

# **Analyse von Defekten in fest- und flüssigphasenkristallisierten Silizium-Dünnschichtsolarzellen auf Glassubstrat**

vorgelegt von  
Diplom-Physiker

**Simon D. Steffens**

geboren in Koblenz

Von der Fakultät IV - Elektrotechnik und Informatik  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Christian Boit

Gutachter: Prof. Dr. Bernd Rech

Gutachter: Prof. Dr. Martin Kittler

Gutachterin: Dr. Christiane Becker

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 05. Mai 2014

Berlin 2014

D83



*„Perfection has one grave defect: it is apt to be dull.“*

William Somerset Maugham



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1	Materialqualität und Ladungsträgerlebensdauer . . . . .	7
2.2	Defekte in polykristallinem Silizium . . . . .	9
2.2.1	Offene Siliziumbindungen . . . . .	10
2.2.2	Korngrenzen und Stapelfehler . . . . .	10
2.2.3	Versetzungen und Verunreinigungen . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>13</b>
3.1	Präparation von polykristallinen Siliziumschichten . . . . .	13
3.1.1	Elektronenstrahlverdampfung . . . . .	13
3.1.2	Fest- und Flüssigphasenkristallisation . . . . .	17
3.1.3	Thermische Nachbehandlung . . . . .	18
3.1.4	Wasserstoffpassivierung . . . . .	21
3.1.5	Zellprozessierung der elektronenstrahlkristallisierten Schichten . . . . .	21
3.2	Charakterisierung von polykristallinen Siliziumschichten . . . . .	22
3.2.1	Suns- $V_{OC}$ . . . . .	22
3.2.2	Raman-Spektroskopie . . . . .	23
3.2.3	Photothermische Deflexionsspektroskopie . . . . .	23
3.2.4	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	24
3.2.5	Photolumineszenz . . . . .	25
3.2.6	Elektronenstrahlinduzierte Strommessungen . . . . .	25
3.2.7	Elektronenspinresonanz . . . . .	26
<b>4</b>	<b>Die Rolle der maximalen Prozesstemperatur</b>	<b>29</b>
4.1	Die offene Klemmspannung . . . . .	29
4.2	Raman-Spektroskopie . . . . .	31
4.3	Elektronenspinresonanz . . . . .	32
4.4	Zusammenfassung des Kapitels . . . . .	34
<b>5</b>	<b>Strukturelle Defekte</b>	<b>35</b>
5.1	Versetzungen und Stapelfehler in festphasenkristallisiertem Silizium . . . . .	35
5.1.1	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	35
5.1.2	Defektätz-Analyse durch Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	38
5.2	Versetzungen in flüssigphasenkristallisiertem Silizium . . . . .	41
5.2.1	Bestimmung der Versetzungsdichte . . . . .	43
5.2.2	Rekombinationsaktivität . . . . .	44
5.2.3	Ursprung der Versetzungen . . . . .	47

5.3	Kristallinität . . . . .	50
5.3.1	Die kristalline Qualität des Volumenmaterials . . . . .	51
5.3.2	Die Grenzfläche des elektronenstrahlkristallisierten Siliziums zum Substrat . . . . .	53
5.4	Zusammenfassung des Kapitels . . . . .	57
<b>6</b>	<b>Analyse der strahlenden Rekombinationsprozesse an Versetzungen</b>	<b>59</b>
6.1	Photolumineszenzuntersuchungen . . . . .	59
6.1.1	Defektlumineszenz in festphasenkristallisiertem Silizium . . . . .	60
6.1.2	Defekt- und Band-Band-Lumineszenz in flüssigphasenkristallisiertem Silizium . . . . .	62
6.2	Ursprung der Lumineszenz in festphasenkristallisiertem Silizium . . . . .	67
6.2.1	Linienposition: Die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz . . . . .	68
6.2.2	Intensität: Die Rolle des Sauerstoffs und der Kristallinität . . . . .	72
6.3	Die Lage der Defektniveaus . . . . .	76
6.3.1	Verringerte Bandlückenenergie . . . . .	78
6.3.2	Zusätzliche Energieniveaus . . . . .	81
6.4	Zusammenfassung des Kapitels . . . . .	82
<b>7</b>	<b>Analyse der offenen Siliziumbindungen</b>	<b>83</b>
7.1	DB-Defekte in polykristallinem Silizium . . . . .	83
7.1.1	Einfluss der Wasserstoffpassivierung . . . . .	85
7.1.2	Einfluss der thermischen Nachbehandlung . . . . .	86
7.2	Ursprung der DB-Defekte . . . . .	88
7.3	Modell der DB-Defekte . . . . .	90
7.4	Modelle für Versetzungen . . . . .	93
7.5	Zusammenfassung des Kapitels . . . . .	94
<b>8</b>	<b>Modellierung der Rekombinationsprozesse an Versetzungen und DB-Defekten</b>	<b>95</b>
8.1	Simulationsmodell . . . . .	95
8.1.1	Beschreibung des Simulationsprogramms . . . . .	96
8.1.2	Struktur des Modells . . . . .	98
8.2	Ergebnis der Simulation . . . . .	99
8.3	Diskussion der Simulation . . . . .	100
8.4	Zusammenfassung des Kapitels . . . . .	103
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>105</b>
	<b>Literatur</b>	<b>111</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>IX</b>
	<b>Liste der Publikationen</b>	<b>XI</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>XIII</b>

## Abstract

Solid phase crystallized (SPC) and electron-beam crystallized (EBC) poly-Si layers on SiC- and SiO<sub>x</sub> coated glass substrates are analyzed with respect to defect induced recombination processes. The impact of the different defect types on the open circuit voltage  $V_{OC}$  is discussed to identify the limiting defect species.

A variation of the thermal treatment of these layers shows an improved crystallinity for higher process temperatures. This is referred to the annealing of structural defects like stacking faults and the reduced volume of the defect-rich areas at grain boundaries. The correlation of the crystalline quality and the electrical quality is discussed.

Dislocation densities of  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  are measured for the SPC material. It is shown, that a reduction of this density by thermal post treatments, that are compatible with the used glass substrates, is not possible. The spatially inhomogeneous dislocation density in the EBC material is estimated to be less than  $10^5 \text{ cm}^{-2}$  in the high quality regions and greater than  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  in the defect-rich regions.

