze nicht deutlich anders als weiter davon entfernt. Wenn Sauerstoff an den beobachteten Defekten beteiligt sein sollte, dann nur als Träger oder Partner für eine weitere schneller diffundierende Verunreinigung.

Die Defekte könnten einerseits aus Metallsiliziden bestehen, da viele Metalle eine hinreichend große Strecke diffundieren können. Andererseits ist es denkbar, dass die beobachteten Defekte im Kern aus Sauerstoffausscheidungen bestehen, die an der Oberfläche mit Metallen dekoriert sind. In beiden Fällen könnten die Metalle zur Korngrenze gegettert werden.

Der durch diese Defekte erzeugte rekombinationsaktive Randstreifen endet relativ abrupt in einer Entfernung von 22 mm vom Tiegelrand⁵⁹. Innerhalb von nur 1.5 mm Übergangsbreite steigt die *IQE* von ca. 75 % auf fast 90 % an. Die Frage, warum der Übergang so scharfkantig verläuft, konnte bis heute nicht hinreichend beantwortet werden. Die rekombinationsverursachende Verunreinigung stammt offenbar aus dem Tiegel. Wenn wir annehmen, dass sie nach der Erstarrung in das Silizium diffundierte, so wäre eher ein exponentieller Abfall der Verunreinigungskonzentration mit dem Abstand zur Tiegelwand zu erwarten. Der sehr scharfkantige Übergang der *IQE* von zunächst 75 % auf 90 % könnte z. B. mit folgender Arbeitshypothese erklärt werden: Wenn, wie bereits oben angenommen, die Defekte aus Sauerstoffausscheidungen bestehen, deren Oberflächen durch Belegung einer zweiten Verunreinigung erst stark rekombinationsaktiv werden, so ist es denkbar, dass diese Oberflächen ab einer gewissen Konzentration dieser zweiten Verunreinigung innerhalb der Blockabkühlung komplett „beschichtet“ werden. Ein Anstieg der Konzentration dieser zweiten Verunreinigung (in größerer Nähe zum Tiegel) würde allenfalls zum Abscheiden weiterer dünner Lagen dieser Verunreinigung auf den Sauerstoffausscheidungen führen, was deren Gesamtoberfläche jedoch nicht nennenswert vergrößert. Dadurch würde man eine räumlich nahezu konstante Rekombinationsaktivität der Ausscheidungen erhalten bis zu der Entfernung zum Blockrand, an welcher die Sauerstoffausscheidungen nicht mehr komplett belegt werden. Mit wachsender Entfernung vom Tiegelrand würde die Rekombinationsaktivität dann abnehmen und die *IQE* ansteigen. Ab einer *IQE* von ca. 90 % bleibt diese jedoch konstant, weil sie nun nicht mehr durch Rekombination im Volumen limitiert ist, sondern durch die Rückseitenrekombination (siehe Kapitel 11.2).

⁵⁹ Von dem Block wurden Randbereiche weggesägt, welche an dieser Position inkl. Sägeverschnitt etwa 18 mm breit waren.

12.3.3 Photolumineszenzmessungen

In einer kürzlich erschienenen Arbeit wurden an sauerstoffbehafteten Versetzungen die zugehörigen Störstellen in der Bandlücke mit Photolumineszenzmessungen nachgewiesen [Bin02]. Daher wurden auch an dieser Probe an den in Abbildung 12-9 eingezeichneten Positionen 1 bis 4 nach dem Entfernen der Kontakte und des Emitters solche Messungen durchgeführt⁶⁰.

Abbildung 12-12 zeigt, dass an den Positionen 2, 3 und 4 keine Defektsignale detektiert wurden. Sichtbar ist nur der Band-Band-Übergang bei 1.098 eV und die zugehörigen Phononen-Übergänge. Im am stärksten rekombinationsaktiven Gebiet (Position 1) zeigte sich ein Lumineszenzsignal bei einer Energie von 1.077 eV, welches jedoch bis heute nicht identifiziert werden konnte. Die Interpretation der Photolumineszenzspektren bleibt daher zunächst weiter offen.

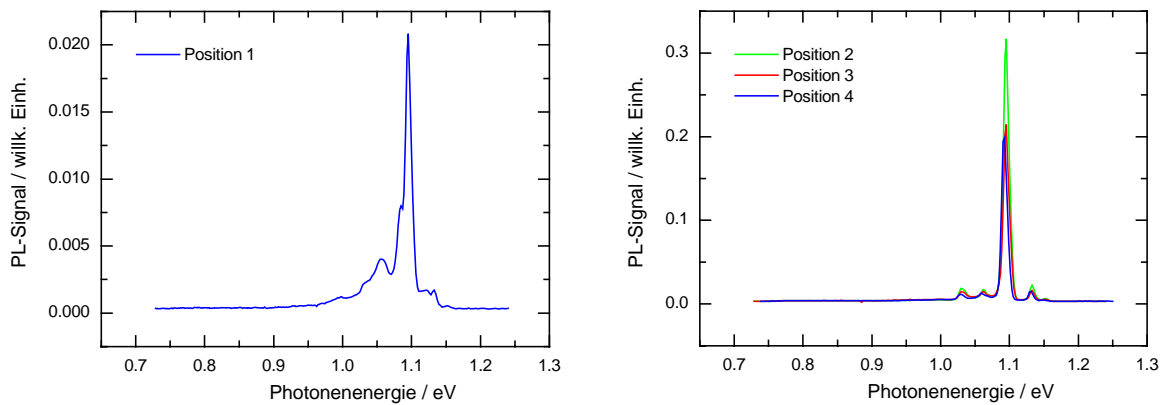


Abbildung 12-12 Photolumineszenzspektren, gemessen an der Probe aus Abbildung 12-9.

⁶⁰ Die Messung erfolgte durch Dr. Simona Binetti, Dipartimento di Scienza dei Materiali, Università di Milano-Bicocca, Italien. Die Temperatur bei der Messung betrug 15 K. Der Messfleck hatte eine Fläche von $1 \times 1 \text{ mm}^2$.

12.3.4 Messung der Rekombinationsstärke der Versetzungen

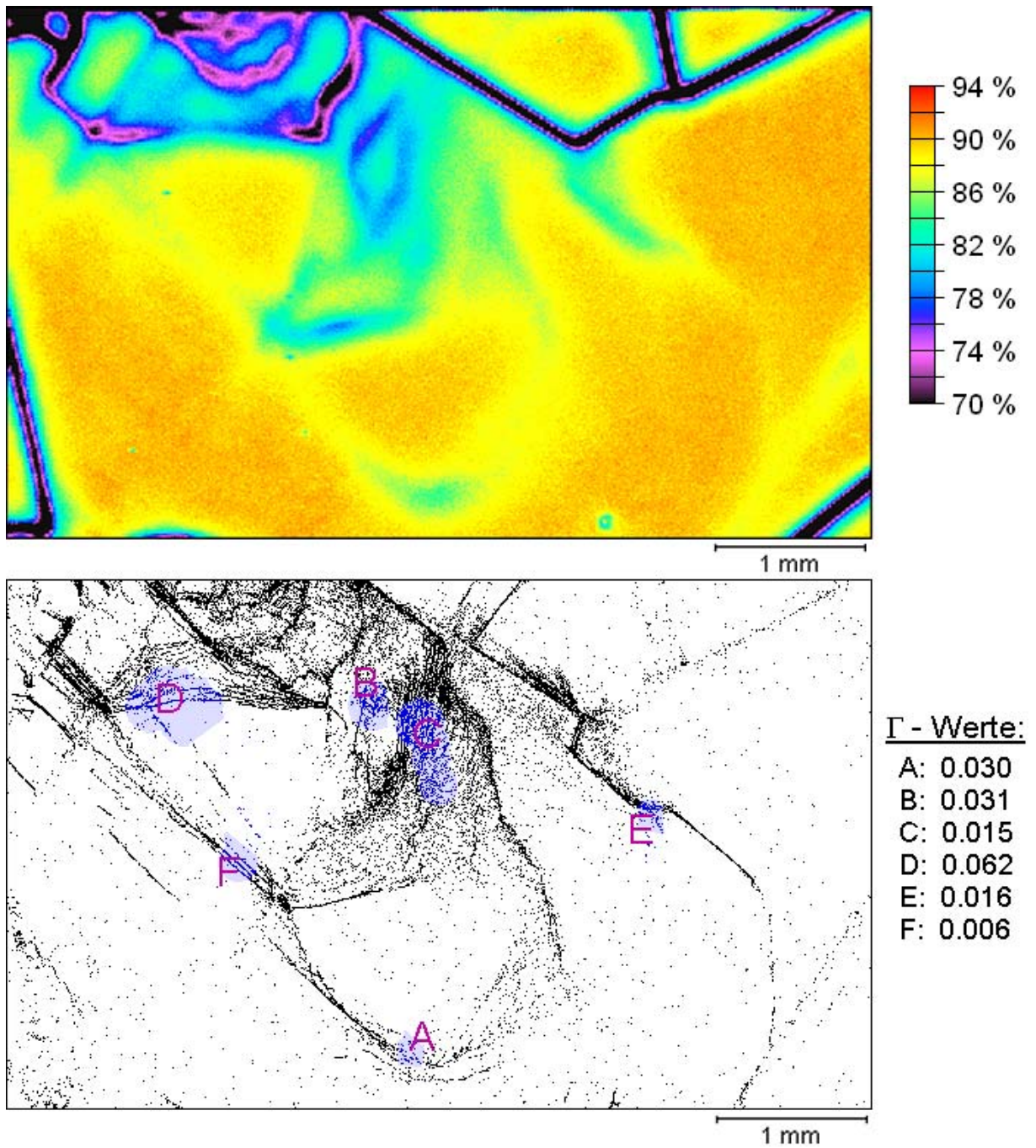


Abbildung 12-13 Oberes Bild: IQE-Topogramm des unteren auf Abbildung 12-8 markierten Gebietes in 39 mm Abstand zum Tiegelrand, gemessen bei 838 nm Wellenlänge und 12.5 μm Ortsauflösung. Unteres Bild: Durch schwarze Punkte markierte Positionen der Versetzungen nach Politur und Secco-Ätzung des Wafers. In den blau markierten Gebieten wurden die nebenstehenden normalisierten Rekombinationsstärken Γ an den Versetzungen gemessen. Beide Bilder zeigen genau den gleichen Probenausschnitt.

In Abbildung 12-8 befindet sich ein markiertes Gebiet mit mehreren Versetzungsclustern, an welchen gemäß den Kriterien aus Kapitel 7.1 die normalisierte Rekombinationsstärke Γ sehr gut messbar ist. In diesem Gebiet wurde eine hochauflösende LBIC-Messung durchgeführt,

der Wafer nachfolgend poliert, einer 60-sekündigen Secco-Ätzung unterzogen und anschließend die Positionen der Versetzungsätzgrübchen gemessen. In Abbildung 12-13, welche das Ergebnis dieser Messungen zeigt, ist zu erkennen, dass die dunklen Schlieren verminderter IQE mit den Versetzungsclustern korrelieren. Die schwarzen Linien entsprechen Korngrenzen. Die $IQE(\rho)$ -Kurven innerhalb einzelner Versetzungscluster waren gut durch Donolato-Kurven beschreibbar. Rechts unten sind die aus dem Fit resultierenden normalisierten Rekombinationsstärken aufgetragen. Diese liegen im Schnitt fast eine Größenordnung über den typischen Werten, welche in der Blockmitte in gleicher Blockhöhe gemessen wurden.

Auch an diesen Versetzungsclustern wurden die oben beschriebenen Photolumineszenzmessungen durchgeführt. Es wurde an keiner Position ein Defektsignal detektiert, obwohl Versetzungsdichten (gemittelt über 1 mm^2) oberhalb von 10^5 cm^{-2} vorlagen⁶¹. Dies spricht dafür, dass die für die Rekombination wirklich verantwortlichen Defekte hier in einer Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze der Photolumineszenzmessung vorliegen.

12.3.5 Diskussion

Das wichtigste Ergebnis ist die Tatsache, dass die Versetzungen in 39 mm Entfernung vom Blockrand ca. 10-mal größere Rekombinationsstärken haben als in der Blockmitte. Auf diesem höheren Level gibt es jedoch kleinräumig noch die in Kapitel 12.2.4 diskutierte Abhängigkeit des I -Wertes von der Anordnung der Versetzungen innerhalb des Clusters. Da die erhöhten I -Werte signifikant sind, ist anzunehmen, dass nicht nur an einer einzigen Position, sondern in einem mehrere cm breiten Streifen am Blockrand zumindest in der Nähe der Blockecke deutlich erhöhte Rekombinationsaktivitäten der Versetzungen vorliegen.

Dieser Befund ist mit dem in Kapitel 12.2.4 dargelegten Erklärungsmodell konsistent. Es ist wahrscheinlich, dass Metalle vom Blockrand in das Silizium diffundieren und dort die Sauerstoffausscheidungen stärker dekorieren als in der Blockmitte.

12.4 Rekombination am Blockboden

12.4.1 Versetzungen

Verglichen mit dem Blockrand erwies sich die aus dem Boden geschnittene Probe als am stärksten rekombinationsaktiv. Wie aus Abbildung 12-14 hervorgeht, liegt die mittlere IQE bei dem sehr geringen Wert von ca. 58 %. Die mittlere gemessene Versetzungsdichte liegt bei $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$. Vergleicht man diese Zahlen mit den typischen Donolato-Kurven aus der Blockmitte (z. B. Abbildung 12-1 auf Seite 78), so wird deutlich, dass eine hohe Konzentration zusätzlicher Verunreinigungen vorliegen muss, welche die Quantenausbeute auf derart kleine Werte herabsetzt.

⁶¹ In der Arbeit von Binetti lagen die Versetzungsdichten zum Teil nur bei ca. 10^4 cm^{-2} [Bin02].

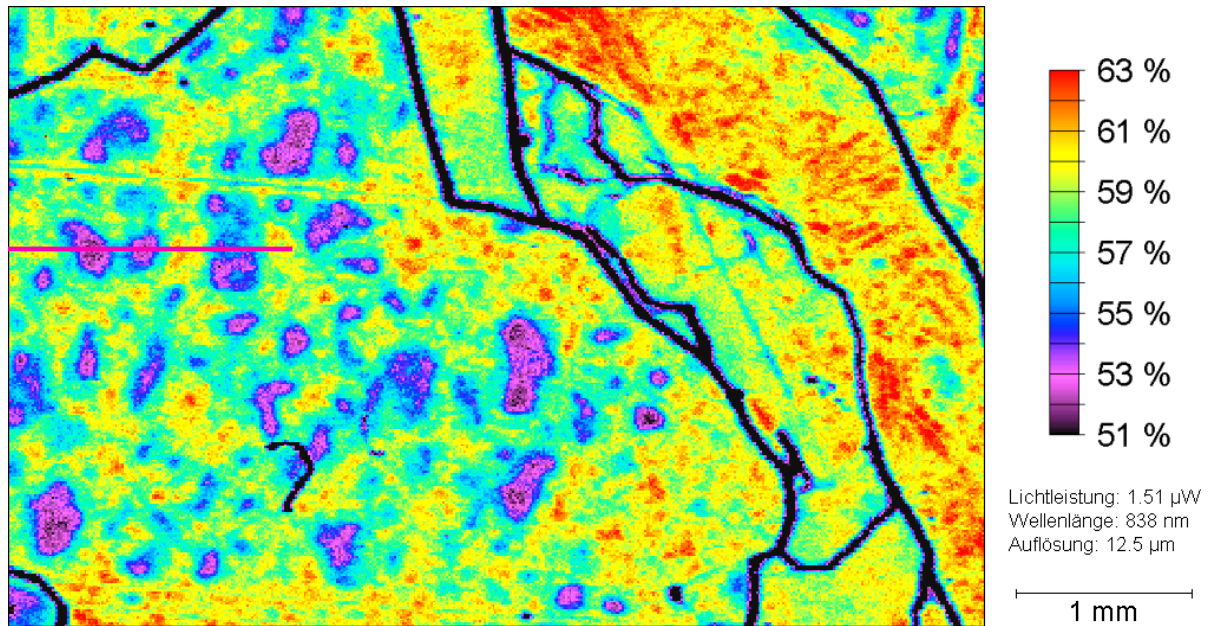


Abbildung 12-14 IQE-Topogramm einer Probe aus dem Blockboden. Eingezeichnet ist eine Linie, entlang derer die Versetzungsdichte gemessen wurde (siehe Abbildung 12-16).

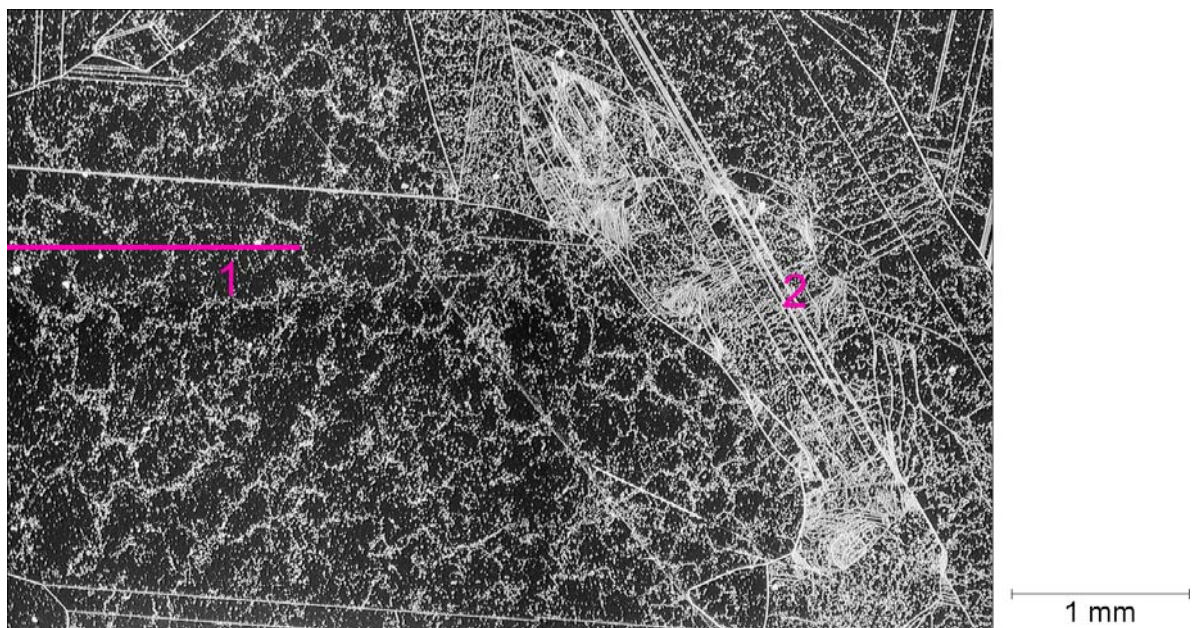


Abbildung 12-15 Mikroskopische Dunkelfeldaufnahme (seitliche Beleuchtung) einer Secco-geätzten Probe aus dem Blockboden. Der Ausschnitt entspricht exakt dem in Abbildung 12-14 gezeigten Gebiet. An den Positionen 1 und 2 wurden Photolumineszenzmessungen durchgeführt. Eingezeichnet ist die Linie, entlang derer die Versetzungsdichte gemessen wurde.

Die zugehörige Versetzungsverteilung nach Politur und 60 s Secco-Ätzung ist in Abbildung 12-15 zu sehen. Die hier hell erscheinenden Versetzungsätzgrübchen ordnen sich in Zellwänden an. Der typische Zellendurchmesser beträgt 200 µm.

Überraschenderweise liegt eine der Erwartung entgegengesetzte Korrelation zwischen der Versetzungsdichte und der IQE vor. Hohe Versetzungsdichten bewirken hohe IQE-Werte und

umgekehrt. Dies wird besonders anhand der in Abbildung 12-16 dargestellten Linienscans von *IQE* und Versetzungsdichte, sowie auch in Abbildung 12-17 deutlich.

Ein Teil der untersuchten Probe wurde von der Rückseite schräg angeschliffen und mit der in Kapitel 9.2 vorgestellten Methode auf Inversionskanäle untersucht⁶². Diese wurden jedoch nicht gefunden und können daher als Ursache ausgeschlossen werden.

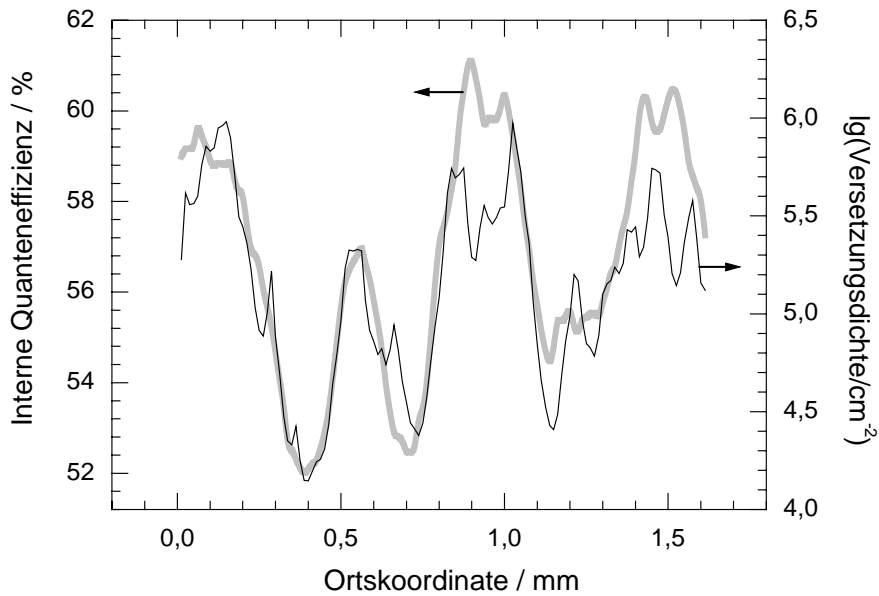


Abbildung 12-16 Linienscan aus dem in Abbildung 12-14 gezeigten LBIC-Bild (hellgrau). Schwarz eingezeichnet ist die an den gleichen Orten gemessene Versetzungsdichte. *IQE* und Versetzungsdichte korrelieren in unerwarteter Weise.

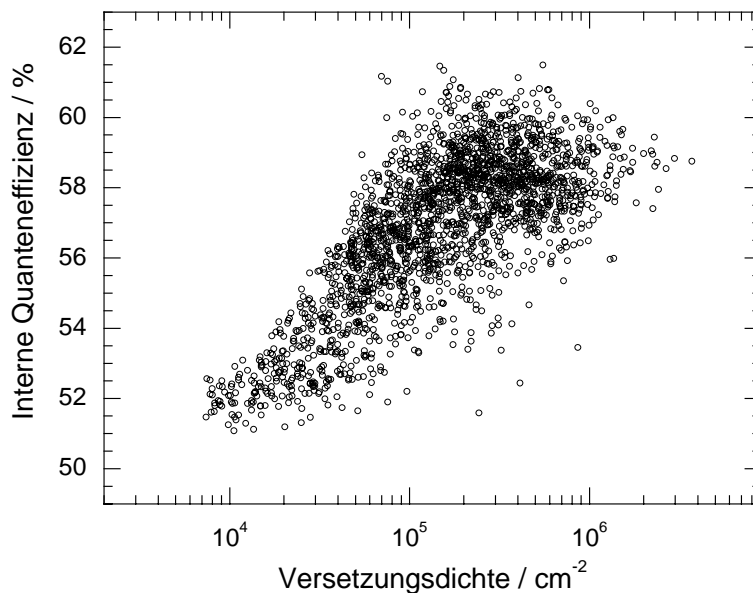


Abbildung 12-17 *IQE* und Versetzungsdichte aus 0.3 mm² Probenfläche. Jeder Messpunkt entspricht einem Ort auf der Probe. Entgegen dem üblichen Verhalten steigt die *IQE* mit steigender Versetzungsdichte.

⁶² Die Messungen führten Dr. J.P. Rakotoniaina und Dr. O. Breitenstein am MPI in Halle durch.