The recombination activity of the dislocations in the EBC material on SiC is measured temperature and depth dependent. The measurements hint at diffusion lengths smaller than the layer thickness (10  $\mu\text{m}$ ) or a strong recombination activity at the buried Si-SiC interface. The interface is investigated by Raman spectroscopy. It is shown that the silicon region adjacent to the interface ( $\sim 0,5 \mu\text{m}$ ) exhibits a poor crystalline quality. In case of the EBC material on SiO<sub>x</sub> the crystallinity of the silicon near the interface is not reduced. The EBC material on SiO<sub>x</sub> also shows a lower dangling bond density and a reduced defect-related absorption of subbandgap photons.

The origin of the defect-induced photoluminescence is investigated. In EBC material the radiative recombination at dislocations is responsible for the subbandgap luminescence. In SPC layers a correlation between the oxygen concentration and the defect luminescence intensity is revealed. With increasing temperature of the thermal post-treatment the defect luminescence is reduced. This can be attributed to two causes: The oxygen concentration is reduced by thermal annealing due to an improved crystallinity. The capture cross section of the dislocations is lowered due to the relaxation of the strain field around dislocations. Temperature dependent Photoluminescence is used to determine the energy positions of the defect levels responsible for the radiative recombination in SPC material. An energy distance to the conduction band of 163 meV and 122 meV is found for the two major luminescence peaks.

Using electron spin resonance the dangling bond defect concentration is measured. The density of these paramagnetic defects in SPC material is reduced by thermal annealing and hydrogen passivation. A correlation between the  $V_{OC}$  and the dangling bond density shows, that the electrical quality of the SPC material substantially depends on this defect type.

However, the experimental data shows that the sole analysis of the dangling bonds is not sufficient to describe the  $V_{OC}$ -limiting recombination mechanisms.

To address this, numerical calculations are made to simulate the limitation of the  $V_{OC}$  with respect to the dangling bond and dislocation defects. The defect densities and energy levels that are experimentally determined in this work are used for the simulations. The comparison of the experimental data and the simulation reveals, that the  $V_{OC}$  is limited by the dangling bonds in case of unpassivated SPC material. After the saturation of dangling bonds by hydrogen the dislocations are the limiting defect type, restraining the  $V_{OC}$  to values below 500 mV.

In EBC material the dislocation densities are a few orders of magnitude lower than in the SPC material. This enables the material to reach open circuit voltages far beyond 500 mV, although the dangling bond densities are comparable to those in the hydrogenated SPC material. This means that the main difference between SPC and EBC material are not the grain size and the amount of grain boundaries but the improved intra-grain quality due to a reduced dislocation density.

# 1 Einleitung

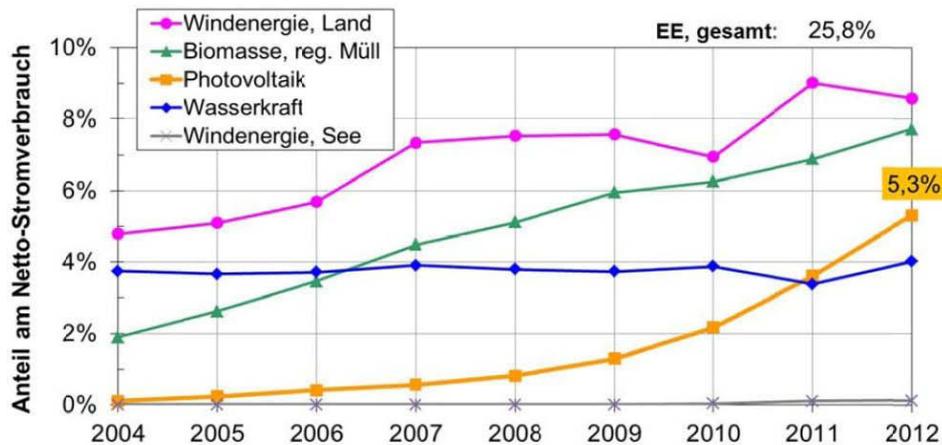
Die Energieversorgung der Zukunft steht vor zwei großen Herausforderungen. Auf der einen Seite wächst der Energiebedarf der Menschheit: Die Bevölkerung der Erde nimmt stetig zu und der pro-Kopf-Energieverbrauch steigt. Auf der anderen Seite steht die Endlichkeit der Erde: Die meisten Ressourcen, die wir heute zur Energiegewinnung nutzen, wie Öl, Kohle und Gas sind auf unserem Planeten nur begrenzt verfügbar. Die Nutzung dieser Rohstoffe zur Energiegewinnung hat darüber hinaus unvorhersehbare Auswirkungen auf das Ökosystem der Erde.

Am 27. September 2013 wurde der erste Teil des fünften Sachstandsbericht des Weltklimarats (IPCC) in Stockholm vorgestellt, um politische Entscheidungsträger über die klimatischen Veränderungen und deren Ursachen, Folgen und Risiken zu informieren [IPC2013]. Die beteiligten Wissenschaftler sind sich einig, dass der Anstieg der Kohlendioxid-Konzentration ( $\text{CO}_2$ ) seit der industriellen Revolution die Hauptursache des Klimawandels ist. Im Mai 2013 hat die Konzentration des Treibhausgases  $\text{CO}_2$  in der Atmosphäre die Marke von 400 ppm überschritten; ein Wert, der nicht durch natürliche, erdgeschichtliche Schwankungen erklärt werden kann.

Um den  $\text{CO}_2$ -Ausstoß dauerhaft zu reduzieren, müssen realisierbare Alternativen zur Verbrennung fossiler Brennstoffe entwickelt werden. Hier bietet die Photovoltaik (PV) ein großes Potenzial: Mit einer auf der Erde eingestrahelten Leistung von 125 000 TW stellt die Sonne eine Energiequelle dar, die den Bedarf der Menschheit (im Jahr 2013 etwa 16 TW) um ein Vielfaches übersteigt und dabei für Jahrmillionen zur Verfügung stehen wird. Die Photovoltaik stellt eine Form der regenerativen Energieerzeugung dar, die die Möglichkeit bietet, diese Strahlungsenergie direkt in elektrische Energie umzuwandeln.

Die technische Umsetzbarkeit dieses Prinzips wurde schon 1941 von Russell Ohl gezeigt [Ohl1941]. Im Jahr 1954 wurde die erste moderne Silizium-Solarzelle vorgestellt [Cha1954]. Zur Energieversorgung kommt die Photovoltaik seit den 1970er Jahren verstärkt zum Einsatz, jedoch macht sie heute erst knapp 0,5% der weltweiten Stromerzeugung aus [IEA2013].

In den drei Jahren, in denen die vorliegende Doktorarbeit angefertigt wurde, hat sich die weltweit installierte PV-Leistung auf über 100  $\text{GW}_p$  etwa verdreifacht. In Deutschland befindet sich rund ein Drittel der weltweit installierten Leistung. Laut Bundesnetzagentur waren Ende August 2013 34,8  $\text{GW}_p$  PV-Nennleistung an der Energieversorgung beteiligt. Über das Jahr 2012 verteilt wurde in Deutschland eine PV-Stromerzeugung von etwa 28 TWh erreicht, was rund 5,3% des Netto-Stromverbrauchs entspricht [Wir2013]. Insgesamt wurden 25.8% des Netto-Stromverbrauchs durch erneuerbare Energien gewonnen (Abbildung 1.1). Die Photovoltaik spielt in Deutschland also schon heute eine tragende Rolle in der Energiewirtschaft und wird ein Standbein der nachhaltigen Energiezukunft sein.



**Abbildung 1.1:** Entwicklung des Anteils Erneuerbarer Energien (EE) am Netto-Stromverbrauch in Deutschland (aus [Wir2013]).

Um diese Entwicklung fortzusetzen und auf globaler Ebene umzusetzen, muss neben den ökologischen Anreizen die finanzielle Attraktivität dieser Technologie weiter verbessert werden. Der entscheidende Parameter für terrestrische Anwendungen ist dabei der Herstellungspreis pro Watt Moduleistung. Darüber hinaus wird für eine Energiegewinnung im Terawatt-Bereich auch die Energiebilanz, sprich der Energieaufwand zur Herstellung der PV-Anlagen, von entscheidender Bedeutung sein.

Bezüglich dieser beiden Aspekte (Wirtschaftlichkeit und Energieaufwand) bietet das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Silizium-Dünnschicht-Material Vorteile im Vergleich zur Silizium-Wafer-Technologie, die heute den PV-Markt dominiert: 85-90% der heute installierten Leistung werden mit Wafer-Solarzellen aus kristallinem Silizium (c-Si) erzeugt. Die Herstellung der Wafer ist mit einem hohen Material- und Energieverbrauch verbunden.

Die Forschung an Dünnschichtsolarzellen aus polykristallinem Silizium (poly-Si) hat das Ziel, die Dünnschichttechnologie mit den Materialqualitäten von kristallinen Siliziumwafern zu verbinden. Bisher ist es nicht gelungen, die Qualität der Wafer-basierten Solarzellen zu erreichen, da die höheren Defektdichten des poly-Si-Materials die Effizienz der Dünnschichtsolarzellen limitiert.

Seit den frühen 1950er Jahren, als sich der Forschungsschwerpunkt von Germanium zu Silizium verlagerte [Pea1949; Col1954], stellen Defekte in kristallinem Silizium den Inhalt unzähliger wissenschaftlicher Veröffentlichungen dar [Kle1959; New1982]. Trotz der Erkenntnisse, die seitdem gewonnen wurden, stellen die komplexe Natur der Defekte und ihre Auswirkung auf die elektronischen Eigenschaften die Wissenschaft vor immer neue Fragestellungen. Dies betrifft auch die kristalline Silizium-Dünnschichttechnologie, die sich vor mehr als zwei Jahrzehnten als Alternative zu kristallinen Wafern in der Mikroelektronik und Photovoltaik entwickelte [Bro1991; Gre2004]. Im Bereich der Photovoltaik gelang der

---

CSG Solar AG die Überführung dieser Technologie in die industrielle Produktion [Bas2002; Bas2006], bis die Firma im Jahr 2011 im Zuge der Krise der PV-Industrie die Insolvenz bekanntgab.

Der CSG-Ansatz (crystalline silicon on glass) beruht auf der Deposition von etwa 2  $\mu\text{m}$  dicken, amorphen Siliziumschichten auf Glas, die anschließend kristallisiert werden [Gre2004; Son2010]. Das Absorbermaterial dieser Solarzellen besteht aus polykristallinem Silizium mit Korngrößen von etwa 1-3  $\mu\text{m}$ . Die Herstellung dieser Schichten mittels Festphasenkristallisation (SPC – solid phase crystallization) wird in Kapitel 3.1 erläutert.

Nach der Festphasenkristallisation werden Defektausheilungsprozesse angewandt, um die Materialqualität der Schichten zu verbessern: Kurzzeitige Hochtemperaturprozesse [Dos1996; Cub2001; Ter2005; Rau2009] und eine Wasserstoffpassivierung [Joh1982; Ter2007; Gor2010] werden durchgeführt, um Defekte auszuheilen bzw. zu passivieren. Neben dem konventionellen Hochtemperaturprozess mittel RTA-Ofen (rapid thermal annealing) werden in der vorliegenden Arbeit auch Defektausheilungsprozesse mittels Laserstrahlung durchgeführt [Cho2012; Ste2013].

Erweitert wurde die Forschung an polykristallinen Dünnschicht solarzellen in den letzten Jahren durch ein poly-Si-Material, das über einen Flüssigphasenkristallisationsprozess hergestellt wird und mit dem Korngrößen von bis zu einigen cm erreicht werden können [Amk2011a]. Vielversprechende Ergebnisse im Bereich der Flüssigphasenkristallisation mittels Elektronen- und Laserstrahlung wurden in diesem Jahr präsentiert [Has2013; Dor2013]: Mit einer Effizienz von 11,7% wurde ein neuer Weltrekord der poly-Si-Dünnschicht solarzellen aufgestellt, verbunden mit einem enormen Sprung in der offenen Klemmspannung ( $V_{\text{OC}}$  – open circuit voltage) von 495 mV im Fall der SPC-Rekordsolarzelle [Kee2007] auf 585 mV im Fall der flüssigphasenkristallisierten Rekordsolarzelle [Dor2013]. Der Vergleich zu Silizium-Wafer-Solarzellen zeigt, dass dadurch ein großer Schritt gelungen ist hin zu den Rekord- $V_{\text{OC}}$ -Werten, die in multikristallinem Silizium (664 mV) [Sch2004; Gre2013] und monokristallinem Silizium mit Homo-Übergang (706 mV) [Zha1998; Zha2004; Gre2013] bzw. Hetero-Übergang (750 mV) [Tag2013] erreicht werden.