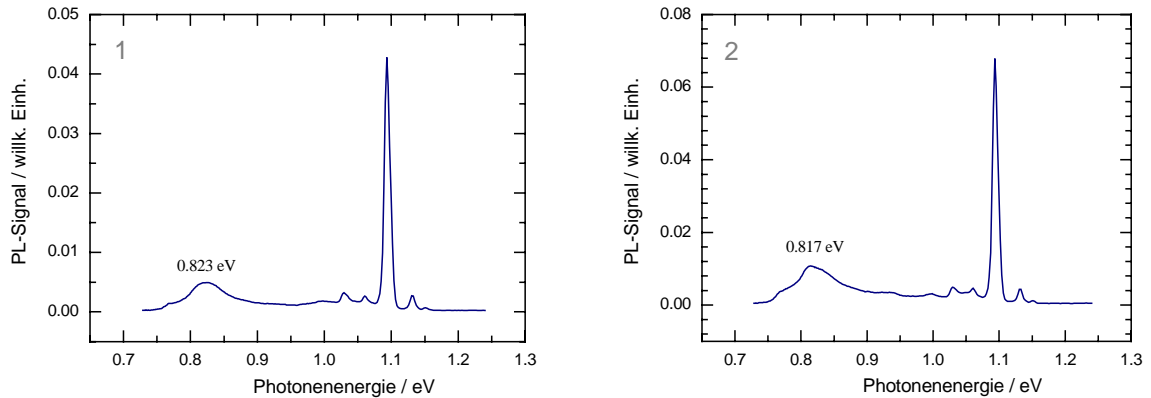


Abbildung 12-18 Photolumineszenzspektren, gemessen an den Positionen 1 (links) und 2 (rechts) in Abbildung 12-15.

An den in Abbildung 12-15 eingezeichneten Positionen 1 und 2 wurden ebenfalls die auf Seite 88 beschriebenen Photolumineszenzmessungen durchgeführt. Die Spektren in Abbildung 12-18 zeigen in beiden Fällen einen bandartigen Peak bei 0.82 eV, der nach Angaben von Binetti auf Sauerstoffausscheidungen zurückgeht.

Der Siliziumblock, aus dem diese Probe stammt, wurde auch von Lawrenz untersucht [Law02a]. FTIR-Messungen nach einer Temperung, welche Sauerstoffausscheidungen vollständig auflöst, zeigten, dass die Sauerstoffkonzentration zum Blockboden hin monoton ansteigt. Sie betrug $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ in der Blockmitte, $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ in 70 mm Höhe und über $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ in 20 mm Höhe.

Außerdem wurden im Bodenbereich dieses Siliziumblockes bei TEM-Untersuchungen Sauerstoffausscheidungen mit Durchmessern von einigen 10 nm gefunden.

12.4.2 Diskussion

Obwohl die Versetzungsdichte an der Position 2 fast um eine Größenordnung höher ist, sind die im Photolumineszenzspektrum auftretenden Peaks bei 0.82 eV fast gleich groß. Dies kann dadurch erklärt werden, dass zum Zeitpunkt der Erstarrung an beiden Positionen etwa gleich viel interstitieller Sauerstoff vorlag, der bei der Präzipitation fast vollständig aufgebraucht wurde. Die Versetzungen konkurrierten um den Sauerstoff, der bei der Abkühlung nur Strecken in der Größenordnung von 100 μm zurücklegen konnte.

Aufgrund dem der Erwartung entgegengesetzten Zusammenhang zwischen Versetzungsdichte und *IQE* konnten im Blockboden keine *I*-Werte gemessen werden. Die *IQE* steigt hier monoton mit wachsender Ätzgrubendichte. Zieht man den Zusammenhang in Abbildung 4-3 auf Seite 35 hinzu, so liegen die typischen Diffusionslängen der Probe aus dem Blockboden bei ca. 20 μm . Zusammen mit dem Befund einer sehr hohen Sauerstoffkonzentration ergibt sich eine gewisse Ähnlichkeit des Materials mit Siliziumbändern, die früher von Bayer nach

dem RGS-Verfahren⁶³ hergestellt wurden. Theoretisch wäre bei sehr kleinen Diffusionslängen ein Ansteigen der *IQE* mit der Versetzungsdichte möglich, wenn durch Verunreinigungen entlang der Versetzungen Inversionskanäle entstanden wären. Die durchgeführten EBIC-Messungen am Rückseitenschrägschliff widerlegen dies aber.

2001 wies Ballif in einer Untersuchung einer ähnlichen Probe aus dem Bodenbereich eines Baysix[®]-Siliziumblockes abseits von Korngrenzen und Versetzungsclustern Verunreinigungen von Eisen nach, die zusammen mit Bor als Fe-B-Paar die geringen Diffusionslängen erklären können [Bal01]. Diese Fe-B-Paare wurden bereits früher im Blockboden gefunden [Gho97, Kar99]. Des Weiteren ist die Sauerstoffkonzentration im Bodenbereich des in der vorliegenden Dissertation untersuchten Blockes gegenüber der Konzentration der Blockmitte deutlich erhöht [Law02a]. Die Versetzungen sind mit großen Sauerstoffausscheidungen dekoriert. Es ist bekannt, dass diese Sauerstoffausscheidungen in einem diffusionskontrollierten Prozess Eisenatome gettern, welche dort FeSi₂ Ausscheidungen bilden können [Gil90b, Mye00]. Es ist daher denkbar, dass die Konzentration interstitiell gelösten Eisens zu den Versetzungen hin abnimmt. Weiterhin wird Eisen in ausgeschiedener Form als weniger rekombinationsaktiv angesehen als interstitiell gelöst (Fe oder Fe-B-Paare) [Ple99, Ist03]. Besonders wenig Rekombinationstätigkeit pro Eisenatom erwarten Buonassisi et al., wenn die Eisenatome in möglichst großen oxidierten Eisenausscheidungen (Fe₂O₃, Fe₃O₄) vorliegen [Buo04]. Die Kombination aus großen Mengen Sauerstoff mit Eisen könnte daher als eine Erklärung für das beobachtete Verhalten dienen. Sollte die *IQE* in versetzungsarmen Gebieten tatsächlich durch interstitielles Eisen limitiert werden, so müsste die Konzentration interstitiellen Eisens in der Blockmitte demnach deutlich geringer sein als am Blockboden. In der Blockmitte würde dann die Rekombination an dekorierten Versetzungen stärker sein als an gelösten Verunreinigungen in versetzungsarmen Gebieten. Eine erhöhte Eisenkonzentration am Blockboden ist durch die Nähe der Tiegelwand zu erwarten. Insgesamt ist der beobachtete Anstieg der *IQE* mit der Versetzungsdichte jedoch nicht ausreichend geklärt. Weitere Informationen könnten durch den von Ballif beschriebenen Test auf Fe-B-Paare gewonnen werden [Bal01].

⁶³ RGS steht für Ribbon Growth on Substrate. Das Silizium wird dabei flüssig auf ein horizontales Band „gestrichen“ und erstarrt dort.

13 Temperatureinfluss im RTP-Solarzellprozess

Nachdem in den letzten Kapiteln eher die Eigenschaften des Siliziumblockes untersucht wurden, wird hier das Augenmerk auf den Solarzellprozess selbst gerichtet. Untersucht wird das in Kapitel 2.6 vorgestellte RTP-Verfahren, welches aufgrund seiner kurzen Prozesszeiten sehr interessant für einen industriellen Solarzellprozess ist. Ein wichtiger Parameter ist die Temperatur, bei welcher der Phosphor zur Bildung des Emitters eindiffundiert wird. Während dieser Diffusion findet eine Umverteilung von Verunreinigungen in der Solarzelle statt, welche bei den für multikristallines Silizium typischen Prozesstemperaturen von 800 bis 950 °C sehr beweglich sind. Die Verunreinigungen werden dabei zum Teil in die Phosphorschicht gegettert. In Konkurrenz hierzu treten Korngrenzen und Versetzungen, die ebenfalls Fremdatome gettern. Im Folgenden wird der Einfluss dieser Temperatur auf die Rekombination an Versetzungen und Korngrenzen in blockgegossenen Proben experimentell untersucht.

Es zeigt sich, dass die Rekombinationsstärke der Versetzungen nach einer Phosphordiffusion mit Temperaturen um 900 °C minimal wird. Korngrenzen werden im untersuchten Temperaturbereich von 860 °C bis 1000 °C umso rekombinationsaktiver, je höher die Prozesstemperatur ist. Daraus kann geschlossen werden, dass Korngrenzen stärkere Getterzentren sind als die Phosphorschicht und durch den Solarzellprozess nicht gereinigt sondern nur verunreinigt werden. Für die starke Degradation des Materials bei hohen Temperaturen oberhalb von 950 °C wird ein Modell entwickelt, welches auf der mit steigender Temperatur zunehmenden Auflösung von Metallausscheidungen beruht.

Die interne Quanteneffizienz abseits ausgedehnter Defekte wird durch die Diffusionstemperatur nicht mehr maßgeblich beeinflusst. Die Abhängigkeit blockgegossener Solarzellen von der Emitterdiffusionstemperatur wird damit weitgehend auf den Einfluss von Versetzungen und Korngrenzen zurückgeführt.

13.1 Methodik

Aus einer Reihe von 5 x 5 cm² großen Nachbarscheiben eines multikristallinen Siliziumblockes wurden nach dem RTP-Verfahren Solarzellen hergestellt und hierbei die Emitterdiffusionstemperatur von Scheibe zu Scheibe erhöht (siehe Abbildung 13-1). Die Dauer dieses Temperaturschrittes wurde dabei jeweils so angepasst, dass nahezu identische Emitterprofile mit einem Schichtwiderstand von 90 Ω/□ entstanden.

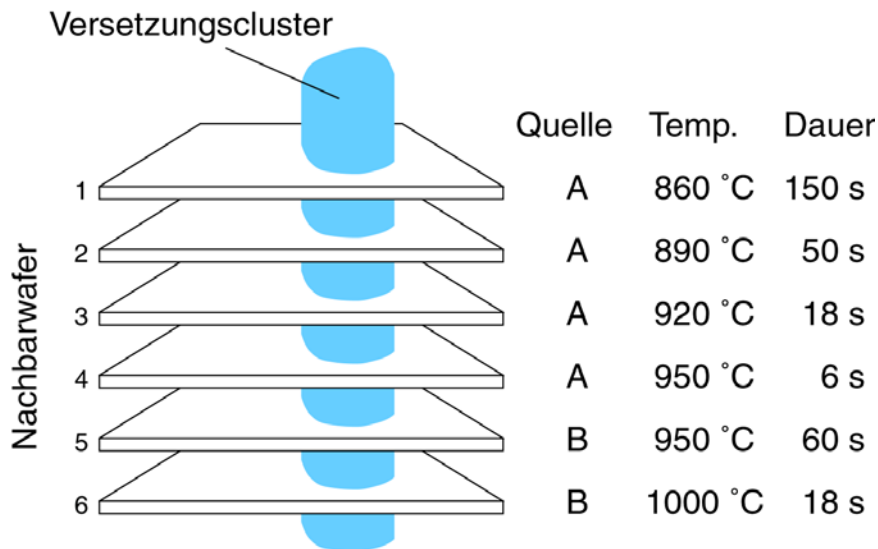


Abbildung 13-1 Nachbarscheiben eines gegossenen Siliziumblockes mit einem durchgehenden Versetzungscluster (schematisch). Der durch das Sägen verlorengelassene Zwischenraum ist in der Realität geringer als die Scheibendicke.

Bei 950 °C betrug die Temperzeit bereits nur noch 6 s, sodass zu einer Phosphorquelle mit niedrigerem Phosphorgehalt übergegangen werden musste. Als Phosphorquellen wurden die Spin-On-Dopen P509 (A) und P507 (B) der Firma Filmtronics verwendet. Um einen Einfluss der Phosphor-Quelle auszuschließen wurden bei 950 °C zwei Proben mit je einer Quelle präpariert. Die Rückseitenrekombinationsgeschwindigkeiten sind für alle Proben nahezu identisch, weil das Al-Back-Surface-Field auf allen Proben gleich hergestellt wurde.

Der Solarzellprozess wurde exakt wie in Kapitel 2.6 beschrieben durchgeführt⁶⁴. Auf die Nitridpassivierung mit möglicher Wasserstoffpassivierung des Volumens wurde bewusst verzichtet, um den reinen Einfluss der Emitterdiffusionstemperatur auf einzelne Defekte besser untersuchen zu können. Die sehr gute zweilagige Antireflexschicht aus TiO₂ und MgF wurde gewählt, um Restfehler bei der LBIC-Messung möglichst gering zu halten⁶⁵.

Von allen Proben wurden zunächst ganzflächig *IQE*-Topogramme mit 100 µm Ortsauflösung aufgenommen und danach Bereiche ausgewählt, in denen aufgrund schlierenartiger Strukturen im *IQE*-Topogramm Versetzungscluster vermutet wurden. In diesen Bereichen wurden *IQE*-Topogramme mit einer höheren Ortsauflösung von 12,5 µm gemessen. Abbildung 13-2 zeigt ein *IQE*-Bild einer solchen Probe. Anschließend wurden die Proben geviertelt und jeweils ein Teil beidseitig chemomechanisch poliert und einer Secco-Ätzung unterworfen. Nun wurden aus den *IQE*-Topogrammen diejenigen ausgewählt, auf welchen sich gemäß Kapitel 7.1 auswertbare Versetzungscluster befanden. Auf einer Probe wie in Abbildung 13-2 sind dies im Allgemeinen nur sehr wenige Gebiete.

⁶⁴ Die Solarzellprozessierung wurde von Stefan Peters am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme in Freiburg vorgenommen.

⁶⁵ Aufgrund des sehr geringen Reflexionsfaktors lagen die durch fehlerhafte Reflexionskorrektur induzierten Fehler der *IQE*-Werte hier unterhalb von zwei Promille.

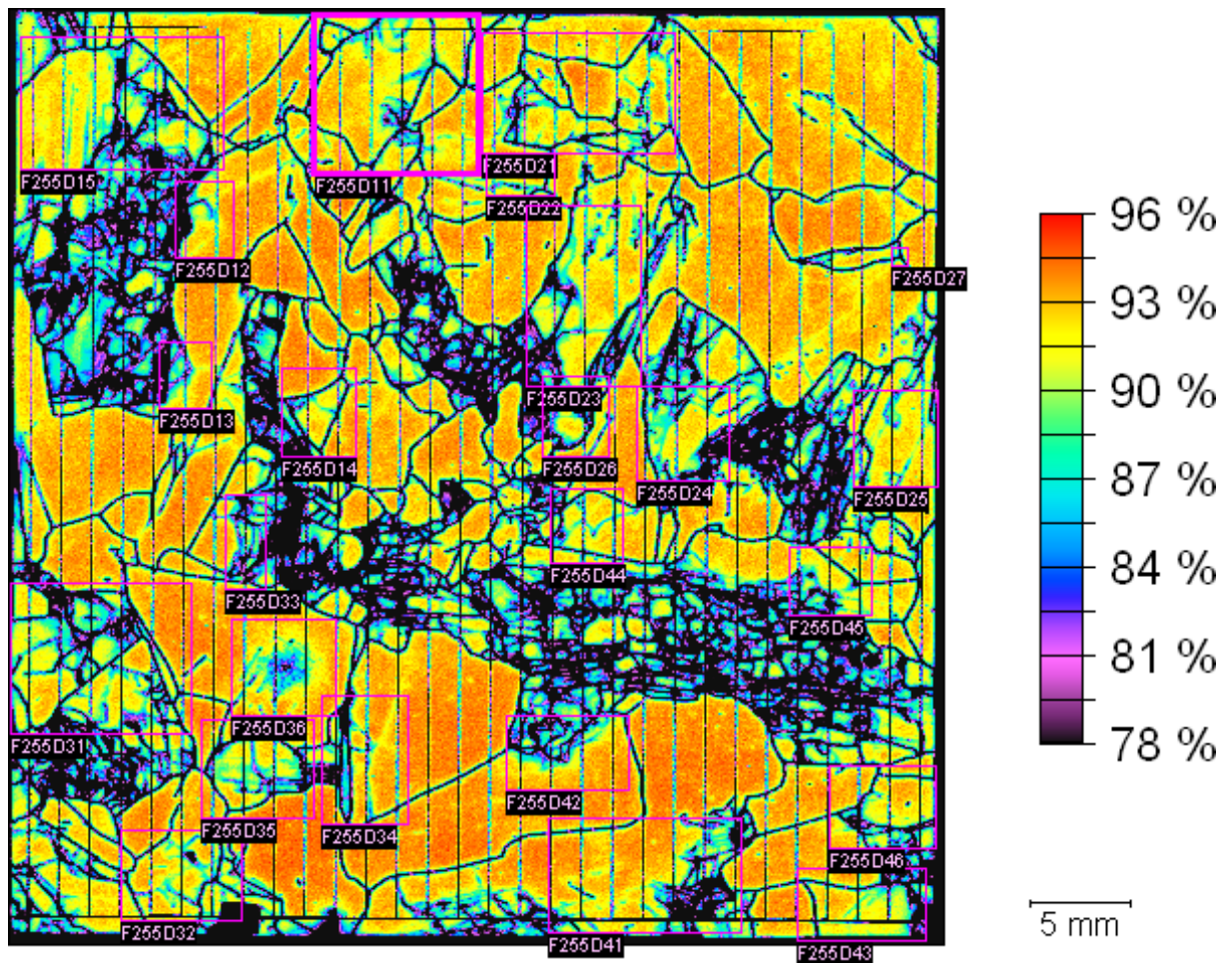


Abbildung 13-2 IQE-Topogramm der bei 950 °C hergestellten RTP-Solarzelle (Probe 4) bei 832 nm Wellenlänge und 100 μm Ortsauflösung. Eingezeichnet sind die Bereiche, in welchen hochauflösende Messungen durchgeführt wurden. Der dick markierte Bereich oben links wurde an allen Wafern ausgewertet.

Die Chance, bei der IQE-Messung bereits einen auswertbaren Versetzungscluster zu treffen, kann durch eine *große Anzahl* von IQE-Messbereichen erhöht werden. In Abbildung 13-2 erfüllte das dick markierte Gebiet oben in der Mitte die geforderten Kriterien und wird im Folgenden näher untersucht. Die dort gefundenen Versetzungscluster erstreckten sich zudem über alle Nachbarscheiben. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Versetzungen eines Clusters vor der Prozessierung nahezu identisch waren, sodass alle Nachbarscheiben vergleichbar sind.

13.2 Rekombination an Versetzungen

Die im Folgenden dargestellten Untersuchungen zum RTP erfolgten alle auf dem in Abbildung 13-2 fett markierten Ausschnitt und seinen Nachbarscheiben. In den *IQE*-Topogrammen in Abbildung 13-3 ist zu erkennen, dass sich die Strukturen von Versetzungen und Korngrenzen innerhalb des Nachbarscheibenstapels nur wenig ändern. Alle Bilder zeigen dasselbe große Siliziumkorn in der Bildmitte. In dieses Korn hinein verzweigen sich baumartig von rechts unten und von oben einige Versetzungscluster. Abbildung 13-4 zeigt zu jedem Bild das zugehörige Versetzungsdichte-Topogramm. Besonders auffällig ist die baumartige Versetzungsstruktur rechts unten in den Bildern. Es wurden einige Cluster aus Versetzungen ausgewählt, deren normalisierte Rekombinationsstärke über alle Proben hinweg gemessen wurde. Diese Cluster sind in Abbildung 13-5 rechts unten markiert, welche die Versetzungsverteilung für Probe 3 (in Form von je einem schwarzen Punkt pro Ätzgrübchen) darstellt. Da die Versetzungsverteilungen der anderen Proben fast identisch aussehen, konnten die markierten Gebiete auf allen Proben wiedergefunden werden. In jedem markierten Gebiet wurden viele hundert *IQE*- ρ -Paare zu einer Donolato-Kurve zusammengetragen und der jeweilige Γ -Wert ermittelt.

Die resultierenden Kurven in Abbildung 13-5 zeigen einen signifikanten Zusammenhang zwischen der Temperatur und der normalisierten Rekombinationsstärke Γ . Die Versetzungen in Cluster A und B durchlaufen ein Minimum der Rekombinationstätigkeit in der Nähe von 900 °C. In den Clustern C, D und E verläuft Γ zunächst plateauartig auf niedrigem Niveau und steigt erst ab ca. 900 °C geradlinig an. Es existiert eine „optimale Temperatur“ von ungefähr 900 °C bei welcher die Rekombinationstätigkeit an Versetzungen – gemittelt über viele Cluster – minimal ist [Rin02].

Zum Vergleich sind in den Abbildungen 13-6 bis 13-9 der Kurzschlussstrom, die Leerlaufspannung, der Füllfaktor und der Wirkungsgrad aufgetragen – gemessen an den ganzen 5x5 cm² großen Solarzellen. Die Leerlaufspannung, der Füllfaktor und der Wirkungsgrad werden auch von der Qualität der Kontaktfinger (Shunt- und Serienwiderstand) beeinflusst und sind neben der Emitterdiffusion auch von anderen Prozessschritten (Aufdampfen, Siebdrucken, Kontaktfeuern) abhängig. Der Kurzschlussstrom gibt grob das über alle Defekte (alle Korngrenzen und Versetzungen) summierte Rekombinationsverhalten wieder.

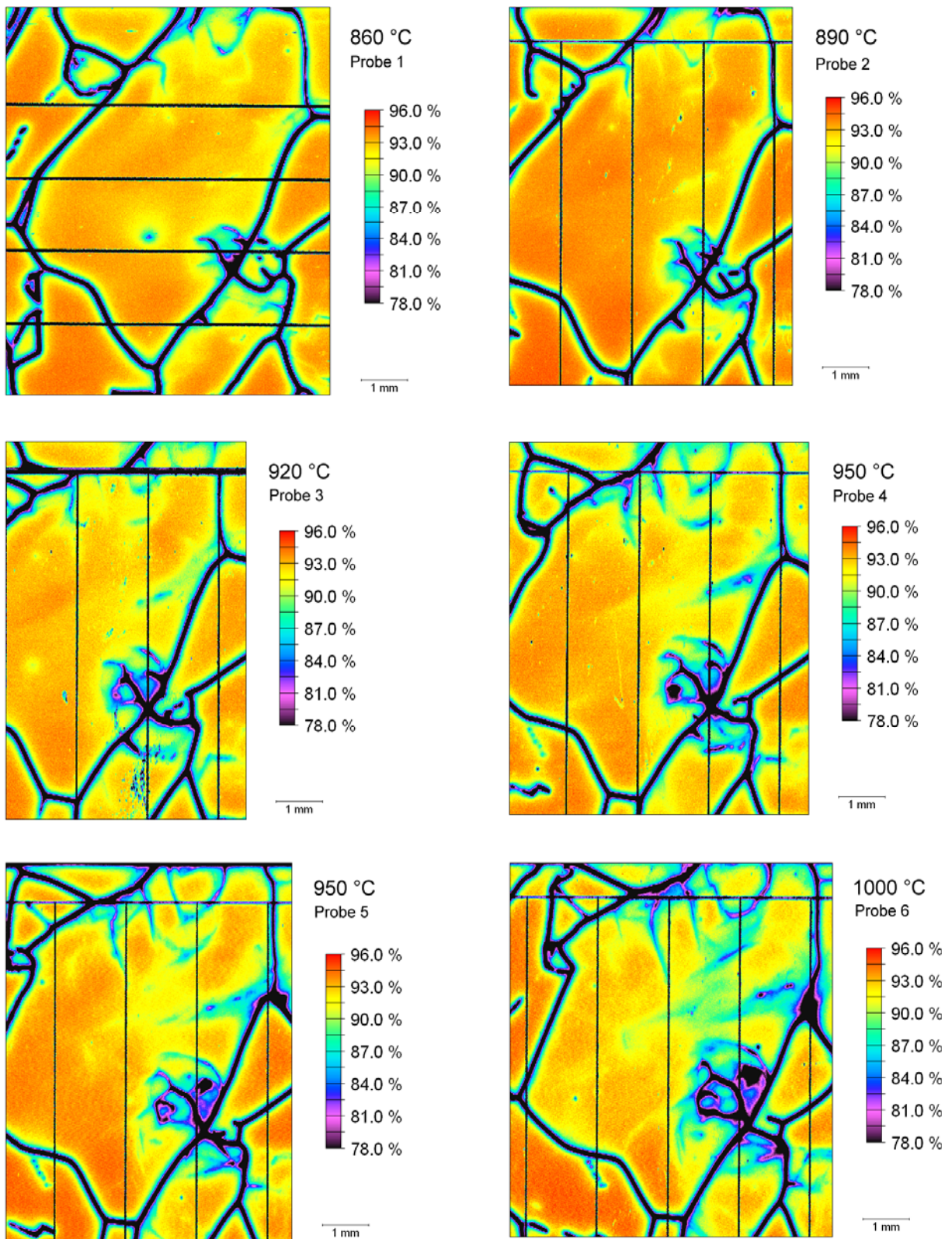


Abbildung 13-3 IQE-Topogramme der sechs übereinanderliegenden RTP-Proben bei 832 nm Wellenlänge und 12,5 μm Ortsauflösung. Die Versetzungscluster durchdringen alle sechs Wafer und sind in allen Topogrammen zu sehen. Von links oben nach rechts unten wurde die Emittendiffusionstemperatur sukzessive erhöht. Das schwarze Gitter in den Bildern wird durch die Abschattung der Kontaktfinger verursacht.