Die größte Herausforderung der poly-Si Dünnschicht solarzellen besteht jedoch nach wie vor in der Optimierung der elektronischen Materialqualität, die sich im  $V_{\text{OC}}$ -Wert widerspiegelt: Die Maximierung der Ladungsträgerlebensdauern führt über die Minimierung der Ladungsträgerrekombinationen. Erreicht werden kann dies durch die Vermeidung rekombinationsaktiver Defekte wie Kristallfehler und Verunreinigungen oder eine effektive Passivierung ebendieser. Da zahlreiche Defektsorten im polykristallinen Silizium existieren, die die elektronische Qualität beeinträchtigen können, ist die Identifikation der limitierenden Defektart von entscheidender Bedeutung.

Ziel dieser Arbeit ist es, für die verschieden hergestellten polykristallinen Schichten die jeweils dominante Defektsorte zu identifizieren und die Ursachen dieser Defekte zu ergründen. Die Untersuchungen werden an fest- und flüssigphasenkristallisierten Schichten

durchgeführt. Die festphasenkristallisierten Proben werden dabei mit verschiedenen Defektausheilungsprozessen und -temperaturen behandelt, um eine Variation der Defektdichten in dem Material zu erzeugen und dadurch ihren Einfluss auf die Materialqualität zu untersuchen. Die Flüssigphasenkristallisation wird mit Hilfe eines linear fokussierten Elektronenstrahls durchgeführt. Die Gliederung der Arbeit ist hier kurz zusammengefasst:

- In Kapitel 2 wird die Korrelation zwischen der offenen Klemmspannung  $V_{OC}$ , der Ladungsträgerlebensdauer  $\tau$  und den Rekombinationsprozessen hergestellt. Die für das polykristalline Material relevanten Defektsorten werden erläutert.
- In Kapitel 3 werden die experimentellen Methoden vorgestellt, die in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz kommen. Das Kapitel ist untergliedert in die Beschreibung der präparativen Methoden (3.1) und der Charakterisierungsmethoden (3.2).
- In Kapitel 4 werden die mit den Charakterisierungsmethoden gemachten Beobachtungen in Abhängigkeit des Parameters 'maximale Prozesstemperatur' dargestellt. Das Kapitel stellt eine Übersicht über die der Diskussion zugrundeliegenden Proben dar. Interpretationen dieser Beobachtungen werden nicht angeführt. In den folgenden Kapiteln 5 bis 7 werden die Ergebnisse der verschiedenen Messmethoden gegenübergestellt und diskutiert.
- In Kapitel 5 werden die kristallographischen Defekte mittels elektronenmikroskopischer Analysemethoden visualisiert und ihre Rekombinationsaktivität untersucht. Versetzungsdichten werden bestimmt und der Einfluss der Kristallinität auf die offene Klemmspannung wird diskutiert.
- In Kapitel 6 werden die optischen Rekombinationsprozesse mittels Photolumineszenz untersucht. Der Ursprung der Defektlumineszenz im fest- und flüssigphasenkristallisierten Material wird identifiziert. Die energetische Lage der an den strahlenden Übergängen beteiligten Defektniveaus wird bestimmt, welche später in die Simulationen eingehen (Kapitel 8).
- In Kapitel 7 werden die offenen Siliziumbindungen (engl. dangling bonds – DB) im polykristallinen Silizium untersucht und die Abhängigkeit des  $V_{OC}$ -Werts von der DB-Dichte diskutiert. Der physikalische Ursprung der DB-Defekte wird analysiert. Abschließend werden die experimentellen Ergebnisse mit Modellen aus der Literatur verglichen.
- In Kapitel 8 wird – aufbauend auf den experimentellen Ergebnissen der Kapitel 4 bis 7 – ein Modell vorgestellt, das den  $V_{OC}$ -Wert in Abhängigkeit der Versetzungs- und DB-Dichte berechnet. Die in Kapitel 6 bestimmten Versetzungsdichten und Energieniveaus und die in Kapitel 7 gemessenen DB-Defektkonzentrationen fließen in diese Simulation ein.

- 
- In Kapitel 9 werden die Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick auf zukünftige Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der polykristallinen Dünnschichtsolarezellen gegeben.



## 2 Grundlagen

Um den Zusammenhang zwischen den Rekombinationsprozessen und dem Solarzellenparameter  $V_{OC}$  (offene Klemmspannung), der in dieser Arbeit zur Evaluierung der elektronischen Materialqualität dient, darzustellen, wird in Kapitel 2.1 das einfachste Modell zur Beschreibung einer Solarzelle vorgestellt und in Korrelation zur Ladungsträgerlebensdauer  $\tau$  gesetzt. Kapitel 2.2 ist den Defektarten gewidmet, die in polykristallinem Silizium Einfluss auf die Ladungsträgerlebensdauer haben können und die im Laufe der vorliegenden Arbeit analysiert werden.

### 2.1 Materialqualität und Ladungsträgerlebensdauer

Die offene Klemmspannung  $V_{OC}$  dient in dieser Arbeit als makroskopische Messgröße, um die Materialqualität der Siliziumschichten zu untersuchen. Hier soll anhand der Diodengleichung die Korrelation zwischen der Materialqualität und der offenen Klemmspannung dargestellt werden, um den Einfluss der in dieser Arbeit untersuchten Rekombinationsprozesse auf die Messgröße  $V_{OC}$  zu verdeutlichen.