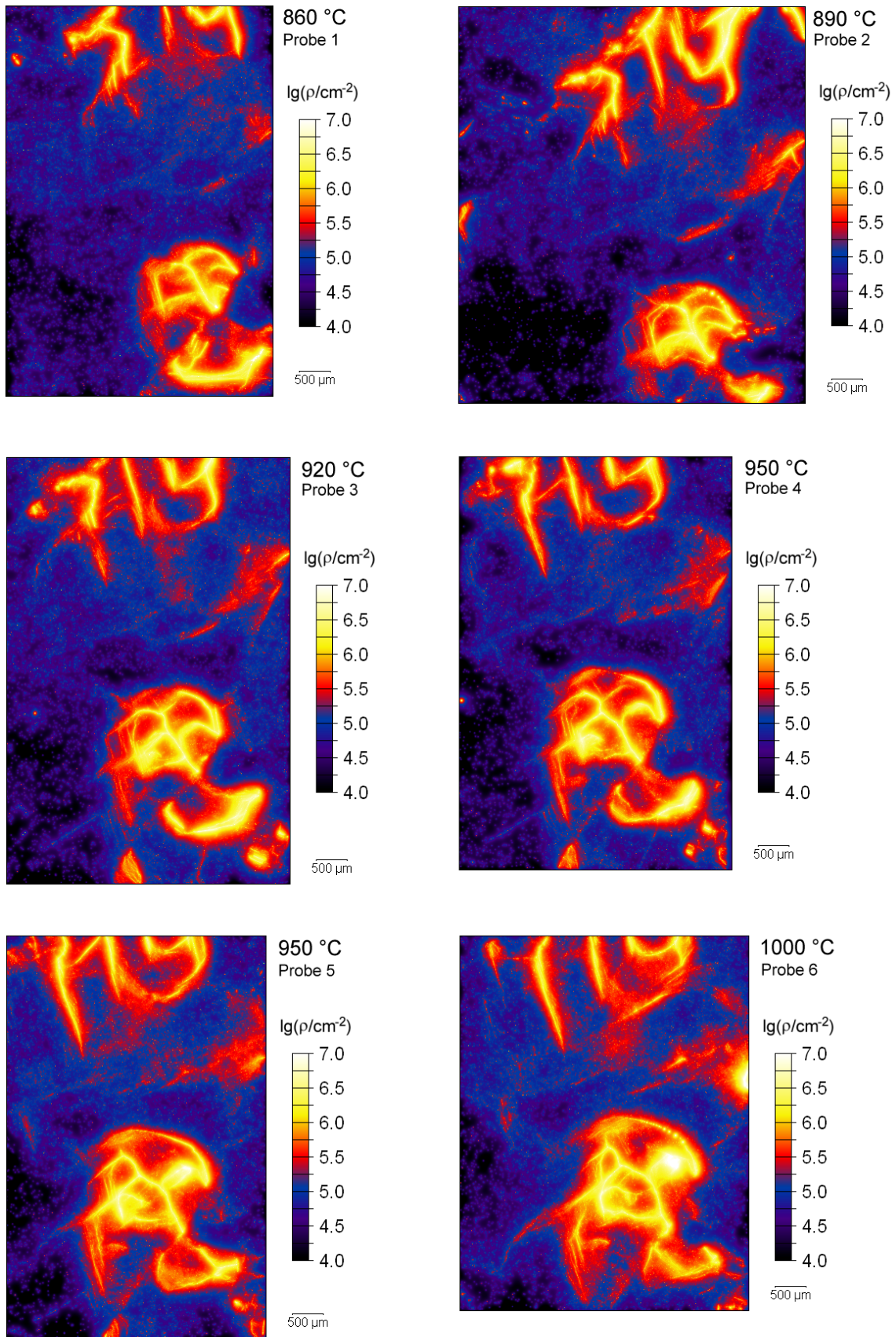


Abbildung 13-4 Logarithmische Topogramme der Versetzungsdichte ρ auf den sechs übereinanderliegenden RTP-Proben. Die Ausschnitte liegen jeweils innerhalb der in Abbildung 13-3 gezeigten Gebiete. Es ist gut zu sehen, dass sich die Versetzungsverteilung von Probe zu Probe nur geringfügig ändert.

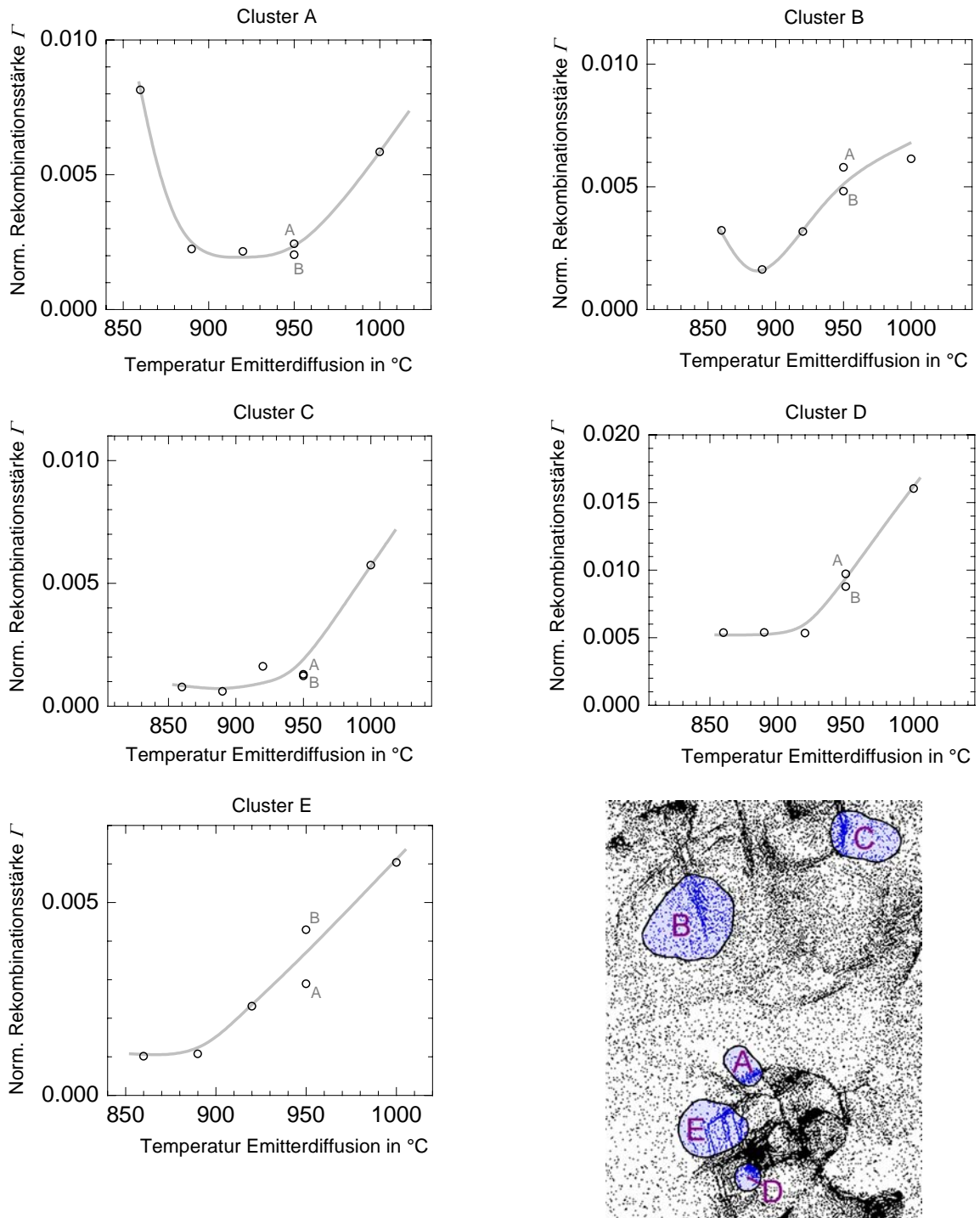


Abbildung 13-5 Gemessene normalisierte Rekombinationsstärke Γ der Versetzungen als Funktion der Emittendiffusions-temperatur. Jedes Diagramm entspricht einem anderen Versetzungscluster. Jeder Messpunkt in diesen Diagrammen entspricht einer kompletten Donolato-Kurve $IQE(\rho)$, welche in einem der rechts unten eingezeichneten Cluster gewonnen wurde. In jeden Messpunkt gehen einige hundert Versetzungen ein. Das Bild rechts unten zeigt die Versetzungsverteilung der Probe 3. Jeder schwarze Punkt entspricht mindestens einer Versetzung. Bei 950 $^{\circ}\text{C}$ wurde zusätzlich die Phosphorquelle (A oder B) angegeben.

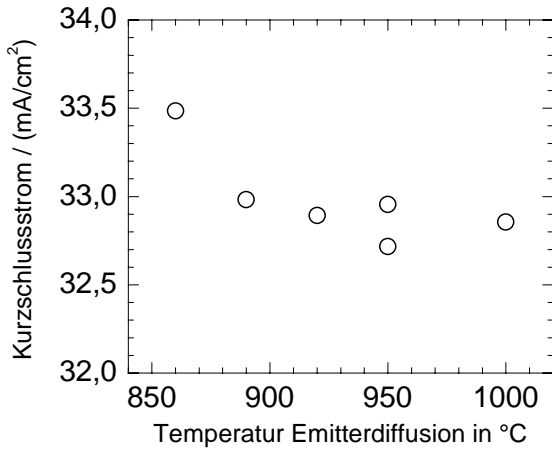


Abbildung 13-6 Kurzschlussstrom der 5x5 cm² großen RTP-Solarzellen.

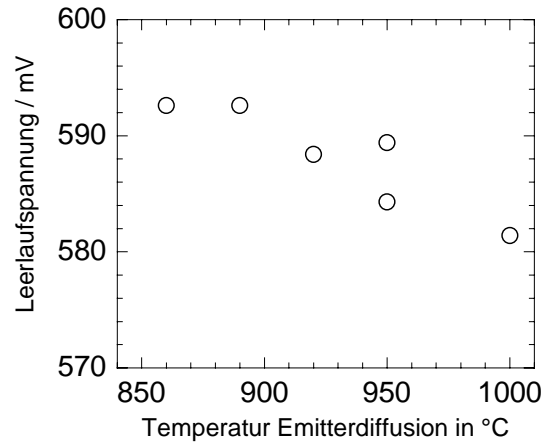


Abbildung 13-7 Leerlaufspannung der 5x5 cm² großen RTP-Solarzellen.

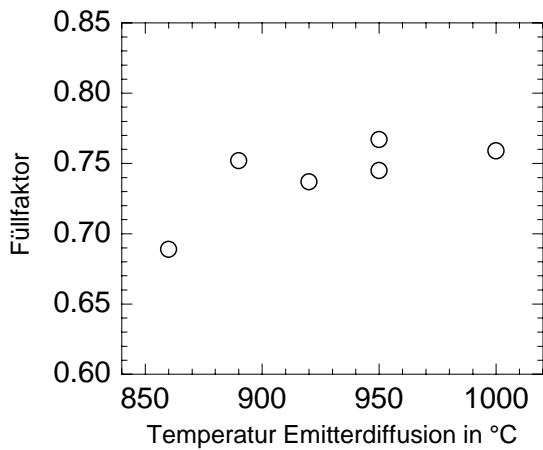


Abbildung 13-8 Füllfaktor der 5x5 cm² großen RTP-Solarzellen.

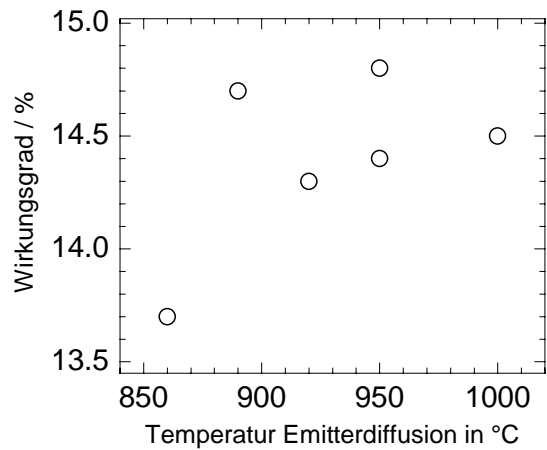


Abbildung 13-9 Wirkungsgrad der 5x5 cm² großen RTP-Solarzellen.

13.3 Diskussion

Die starke Abhängigkeit der normalisierten Rekombinationsstärke der Versetzungen von der Emitterdiffusionstemperatur spricht dafür, dass die Rekombination nicht alleine von Sauerstoffausscheidungen beeinflusst wird, obwohl Sauerstoff die Hauptverunreinigung dieses Materials ist. Eine nennenswerte Veränderung der Größe dieser Ausscheidungen ist bei den kurzen Prozesszeiten unwahrscheinlich⁶⁶. Es ist anzunehmen, dass noch andere schneller diffundierende Verunreinigungen die Rekombination an den Versetzungen maßgeblich beeinflussen.

⁶⁶ Jedoch ist die Frage, inwieweit die hohe Konzentration von Selbstinterstitiellen bei der Phosphordiffusion die Gestalt von Sauerstoffausscheidungen ändern könnte, nach Kenntnis des Autors noch nicht abschließend geklärt.

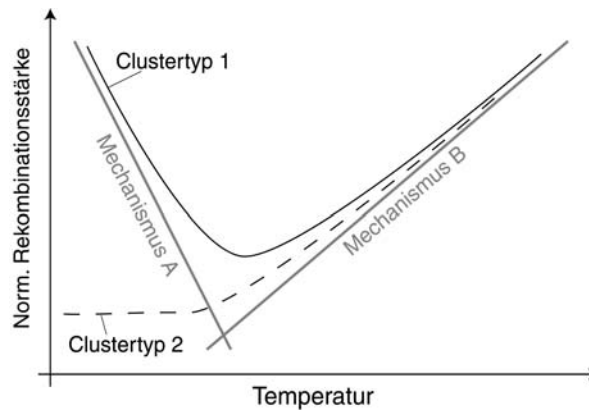


Abbildung 13-10 Modell zur Erklärung der gemessenen Rekombinationsstärken in den RTP-Solarzellen.

Es wurden zwei Typen von Versetzungsclustern gefunden. Der erste Typ durchläuft ein Minimum der normalisierten Rekombinationsstärke bei knapp oberhalb von 900 °C. Beim zweiten Typ bleibt Γ zunächst auf konstant niedrigem Niveau und steigt erst oberhalb von 900 °C geradlinig an.

Ausgehend von dieser Beobachtung ist es denkbar, dass zwei unterschiedliche Mechanismen existieren, welche den Γ -Wert beeinflussen. Der erste Mechanismus A führt dabei zu einer Reinigung der Versetzungen und der zweite Mechanismus B zu einer Verunreinigung mit wachsender Temperatur. Der resultierende Γ -Verlauf anfänglich verunreinigter Versetzungen hat dann ein Minimum wie in Abbildung 13-10 skizziert. Wenn die Versetzungen im Ausgangsmaterial nur wenig verunreinigt sind (z. B. weil sie erst später entstanden sind), führt der Mechanismus A zu keiner weiteren Reinigung und der Γ -Wert bleibt konstant niedrig bis zu der Temperatur, ab welcher der Mechanismus B an Bedeutung gewinnt.

Insgesamt werden die Ergebnisse jedoch dominiert vom Anstieg der Rekombinationen mit der Temperatur oberhalb von 900 °C (Mechanismus B). Die Verringerung der Rekombinationsfähigkeit mit der Temperatur unterhalb von 900 °C (Mechanismus A) wurde an den Clustern A und B nur aufgrund des einzigen jeweiligen Messwertes bei 860 °C gefunden.

Die mit wachsender Temperatur zunehmende „thermische Degradation“ der Versetzungen (Mechanismus B) ist mit der schnelleren Auflösung von Metallsiliziden in der Basis der Solarzelle erklärbar, welche zu höheren Konzentrationen gelöster Metalle führt, die sich nachfolgend an den Versetzungen, bzw. deren Sauerstoffausscheidungen anlagern (siehe Kap. 2.6.2).

Der schwache Mechanismus A könnte auf dem Phosphor-Diffusions-Gettern basieren, welches nach Myers et al. ab Temperaturen von 850 – 900 °C wirksam wird [Mye00]. Wie Tabelle 13-1 zeigt, sind die mittleren Entfernungen L^M , bis zu der die Verunreinigungsatome M in der Prozesszeit diffundieren können, bei 860 °C noch am größten. Da die Dicke der Solarzellen bei etwa 300 μm liegt, können viele interstitielle Verunreinigungen jedoch nur zum Teil bis in die Phosphorschicht diffundieren, sodass der Gettereffekt nicht sehr stark sein kann.

Tabelle 13-1 Mittlere Entfernungen, über welche einige Verunreinigungen während des RTP-Prozesses diffundieren können. Der Index *i* steht dabei für „interstitiell“ und *s* für „substitutionell“. Die Diffusionslänge L^M wurde gemäß den Gleichungen 2-16 und 2-14 auf Seite 20 berechnet. Die in Gleichung 2-14 eingehenden Parameter D_0^M und E_a^M sind hier mit Quellenangaben aufgeführt. Für Kupfer wurde statt 2-14 die Gleichung 2-15 verwendet.

Temperatur	Diffusions-Zeit	Diffusionslänge L^M der Fremdatome / μm						
		Fe _i	Au _s	Cr _i	Cu _i	Ni _i	Li	O _i
860 °C	150 s	125	260		843	493	209	0.113
890 °C	50 s	79	158		499	303	131	0.091
920 °C	18 s	52	99	33	306	193	86	0.075
950 °C	6 s	32	60	21	181	118	53	0.059
950 °C	60 s	102	190	67	571	373	169	0.187
1000 °C	18 s	63	112	44	323	223	105	0.164
$D_0^M / (\text{cm}^2/\text{s})$		$1.0 \cdot 10^{-3}$	$2.44 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	siehe Kapitel 2.6.2	$2 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	0.17
E_a^M / eV		0.67	0.39	1.0		0.47	0.66	2.54
Temperaturbereich / °C		20 - 1250	keine Angabe	900 - 1250	0 – 900, extrapol.	800 – 1300	25 - 1350	330 - 1250
Quelle		[Ist99]	[Gra95]	[Ben70]	[Ist98]	[Bak80]	[Pel60]	[Mik82, Sta83]

Ob die Versetzungen bei der Phosphordiffusion gereinigt oder verunreinigt werden, hängt nach diesem Modell (Abb. 13-10) von der Temperatur ab. Wenn man annimmt, dass die bei kleinen Temperaturen prozessierten Proben am ehesten den unprozessierten Wafern entsprechen, kann vermutet werden, dass ein Teil der Versetzungen in der Tat durch den Solarzellprozess etwas gereinigt werden, wenn bei diesen eine entsprechend hohe Anfangsverunreinigung vorliegt und eine gewisse Grenztemperatur beim Solarzellprozess nicht überschritten wird. Bei Temperaturen oberhalb von 900 °C wird jedoch eine wachsende Verunreinigung der Versetzungen beobachtet.

Interessant ist in diesem Zusammenhang ein direkter Vergleich der Γ -Werte der Solarzellen aus dem RTP-Prozess mit den konventionell hergestellten Solarzellen. Obwohl dieser Vergleich am sinnvollsten an Nachbarscheiben durchzuführen wäre, welche für diese Untersuchung leider nicht zur Verfügung standen, zeigt der Vergleich der Messwerte auf den Seiten 78 (konv. Prozess) und 101 (RTP) keinen signifikanten Unterschied. In beiden Fällen liegen die typischen Γ -Werte zwischen etwa 0.001 und 0.006. Da im konventionellen Prozess einerseits die Temperatur von 850 °C bis 900 °C deutlich länger gehalten wurde als beim RTP, andererseits jedoch keine signifikant niedrigeren Γ -Werte vorgefunden wurden, ist auch hier zu vermuten, dass das Gettern der Verunreinigungen *an den Versetzungen* generell nur schwach funktioniert oder durch „nachgelieferte“ Atome aus sich auflösenden Ausscheidungen kompensiert wird. Demnach würden die Versetzungen durch beide Prozesse ab einer Temperatur von 900 °C eher verunreinigt als gereinigt werden. Eine wirkliche Materialverbesserung durch Gettern findet demnach abseits von Versetzungen und Korngrenzen statt.

In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung von Macdonald und Cuevas wird die „thermische Degradation“ multikristalliner Solarzellen durch Prozessierung bei hohen Temperaturen auf eine Erhöhung der Versetzungsdichte zurückgeführt [Mac00]. Aufgrund der hier gewonnenen Ergebnisse ist dies sehr unwahrscheinlich, da die normalisierte Rekombinationsstärke ein Maß für die Zahl der Rekombinationen pro Versetzungslänge und damit von der Versetzungsdichte unabhängig ist. Ein weiterer Grund für die Degradation der ganzen Solarzelle liegt zudem in der elektrischen Aktivierung von Korngrenzen (siehe Kapitel 13.6).

Es zeigt sich, dass die in dieser Arbeit vorgestellte Messmethode für die normalisierte Rekombinationsstärke einen Vorteil gegenüber „integralen“ Messmethoden hat, bei welcher große Flächen einer blockierstarrten Probe zusammen ausgewertet werden. Zum tieferen Verständnis ist ein Einblick in die Abhängigkeit einzelner Defektypen vom Solarzellprozess wichtig. Dies bleibt im Dunkeln, wenn nicht zwischen Korngrenzen, Versetzungen und prozessinduzierten Fehlern⁶⁷ unterschieden wird. Am Wirkungsgrad in Abbildung 13-9 ist z. B. kein eindeutiger Einfluss der Prozess Temperatur zu erkennen, weil in den Wirkungsgrad viele unterschiedliche Faktoren gleichzeitig eingehen.

Will man den Einfluss des Solarzellprozesses auf Versetzungen untersuchen, ist es wichtig, den Messbereich sehr klein zu wählen. Dann muss jedoch der Effekt der Versetzungsdichte herausgerechnet werden, da sich diese auf kleinen Gebieten (von wenigen 10 µm Durchmesser innerhalb eines Clusters) über einige Nachbarscheiben durchaus um eine Größenordnung ändern kann. Eine reine Änderung der Versetzungsdichte beeinflusst die Ladungsträgerlebensdauer auch ohne Prozessvariation. Erst die Messung der Linienrekombinationsgeschwindigkeit (in welcher der Einfluss der Versetzungsdichte eliminiert wurde) ermöglicht es, den Einfluss des Prozessparameters auf die Versetzungen unabhängig von deren Dichte zu sehen.