Im Ein-Dioden-Modell lautet die j-V-Kennlinie einer Solarzelle unter Beleuchtung [Sze2007]

$$j = j_0 \left( \exp \left( \frac{eV}{mk_B T} \right) - 1 \right) - j_{Ph} \quad (2.1)$$

wobei  $e$  die Elementarladung,  $m$  der Idealitätsfaktor,  $k_B$  die Boltzmannkonstante und  $j_{Ph}$  die durch die Beleuchtung erzeugte Photostromdichte ist. In der Sättigungsstromdichte  $j_0$  spiegelt sich das Rekombinationsverhalten der Solarzelle wider. Sie wird bestimmt durch die Lebensdauer  $\tau$  bzw. die Diffusionslänge  $L_{eff} = \sqrt{D\tau}$  der Ladungsträger:

$$j_0 = e \left( \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p} \frac{n_i^2}{N_D}} + \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n} \frac{n_i^2}{N_A}} \right). \quad (2.2)$$

Hier sind  $D_p$  und  $D_n$  die Diffusionskonstanten für Löcher und Elektronen,  $N_D$  und  $N_A$  die Dichten der ionisierten Donator- und Akzeptorzustände nahe der Bandkanten und  $n_i$  die intrinsische Ladungsträgerdichte.

Aus Gleichung (2.1) ergibt sich für  $j = 0$  folgende Gleichung für die maximal erreichbare offene Klemmspannung  $V_{OC}$ :

$$V_{OC} = \frac{mk_B T}{e} \ln \left( \frac{j_{Ph}}{j_0} + 1 \right). \quad (2.3)$$

Sie hängt direkt vom Sättigungsstrom  $j_0$  und damit von der Lebensdauer der Ladungsträger ab. Die Lebensdauer ist definiert als [Sze2007]

$$\tau(\Delta n) = \frac{\Delta n}{R(\Delta n)} \quad (2.4)$$

und ergibt sich aus der Überschussladungsträgerdichte  $\Delta n$ , die durch die Beleuchtung erzeugt wird, und verschiedenen Rekombinationraten  $R$ , die der optischen Generation von Ladungsträgern entgegenwirken. Die Raten, mit denen die Ladungsträger rekombinieren, hängen wiederum von der Überschussladungsträgerdichte ab. Rekombinationsprozesse führen zu einer Verringerung der Lebensdauer. Die Gesamtrekombinationsrate ergibt sich aus der Summe der verschiedenen Rekombinationskanäle. Daher gilt für die Lebensdauer

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{BB}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Aug}}} + \frac{1}{\tau_{\text{SRH}}} + \frac{1}{\tau_{\text{SRV}}}. \quad (2.5)$$

Sie ergibt sich aus den Raten der einzelnen Beiträge, sprich den Inversen der Lebensdauern der

- (1) strahlenden Band-Band-Rekombination ( $1/\tau_{\text{BB}}$ ),
- (2) Auger-Rekombination ( $1/\tau_{\text{Aug}}$ ),
- (3) Shockley-Read-Hall-Rekombination ( $1/\tau_{\text{SRH}}$ ) und
- (4) Ober- bzw. Grenzflächenrekombination ( $1/\tau_{\text{SRV}}$ ).

Dabei unterscheidet man zwischen den defektinduzierten Rekombinationsprozessen (3) und (4), die von Störstellen im Halbleitermaterial hervorgerufen werden, und intrinsischen Rekombinationsprozessen (1) und (2), die auch in perfekten Kristallen auftreten können.

### **(1) strahlende Band-Band-Rekombination**

Die strahlende Band-Band-Rekombination beschreibt den Übergang eines Elektrons vom Leitungsband in das Valenzband unter Aussendung eines Photons. Sie findet vor allem in direkten Halbleitern statt. In indirekten Halbleitern wie Silizium ist die Wahrscheinlichkeit für diesen Rekombinationsprozess geringer, da ein zusätzliches Phonon zur Impulserhaltung an dem Prozess beteiligt sein muss. Dieser Umkehrprozess der optischen Ladungsträgergeneration kann als Photolumineszenz detektiert werden und wird in Kapitel 6 zusammen mit defektinduzierten, strahlenden Rekombinationsmechanismen untersucht.

### **(2) Auger-Rekombination**

Bei der Auger-Rekombination handelt es sich wie bei der Band-Band-Rekombination um einen intrinsischen Prozess, bei dem ein Elektron im Leitungsband mit einem Loch im Valenzband rekombiniert. Die dabei freiwerdende Energie geht beim Auger-Prozess auf einen

dritten Ladungsträger über [Aug1923]. Auger-Rekombination wird für die Limitierung der offenen Klemmspannung im Solarzellenbetrieb (AM1,5 Beleuchtung) ausgeschlossen, da sie erst bei Überschussladungsträgerdichten relevant wird, die größer als die Dotierkonzentration sind (Hochinjektionsbereich).

### **(3) Rekombination über Volumendefekte**

Der Fokus der vorliegenden Arbeit zu Rekombinationsprozessen in polykristallinen Siliziumschichten liegt auf den defektinduzierten Rekombinationsmechanismen. Defekte rufen Energiezustände in der Bandlücke hervor. Die Rekombination über solche Defekte wurde 1952 von Shockley, Read und Hall in einem statistischen Modell beschrieben [Sho1952; Hal1952]. Den defektinduzierten Rekombinationsprozessen im Volumen der Siliziumabsorber sind die Kapitel 6 und 7 gewidmet.

### **(4) Oberflächenrekombination**

Die Oberflächen- bzw. Grenzflächenrekombination wird relevant, wenn die Solarzelle nicht mehr durch Volumendefekte limitiert wird. Wie erwähnt, liegt das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf den Defekten im Volumen des Absorbermaterials der Solarzellen. Der Einfluss der Grenzfläche wird in Kapitel 5.3.2 diskutiert.

Je größer die Rekombinationsrate, desto kleiner die Lebensdauer und damit die Diffusionslänge  $L_{\text{eff}} = \sqrt{D\tau}$ . Da die offene Klemmspannung  $V_{\text{OC}}$  nach Gleichung (2.2) und (2.3) logarithmisch von der Lebensdauer abhängt, stellt sie einen makroskopisch messbaren Wert dar, der die elektronische Qualität des Materials widerspiegelt.

Volumendefekte im polykristallinen Silizium, die zur Rekombination der Ladungsträger beitragen können, sollen im Folgenden vorgestellt werden.