13.4 TEM – Untersuchungen

Aus dem RTP-Probenstapel wurden die Proben 1,3,4,5 und 6 mit TEM untersucht⁶⁸. Es waren dies die bei 860 °C, 920 °C, 950 °C und 1000 °C hergestellten Solarzellen⁶⁹. Herauspräpariert wurde aus allen Proben ein Gebiet innerhalb des Versetzungsclusters E (siehe Abbildung 13-5 auf Seite 101 rechts unten). Der Cluster E enthielt von allen Clustern das größte Gebiet mit homogener Versetzungsdichte. In jeder Probe wurden mindestens fünf verschiedene Versetzungen gefunden, deren TEM-Bilder in Abbildung 13-11 dargestellt sind.

Auf der 860 °C-Probe sind größere Objekte zu erkennen, die sich auf den Proben mit höheren Prozesstemperaturen nicht finden. Der Charakter dieser Objekte wurde in TEM-Netzebenenabbildungen als amorph identifiziert (hier nicht dargestellt). Ob die Objekte kompakt sind,

⁶⁷ Der geringe Füllfaktor bei 860 °C lässt ein technologisches Problem an den Kontakten der Solarzelle vermuten.

⁶⁸ Die TEM-Präparation und -Messung der Proben führte Dr. Martina Werner am MPI in Halle durch.

⁶⁹ Die bei 890 °C hergestellte Probe ist hier nicht dargestellt, weil die TEM-Präparation fehlschlug.

oder aus vielen kleineren Objekten zusammengeballt sind ließ sich in den meisten Fällen nicht zweifelsfrei feststellen.

Die bei höheren Temperaturen hergestellten Proben zeigen in der genutzten Auflösung keine signifikanten Unterschiede in der Gestalt ihrer Versetzungen mehr. Es sind nur noch sehr kleine Objekte an den Versetzungen mit Durchmessern kleiner als 6 nm erkennbar, die kaum noch abgebildet werden können. Versuche für TEM-Aufnahmen bei höheren Auflösungen schlugen bei diesen Proben fehl.

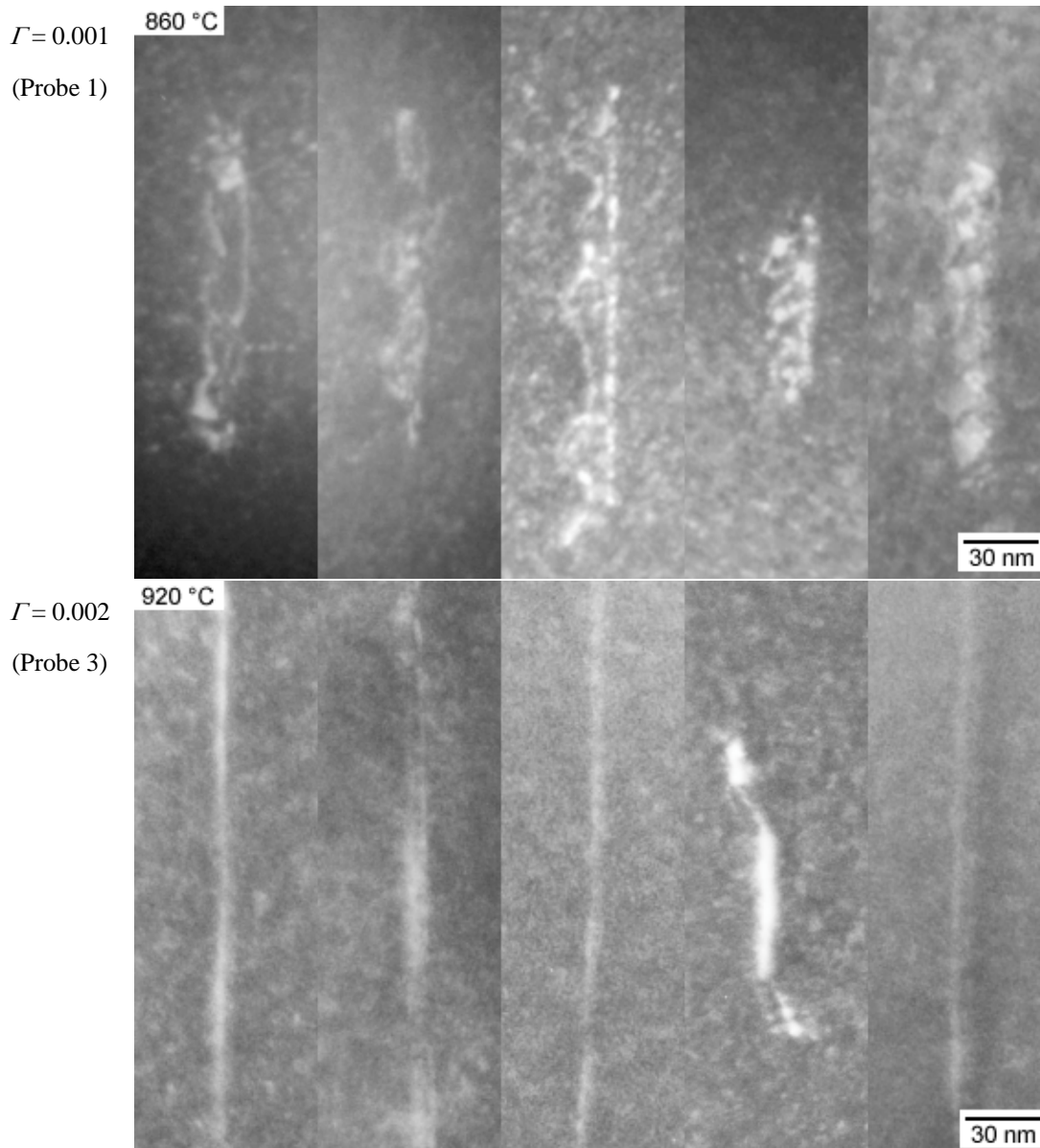


Abbildung 13-11 TEM-Bilder von Versetzungen des Clusters E nach dem Solarzellprozess mit 860 °C bis 1000 °C.

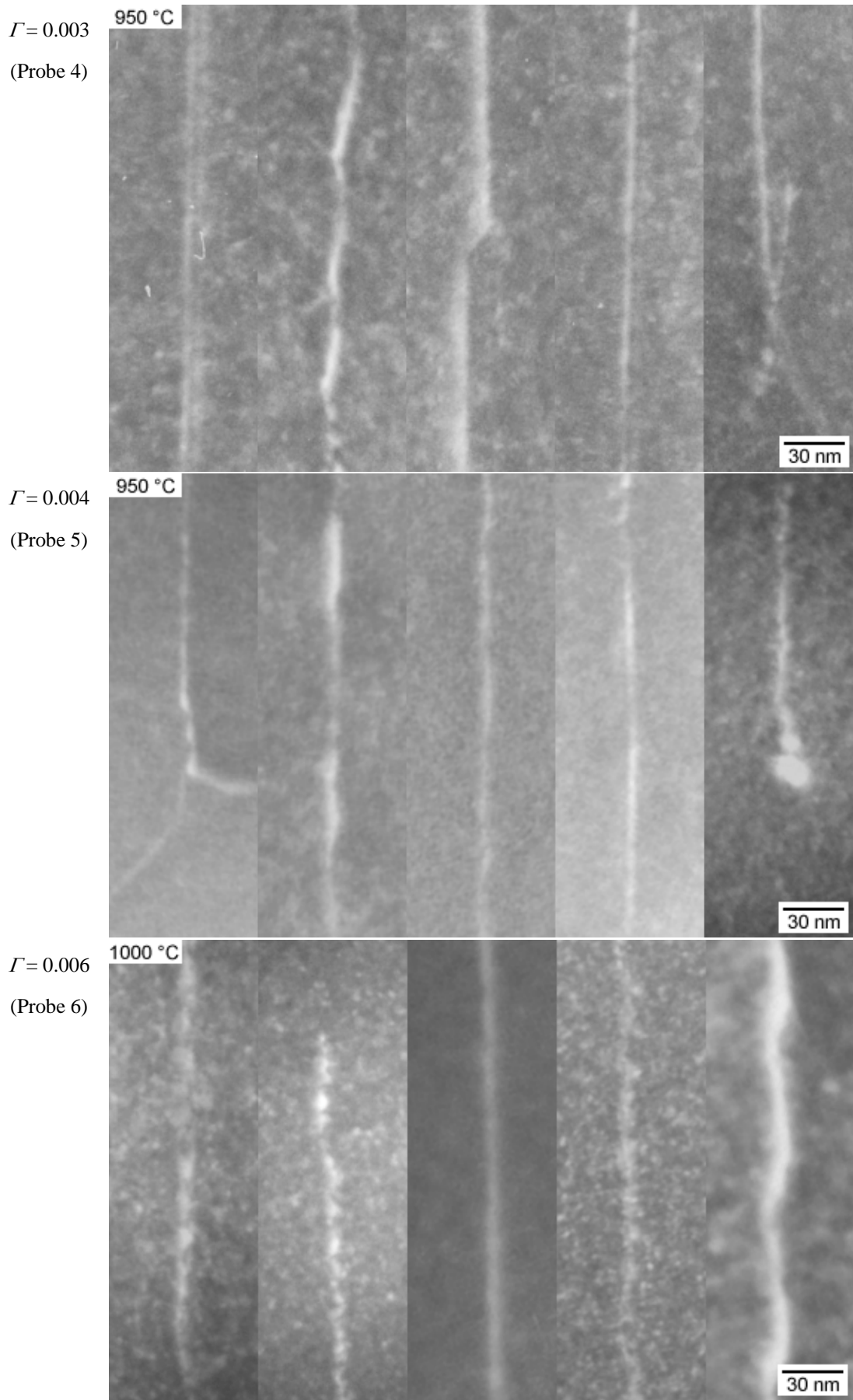


Abbildung 13-11 Fortsetzung.

13.5 Diskussion

Obwohl die normalisierte Rekombinationsstärke eine deutliche Abhängigkeit von der Emitterdiffusionstemperatur aufwies, zeigen die TEM-Bilder ab 920 °C keine signifikanten Unterschiede der Versetzungsgestalt mehr. Dies kann als weiterer Hinweis darauf gedeutet werden, dass die Rekombinationstätigkeit von angelagerten metallischen Verunreinigungen und nicht von Sauerstoffausscheidungen selbst herrührt. Allerdings ist die Auflösung der Bilder zu schlecht, um Aussagen über Änderungen an möglicherweise sehr kleinen Ausscheidungen zu treffen. Die Versetzungen, welche in der bei 860 °C hergestellten Probe aufgenommen wurden, unterscheiden sich deutlich in ihrer Gestalt von den anderen. Es sind Aufspaltungen in Partialversetzungen zu erkennen, welche mit kleinen Ausscheidungen belegt sind [Wer02]. Eine zufriedenstellende Erklärung für diesen Befund wurde nicht gefunden. Es ist nicht auszuschließen, dass an dieser Probe der untersuchte Bereich nicht innerhalb des Clusters E gelegen hat. Die korrekte Zielpräparation für die TEM-Messung zählte bei dieser Untersuchung zu den schwierigsten Problemen. Es ist für die Zukunft sehr vielversprechend, einen größeren Aufwand in die Verbesserung dieser Präparation zu investieren.

13.6 Rekombination an Korngrenzen und im defektarmen Gebiet

Die in Abbildung 13-3 auf Seite 99 zusammengestellten Topogramme eröffnen die Möglichkeit, den Einfluss der Emitterdiffusionstemperatur auf die Ladungsträgerrekombination an Korngrenzen zu studieren. Die Rekombinationen an der Korngrenzfläche führen zu einer Absenkung der internen Quanteneffizienz. Abbildung 13-12 links zeigt zwei *IQE*-Linienscans senkrecht über eine Korngrenze. Beide Scans wurden auf verschiedenen prozessierten RTP-Nachbarproben, aber an der gleichen Korngrenze aufgenommen. Die hier verwendeten Linienscans entstehen aus einer Mittelung von 41 parallelen jeweils 12.5 µm voneinander entfernten Einzellinien. Jeder Einzellinienscan wurde vor der Mittelung um sein Minimum zentriert. Im Prinzip gibt es die Möglichkeit, aus einem Korngrenzenprofil wie in Abbildung 13-12 links die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit der Korngrenze zu extrahieren [Don83, Kau01]. Dies ist jedoch nicht zwingend erforderlich, weil nicht wie bei den Versetzungen der Einfluss der Versetzungsdichte eliminiert werden muss. Daher wird hier nur die minimale *IQE* im Zentrum der Korngrenze ausgewertet, die ebenfalls ein Maß für die Rekombinationsrate an der Korngrenze ist und einen direkteren Rückschluss auf den Stromverlust zulässt⁷⁰.

⁷⁰ Der Einfluss der *IQE* in den benachbarten Körnern ist vernachlässigbar, weil diese in allen Nachbarproben praktisch konstant ist (siehe Abbildung 13-13).

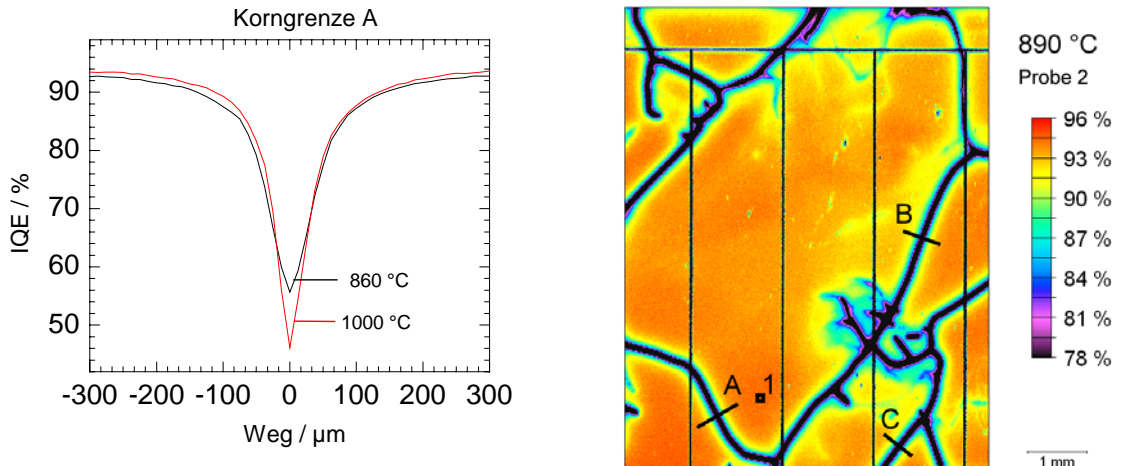


Abbildung 13-12 Links: *IQE*-Linienscans bei 832 nm Wellenlänge senkrecht über die Korngrenze, die rechts mit A markiert ist. Die Linienscans wurden aus zwei *IQE*-Topogrammen extrahiert. Die bei 1000 °C hergestellte RTP-Probe weist eine stärkere Rekombinationstätigkeit an der Korngrenze auf als die bei 860 °C hergestellte Probe. Rechts: *IQE*-Topogramm mit Positionen A, B und C, an welchen Linienscans über Korngrenzen aus allen sechs Nachbarproben herausgeschnitten wurden. Außerdem ist die Position 1 eines besonders defektarmen Gebietes eingezeichnet.

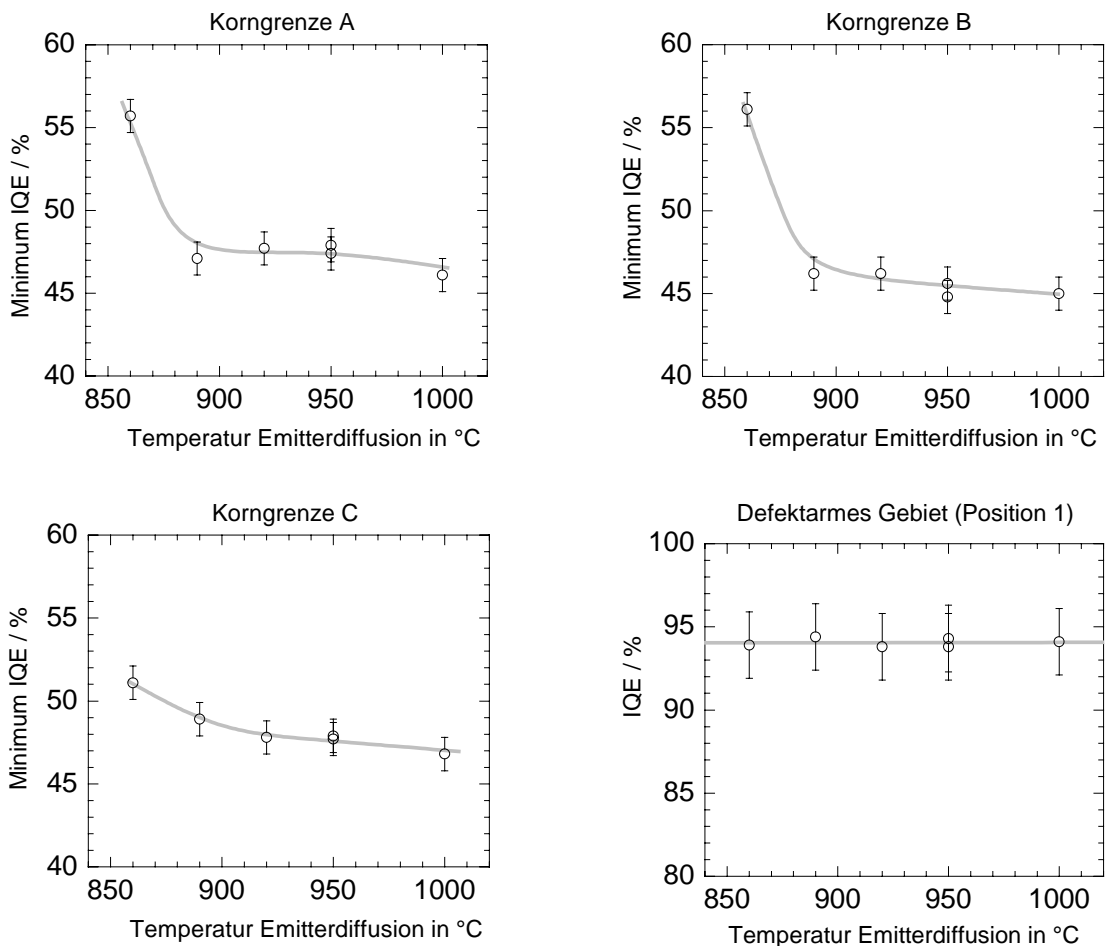


Abbildung 13-13 Minimale *IQE* der Linienscans über die in Abbildung 13-12 rechts markierten Korngrenzen. Die jeweilige Korngrenze läuft durch alle sechs Nachbarproben. Jede Temperatur entspricht einer dieser Proben. Die rechts unten gezeigte *IQE* abseits von Korngrenzen und bei vernachlässigbar kleinen Versetzungsdichten ist im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Die Fehlerbalken geben den relativen Fehler der LBIC-Anlage von 2 % wieder.

Den Einfluss der RTP-Emitterdiffusionstemperatur auf die *IQE* im Zentrum der Korngrenze zeigt Abbildung 13-13. An allen untersuchten Korngrenzen sinkt die *IQE* monoton mit der Temperatur, was einem Anstieg der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit entspricht.

Zum Vergleich ist rechts unten die Temperaturabhängigkeit der *IQE* in dem besonders defektarmen Gebiet an Position 1 aufgetragen. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist hier die *IQE* auf allen Proben gleich.

13.7 Diskussion

Die in Abbildung 13-13 dargestellten Minimalwerte der *IQE* bei 832 nm Wellenlänge zeigen in allen Fällen eine Zunahme der Rekombination an Korngrenzen mit der Prozessstemperatur. Ausgehend von diesem Ergebnis kann gefolgert werden, dass die untersuchten Korngrenzen stärkere Getterzentren als Versetzungen darstellen und während des Prozesses durch das schwache Phosphor-Diffusions-Gettern nicht mehr gereinigt werden können.

Die Messung im defektarmen Gebiet zeigt keine nennenswerte Änderung der *IQE* mehr. Daraus darf jedoch nicht gefolgert werden, dass die Ladungsträgerlebensdauer sich mit der Temperatur nicht mehr ändert. Die *IQE*-Werte von 94 % liegen vielmehr am oberen Limit und werden durch die Rekombination an der Solarzellrückseite dominiert (siehe hierzu Abbildung 4-3 auf Seite 35).

Die Tatsache, dass die verwendete LBIC-Anlage an den verschiedenen Proben hier in allen Fällen fast identische *IQE*-Werte lieferte lässt auf eine hohe Reproduzierbarkeit der gesamten Messung schließen. Die starke Empfindlichkeit des Kurzschlussstromes blockgeogener Solarzellen auf die Diffusionstemperatur kann daher weitgehend auf den Einfluss von Versetzungen und Korngrenzen zurückgeführt werden. Sobald diese ausgedehnten Defekte deutlich weiter entfernt sind als die Waferoberfläche, können zusätzliche Verunreinigungen aus sich auflösenden Metallausscheidungen besser zur Oberfläche gegettert werden oder sie werden nicht rekombinationsaktiv genug, um die *IQE* noch merklich zu verschlechtern.

14 Temperatureinfluss bei der Wasserstoffpassivierung

Es ist bekannt, dass rekombinationsaktive Defekte in Solarzellen durch Eindiffusion atomaren Wasserstoffs passiviert werden können. Im vorliegenden Kapitel wird dieser Effekt quantitativ untersucht. Eine Messung des Γ -Wertes einer Versetzung vor und nach der Wasserstoffpassivierung zeigt, um wie viel Prozent die Rekombinationsrate pro Versetzungslänge durch diesen Prozessschritt gesenkt wurde. Auch hier wird eine starke Abhängigkeit von der Prozesstemperatur gefunden. Es zeigt sich, dass die Versetzungen im untersuchten Temperaturbereich von 300 °C bis 375 °C am besten bei der höchsten Temperatur passiviert werden. Da die Rekombinationsraten hier auf ca. 21 % ihres ursprünglichen Wertes gesenkt wurden, kann gefolgert werden, dass der Wasserstoff die Versetzungen nahezu im gesamten Volumen passiviert.

Durch die im Anhang dieser Dissertation vorgestellte Methode der Koordinatentransformation wird außerdem die Bildung von Topogrammen des Quotienten der IQE nach und vor der Passivierung möglich. Ein solches Quotiententopogramm zeigt sofort, an welchen Stellen die Wasserstoffpassivierung gewirkt hat. Die stärkste Verbesserung der IQE wird auf Korngrenzen beobachtet. Des Weiteren werden mögliche Degradationseffekte der Zelle durch die MIRHP-Passivierung beobachtet, die auf eine Diffusion von Metallen aus den Kontaktfingern in das Basismaterial zurückgehen.

14.1 Methodik

Um den Einfluss der Wasserstoffpassivierung auf multikristallinen Solarzellen quantifizieren zu können, wurde einige Solarzellen ausgewählt, die aus einer Serie von Nachbarscheiben desselben Siliziumblockes hergestellt wurden. Auf diesen Zellen wurden zunächst IQE-Topogramme gemessen. Anschließend wurde die in Kapitel 2.6.3 beschriebene MIRHP-Passivierung für eine Dauer von 30 Minuten bei einem Druck von 0.4 bar und einer Mikrowellenleistung von 50 Watt durchgeführt⁷¹. Als einziger Parameter wurde die Temperatur bei der Wasserstoffpassivierung von Probe zu Probe in folgenden Schritten variiert: 300 °C, 325 °C, 350 °C, 375 °C, 400 °C. Danach wurden die IQE-Topogramme erneut gemessen. Abschließend wurden die Proben wie in Kapitel 6 beschrieben poliert, geätzt und topografisch die Versetzungsdichte gemessen. Hierzu wurden pro Probe ca. 1000 Mikroskopbilder aufgenommen und manuell nachbearbeitet. In diesem Schritt wurden neben

⁷¹ Die Wasserstoffpassivierung wurde von Alexander Hauser an der Universität Konstanz vorgenommen.

den Positionen der Versetzungen auch die einiger signifikanter Ecken von Korngrenzen für die nachfolgende Koordinatentransformation gemessen.

Da die Proben bei ihrer zweiten LBIC-Messung nach der Passivierung nicht exakt genauso wie vor der Passivierung in der Probenhalterung lagen, sind die *IQE*-Topogramme vor und nach der Passivierung gegeneinander gedreht und verschoben. Mit Hilfe der im Anhang (Kapitel 16.1) beschriebenen Koordinatentransformation wurden die *IQE*-Topogramme *nach* der Passivierung zunächst in das System der Mikroskopkoordinaten und anschließend in das System der *IQE*-Messung *vor* der Passivierung umgerechnet. Ebenso wurden die Versetzungsdichtetopogramme auf das Koordinatensystem der *IQE*-Messung vor der Passivierung transformiert. Auf diese Weise liegen für jede Probe alle Topogramme im selben Koordinatensystem vor, was zum Beispiel die Bildung von Topogrammen des Quotienten $IQE_{\text{nachher}} / IQE_{\text{vorher}}$ ermöglicht.

Aus den Daten wurden für jede Probe Topogramme der normalisierten Rekombinationsstärke Γ der Versetzungen berechnet - jeweils für den Zustand vor und nach der Passivierung.

Die letzte Probe (400 °C) wurde bei der Passivierung beschädigt und entfällt im Folgenden. Auf den ersten drei Wafern (300 °C - 350 °C) konnte ein durchgehender Versetzungscluster vermessen werden. An der mit 375 °C passivierten Probe wurde ein benachbarter Versetzungscluster ausgewertet. Die bei 325 °C passivierte Probe wurde während der MIRHP-Passivierung teilweise beschädigt. Die Kontakte waren nach der Passivierung geschwärzt, was auf eine Oxidation hindeutet. Diese Probe wird im Folgenden jedoch weiter ausgewertet.

14.2 Ergebnisse

Abbildung 14-1 zeigt ein Topogramm des Quotienten aus der *IQE nach der Passivierung* und der *IQE vor der Passivierung*. Die Wasserstoffpassivierung bewirkte an Versetzungen und Korngrenzen fast überall eine Steigerung der *IQE*. Diese ist am stärksten an Korngrenzen. In Gebieten verschwindender Versetzungsdichte abseits von Korngrenzen ist kaum eine Steigerung der *IQE* nachweisbar. In seltenen Fällen wurden auch Korngrenzen schlechter, wie rechts im Bild sichtbar ist. In der Nähe der Kontaktfinger ist eine deutliche Verschlechterung der *IQE* zu sehen.

Für alle Proben wurden Γ -Topogramme für den Zustand jeweils *vor* und *nach* der Passivierung berechnet. Die Änderung der normalisierten Rekombinationsstärke Γ der Versetzungen ist in Abbildung 14-2 aufgetragen. Je geringer die Steigung der eingezeichneten linearen Regression durch den Ursprung ist, desto besser wurden die Versetzungen passiviert. Eine Steigung von 0.5 bedeutet beispielsweise, dass im Mittel nur noch halb so viele Ladungsträger pro Sekunde und Versetzungslänge rekombinieren wie vor der Passivierung. Diese Steigung ist in Abbildung 14-3 über der Temperatur aufgetragen. Bis auf die beschädigte Probe bei 325 °C steigt die Wirksamkeit der Wasserstoffpassivierung mit der Temperatur.

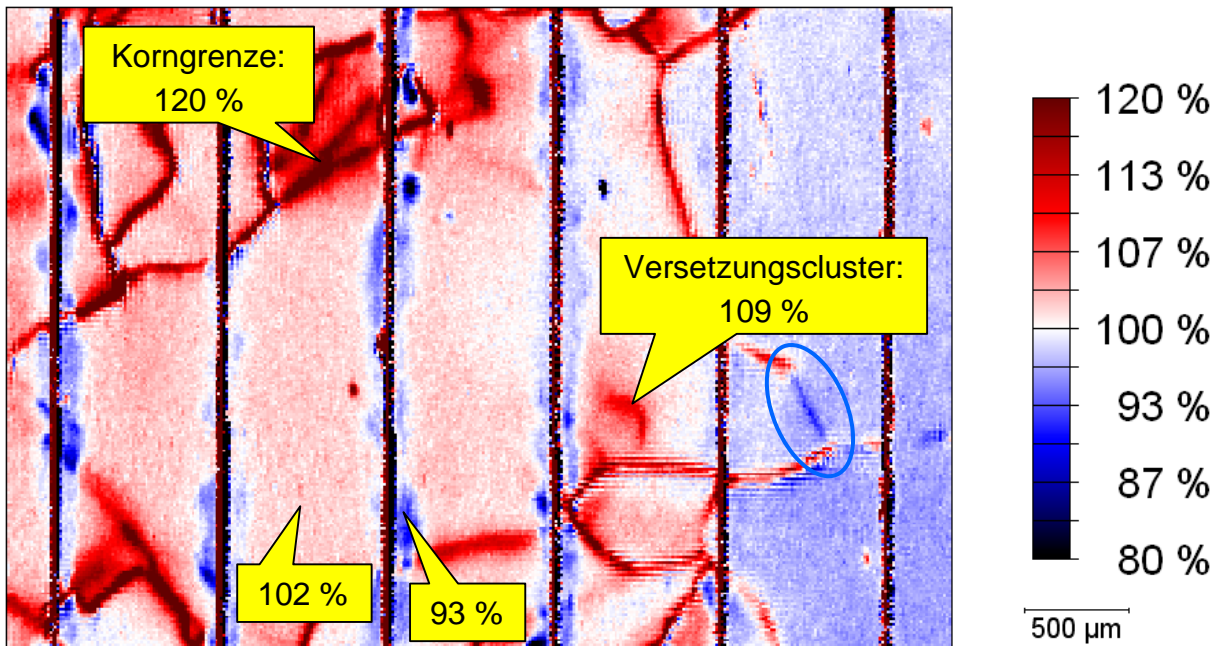


Abbildung 14-1 Änderung der IQE durch Wasserstoffpassivierung bei 300 °C. Topografisch aufgetragen ist die IQE nach der Passivierung, geteilt durch die IQE vor der Passivierung jeweils bei 838 nm Wellenlänge. Rote Farben zeigen Gebiete, die durch Passivierung verbessert wurden und blaue Farben solche, welche verschlechtert wurden.

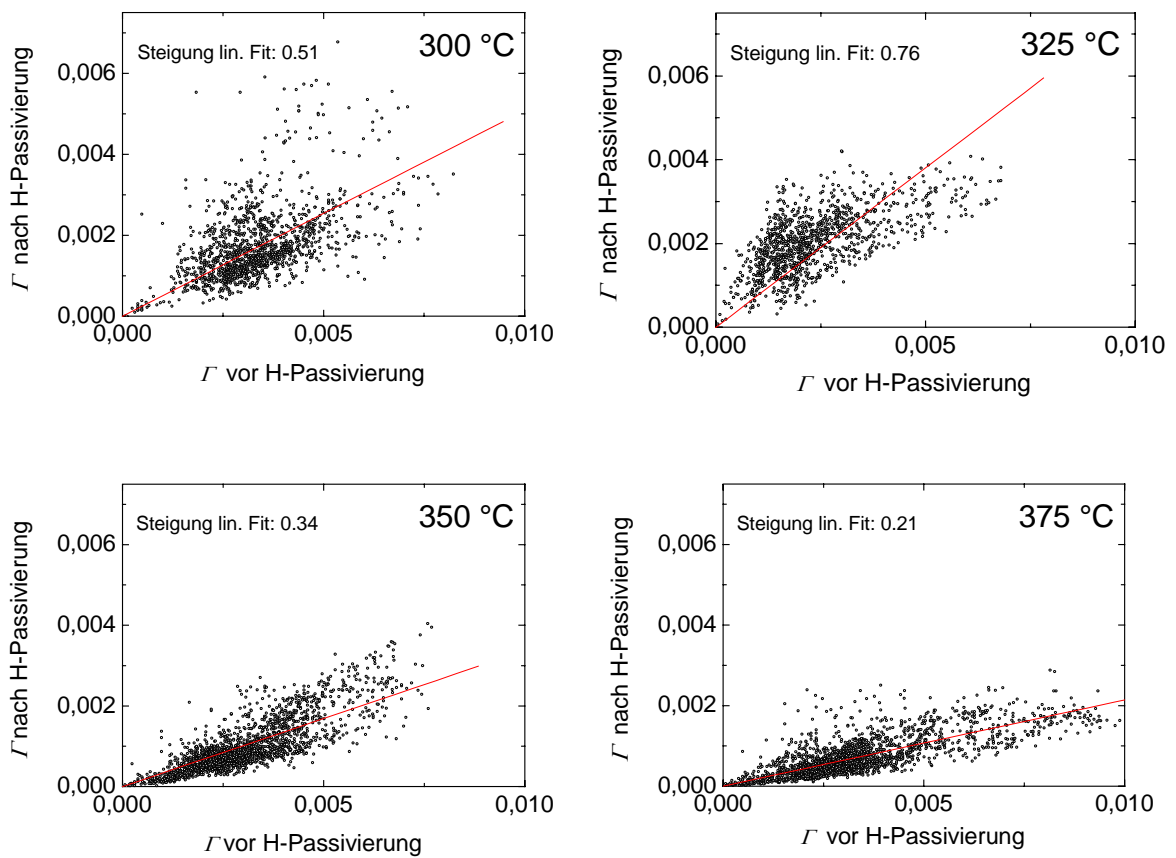


Abbildung 14-2 Änderung der normalisierten Rekombinationsstärke Γ der Versetzungen durch Wasserstoffpassivierung. Jeder Messpunkt entspricht einem Ort auf der jeweiligen Probe.

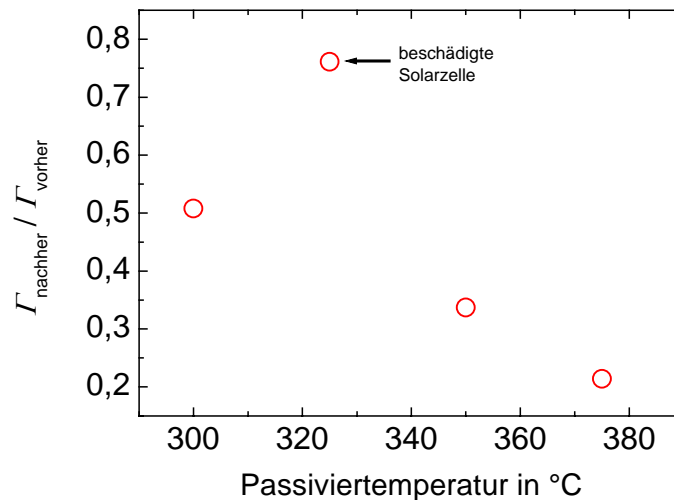


Abbildung 14-3 Steigung der linearen Fits aus Abbildung 14-2. Kleinere Ordinatenwerte bedeuten eine bessere Passivierung. Bei 375 °C rekombinieren nur noch ca. 21 % der Ladungsträger verglichen mit dem Zustand vor der Passivierung.

14.3 Diskussion

Ebenso wie beim zum RTP-Prozess zeigen auch diese Ergebnisse eine starke Abhängigkeit der normalisierten Rekombinationsstärke der Versetzungen von der Prozess-temperatur.

Die Zahl der Rekombinationen pro Zeit und Versetzungslänge geht im günstigsten Fall (375 °C) bis auf 21 % des ursprünglichen Wertes zurück. Daraus kann gefolgert werden, dass der Wasserstoff die Versetzungen bei 375 °C fast im gesamten Volumen passiviert.

Abbildung 14-3 zeigt, dass sich die Passivierqualität zwischen 300 und 375 °C monoton mit der Temperatur verbessert (mit Ausnahme der bei der Passivierung beschädigten 325 °C-Zelle). Dies lässt darauf schließen, dass die 30-minütige Passivierung unterhalb 375 °C noch nicht vollständig verlaufen ist.

Die Hauptverunreinigung in den untersuchten Proben ist auch hier der Sauerstoff. Bei den untersuchten Temperaturen ist nicht davon auszugehen, dass sich die Größenverteilung der Ausscheidungen des Sauerstoffs nennenswert ändert. Die Passivierwirkung kann daher entweder in einer Änderung der Sauerstoffoberflächen bestehen (Absättigung von unabsättigten – bzw. ungünstig zusammengebogenen – Orbitalen, Änderung des Ladungszustandes der Oberflächen), oder in einer Deaktivierung der Rekombinationstätigkeit von Fremdatomen, die ebenfalls an den Versetzungen und Korngrenzen angelagert sind. Welcher Mechanismus dominiert, ist anhand der Ergebnisse nicht zu unterscheiden.

Die stärkste Verbesserung der *IQE* wurde an Korngrenzen erreicht. Dies liegt daran, dass vor der Passivierung dort die geringsten *IQE* Werte vorlagen und somit dort am meisten zu passivieren war.

Die *IQE* in den defektarmen Gebieten zwischen den Korngrenzen und Versetzungsclustern wird im Wesentlichen von der Rekombination an der Rückseite auf ca. 90 % begrenzt. Der

Umstand, dass auf allen Proben hier nur geringe Änderungen der *IQE* gemessen wurden, lässt kaum Rückschlüsse darüber zu, ob die Rückseitenrekombinationsgeschwindigkeit durch die Wasserstoffpassivierung beeinflusst wurde. Beispielsweise hätte eine Verbesserung der Rückseitenrekombinationsgeschwindigkeit von 5000 cm/s auf 500 cm/s bei einer Diffusionslänge knapp oberhalb von 200 μm eine Erhöhung der *IQE* von 91 auf 92 % zur Folge, wie die Simulation (Abbildung 4-4 auf Seite 35) zeigt. Eine solche Änderung würde durch Messfehler der LBIC-Anlage verdeckt werden.

Deutlich erkennbar ist jedoch die Verschlechterung der *IQE* in der Nähe der Kontaktfinger auf ca. 93 % ihres Ursprungswertes. Shunts sind als Ursache für diese dunklen Strukturen sehr unwahrscheinlich, da diese nach den Simulationsrechnungen in Kapitel 10 die *IQE* gleichmäßiger in einem viel breiteren Gebiet gemindert hätten. Die in Abbildung 14-1 sichtbaren Zonen sind jedoch erstens nur ca. 100 μm breit und zweitens relativ scharf begrenzt. Daher geht dies mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine während der Passivierung aus den metallischen Kontaktfingern ausdiffundierte Verunreinigung zurück.

Spiegel beschrieb zur MIRHP-Passivierung den Effekt einer durch Wasserstoffmolekülbildung verstärkten Diffusion von Metallen aus den Kontaktfingern in das Silizium hinein, welche bei dünnen Emittern zur Degradation der Kontakte führt [Spieg98b]. Es ist möglich, dass Abbildung 14-1 gerade diesen Effekt orts aufgelöst zeigt. In der genannten Arbeit wird darauf hingewiesen, dass das Problem bei selektiven Emittern⁷² nicht auftritt. Die hier benutzten Proben hatten keinen selektiven Emitter.

Der in dieser Untersuchung sichtbar gewordene Degradationseffekt an den Kontaktfingern zeigt die Wichtigkeit orts aufgelöster Methoden. Wäre an jeder Zelle nur der ganzflächige Wirkungsgrad gemessen worden, so wäre dieses Problem von der (trotzdem sehr wirkungsvollen) Passivierung der Korngrenzen und Versetzungen nicht zu trennen gewesen.

⁷² Bei einem selektiven Emitter wird der Schichtwiderstand unter dem Kontaktfinger sehr gering und sonst groß eingestellt.

15 Zusammenfassung

Mithilfe von topografischen Messungen der internen Quanteneffizienz IQE und der Analyse von Ätzstrukturen wurden Defekte in multikristallinen blockerstarten Solarzellen untersucht. Die Charakterisierung von Versetzungen erfolgte durch Anfitzen des theoretischen Modells von Donolato an die gemessenen Werte der IQE und der Versetzungsdichte ρ . Das Modell wurde hierfür durch PC1D-Simulationen für unterschiedliche Solarzelltypen ergänzt. Es zeigte sich, dass der experimentelle Verlauf der $IQE(\rho)$ -Kurven gut durch die Theorie beschrieben werden kann, solange die normalisierte Rekombinationsstärke Γ im untersuchten Gebiet hinreichend konstant ist. Im hier untersuchten Material ist dies in Gebieten mit einem einzelnen Versetzungscluster mit Durchmessern bis zu einigen 100 μm der Fall. Das Verfahren konnte erweitert werden zur Messung von Γ -Topogrammen, wodurch neue Möglichkeiten zu statistischer Auswertung geschaffen wurden, allerdings mit dem Kompromiss weniger genauer Werte. Die große Zahl an Γ -Werten konnte erfolgreich zur Untersuchung der Wasserstoffpassivierung eingesetzt werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass wichtige Größen wie Γ mit einer Kombination der IQE -Topografie bei einer einzigen Wellenlänge und Ätzuntersuchungen quantitativ gemessen werden können. Eine IQE -Topografie mit mehreren Wellenlängen könnte durchgeführt werden, um direkt die effektive Diffusionslänge L_{eff} zu ermitteln [Spieg00, Per01, War92, Bas90]. Prinzipiell ergeben sich daraus jedoch keine Vorteile für die Γ -Bestimmung, weil hierfür die Diffusionslänge L benötigt wird⁷³, sodass der Einfluss der Solarzellenrückseite weiterhin eliminiert werden muss. Zusätzlich ist eine IQE -Topografie mit mehreren Wellenlängen und ebenso großer Auflösung sehr viel komplizierter zu realisieren, benötigt längere Messzeiten⁷⁴ und ist teilweise fehlerbehafteter⁷⁵. Eine Auswertung einzelner IQE -Topogramme bei verschiedenen Wellenlängen ist sinnvoll, wenn man z. B. mit kurzen Wellenlängen direkt den Emitter einer Solarzelle untersuchen will. Das Ziel der vorliegenden Dissertation war jedoch die Untersuchung von Defekten im Solarzellvolumen, wofür eine Wellenlänge oberhalb von 820 nm ausreicht.

Die Untersuchung von industriell hergestellten Solarzellen aus verschiedenen Positionen desselben gegossenen Siliziumblockes führte zu folgenden Ergebnissen:

⁷³ Siehe Definitionen auf Seite 11.

⁷⁴ Im günstigsten Fall erfolgt die LBIC-Messung bei z. B. fünf Wellenlängen gleichzeitig, wobei jede Wellenlänge mit einer eigenen Lock-In-Frequenz getaktet wird. Wegen der elektrischen Kapazität der Probe müssen alle Frequenzen unter ein bis zwei kHz liegen, d. h. die Bandbreite pro Wellenlänge beträgt ca. 200 Hz. Daraus folgt eine Lock-In-Zeitkonstante von mindestens 25 ms und eine Messzeit von mindestens 100 ms pro Punkt auf der Probe.

- Die normalisierte Rekombinationsstärke Γ von Versetzungen ist auf einem Wafer keineswegs konstant, sondern variiert ganz erheblich über mindestens eine Größenordnung.
- Die Γ -Werte der Versetzungscluster korrelieren mit der räumlichen Anordnung der Versetzungen innerhalb der Cluster.
- Es wurde ein Modell entwickelt, welches den Zusammenhang des Γ -Wertes mit der räumlichen Anordnung der Versetzungen durch die unterschiedlichen Entstehungszeitpunkte der Versetzungscluster im Block erklärt. Früher entstandene Versetzungen sammeln während der Abkühlung hiernach mehr Sauerstoff ein, welcher als Grundlage für die Anlagerung weiterer Verunreinigungsatome dient. Dieses Modell ist konsistent mit ersten hochauflösenden TEM-Untersuchungen, welche in einem Fall zeigen, dass an einer rekombinationsaktiveren Versetzung größere Sauerstoffausscheidungen gefunden wurden als an der weniger aktiven Versetzung.
- In einigen Zentimetern Nähe zum Tiegelrand steigen die Γ -Werte der Versetzungen auf etwa das 10-fache (verglichen mit typischen Werten in der Blockmitte) an. Eine gegebene Rekombinationsrate pro Volumen in der Blockmitte wird in Randnähe also bereits von einem Zehntel der Versetzungen erreicht.
- Am Blockrand wird die Ladungsträgerlebensdauer des Siliziums außerdem ganz erheblich durch Ausscheidungen, Komplexe oder Punktdefekte beeinträchtigt. Im untersuchten Block in der Nähe der Blockecke betrug die Dicke dieses nahezu unbrauchbaren Gebietes ca. zwei Zentimeter. Hochauflösende LBIC-Messungen zeigten die genannten Defekte mit einer Dichte von etwa einem Teilchen pro $(100 \mu\text{m})^3$. Da dieses Gebiet über wesentlich größere Distanzen durch Gettern von einer Korngrenze gereinigt wurde, als Sauerstoff hätte diffundieren können, ist davon auszugehen, dass Sauerstoffausscheidungen nicht alleine für die Rekombinationstätigkeit verantwortlich sein können.
- Am Blockboden sinkt die mittlere bei 838 nm gemessene IQE auf ca. 58 % ab. Die IQE ist lokal umso kleiner, je kleiner die Versetzungsdichte ist. Zur Erklärung dieses ungewöhnlichen Befunds wird folgende Hypothese aufgestellt: Die IQE könnte im Blockboden im Wesentlichen durch die erhöhten Mengen an gelöstem Eisen begrenzt werden. An den Versetzungen, welche als Getterzentren wirken, sind diese Eisenatome weniger rekombinationsaktiv, wenn sie dort in größere Sauerstoffausscheidungen eingebaut werden.

Defekte in den Wafern sind Indikatoren für Solarzellprozesse. Die Untersuchung eines RTP-Prozesses ergab, dass die normalisierte Rekombinationsstärke der Versetzungen signifikant durch die Temperatur der Phosphordiffusion beeinflusst wird:

⁷⁵ Wenn Licht mehrerer Wellenlängen durch dieselbe Glasfaser geführt wird, sinkt die Ortsauflösung bei kürzeren Wellenlängen, weil dieses Licht nicht mehr singlemodig übertragen werden kann. Dies kann durch Verkürzen der Brennweite der Fokussieroptik kompensiert werden, was jedoch die Reflexionsmessung erschwert.

- Im untersuchten Temperaturbereich von 860 °C bis 1000 °C durchläuft ein Typ von Versetzungsclustern ein Minimum der normalisierten Rekombinationsstärke bei etwa 900 °C. Ein zweiter Typ von Versetzungen bleibt bis 900 °C rekombinationsschwach und weist oberhalb davon mit der Temperatur monoton ansteigende I -Werte auf. Das Verhalten kann möglicherweise erklärt werden durch die Annahme zweier Mechanismen. Der erste führt zu einer Reinigung mit wachsender Temperatur und wirkt sich nur auf stärker verunreinigte Versetzungen aus. Der zweite bewirkt bei beiden Versetzungstypen eine mit wachsender Temperatur effektiver werdende Verunreinigung. Es wird die Hypothese aufgestellt, dass der zweite Mechanismus in einer Auflösung von metallhaltigen Ausscheidungen besteht.
- Korngrenzen werden beim RTP-Prozess zwischen 860 °C und 1000 °C umso rekombinationsaktiver, je höher die Prozesstemperatur ist. Obwohl eine Reihe von Verunreinigungen innerhalb der kurzen Prozesszeiten durchaus in der Lage sind, bis in die Phosphorschicht gegettert werden zu können, werden diese in der Nähe von Korngrenzen offensichtlich von diesen selbst gesammelt. Korngrenzen sind demnach im hier untersuchten Prozess stärkere Getterzentren als die Phosphorschicht.