## **2.2 Defekte in polykristallinem Silizium**

Bei polykristallinem Silizium handelt es sich um ein Dünnschicht-Material, in dem ausgedehnte, kristallographische Defekte wie Korngrenzen, Stapelfehler und Versetzungen in großer Zahl vorhanden sind. Neben diesen ausgedehnten Defekten existieren ebenso Punktdefekte wie Verunreinigungen, offene Siliziumbindungen (DB-Defekte), Leerstellen und Zwischengitteratome. Da Leerstellen, Zwischengitteratome und Frenkelpaare (paarweises Auftreten von Leerstelle und Zwischengitteratom) schon bei niedrigen Temperaturen ausgeheilt werden, werden diese in der Diskussion der Hochtemperaturprozesse nicht weiter betrachtet. Im Folgenden werden die für diese Arbeit relevanten Defektsorten vorgestellt. Dabei wird weniger auf die topologische, kristallographische Natur der Defekte als vielmehr auf ihre elektrische Aktivität eingegangen.

### 2.2.1 Offene Siliziumbindungen

Offene Siliziumbindungen treten auf, wenn die Kristallstruktur derart gestört ist, dass nicht jedes Siliziumatom vier Bindungspartner besitzt. Sie sind vor allem im Bereich ausgedehnter Kristallfehler wie Korngrenzen und Versetzungen zu finden. In polykristallinem Silizium sind diese Defekte daher in hoher Dichte vorhanden und stellen nicht-strahlende Shockley-Read-Hall Rekombinationszentren dar [Joh1982; Nic1997; Feh2012]. Ihnen werden elektronische Defektniveaus in der Mitte der Bandlücke zugeschrieben [Hir1979; Jac1983]. An diesen offenen Bindungen existieren ungepaarte Elektronenspins. Das paramagnetische Verhalten dieser Defekte kann mit Hilfe der Elektronenspinresonanz (ESR) untersucht werden [Eat2010]. Quantitative Analysen der DB-Defektkonzentrationen werden in Kapitel 7 mit der elektronischen Qualität des Absorbermaterials korreliert.

### 2.2.2 Korngrenzen und Stapelfehler

Als Korngrenze wird die Grenzfläche zwischen zwei Kristalliten desselben Materials bezeichnet. Diese zweidimensionalen Defekte weisen eine hohe Dichte von offenen Siliziumbindungen auf, da beim Übergang von einer Kristallorientierung zu einer anderen die tetraedrische Struktur des Gitters gestört ist. Flächendefektdichten der DB-Defekte an Korngrenzen von bis zu  $10^{12}$ - $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  werden gemessen und Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten reichen von  $10^4 \text{ cm/s}$  für passivierte und  $10^7 \text{ cm/s}$  für unpassivierte Korngrenzen [Set1975; Car2006]. Nach Taretto *et al.* kann die Diffusionslänge  $L_{\text{eff}}$  in Abhängigkeit der Rekombinationsaktivität an Korngrenzen über

$$L_{\text{eff}} = \frac{L_{\text{mono}}}{\sqrt{1 + \frac{2S_{\text{KG}}L_{\text{mono}}}{Dg}}} \quad (2.6)$$

abgeschätzt werden, wobei  $L_{\text{mono}}$  die Diffusionslänge in Abwesenheit von Korngrenzen,  $S_{\text{KG}}$  die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit,  $D$  die Diffusionskonstante und  $g$  die Korngröße ist. Für unpassivierte Korngrenzen ( $S_{\text{KG}} = 10^7 \text{ cm/s}$ ) errechnet sich bei typischen Werten für  $L_{\text{mono}} = 100 \mu\text{m}$  und  $D = 20 \text{ cm}^2/\text{s}$  die Diffusionslänge zu  $L_{\text{eff}} \approx 0,1 \mu\text{m}$  für festphasenkristallisiertes Silizium ( $g \approx 1 \mu\text{m}$ ) bzw.  $L_{\text{eff}} \approx 3,2 \mu\text{m}$  für flüssigphasenkristallisiertes Silizium ( $g \approx 1 \text{ mm}$ ). Unpassivierte Korngrenzen können demnach erheblichen Einfluss auf die maximal erreichbare offene Klemmspannung  $V_{\text{OC}}$  haben.

Altermatt und Heiser haben den  $V_{\text{OC}}$ -Wert in Abhängigkeit der Korngröße  $g$  berechnet und mit experimentellen Ergebnissen aus der Literatur verglichen [Alt2002]. Entsprechend den Gleichungen (2.3) und (2.6), werden die höchsten  $V_{\text{OC}}$ -Werte in den Solarzellen mit den größten Korngrößen erreicht. Abweichungen von diesem Trend zeigen aber, dass die Korngröße allein nicht für die Vorhersage des  $V_{\text{OC}}$ -Werts entscheidend ist. So erreichen Carnel *et al.* offene Klemmspannungen von über 530 mV bei einer Korngröße von  $0,2 \mu\text{m}$  [Car2006].

Dieses Ergebnis ist auf eine effektive Passivierung der Korngrenzen zurückzuführen, die die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit  $S_{KG}$  um mehrere Größenordnungen verringert.

Eine Passivierung der Korngrenzen in poly-Si ist durch die Absättigung der offenen Siliziumbindungen mit atomarem Wasserstoff möglich, der mit Hilfe eines Plasmaprozesses in die Schichten eingebracht wird. Diese Methode wird in Kapitel 3.1.4 beschrieben. Auf den Einfluss dieser Wasserstoffplasmabehandlung wird in den Diskussionskapiteln der verschiedenen Defektsorten eingegangen.

Einen Sonderfall der Korngrenzen stellen die sogenannten CSL-Korngrenzen dar. Die englische Abkürzung CSL (coincidence site lattice) beschreibt Grenzen zwischen zwei Kristalliten, die Gitterplätze über beide Halbkristalle hinweg besitzen. Über die Anzahl der Koinzidenzgitterplätze pro Einheitszelle kann der Korngrenze ein „ $\Sigma$ “-Wert zugeordnet werden. In der Familie der CSL-Korngrenzen kommt der  $\Sigma 3$  Korngrenze eine gesonderte Rolle zu. Diese Zwillingskorngrenze ist elektrisch inaktiv, da für jedes Siliziumatom die tetraedrische Struktur der Bindungen erhalten bleibt. CSL-Korngrenzen werden in Kapitel 5.2.3 behandelt.