Die Untersuchung der Remote-Plasma-Wasserstoffpassivierung (MIRHP) zeigte detailliert, wie sich die Rekombinationstätigkeit einzelner Defekte unter dem Einfluss des Wasserstoffs änderten:

- Mit Hilfe der im Anhang beschriebenen Koordinatentransformation war es möglich LBIC-Topogramme von Proben zu messen, diese nachfolgend einer Remote-Plasma-Wasserstoffpassivierung (MIRHP) zu unterziehen, dann wieder LBIC-Topogramme zu messen und letztlich Quotiententopogramme der internen Quanteneffizienz zu bilden. Diese IQE -Quotiententopogramme zeigen direkt, an welchen Stellen die Wasserstoffpassivierung wirksam geworden ist und wie stark die IQE erhöht wurde.
- Die wirksamste Verbesserung der IQE durch (MIRHP) wurde mit ca. 20 % demnach an Korngrenzen erreicht, also dort, wo im Wafer die höchsten Defektdichten vorliegen. In Versetzungsclustern stieg je nach Versetzungsdichte die IQE um typischerweise 10 %. Abseits von Korngrenzen und Versetzungsclustern konnte keine signifikante Änderung der IQE durch die Passivierung nachgewiesen werden.
- Die höher aufgelösten IQE -Quotiententopogramme zeigten, dass bei den hier durchgeführten MIRHP-Passivierungen in ungünstigen Fällen Verunreinigungen aus den Kontaktfingern in die Solarzelle gelangen können.
- Eine detaillierte Untersuchung der normalisierten Versetzungsstärke mit Hilfe der oben beschriebenen I -Topogramme führte auf das Ergebnis, dass die Rekombinationsstärken der Versetzungen bei einer 375 °C-Wasserstoffpassivierung im Mittel auf 21 % ihres Ausgangswertes sanken. Daraus kann gefolgert werden, dass der Wasserstoff die Versetzungen fast im gesamten Volumen passiviert.

- Die Untersuchung der Prozesstemperatur beim MIRHP von 30 Minuten Dauer im Bereich von 300 °C bis 375 °C ergab, dass die Passivierung umso effektiver verläuft, je höher die Prozesstemperatur ist. Dies wird so gedeutet, dass die Passivierung unterhalb von 375 °C bei dieser Dauer noch unvollständig verläuft.

16 Anhang

16.1 Koordinatentransformation

Um eine Kurve wie in Abbildung 4-7 auf Seite 37 *messen* zu können, müssen zu den Punkten eines *IQE*-Topogramms die räumlich zugehörigen Punkte des Versetzungsdiagramms gefunden werden. Beide Topogramme werden nacheinander in verschiedenen Apparaturen gemessen, wobei die Probe jeweils neu fixiert wird. Daher sind die Strukturen in den Topogrammen im Allgemeinen gegeneinander verschoben, gedreht, und möglicherweise auch gestreckt⁷⁶. Die exakte Umrechnung der Koordinaten ist die Voraussetzung zur Korrelation beider Topogramme und letztlich zur Messung der normalisierten Rekombinationsstärke der Versetzungen wie in Kapitel 7.

Sind x, y die Koordinaten eines Punktes auf der Probe im Koordinatensystem K der ersten Anlage und x', y' die Koordinaten dieses Punktes im System K' der zweiten Anlage, so lautet die Transformationsformel

$$\begin{aligned}x &= V_x + a \cdot (\cos(\varphi) \cdot x' - \sin(\varphi) \cdot y') \\y &= V_y + a \cdot (\sin(\varphi) \cdot x' + \cos(\varphi) \cdot y') ,\end{aligned}\tag{16-1}$$

wobei V_x und V_y die Verschiebung, φ den Drehwinkel und a die Streckung beider Koordinatensysteme gegeneinander bedeuten. Mit den Substitutionen $b := a \cdot \cos(\varphi)$ und $c := a \cdot \sin(\varphi)$ folgt

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_x \\ V_y \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} b & -c \\ c & b \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix}.\tag{16-2}$$

Die vier Parameter V_x, V_y, b , und c können durch Minimieren der Fehlerquadratsumme der Ortsabweichungen einiger bekannter Positionspaare gewonnen werden. Seien x_i, y_i die Koordinaten eines bestimmten Punktes auf der Probe im Koordinatensystem K , welcher im Koordinatensystem K' unter den Koordinaten x'_i, y'_i wieder gefunden wird. Nach Umrechnung der Koordinaten vom System K' in das System K ist das Quadrat der Ortsabweichung h_i dieses Punktes

⁷⁶ Eine Streckung durch thermische Ausdehnung kann z. B. zu einigen 10 Mikrometern Abweichung führen, wenn diese nicht berücksichtigt wird. Auch Fehler in der Längskalibrierung der Anlagen sind denkbar.

$$h_i^2 = (x_i - V_x - b \cdot x'_i + c \cdot y'_i)^2 + (y_i - V_y - c \cdot x'_i - b \cdot y'_i)^2. \quad (16-3)$$

Es soll nun der Parametersatz V_x , V_y , b , und c gefunden werden, der zu n Koordinatenpaaren x_i, y_i, x'_i, y'_i die kleinste Fehlerquadratsumme H liefert:

$$H := \sum_{i=1}^n h_i^2 = \sum_{i=1}^n (x_i - V_x - b \cdot x'_i + c \cdot y'_i)^2 + (y_i - V_y - c \cdot x'_i - b \cdot y'_i)^2. \quad (16-4)$$

Dazu müssen alle partiellen Ableitungen von H nach diesen Parametern verschwinden.

$$\frac{\partial H}{\partial V_x} = 2 \left[nV_x + \sum_{i=1}^n x'_i \cdot b - \sum_{i=1}^n y'_i \cdot c - \sum_{i=1}^n x_i \right] \stackrel{!}{=} 0. \quad (16-5)$$

$$\frac{\partial H}{\partial V_y} = 2 \left[nV_y + \sum_{i=1}^n y'_i \cdot b - \sum_{i=1}^n x'_i \cdot c - \sum_{i=1}^n y_i \right] \stackrel{!}{=} 0. \quad (16-6)$$

$$\frac{\partial H}{\partial b} = -2 \sum_{i=1}^n [(x_i - V_x - bx'_i + cy'_i) \cdot x'_i + (y_i - V_y - cx'_i - by'_i) \cdot y'_i] \stackrel{!}{=} 0. \quad (16-7)$$

$$\frac{\partial H}{\partial c} = 2 \sum_{i=1}^n [(x_i - V_x - bx'_i + cy'_i) \cdot y'_i + (y_i - V_y - cx'_i - by'_i) \cdot (-x'_i)] \stackrel{!}{=} 0. \quad (16-8)$$

Das Lösen dieses Gleichungssystems nach den vier Unbekannten V_x , V_y , b , und c ergibt

$$V_x = \frac{\gamma(\eta + \varepsilon) - \alpha\mu + \beta\rho}{n(\eta + \varepsilon) - (\alpha^2 + \beta^2)}, \quad (16-9)$$

$$V_y = \frac{(\eta + \varepsilon)\delta - \alpha\rho - \beta\mu}{n(\eta + \varepsilon) - (\alpha^2 + \beta^2)}, \quad (16-10)$$

$$b = \frac{(\beta\gamma + n\rho - \alpha\delta)\beta - (\alpha^2 + \beta^2)\gamma + (\alpha\mu - \beta\rho)n}{(n(\varepsilon + \eta) - (\alpha^2 + \beta^2))\alpha}, \quad (16-11)$$

$$c = \frac{\beta\gamma + n\rho - \alpha\delta}{n(\eta + \varepsilon) - (\alpha^2 + \beta^2)} \quad (16-12)$$

mit den Substitutionen

$$\alpha := \sum_{i=1}^n x'_i, \quad \beta := \sum_{i=1}^n y'_i, \quad \gamma := \sum_{i=1}^n x_i, \quad \delta := \sum_{i=1}^n y_i, \quad \varepsilon := \sum_{i=1}^n x_i^2, \quad \eta := \sum_{i=1}^n y_i^2,$$

$$\mu := \sum_{i=1}^n (x_i x'_i + y_i y'_i) \quad \text{und} \quad \rho := \sum_{i=1}^n (x'_i y_i - x_i y'_i).$$

Es müssen mindestens zwei verschiedene Koordinatenpaare eingehen. Bei mehr als zwei Koordinatenpaaren kann Gleichung 16-4 außerdem zur Abschätzung des Gesamtfehlers der Transformation herangezogen werden.

16.2 Eindimensionale analytische Abschätzung der Ladungsträgerdichte bei der LBIC-Messung

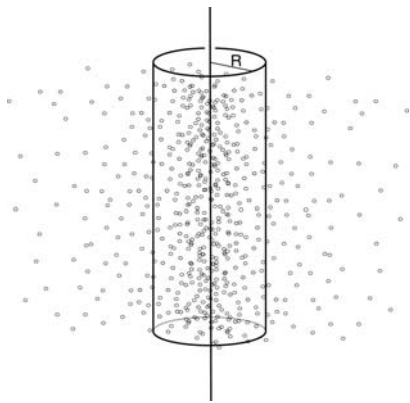


Abbildung 16-1 Skizze der radialsymmetrischen Generation von Ladungsträgern (kleine Kreise) innerhalb eines unendlich langen Zylinders. Die Ladungsträger diffundieren aus dem Zylinder heraus.

Die auf Seite 44 gezeigte Formel 5-1 wird in diesem Kapitel hergeleitet. Es wird eine Abschätzung der räumlichen Verteilung der Überschussladungsträgerdichte in homogenem Silizium ohne Oberflächen durchgeführt. Berechnet wird der Fall einer stationären Generation von Ladungsträgern innerhalb eines unendlich langen Zylinders⁷⁷. Die Generationsrate soll radialsymmetrisch, invariant gegenüber einer Translation entlang der Zylinderachse und außerhalb des Zylinders null sein. Das Problem reduziert sich dann auf eine einzige Dimension: Die physikalischen Größen variieren nur noch mit dem Abstand von der Zylinderachse.

Die Stromdichtegleichungen lauten in diesem Fall

$$\vec{J}_n = eD_n \vec{\nabla} n \equiv eD_n \frac{\partial n}{\partial r} \vec{e}_r. \quad (16-13)$$

Hierbei ist J_n die Elektronenstromdichte, e die Elementarladung, D_n die Diffusionskonstante der Elektronen, n die Ladungsträgerdichte der Elektronen, r der Abstand von der Zylinderachse und \vec{e}_r der ortsabhängige Basisvektor, der senkrecht auf der Zylinderachse steht und an jedem Ort radial nach außen zeigt. In Zylinderkoordinaten hat der Gradient von n aufgrund der Symmetrie nur eine Komponente parallel zu \vec{e}_r .

⁷⁷ Dieser Fall wird angenähert bei Bestrahlung mit Licht, dessen Eindringtiefe sehr viel größer als der Lichtfleckdurchmesser ist.

Die Kontinuitätsgleichung lautet

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{e} \bar{\nabla} \cdot \bar{J}_n + G_n(r) - \frac{n - n_0}{\tau_n} \equiv \frac{1}{e} \frac{1}{r} \frac{\partial (r \bar{J}_n \cdot \bar{e}_r)}{\partial r} + G_n(r) - \frac{n - n_0}{\tau_n}, \quad (16-14)$$

wobei $G_n(r)$ die Generationsrate (Anzahl von erzeugten Elektronen pro Zeit und Volumen), n_0 die Überschussladungsträgerdichte ohne Generation und τ_n die Lebensdauer der Elektronen ist. Die Größe t bezeichnet die Zeit. Das Einsetzen von Gleichung 16-13 in Gleichung 16-14 ergibt für den stationären Fall ($\partial n / \partial t = 0$) mit der Diffusionslänge $L_n = \sqrt{D_n \tau_n}$ die Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r} - \frac{1}{L_n^2} n = - \left(\frac{G_n(r)}{D_n} + \frac{n_0}{L_n^2} \right). \quad (16-15)$$

Die allgemeine Lösung der zugehörigen *homogenen* Differentialgleichung lautet

$$n(r) = A' Y_0 \left(i \frac{r}{L_n} \right) + B' I_0 \left(\frac{r}{L_n} \right), \quad (16-16)$$

wobei A' und B' beliebige Koeffizienten sind. Y_0 steht für die Besselfunktion zweiter Gattung nullter Ordnung und I_0 für die modifizierte Besselfunktion erster Gattung nullter Ordnung. i ist die imaginäre Einheit. Wir betrachten zunächst den Raum außerhalb des Generationszylinders. Eine spezielle Lösung der *inhomogenen* Differentialgleichung lautet hier

$$n(r) = n_0. \quad (16-17)$$

Damit ist die allgemeine Lösung der inhomogenen Differentialgleichung 16-15 für $r \geq R$:

$$n(r) = A' Y_0 \left(i \frac{r}{L_n} \right) + B' I_0 \left(\frac{r}{L_n} \right) + n_0. \quad (16-18)$$

Die Randbedingung für $r \rightarrow \infty$ lautet

$$\lim_{r \rightarrow \infty} n = n_0. \quad (16-19)$$

In Gleichung 16-18 divergiert der Imaginärteil des ersten Summanden ebenso wie der zweite Summand mit wachsendem r und werden daher nicht berücksichtigt. Damit reduziert sich die Lösung auf

$$n(r) = A' \operatorname{Re} \left[Y_0 \left(i \frac{r}{L_n} \right) \right] + n_0, \quad (16-20)$$

wobei Re den Realteil bezeichnet. Die Umformung ergibt

$$n(r) = A K_0 \left(\frac{r}{L_n} \right) + n_0. \quad (16-21)$$

K_0 ist die modifizierte Besselfunktion zweiter Gattung nullter Ordnung und A ein beliebiger Koeffizient, der vom Generationsprofil $G_n(r)$ abhängt und im Folgenden berechnet wird. Zur Vereinfachung sei angenommen, dass das Generationsprofil zwar beliebig, aber auf einen sehr schmalen Zylinder mit Radius $R \ll L_n$ beschränkt sein soll, sodass die Rekombinationen *innerhalb* des Zylinders vernachlässigbar sind. Für die Elektronenstromdichte J_R auf der Oberfläche eines Zylinderstücks der Länge l gilt dann

$$J_R = \frac{\text{Anzahl von Elektronen pro Sekunde}}{\text{Zylinderfläche}} \cdot e = \frac{e l \int_0^R G_n(r) 2\pi r dr}{2\pi R l} = \frac{e l \pi R^2 \bar{G}_n}{2\pi R l} = \frac{e R}{2} \bar{G}_n, \quad (16-22)$$

wobei \bar{G}_n die über die Querschnittsfläche des Zylinders gemittelte Generationsrate ist. Nach Einsetzen von Gl. 16-22 in die Stromdichtegleichung 16-13 folgt mit Gl. 16-21

$$\frac{e R}{2} \bar{G}_n = e D_n \left. \frac{\partial n}{\partial r} \right|_{r=R} = e D_n A \left(\left. \frac{\partial}{\partial r} K_0 \left(\frac{r}{L_n} \right) \right) \right|_{r=R} = e D_n A \frac{1}{L_n} K_1 \left(\frac{R}{L_n} \right).$$

$$\Rightarrow A = \frac{R L_n}{2 D_n K_1 \left(\frac{R}{L_n} \right)} \bar{G}_n. \quad (16-23)$$

Hierbei ist K_1 die modifizierte Besselfunktion zweiter Gattung erster Ordnung.

16.3 Fehlerabschätzung zur Rekombinationsstärke Γ

Die Γ -Werte, deren Bestimmung in Kapitel 7 beschrieben wird, sind mit Fehlern behaftet, welche im Folgenden untersucht werden sollen.

16.3.1 Zufällige Fehler

Bei der Bestimmung der normalisierten Rekombinationsstärke Γ gemäß Kapitel 7 führen zufällige Messfehler zu einem Fehler des daraus bestimmten Wertes von Γ . Dieser Fehler kann folgendermaßen abgeschätzt werden. An eine Schar von gemessenen Punkten (IQE_i, ρ_i) wie in Abbildung 7-4 auf Seite 58 wird die theoretische Kurve von Donolato angefitet, indem durch Variation von Γ und L_0 folgender Fehler F minimiert wird⁷⁸:

$$F = \sum_{i=1}^N [IQE_i - IQE(\Gamma, L_0, \rho_i)]^2. \quad (16-24)$$

Hierbei ist N die Zahl der Messpunkte mit Index i , IQE_i die i . gemessene interne Quanteneffizienz, ρ_i die i . gemessene Versetzungsdichte, $IQE(\Gamma, L_0, \rho_i)$ die nach Donolato und PC1D theoretisch berechnete interne Quanteneffizienz für eine normalisierte Rekombinationsstärke Γ , eine Hintergrunddiffusionslänge L_0 , und die Versetzungsdichte ρ_i .

Im Folgenden bezeichnen wir die Werte von Γ und L_0 mit dem kleinsten Fehler F als Γ' und L_0' . Für einen Satz aus N Messpunkten (IQE_i, ρ_i) gibt es ein Γ' und ein L_0' . Wenn man vereinfachend annimmt, dass die Streuung in Abbildung 7-4 nur durch einen Fehler der IQE zustande kommt, errechnet sich die Standardabweichung S_Γ der durch den Fit ermittelten normalisierten Rekombinationsstärke nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz folgendermaßen:

$$S_\Gamma = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \Gamma'}{\partial IQE_i} \right)^2} S_{IQE} \quad (16-25)$$

mit

$$S_{IQE} := \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [IQE_i - IQE(\Gamma', L_0', \rho_i)]^2}{N - 2}}, \quad (16-26)$$

wobei zur weiteren Vereinfachung auf eine Gewichtung der Messpunkte verzichtet wurde. Die partiellen Ableitungen $\partial \Gamma' / \partial IQE_i$ in Gleichung 16-25 wurden in dieser Arbeit durch die Software automatisch numerisch ermittelt⁷⁹.

⁷⁸ Für diese Fehlerabschätzung wird zur Vereinfachung auf die Gewichtung der Summanden verzichtet.

⁷⁹ Hierzu werden zunächst Γ' und L_0' durch Minimieren des Fehlers F bestimmt. Dann wird der Wert IQE_i um einen kleinen Betrag ΔIQE verändert und der neue Γ' -Wert mit kleinstem Fehler F gesucht, welcher bei gleichem L_0' gegenüber dem alten Γ' -Wert um eine Differenz $\Delta \Gamma'$ verschoben ist. Die Summe in Gleichung 16-24 braucht dabei für einen Satz Γ' -Werte nur einmal komplett berechnet zu werden. Für jede weitere partielle Ableitung ist nur noch der jeweilige i . Summand für jeden der Γ' -Werte neu zu berechnen.

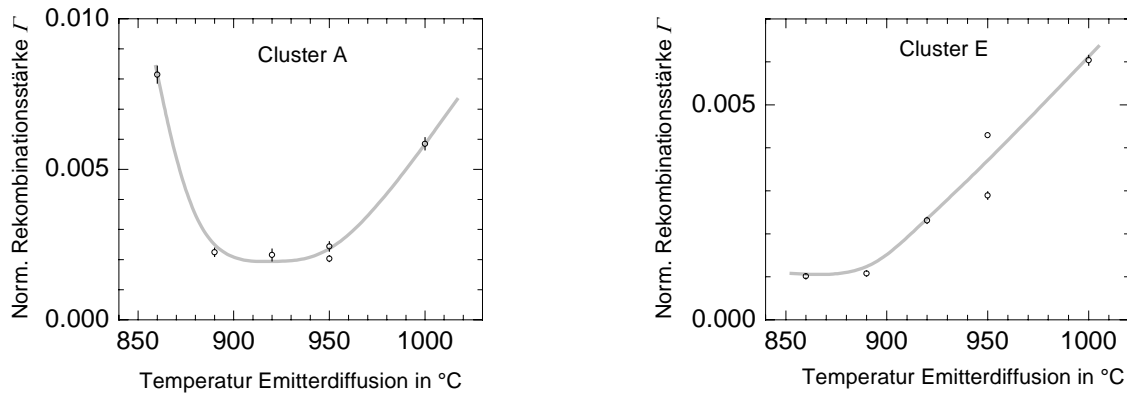


Abbildung 16-2 An einer Serie von unterschiedlich prozessierten Nachbarscheiben gemessene Γ -Werte. Gegenüber der ursprünglichen Abbildung 13-5 auf Seite 101 wurde hier die dreifache Standardabweichung als Fehlerbalken eingezeichnet.

Die auf diese Weise ermittelten zufälligen Fehler sind in Abbildung 16-2 verdeutlicht, welche die Ergebnisse der Untersuchung zur RTP-Diffusion aus Kapitel 13.2 zeigt. Die relative Standardabweichung S_{Γ}/Γ beim Anfitzen der Donolato-Kurve an typischerweise 1000 IQE - ρ -Paare liegt hier bei ca. 1 bis 3 Prozent.

16.3.2 Systematische Fehler

Beim Vergleich unterschiedlich prozessierter Nachbarscheiben wie in Abbildung 13-5 auf Seite 101 (bzw. Abbildung 16-2) muss berücksichtigt werden, dass sich die Rekombinationsstärke Γ der Versetzungen von Scheibe zu Scheibe etwas ändert, selbst wenn diese gleich prozessiert worden wären. Dies liegt daran, dass die Rekombinationsstärke räumlich variiert.

Einen Eindruck der *horizontalen* Variationen von Γ innerhalb eines Versetzungsclusters gibt folgendes Γ -Topogramm, das bereits in Abbildung 7-7 auf Seite 61 gezeigt wurde. Eingezeichnet ist ein Linienscan quer durch einen schwach rekombinationsaktiven Versetzungscluster. Die Γ -Werte entlang dieses Linienscans zeigt Abbildung 16-5. Die relativen Γ -Schwankungen liegen bei bis zu $\pm 40\%$ gegenüber dem Mittelwert.

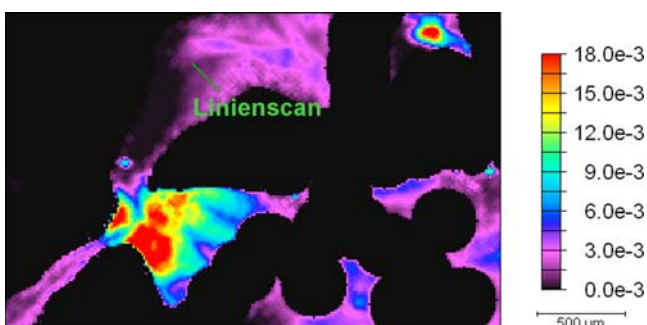


Abbildung 16-3 Γ -Topogramm eines Ausschnitts einer blockgeossenen Solarzelle, berechnet für eine Hintergrunddiffusionslänge von $130\ \mu\text{m}$. Gebiete in der Nähe von Korn- oder Versetzungsgrenzen wurden geschwärzt.



Abbildung 16-4 Zugehörige Versetzungsverteilung zum links abgebildeten Γ -Topogramm. Jeder schwarze Punkt entspricht mindestens einer Versetzung.

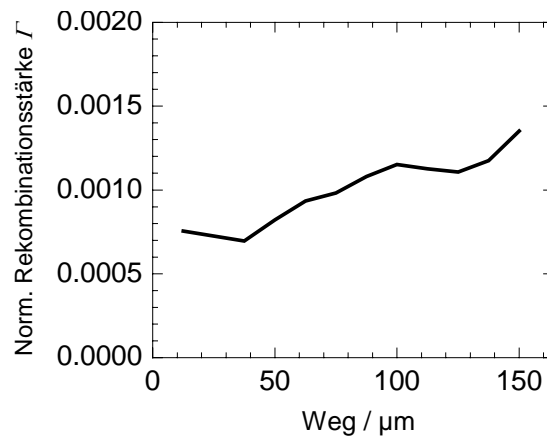


Abbildung 16-5 Γ -Werte entlang des Linienscans, der in Abbildung 16-3 markiert ist.

16.3.3 Diskussion

Die in Kapitel 16.3.1 berechneten zufälligen Fehler erscheinen sehr klein gegenüber möglichen systematischen Fehlern, wie sie in Kapitel 16.3.2 beschrieben wurden. Obwohl die Annahme einer statistischen Unabhängigkeit der IQE - ρ -Paare nicht korrekt sein muss⁸⁰, lassen die größeren räumlichen Variationen von Γ vermuten, dass systematische Fehler beim Vergleich von Nachbarscheiben einen größeren Einfluss haben.

Die Variationen der Γ -Werte desselben Clusters entlang gleich prozessierter Nachbarscheiben sind jedoch aller Wahrscheinlichkeit nicht so groß, wie Abbildung 16-5 suggeriert. Erstens treten diese sehr großen Schwankungen nur auf, wenn jeder Γ -Wert auf einer kleinen Fläche der Probe bestimmt wird (hier $37.5 \mu\text{m} \times 37.5 \mu\text{m}$). Wenn die Rekombinationsstärke für einen ganzen Cluster angegeben wird, so gehen Flächen von ca. $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ in die Bestimmung jedes Γ -wertes ein. Zweitens ziehen sich die meisten Versetzungscluster im Block eher vertikal, d. h. in Erstarrungsrichtung, in die Länge⁸¹.

Da die Ergebnisse dieses Kapitels nahe legen, dass die zufälligen Fehler von ca. 1 bis 3 % kleiner sind als mögliche systematische Fehler, wurden diese zufälligen Fehler für Γ in dieser Arbeit nicht angegeben, obwohl sie bei der Γ -Bestimmung automatisch berechnet wurden. In Abbildung 13-5 auf Seite 101 wären Fehlerbalken von einer Standardabweichung ohnehin nicht sichtbar gewesen, weil sie von den Messpunkten verdeckt worden wären. Über die systematischen Fehler liegen bislang zu wenig Informationen vor, um diese sicher eingrenzen zu können.

⁸⁰ Zumindest die ρ -Werte wurden durch Gleichung 6-2 (auf Seite 54) gezielt über eine Diffusionslänge „gemittelt“, wodurch jeder ρ -Wert auch von benachbarten Versetzungen beeinflusst wird. Eine Berücksichtigung dieser Tatsache könnte dazu führen, dass die berechneten zufälligen Fehler größer werden würden.

⁸¹ Die längliche Form von Versetzungsclustern ist in Abbildung 3-5 auf Seite 29 zu sehen. In Abbildung 13-4 auf Seite 100 ändern sich die äußeren Formen von Versetzungsstrukturen mit 1 mm Durchmesser über alle 6 Proben kaum, obwohl die Wafer vor dem Sägen vertikal ca. 3 mm auseinander lagen.

16.4 Verwendete Software

Für diese Dissertation wurden über 24000 Zeilen Pascal Quelltext geschrieben, um die Messdaten zu verarbeiten. Zur Darstellung der LBIC-Topogramme und für diverse Rechenoperationen (Koordinatentransformation der Topogramme, Quotiententopogramme, etc.) entstand das Programm „Visor“. Zur grafischen Nachbearbeitung der mit dem Mikroskop aufgenommenen Ätzbilder wurde eine Software mit Namen „Tiff Calculator“ entwickelt. Diese diente hauptsächlich zum manuellen Entfernen aller Objekte von den Bildern, die keinen Versetzungsätzgrübchen entsprachen (siehe Kapitel 6.4.2.). Zur Ermittlung der Rekombinationsstärken Γ der Versetzungen wurde das Programm „DisCorr“ geschrieben⁸².

16.4.1 Darstellung von Topogrammen

Das Programm „Visor“ (Abbildung 16-6) dient zur Darstellung von Topogrammen, die in einem hier entwickelten Format⁸³ abgespeichert sind. Die wichtigsten Funktionen sind:

- Darstellung von Topogrammen mit verschiedenen Farbskalen, Umwandlung in Bitmaps und Drucken der Bilder. Rechtecke, in denen höher aufgelöste Messungen erfolgten, können automatisch markiert werden (siehe z. B. Abbildung 13-2 auf Seite 97).
- Export und Import verschiedener Dateiformate.
- Darstellung des Mittelwertes aller Messwerte eines kleinen Rechtecks in Echtzeit an der jeweiligen Position des Mausursors.
- Berechnung der Summe oder des Quotienten der Werte zweier Topogramme, etc.
- Zusammensetzen von benachbarten Topogrammen und Erzeugen von Topogrammen räumlicher Schnittmengen. Aus einem Versetzungsdichte- und einem IQE-Topogramm werden dabei zwei neue Topogramme herausgeschnitten, die exakt den gleichen Ausschnitt der Probe zeigen.
- Umrechnen eines Topogramms auf ein anderes Koordinatensystem inkl. Drehung, Streckung und Verschiebung.
- Verarbeitung großer Ordnerstrukturen mit vielen Dateien auf einmal: Erzeugung von Bilddateien zu allen Topogrammen, Drucken aller Topogramme, Ändern der Farbskalen, etc.

⁸² Die Programmnamen „Visor“, „Tiff Calculator“ und „Discorr“ sind Arbeitsbezeichnungen für diese Dissertation. Es ist möglich, dass diese Begriffe anderweitig geschützt sind.

⁸³ In diesem Format sind viele Zusatzinformationen mit abgespeichert wie Probenname, Probenabmessungen, Position des gemessenen Ausschnitts, Stärke des Rauschens, Einstellungen der Messgeräte, Zeit und Dauer der Messung, u. s. w.

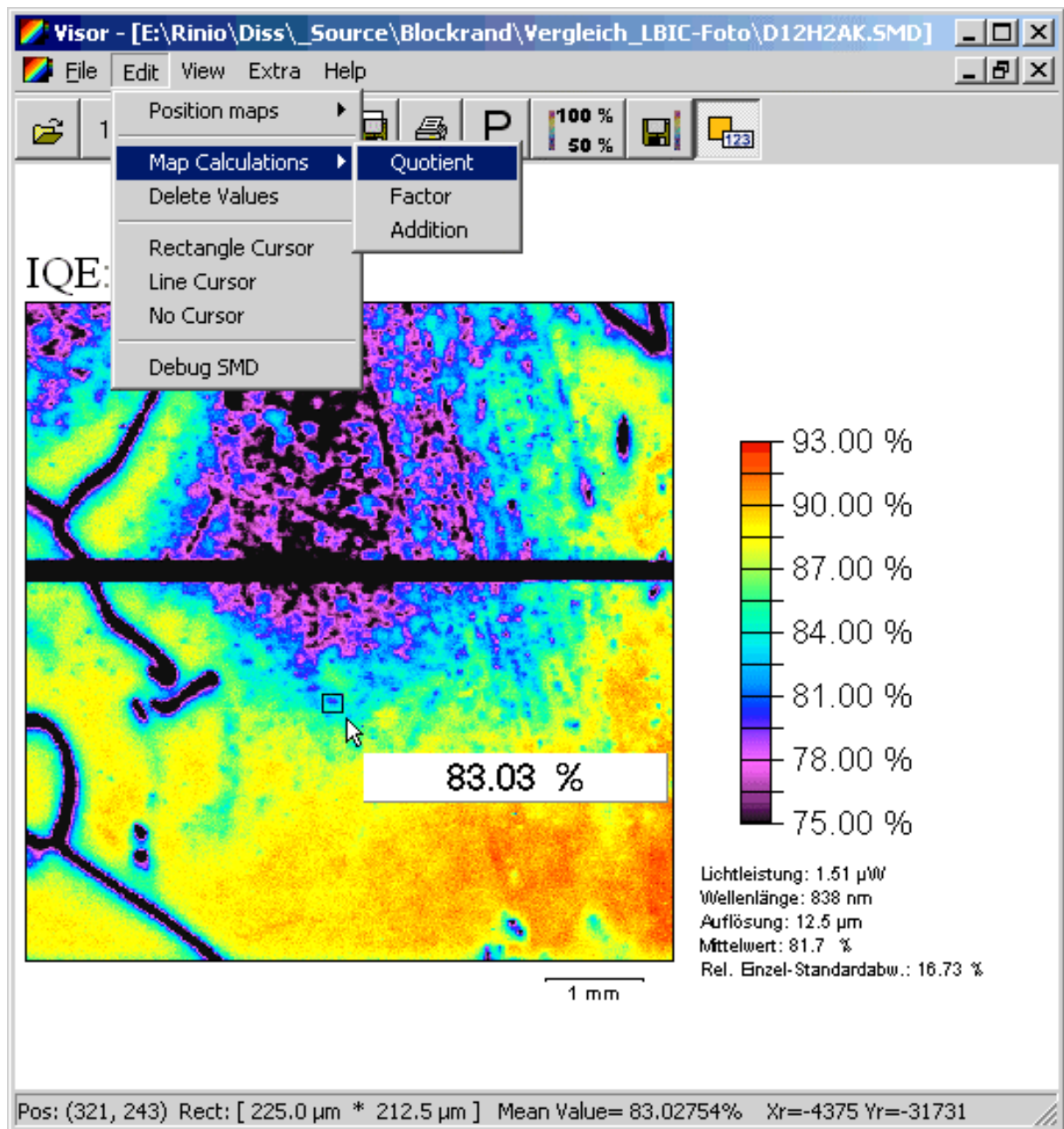


Abbildung 16-6 Oberfläche des Programms Visor zur Darstellung von Topogrammen.

16.4.2 Nachbearbeitung von Mikroskopbildern geätzter Probenoberflächen

Mit diesem Programm – hier Tiff Calculator genannt - wird die in Kapitel 6.3 beschriebene Vignettierungskorrektur der mikroskopischen Ätzbilder durchgeführt. Die Bilder wurden in dieser Arbeit so aufgenommen, dass sie zu einem großen Bild zusammensetzbar sind. Jedes Einzelbild umfasste ein Gebiet von ca. $120\ \mu\text{m} \times 150\ \mu\text{m}$ Größe. Die Position jedes Einzelbildes innerhalb einer Matrix von ca. 30×30 Einzelbildern ist dabei in Form der Zeilen- und Spaltennummer im Dateinamen enthalten. Anhand dieser Information ist es mit dem Tiff Calculator möglich, mit Pfeiltasten „auf der Probe zu navigieren“, d. h. um ein Bild nach rechts, links, oben oder unten zu wechseln. Das aktuelle Bild wird jeweils angezeigt.

Korngrenzen und andere unerwünschte Objekte können durch einmaliges Anklicken mit der Maus entfernt werden. Dabei wird das dunkle Objekt durch einen „Füll-Algorithmus“ erkannt und mit der mittleren Hintergrundfarbe des Bildes übermalt.

Daneben enthält das Programm eine Auswahl von frei veränderbaren „Pinseln“ zur Feinretusche, mit der Verunreinigungen auf der Probenoberfläche aus den Bildern entfernt werden können.

16.4.3 Berechnung der Rekombinationsstärke Γ

Das Programm „Discorr“ rechnet zunächst die Koordinaten der von der Bilderkennungssoftware ImageC gefundenen Versetzungsätzgrübchen auf die Koordinaten des zugehörigen *IQE*-Topogramms um (siehe Kapitel 16.1).

Die in Abbildung 16-7 dargestellte Programmoberfläche unterteilt sich in vier Felder. Links oben werden die Positionen der Versetzungsätzgrübchen als schwarze Punkte angezeigt. Daraus wird ein Topogramm der Versetzungsdichte errechnet, welches links unten sichtbar ist. Die Parameter für diese Berechnung gemäß den Gleichungen 6-2 und 6-3 sind dabei anzugeben (siehe Seite 54). Rechts unten wird das mit der LBIC-Anlage gemessene *IQE*-Topogramm angezeigt.

Bewegt man den Mauscursor über diesen drei Feldern, so wird die Position in Form eines roten Kreises auf *allen* drei Feldern gleichzeitig angezeigt. Durch Klicken mit der linken Maustaste werden alle im Kreis befindlichen Messwerte der *IQE* und der Versetzungsdichte ρ als *IQE*- ρ -Paare in das Korrelationsdiagramm rechts oben übernommen. Gleichzeitig werden diese Bereiche markiert. Die Größe des Kreises ist frei veränderbar. Durch mehrmaliges Anklicken können auf diese Weise beliebig geformte Gebiete ausgewählt werden, aus denen die *IQE*- ρ -Paare zusammen in das Korrelationsdiagramm übernommen werden. Mit der rechten Maustaste können Bereiche aus dieser Auswahl wieder entfernt werden.

Um zu sehen, wo die nächsten Punkte liegen würden, werden optional bei Bewegung des Mausursors alle im Kreis befindlichen *IQE*- ρ -Paare in Echtzeit im Korrelationsdiagramm als rote Punkte angezeigt, jedoch noch nicht übernommen. Diese rote Punktwolke „wabert“ über das Diagramm, wenn man die Maus über die verschiedenen Versetzungscluster bewegt.

Die Umgebung von Korngrenzen kann über spezielle Filter anhand der *IQE*-Daten ausgeblendet werden, sodass diese Messpunkte nicht berücksichtigt werden.

Das Programm „Discorr“ berechnet bei Bedarf, wie in Kapitel 7.2 beschrieben, komplette Γ -Topogramme. Außerdem führt es die in Kapitel 16.3.1 beschriebene Fehlerrechnung durch.

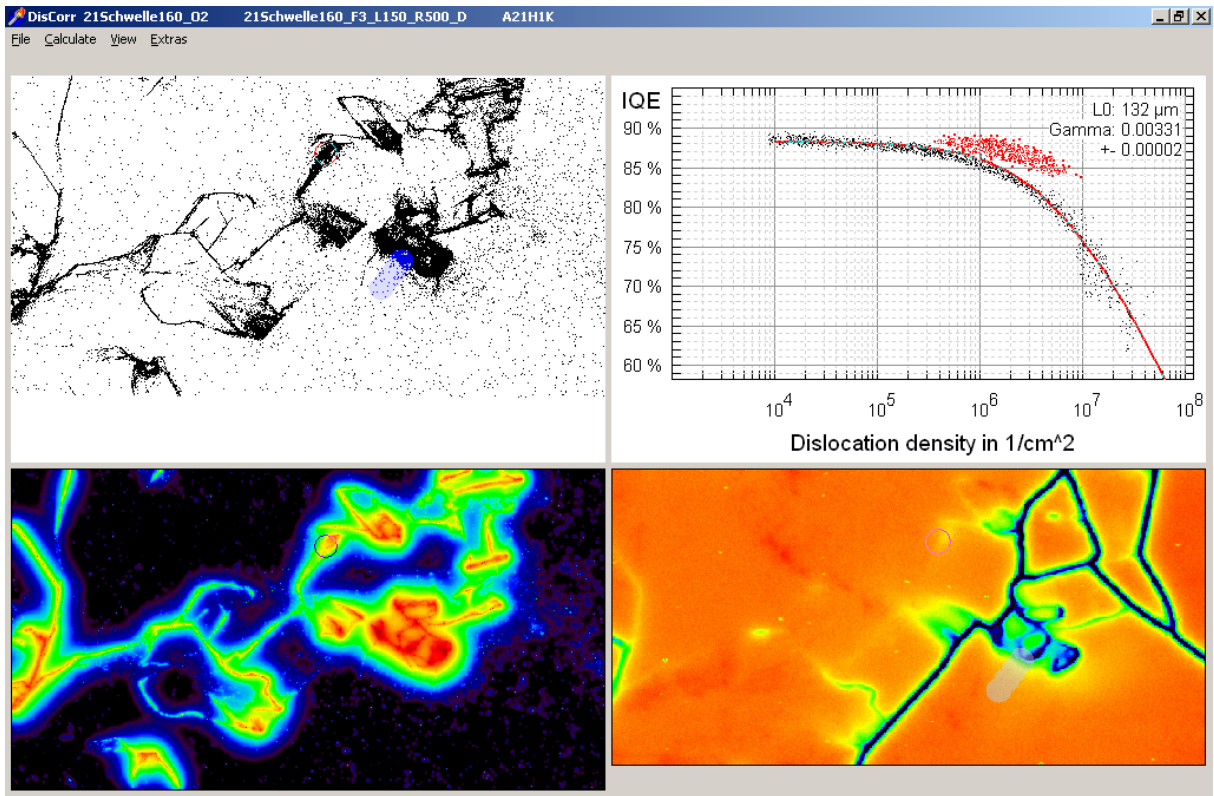


Abbildung 16-7 Oberfläche des Programms „Discorr“ zur Berechnung der Rekombinationsstärke Γ von Versetzungen.

16.5 Parameter der PC1D-Rechnungen

Die Γ -Messungen in dieser Arbeit wurden an zwei Typen von Solarzellen durchgeführt. Beide Typen unterscheiden sich im Wesentlichen durch ihre Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten, Dicken und Emitterprofile. Die wichtigsten für die PC1D-Rechnung benutzten Parameter sind in folgender Tabelle aufgeführt⁸⁴. Die Bezeichnungen wurden wegen der Eindeutigkeit in der Originalsprache übernommen, so wie sie im Programm vorkommen.

Tabelle 16-1 Parameter, welche für die Berechnung des Zusammenhangs $IQE(L)$ mit dem Programm PC1D benutzt wurden.

	Typ I (konventioneller Ofenprozess)	Typ II (RTP-Verfahren)
device thickness	278 μm	310 μm
device recombination bulk	$L_n = 5 \mu\text{m} \dots 500 \mu\text{m}$	$L_n = 5 \mu\text{m} \dots 500 \mu\text{m}$
device recombination front surface	$S_n = S_p = 3 \cdot 10^6 \text{ cm/s}$	$S_n = S_p = 7.5 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$

⁸⁴ Alle hier nicht aufgeführten Parameter (wie z. B. einige Materialkonstanten des Siliziums) wurden aus dem mit PC1D mitgelieferten Standarddatensatz einer Solarzelle mit Namen „PVCELL.PRM“ übernommen.

device recombination rear surface	$S_n = S_p = 5000 \text{ cm/s}$	$S_n = S_p = 1000 \text{ cm/s}$
device material mobility	variable, majority carrier $N_{ref} = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	variable, majority carrier $N_{ref} = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
device doping background	p-type $2.2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $\mu_n = 974.3 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ $\mu_p = 275.7 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$, $D_n = 25.19 \text{ cm}^2/\text{s}$ $D_p = 7.13 \text{ cm}^2/\text{s}$	p-type $2.3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $\mu_n = 965.2 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ $\mu_p = 272.3 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$, $D_n = 24.95 \text{ cm}^2/\text{s}$ $D_p = 7.04 \text{ cm}^2/\text{s}$
device doping first front diffusion	n-type Erfc: surface doping: $2.87 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ depth factor: 180 nm sheet resistance: $30 \Omega/\square$ junction depth 500 nm	n-type Erfc: surface doping: $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ depth factor: 80 nm sheet resistance: $90 \Omega/\square$ junction depth 218 nm
device material refractive index	external: si.inr	external: si.inr
device material free carrier absorption	enabled	enabled
device doping second front diffusion	disabled	disabled
device doping rear diffusion	disabled	disabled
device front and rear texture	disabled	disabled
device surface charges	both sides neutral	both sides neutral
device circuit contact resistances	emitter: $1 \cdot 10^{-6} \Omega$ base: $1 \cdot 10^{-6} \Omega$	emitter: $1 \cdot 10^{-6} \Omega$ base: $1 \cdot 10^{-6} \Omega$
device internal elements	all disabled	all disabled
device exterior front reflectance:	32.4 %	0 %
device exterior rear reflectance	0 %	0 %
device internal rear reflectance	64 %	50 %
excitation base circuit	$0 \Omega, 0 \text{ V}$ (steady state and transient)	$0 \Omega, 0 \text{ V}$ (steady state and transient)

excitation collector circuit	0 Ω , 0 V (steady state and transient)	0 Ω , 0 V (steady state and transient)
excitation primary source	position: front, intensity: 844 W/cm ² (steady state and transient) monochrome, wavelength: 832 nm (steady state and transient)	position: front, intensity: 844 W/cm ² (steady state and transient) monochrome, wavelength: 832 nm (steady state and transient)
excitation secondary source	disabled	disabled
excitation external source	disabled	disabled

17 Quellenverzeichnis

- [Abe91] A. G. Aberle, „Untersuchungen zur Oberflächenpassivierung von hoch-effizienten Silicium-Solarzellen“, Dissertation, Universität Freiburg (1991)
- [Bal01] C. Ballif, S. Peters, D. Borchert, „Lifetime investigations of degradation effects in processed multicrystalline silicon wafers“, 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2001), S. 1818
- [Bal02] C. Ballif, S. Peters, J. Isenberg, S. Riepe, D. Borchert, „Shunt imaging in solar cells using low cost commercial liquid crystal sheets“, 29th IEEE PVSC, New Orleans (2002), S. 446
- [Bak80] M. K. Bakhadyrkhanov, S. Zainabidinov, A. Khamidov, Sov. Phys. Semicond. **14** (1980), S. 243, zitiert in [Web83]
- [Bas90] P. A. Basore, Trans. Electron Devices **37** (1990), S. 337
- [Bas96] P. Basore, D. A. Clugston, “PC1D version 4 for Windows: From analysis to design”, 25th IEEE PVSC (1996), S. 377
- [Ben70] N. T. Bendik, V. S. Garnyk, L. S. Milevskii, Sov. Phys. Solid State **12** (1970), S. 150, zitiert in [Web83]
- [Bin02] S. Binetti, S. Pizzini, E. Leoni, R. Somaschini, „Optical properties of oxygen precipitates and dislocations in silicon“, J. Appl. Phys. **92** No. 5 (2002), S. 2437
- [Bol70] V. P. Boldyrev, I.I. Pokrovskii, S. G. Romanovskaya, A. V. Tkach, I. E. Shimanovich, Sov. Phys. Solid State **12** (1970), S. 709
- [Bor98] C. Borst, bisher unveröffentlichte Arbeiten zur Dissertation
- [Bre98] O. Breitenstein, M. Langenkamp, “Lock-in contact thermography investigation of lateral electronic inhomogeneities in semiconductor devices”, Sensors & Actuators: A. Physical **71** (1998), S. 46
- [Bre00] O. Breitenstein, M. Langenkamp, O. Lang, A. Schirmacher, “Shunts due to laser scribing of solar cells evaluated by highly sensitive lock-in thermography”, Solar Energy Materials and Solar Cells **65** (2000), S. 55
- [Bre01] O. Breitenstein, M. Langenkamp, J.P. Rakotoniaina, “EBIC investigation of a 3-dimensional network of inversion channels in solar cells on silicon ribbons”, Solid State Phenomena **78-79** (2001), S. 29

- [Buo04] T. Buonassisi, M. Heuer, A. A. Istratov, M. A. Marcus, R. Jonczyk, B. Lai, Z. Cai, R. Schindler, E. R. Weber, "Impact of iron contamination in multicrystalline silicon solar cells: origins, spatial distributions, and device impacts", 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris (2004), zur Veröffentlichung eingereicht
- [Can00] C. d. Cañizo, A. Luque, "A Comprehensive Model for the Gettering of Lifetime-Killing Impurities in Silicon", *Journal of The Electrochemical Society* **147** (7) (2000), S. 2685
- [Cor96] A. Correia, B. Pichaud, A. Lhorte, J. B. Quiorin, *J. Appl. Phys.* **79** (1996), S. 2145
- [Don83] C. Donolato, "Theory of beam induced current characterization of grain boundaries in polycrystalline solar cells", *J. Appl. Phys.* **54** (1983), S. 1314
- [Don98] C. Donolato, *J. Appl. Phys.* **84** No. 5 (1998), S. 2656
- [Dro93] K. Drope, „Untersuchung der Strom-Spannungscharakteristik und des Wirkungsgrades von polykristallinen Silizium-Solarzellen“, Physik-Diplomarbeit, TU Hamburg-Harburg (1993), S. 15
- [Fär98] G. Färber, R. A. Bardos, K. R. McIntosh, C. B. Honsberg, A. B. Sproul, „Detection of shunt resistance in silicon solar cells using liquid crystals“, *Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, Wien (1998), S. 280
- [Fra98] D. Franke, C. Häßler, W. Koch, J. Liebermann, „Dislocation modeling in cast multicrystalline silicon“, *Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, Wien (1998), S. 108
- [Fra00a] D. Franke, „Numerische Simulation der Versetzungsmultiplikation in multikristallinem Silicium aus der gerichteten Blockkristallisation“, Dissertation, Technische Hochschule Aachen (2000)
- [Fra00b] wie [Fra00a], S. 55
- [Fra00c] wie [Fra00a], S. 62
- [Gho97] M. Ghosh, D. Yang, A. Lawrenz, S. Riedel, H. J. Möller, "Investigation of minority carrier lifetime degradation in multicrystalline silicon ingots", 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona (1997), S. 724
- [Ghi89] H. El Ghitani, S. Martinuzzi, *J. Appl. Phys.* **66** (1989), S.1717