Bei einem Stapelfehler handelt es sich um einen zweidimensionalen Defekt, bei dem die Stapelfolge des Gitters gestört ist. Die vierbündige Struktur zu den nächsten Nachbarn ist dabei, wie bei der  $\Sigma 3$  Zwillingskorngrenze, ungestört. Nichtsdestotrotz werden rekombinationsaktive Stapelfehler beobachtet, die einen Einfluss auf die offene Klemmspannung haben können [Ges2007; Ges2009].

### 2.2.3 Versetzungen und Verunreinigungen

Versetzungen werden erstmals in den Arbeiten zur Elastizitätstheorie von Timpe (1905) und Voltaterra (1907) beschrieben. 1956 gelingt Hirsch *et al.* die direkte Beobachtung von Versetzungen mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie [Hir1956]. Versetzungen sind eindimensionale Defekte, die zum einen das plastische Verhalten von kristallinen Materialien, zum anderen ihr elektronisches Verhalten bestimmen. Mechanischer Stress, der während der Materialprozessierung (Kristallwachstum, Temperaturbehandlung) induziert wird, kann durch die Bildung von Versetzungen abgebaut werden. Äußere Einflüsse wie mechanische Spannungen oder hohe Temperaturen können zur Bewegung der Versetzungen führen. Die dadurch definierte Gleitebene enthält immer die Versetzungslinie.

Der Einfluss dieser Kristallfehler auf die elektronischen Eigenschaften des Materials soll hier kurz vorgestellt werden. Eine allgemein akzeptierte Theorie für die Rekombination an Versetzungen geht von einem zweistufigen Prozess aus, bestehend aus dem Einfang von Ladungsträgern an der Versetzung und der anschließenden Rekombination über energetisch tiefer liegende Defektzustände: Versetzungen sind lineare Defekte, die von elastischen Verzerrungen umgeben sind. Dieses Verspannungsfeld führt zur Ausbildung flacher Ener-

giebänder, die sich vom Leitungsband und Valenzband abspalten [Lel1992]. Ladungsträger werden von den Energiezuständen der flachen Bänder eingefangen. Während die direkte Rekombination zwischen den flachen Bändern nur sehr schwach ist, kann die Anwesenheit von zusätzlichen, tiefen Defektzuständen, die beispielsweise von DB-Defekten oder von an Versetzungen angelagerten Verunreinigungen hervorgerufen werden, die Rekombinationsaktivität der Versetzung drastisch steigern [Kve2001]. Hier sei angemerkt, dass es sich dabei in erster Linie um nicht-strahlende Rekombinationsprozesse handelt.

Die strahlende Rekombinationsaktivität von Versetzungen wurde erstmals von Drozdov *et al.* untersucht [Dro1976]. Die Autoren entdecken neben der Band-Band-Rekombination vier Spektrallinien im Energiebereich unterhalb der Bandlückenenergie, die sie mit D1-D4 bezeichnen. Die physikalische Ursache dieser Linien wird von vielen Autoren untersucht und ist noch immer nicht vollständig geklärt. Mögliche Ursachen sind Verunreinigungen entlang der Versetzung (Übergangsmetalle, Sauerstoffpräzipitate etc.), Kristalldefekte im Versetzungskern (DB-Defekte, Kinke und Jogs) und das Spannungsfeld der Versetzungen. Die wichtigsten Modelle werden in der Einleitung zu Kapitel 6.1 diskutiert.

Die strahlenden Rekombinationsprozesse an Versetzungen werden in den Kapiteln 6.1 bis 6.3 mittels Photolumineszenzmessungen untersucht. In Kapitel 5.2 werden elektronenstrahlinduzierte Strommessungen durchgeführt, die alle Rekombinationsprozesse, strahlende und nicht-strahlende, mit einschließen.

## 3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die Methoden vorgestellt, die für die Durchführung der experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit zum Einsatz kommen. Der erste Teil (3.1) umfasst die zur Präparation der poly-Si-Dünnschichten angewandten Depositions-, Kristallisations- und Nachbehandlungsprozesse. Im zweiten Teil (3.2) werden die Charakterisierungsmethoden erläutert, die für die Analyse der Defekte eingesetzt werden.

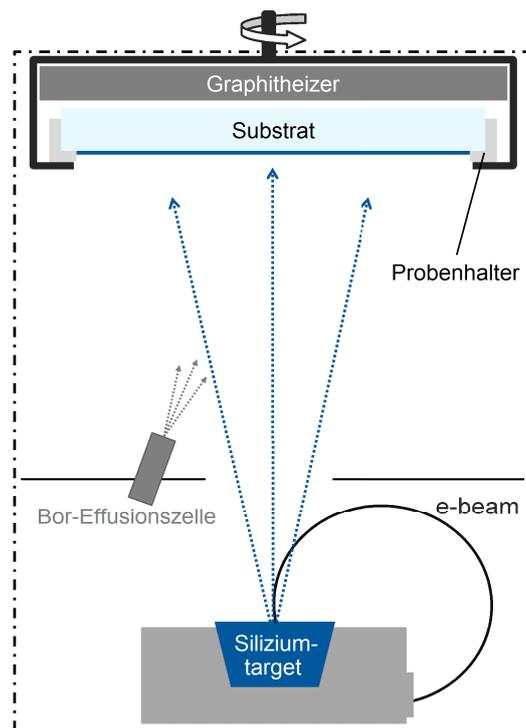
### 3.1 Präparation von polykristallinen Siliziumschichten

Die Präparation der fest- und flüssigphasenkristallisierten Schichten dieser Arbeit teilt sich in drei Prozessschritte: die Deposition der Schichten (3.1.1), die Kristallisation des Siliziums (3.1.2) und die defektpassivierende Nachbehandlung dieser Schichten (3.1.3 und 3.1.4).