- [Ghi93a] H. El Ghitani, M. Pasquinelli, „Influence of dislocations on dark current of multicrystalline silicon N⁺ P junction“, J. Phys. III France **3** (1993), S. 1931
- [Ghi93b] H. El Ghitani, M. Pasquinelli, S. Martinuzzi, „Influence of dislocations on photovoltaic properties of multicrystalline silicon solar cells“, J. Phys. III France **3** (1993), S. 1941
- [Gil90a] D. Gilles, W. Schröter, W. Bergholz, Phys. Rev. B **41** (1990), S. 5770
- [Gil90b] D. Gilles, E. R. Weber, S.-K. Hahn, Phys. Rev. Lett **64** (1990), S. 196
- [Göt94a] A. Götzberger, B. Voß, J. Knobloch, „Sonnenenergie: Photovoltaik“, Teubner Studienbücher, Stuttgart (1994), S. 78
- [Göt94b] wie [Göt94a], S. 161
- [Gra95] K. Graff, “Metal Impurities in Silicon-Device Fabrication”, Springer-Verlag, Berlin (1995), zitiert in [Can00]
- [Gre82] M. A. Green, „Solar Cells“, Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall (1982), zitiert in [Möl93a]
- [Hah02] G. Hahn, D. Sonntag, C. Hässler, „Current collecting channels in RGS silicon solar cells – are they useful?“, Solar Energy Materials and Solar Cells **72** (2002), S. 453
- [Hal51] R. N. Hall, Phys. Rev. **83** (1952), S. 228
- [Hal52] R. N. Hall, „Electron-hole recombination in germanium“, Phys. Rev. **87** (1952), S. 835
- [Hal64] R. N. Hall, J. H. Racette, J. Appl. Phys. **35** (1964), S. 379
- [Hwa85] J. M. Hwang, D. K. Schroder, “Recombination properties of oxygen-precipitated silicon”, J. Appl. Phys. **59** No. 7 (1985), S. 2476
- [Häß00] C. Häßler, G. Stollwerck, W. Koch, W. Krumbe, A. Müller, „Large-scale fabrication of multicrystalline silicon for high-efficient solar cells through process optimization by numerical simulation“, 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow (2000), S. 1271
- [Hov75] H. J. Hovel, „Semiconductors and Semimetals“ **11**, R. K. Willardson and A. C. Beer, eds., New York: Academic Press (1975), zitiert in [Möl93a]
- [Ist98] A. A. Istratov, C. Flink, H. Hieslmair, E. R. Weber, T. Heiser, „Intrinsic diffusion coefficient of interstitial copper in silicon“, Phys. Rev. Lett. **81** (1998), S. 1243
- [Ist99] A. A. Istratov, H. Hieslmair, E. R. Weber, „Iron and its complexes in silicon“, Appl. Phys. A **69** (1999), S. 13

- [Ist00] A. A. Istratov, H. Hieslmair, E. R. Weber, „Iron contamination in silicon technology”, *Appl. Phys. A* **70** (1999), S. 489
- [Ist02] A. A. Istratov, E. R. Weber, „Physics of Copper in Silicon”, *Journal of the Electrochemical Society* **149** (1) (2002), S. G21
- [Ist03] A. A. Istratov, T. Buonassisi, R. J. McDonald, A. R. Smith, R. Schindler, J. A. Rand, J. P. Kalejs, E. R. Weber, „Metal content of multicrystalline silicon for solar cells and its impact on minority carrier diffusion length”, *J. Appl. Phys* **94** (2003), S. 6552
- [Jac92] W. B. Jackson et al., „Hydrogen Diffusion in Polycrystalline Silicon Thin Films“, *Appl. Phys. Lett.* **61** (14) (1992), S. 1670, zitiert in [Lüd99]
- [Joh82] S. M. Johnson, R. W. Armstrong, R. G. Rosemeier, G. M. Storti, H. C. Lin, W. F. Regnault, „An enhanced photoresponse at dislocation subgrain boundaries revealed by X-ray topography of polysilicon solar cells“, *Grain Boundaries in Semiconductors*, New York: Elsevier (1982), S. 179, zitiert in [Rag86]
- [Jos01] S. M. Joshi, U. M. Gösele, T. Y. Tan, „Extended high temperature Al gettering for improvement and homogenization of minority carrier diffusion lengths in multicrystalline silicon“, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **70** (2001), S. 231
- [Kab99] J. Kabs, „Untersuchung der Ladungsträgerverluste in kristallinen Silizium-Solarzellen durch Stromverteilungsmessungen mit einem neuen Magnetfeldverfahren“, Dissertation, TU Freiberg (1999)
- [Kar99] D. Karg, „Elektrische und optische Charakterisierung von Silicium-Solarzellen und Sauerstoff-korrelierten Defekten in Silicium“, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1999)
- [Kau01] T. Kautzsch, H. G. Wagemann, „Injection – Dependent Light Beam Induced Current (LBIC) Measurements for the Evaluation of Grain Boundary Recombination Centers in Multicrystalline Solar Cells“, 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2001), S. 1420
- [Kaz85] L. L. Kazmerski, „Chemistry of Hydrogen Interactions at Grain Boundaries“, 18th IEEE PVSC, Las Vegas (1985), S. 993, zitiert in [Lüd99]
- [Ker70] W. Kern, D. A. Puotinen, *RCA-Review* (1970), S. 187
- [Kle90a] W. Kleber, H.-J.-Bautsch, J. Bohm, „Einführung in die Kristallographie“, Verlag Technik GmbH, Berlin (1990), 17. Auflage, S. 191
- [Kle90b] wie [Kle90a], S. 195

- [Kov96] T. Koval, J. Wohlgemuth, B. Kinsey, „Dependence of cell performance on wafer thickness for BSF and non-BSF cells“, Proc. 25th IEEE PVSC, Washington (1996), S. 505
- [Law02a] A. Lawrenz, „Untersuchung der Wechselwirkung von Sauerstoff und Versetzungen und deren Einfluss auf die Rekombination in multikristallinem Solar-Silizium“, Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg (2002)
- [Law02b] wie [Law02a], S. 112
- [Lax78] M. Lax, J. Appl. Phys. **49** (1978), S. 2796, zitiert in [Don98]
- [Lüd99] R. Lüdemann, „Plasmatechnologie für die Photovoltaik: Grundlagen und Anwendung plasmaunterstützter Prozessierung und Passivierung von Silizium-Solarzellen“, Dissertation, Universität Konstanz (1999)
- [Mac00] D. Macdonald, A. Cuevas, „The trade-off between phosphorus gettering and thermal degradation in multicrystalline silicon“, 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow (2000), S. 1707
- [Mac02] D. Macdonald, A. Cuevas, A. Kinomura, Y. Nakano, „Phosphorus gettering in multicrystalline silicon studied by neutron activation analysis“, 29th IEEE PVSC, New Orleans (2002), S. 285
- [Man73] J. Mandelkorn, J. H. Lamneck, „A new electric field effect in silicon solar cells“, J. Appl. Phys. **44** (1973), S. 4785
- [Mik82] J. C. Mikkelsen, Jr. „Diffusivity of Oxygen in Silicon During Steam Oxidation“, Appl. Phys. Lett. **40** (1982), S.336
- [Möl93a] H. J. Möller, „Semiconductors for Solar Cells“, Artech House, Norwood (1993), S. 30
- [Möl93b] wie [Möl93a], S. 261, Abbildung 6.21
- [Mye00] S. M. Myers, M. Seibt, W. Schröter, “Mechanisms of transition-metal gettering in silicon”, J. Appl. Phys. **88** (2000), S. 3795
- [Opd77] C. van Opdorp, A. T. Vink, C. Werkhoven, Proceedings of the 6th III-V Symposium, St. Louis, MO, 1976, hrsg. von L. F. Eastman, Inst. Phys. Conf. Ser. **33b**, Institute of Physics, Bristol (1977), S. 317, zitiert in [Don98]
- [Our84] A. Ourmazd, W. Schröter, Appl. Phys. Lett. **45** (1984), S. 781
- [Pea92] S. J. Pearton, J. W. Corbett, M. Stavola, „Hydrogen in Crystalline Semiconductors“, Springer Series in Materials Science, U. Gonser, et al. (Hersg.) 16, Springer-Verlag, Berlin (1992), zitiert in [Lüd99]

- [Pel60] E. M. Pell, Phys. Rev. **119** (1960), S. 1222, zitiert in [Web83]
- [Per01] T. Pernau, M. Spiegel, P. Fath, E. Bucher, „High-speed and high accuracy IQE and L_{eff} -mapping – a tool for advanced quality control in the PV-industry“, 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2001), S. 702
- [Pet99a] S. Peters, „Entwicklung und Charakterisierung optisch prozessierter Silizium-Solarzellen“, Physik-Diplomarbeit, Universität Bielefeld und Fraunhofer ISE Freiburg (1999)
- [Pet99b] wie [Pet99a], S. 33
- [Ple99] P. S. Plekhanov, et. al., „Modeling of gettering of precipitated impurities from Si for carrier lifetime improvement in solar cell applications“, J. Appl. Phys. **86** (1999), S. 2453
- [Pod02] A. Poddey, „Isotrope und Anisotrope Texturierung von Silizium zur Reflexionsminderung bei Solarzellen“, Diplomarbeit, Technische Fachhochschule Bochum und Fraunhofer ISE Gelsenkirchen (2002)
- [Rag86] H. F. Ragaie, H. A. El-Ghitani, „Light beam induced current analysis for preferentially doped polysilicon solar cells“, IEEE Transactions on Electron Devices **ED-33** No. 6 (1986), S. 730
- [Rak01] J.P. Rakotoniaina, O. Breitenstein, M. Langenkamp, „Localization of weak heat sources in electronic devices using highly sensitive lock-in thermography“, Materials Science and Engineering **B91-92** (220) (2001), S. 481
- [Rie01] S. Riedel, M. Rinio, H. J. Möller, „Scanning Infrared Microscope Investigations of Preprecipitates Decorating Dislocations in Silicon Solar Cell Material“, 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2001), S. 1412
- [Rin96] M. Rinio, „Messung der lokalen Ladungsträgerrekombination in multikristallinen Siliziumsolarzellen mit der Methode der Kurzschlussstromtopografie“, Physik Diplomarbeit, TU Hamburg-Harburg (1996)
- [Rin98] M. Rinio, H. J. Möller, M. Werner, „LBIC investigations of the lifetime degradation by extended defects in multicrystalline solar silicon“, Solid State Phenomena **63-64** (1998), S. 115
- [Rin02] M. Rinio, S. Peters, M. Werner, A. Lawrenz, H. J. Möller, „Measurement of the normalized recombination strength of dislocations in multicrystalline silicon solar cells“, Solid State Phenomena **82-84** (2002), S. 701

- [Roo55] W. van Roosbroeck, "Injected Current Carrier Transport in a Semi-Infinite Semiconductor and the Determination of Lifetimes and Surface Recombination Velocities", *J. Appl. Phys.* **26** (4) (1955), S. 380
- [Schm98] J. Schmidt, „Untersuchungen zur Ladungsträgerrekombination an den Oberflächen und im Volumen von kristallinen Silizium-Solarzellen“, Dissertation, Universität Hannover (1998)
- [Schm01] J. Schmidt, I. Dierking, "Localization and Imaging of Local Shunts in Solar Cells Using Polymer-dispersed Liquid Crystals", *Progress. in Photovoltaics* **9** (2001), S. 263
- [Schn01] E. Schneiderlöchner, R. Preu, R. Lüdemann, S. W. Glunz and G. Willeke, „Laser-fired contacts (LFC)“, 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2001), S. 1412
- [Sec72] F. Secco d' Aragona, "Dislocation Etch for (100) Planes in Silicon", *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology* (1972), S. 948
- [Sho52] W. Shockley, W. T. Read, *Phys. Rev.* **87** (1952), S.835
- [Sop02] B. L. Sopori, Y. Zhang, R. Reedy, "H diffusion for impurity and defect passivation: A physical model for solar cell processing", 29th IEEE PVSC, New Orleans (2002), S. 222
- [Spiec97] E. Spiecker, M. Seibt, W. Schröter, „Phosphorous-diffusion gettering in the presence of a nonequilibrium concentration of silicon interstitials: A quantitative model“, *Phys. Review B* **55** (1997), S. 1
- [Spieg98a] M. Spiegel, „Microwave induced remote hydrogen plasma (MIRHP) passivation of multicrystalline silicon solar cells“, Dissertation, Universität Konstanz (1998)
- [Spieg98b] wie [Spieg98a], Kapitel 4.6
- [Spieg98c] M. Spiegel, C. Zechner, B. Bitnar, G. Hahn, W. Jooss, P. Fath, G. Willeke, E. Bucher, H.-U. Höfs, C. Häßler, „Ribbon Growth on Substrate (RGS) silicon solar cells with microwave induced remote hydrogen plasma passivation and efficiencies exceeding 11%“, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **55** (1998), S. 331
- [Spieg00] M. Spiegel, B. Fischer, S. Keller, E. Bucher, „Separation of bulk diffusion length & back surface recombination velocity by improved IQE-analysis“, 28th IEEE PVSC, Anchorage, Alaska (2000)
- [Spr98] A.B. Sproul, T. Puzzer, R.B. Bergmann, „High resolution EBIC imaging of polycrystalline silicon solar cells“, 2nd world conference and exhibition on photovoltaic solar energy conversion (1998), S. 1355

- [Sta83] M. Stavola, J. R. Patel, L. C. Kimmerling, P. E. Freeland, „Diffusivity of Oxygen in Silicon at the Donor Formation Temperatures“, Appl. Phys. Lett. **42** (1983), S. 73
- [Sto02] Dr. Stoyan, TU Bergakademie Freiberg, persönliche Mitteilung (2002)
- [Stü86] F.-J. Stützel, „Transport- und Rekombinationseigenschaften von Korngrenzen in Silizium: Ursache und Wirkung der Grenzflächen-Zustände.“, Dissertation, Universität Stuttgart (1986), zitiert in [Lüd99]
- [Sze81a] S. M. Sze, „Physics of Semiconductor Devices“, New York,: Wiley & Sons (1981), S. 790, zitiert in [Möl93a]
- [The70] M. P. Thekackara, “The Solar Constant and the Solar Spectrum Measured from a Research Aircraft”, NASA Technical Report No. **R-351** (1970), zitiert in [Möl93a]
- [War92] W. Warta, „Limits and Improvements of Diffusion Length Determination by the Constant Short Circuit Current Technique“, 11th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, S. 469
- [Web83] E. R. Weber, „Transition Metals in Silicon“, Appl. Phys. A **30** (1983), S. 1
- [Wei89a] C. Weißmantel, C. Hamann, „Grundlagen der Festkörperphysik“, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1989), 3. Auflage, S. 192
- [Wei89b] wie Wei89a, S. 199
- [Wer00] Dieses TEM-Bild wurde aufgenommen von M. Werner, MPI Halle (2000).
- [Wer02] M. Werner, persönliche Mitteilung (2002)
- [Wig81] D. R. Wight, I. D. Blenkinsop, W. Harding, B. Hamilton, Phys. Rev. B **23** (1981), S. 5495, zitiert in [Don98]
- [Wol99] Dieses Bild wurde zur Verfügung gestellt von Dr. E. Wolf, Institut für Kristallzüchtung im Forschungsverbund Berlin e.V. Die Bearbeiterin war S. Bergmann.

18 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zu dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. H. J. Möller danke ich für das Ermöglichen der Dissertation, die vielen Diskussionen und die offene Art, sich auch spontan Zeit zu nehmen.

Insbesondere bedanke ich mich bei meinen Kollegen Dr. Alexander Lawrenz für die vielen anregenden Diskussionen, die Hilfe beim Korrekturlesen und die gute Organisation unserer halbjährlichen Klausurtagungen in Hohenfichte, Stephan Riedel für die vielen Diskussionen und sein überzeugendes Engagement für die Photovoltaik, Michael Ghosh für die vielen Diskussionen und das gute indische Essen, Dr. Jörg Koriath für ebenfalls viele interessante Gespräche und so manchen Espresso im Institut zwischendurch und Dr. Li Long für die Finite-Elemente-Simulation der Ladungsträgerdichte.

Herrn Prof. Dr. Stoyan danke ich für die Anregungen zur Versetzungsdichtebestimmung.

Große Unterstützung lieferten die ständigen Mitarbeiter des Instituts für Experimentelle Physik der TU Bergakademie Freiberg. Bedanken möchte ich mich bei Frau Kubsch für die Politur und das Sägen unzähliger Proben, Frau Siegel für die Hall-Messung, Herrn John und Frau Buckentin aus der Elektronikwerkstatt für die Unterstützung bei der Messtechnik und so manche schnelle Lösung eines Problems, Herrn Eichhorn und Herrn Opitz aus der Mechanikwerkstatt für die Anfertigung zahlreicher Teile für die LBIC-Anlage und dem IBM-Ausbildungszentrum in Kesselsdorf für die exakte Anfertigung des Probenhalters der LBIC-Anlage.

Viel Arbeit wurde auch von unseren studentischen Hilfwissenschaftlern geleistet. Speziell bedanken möchte ich mich bei Markus Zschorsch für die Programmierung der ImageC-Makros zur automatischen Aufnahme der Ätzbilder und seine Geduld, immer wieder neue Ideen umzusetzen, Marco Menzel für die manuelle Nachbearbeitung einiger 1000 Ätzbilder und Thomas Leder für die Herstellung der Staubabschirmung und des Probenhalters für das Mikroskop.

Besondere Motivation für diese Arbeit entstand immer wieder durch die sehr intensiven Treffen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten DIXSI- und KOSI-Arbeitskreises, an welchem viele der wichtigsten deutschen Photovoltaik-Forschungsinstitute und -Firmen beteiligt waren. Innerhalb dieses Kreises möchte ich mich besonders bei den Mitarbeitern vom Max Planck Institut für Mikrostrukturphysik in Halle bedanken, speziell bei Dr. Martina Werner für die zahlreichen TEM-Messungen und die intensiven Diskussionen, Dr. Breitenstein, Dr. Langenkamp und Dr. Rakotoniaina für die EBIC- und Thermografiemessungen, sowie viele fruchtbare Diskussionen. Herrn Schomann von der damaligen Firma ASE danke ich für die Prozessierung der Industriesolarzellen, Herrn

Bräutigam von der Fa. Bayer in Uerdingen für die großflächige Politur der Wafer, sowie der damaligen Fa. Bayer Solar in Freiberg für die Bereitstellung vieler Proben. Wichtig zum Gelingen dieser Arbeit war außerdem die erfolgreiche Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme. Bedanken möchte ich mich hier bei Stefan Peters für die Herstellung der RTP-Solarzellen und die Hilfe beim Verständnis einiger Solarzellprozessschritte, Herrn Prof. Dr. Schindler für Anregungen zu dieser Arbeit, Dr. Christophe Ballif für viele Diskussionen und Hilfe beim Korrekturlesen. Innerhalb des KOSI-Arbeitskreises vertiefte sich auch die Zusammenarbeit mit der Universität Konstanz. Hier möchte ich insbesondere Alexander Hauser für die Wasserstoffpassivierung und Dr. Giso Hahn für die wellenlängenabhängige *IQE*-Messung danken. Eine Motivation zur ständigen Verbesserung der Versetzungsdichtemessung entsprang der Zusammenarbeit mit dem Institut Access e. V. in Aachen, wo ich besonders Dr. Dieter Franke für einige Einblicke in die Versetzungsentstehung danke. Herrn Dr. Wolf vom IKZ in Berlin danke ich ganz besonders für das auf Seite 29 dargestellte Bild mit den „Defektschläuchen“, welches er mir freundlicherweise zur Verfügung stellte. Allen weiteren, hier nicht genannten Beteiligten der Arbeitskreise DIXSI und KOSI danke ich ebenfalls für die angenehme Zusammenarbeit und viele Diskussionen.

Außerhalb dieses Kreises bedanke ich mich bei Dr. Simona Binetti für die Photolumineszenzmessungen, Dr. Volker Westphal für das Korrekturlesen und die Hilfe bei so manchem Programmierproblem in Delphi.

Ein großer Dank gilt meiner Frau Cornelia Rinio für die stete Motivation, „am Ball zu bleiben“, ihre Geduld und die große Hilfe beim Korrekturlesen dieser Arbeit.

19 Index

A

Antireflexschicht 17, 23
Ätzbild
 Gamma-Werte 78
 Strukturvergleich 79
 Versetzungsdichtemessung 57
Ätzung 47
 Ätzdauer 47
Auflösung 39
Auger-Rekombination 12

B

Back Surface Field 17
Bereichsauswahl 59
Bildverarbeitung 50
Blockboden 90
Blockguss-Verfahren 14
Blockrand 84
BSF *Siehe* Back Surface Field
Burgersvektor 24

C

Cluster *Siehe* Versetzungscluster
Czochralski-Verfahren 14

D

dangling bonds 21
Defekte 24
Diffusion 42
Diffusionslänge 6, 42, 55, 86
 Definition 10
 effektive 11
 Hintergrunddiffusionslänge 11, 33
 Zusammenhang mit IQE 33, 35
Donolato-Modell 30
 Fit an die Messwerte 58

DPCT 62

E

EQE
 Definition 12
 Messung 38
Eutektikum 17

F

Feretdurchmesser 50
Feuern 17
Formfaktor 51
Füllfaktor 7

G

Gettern 3, 18, 86, 94, 103, 110, 117
Gleitebene 25
Gleiten von Versetzungen 25, 82

H

Herstellung
 Solarzelle *Siehe* Solarzellprozessierung
 Wafer 14
Hochpassfilterung 86

I

ImageC 50, 130
Industrieprozess 15
Injektionsabhängigkeit 9
Inversionskanal 64
IQE
 Definition 12
 Messung 38

K

Kennlinie 7
Klettern von Versetzungen 25, 82
Koordinatentransformation 120
Korngrenze
 Großwinkel- 28

Kleinwinkel- 28
Tilt- 28
Twist- 28
Zwillings- 28, 86

Kristallisation 14

Kupfer 20

Kurzschlussstrom 7, 38

L

LBIC 38

Lebensdauer 6, 9

Leerlaufspannung 7

Leerstellen 25, 82

Leistung

elektrische 7

Lichtspot 39, 43, 122

Lichtstrom 8

Linienrekombinationsgeschwindigkeit 10

Lock-In 39, 40, 62

M

Majoritäten 6

Minoritäten 6

N

Netzwerkmodell 67

O

Oberflächen 7

Oberflächenpassivierung *Siehe* Passivierung

Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit 9, 17,
34, 35, 36

Objekterkennung, automatische 50

Ofen 15

P

Passivierung

Oberflächen- 7, 23

Wasserstoff- 21, 111

PC1D-Simulation 35

benutzte Parameter 131

IQE (Diffusionslänge) 35

IQE (Wellenlänge) 14, 34

Phosphorsilikatglas 17

Photolumineszenzmessungen 90, 93

POCl₃ 17

Q

Quanteneffizienz

Definition 12

Messung 38

Topogramm 41

Quarzrohröfen *Siehe* Ofen

Quotientenbild 50

R

Randabdunklung *Siehe* Vignettierung

RCA-Reinigung 15

Reflexion 13

Reflexionsdetektor 40

Reflexionsfaktor

Topogramm 41

Rekombination 6

Auger-Rekombination 12

Störstellenrekombination 11

Rekombinationsstärke 10, 56

RGS-Verfahren 65

RTP *Siehe* Solarzellprozessierung

S

Sägen, Wafer 15

Sägeschaden 15

Schraubenversetzung *Siehe* Versetzung

Secco-Ätzung 47

Selbstinterstitielle 25

Serienwiderstand 8

Shunt 8, 66

Simulation 66

Solarzelle

Aufbau 6

Solarzellprozessierung 16

konventionell 15

RTP-Ofen 18

RTP-Verfahren 15

Störstellen-Rekombination 11, 21
Stufenversetzung *Siehe* Versetzung

T

TEM 26, 80, 93, 105
Thermografie 62

U

unabgesättigte Bindungen 21

V

Versetzung 24, 27
Versetzungskuster 27, 79, 82
Versetzungsdichte 26
 Berechnung aus gemessenen Positionen 54

Topogramm 56
Versetzungsmultiplikation 25
Versetzungsradius 32
Vignettierung 49

W

Wafer 15
Wasserstoffpassivierung *Siehe* Passivierung
Wellenlänge
 Einfluss auf IQE 14

Z

Zwei-Dioden-Modell 8