#### 3.1.1 Elektronenstrahlverdampfung

Die p-dotierten Siliziumschichten werden mit Hilfe der Elektronenstrahlverdampfung abgeschieden. Die dafür verwendete Anlage ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Bei diesem physikalischen Depositionsverfahren wird das abzuscheidende Material durch Elektronenbeschuss verdampft. Die Elektronen werden von einer Wolframkathode emittiert und mit Hilfe von Magneten auf das Targetmaterial gelenkt. Bei dem hier verwendeten Target handelt es sich um einen hochreinen Silizium-Ingot. Elektronenfluss und Fokussierung werden dabei so gewählt, dass die eingebrachte Energie ausreicht, um das Silizium zu verdampfen. Die Siliziumatome breiten sich gerichtet in der Prozesskammer aus, die einen Basisdruck von  $10^{-8}$  mbar aufweist. Das Substrat wird oberhalb des Silizium-Ingots positioniert, die zu beschichtende Seite ist dem Target zugewandt. Oberhalb des Substrats befindet sich ein Heizelement, mit dem Proben temperaturen zwischen Raumtemperatur und  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  eingestellt werden können. Eine Effusionszelle mit hochreinem, elementarem Bor wird während der Si-Deposition bei Temperaturen zwischen  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $2050\text{ }^{\circ}\text{C}$  betrieben, um die Dotierung der Schichten zwischen  $5 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$  und  $1 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$  einzustellen. Während der Bedampfung rotiert der Substrathalter mit einer Drehgeschwindigkeit von 5 Umdrehungen pro Minute, um eine homogene Temperaturverteilung, Schichtdicke und Dotierkonzentration zu gewährleisten. Mit der hier verwendeten Verdampfungsanlage werden Depositionsraten von etwa  $600\text{ nm/min}$  erreicht.

Die resultierende Schichtmorphologie ist von der Oberflächenbeschaffenheit des Substrats abhängig, da die gerichtete Abscheidung zu nicht-konformalem Wachstum auf rauen Oberflächen führt. Je nach Auftreffwinkel der Teilchen entsteht Material mit unterschiedlichen Eigenschaften [Mer2013]. Zudem hängen die strukturellen Eigenschaften der aufgedampften Schichten von der Proben temperature während der Deposition ab. Bei planaren Substraten kann abhängig von der Depositionstemperatur amorphes oder feinkristallines



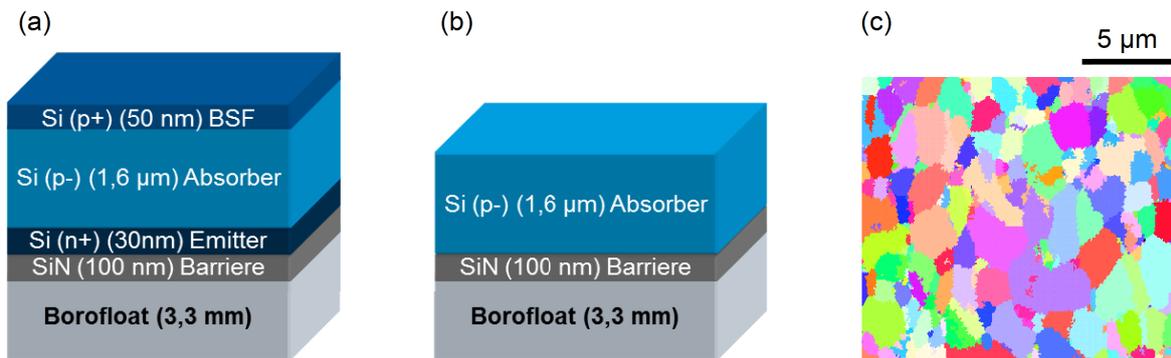
**Abbildung 3.1:** Schematischer Aufbau der Elektronenstrahlverdampfung (aus [Bec2013]). Der Elektronenstrahl („e-beam“) wird auf den Silizium-Ingot gelenkt. Das verdampfte Material scheidet sich auf dem rotierenden Substrat ab. Mit Hilfe der Bor-Effusionszelle lässt sich die p-Dotierung der wachsenden Schicht einstellen.

Material (Korngrößen von wenigen 100 nm) hergestellt werden [Bec2009]: Bei Substrattemperaturen unter 400 °C ist die resultierende Schicht amorph, da die Mobilität der Siliziumatome nicht ausreicht, um eine geordnete Struktur bilden zu können. Ist die Temperatur größer als 400 °C, wächst das Material feinkristallin auf.

Für die zwei unterschiedlichen Kristallisationsverfahren (Festphasen- und Flüssigphasenkristallisation) werden Siliziumschichten verschiedener Dicke hergestellt.

### Festphasenkristallisationsproben

Siliziumnitrid-beschichtete Borosilikat-Gläser (*Schott Borofloat (BF) 33*) werden als Substrat für die Festphasenkristallisationsschichten benutzt. Die 100 nm dicke Siliziumnitrid-Schicht (SiN) dient als Diffusionsbarriere für Verunreinigungen aus dem Glas. Sie nimmt zeitgleich die Funktion einer Antireflexionsschicht ein. Auf die SiN-Seite des Substrats werden sukzessive drei Siliziumschichten aufgebracht: eine stark Phosphor-dotierte (n+) Schicht von 30 nm Dicke, eine 1,6 µm dicke, schwach Bor-dotierte (p-) Schicht und eine 50 nm dicke, stark Bor-dotierte (p+) Schicht. Da mit dem in dieser Arbeit verwendeten Elektronenstrahlverdampfer aus prozesstechnischen Gründen keine n-dotierten Schichten hergestellt



**Abbildung 3.2:** Aufbau und EBSD-Bild der festphasenkristallisierten Proben. (a) zeigt den kompletten Solarzellenstapel, (b) das Absorbermaterial ohne die hochdotierten Schichten. In (c) ist eine typische EBSD-Aufnahme nach der Festphasenkristallisation dargestellt.

werden können, wird die n+-Schicht mittels PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) abgeschieden. Sie wird mit einer Phosphordotierung von  $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  abgeschieden und stellt den Emitter der Dünnschichtsolarzelle dar. Darauf folgt die Absorberschicht, die eine Bordotierung von  $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  aufweist. Die mit einer Bor-Konzentration von  $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  hochdotierte, p-leitende Schicht dient als „back surface field“ (BSF) für die in der Absorberschicht generierten Ladungsträger. Das resultierende Schichtsystem BF/SiN/n+/p-/p+ ist in Abbildung 3.2 (a) dargestellt. Die Siliziumschichten werden amorph abgeschieden (Substrattemperatur  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und im Anschluss an die Deposition in einem Ofenprozess bei  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert (Kapitel 3.1.2).

Um die elektronische Qualität der Absorberschicht auch ohne den Einfluss der hochdotierten Siliziumschichten zu untersuchen, werden zusätzlich BF/SiN/p- Proben hergestellt: Die  $1,6 \mu\text{m}$  dicke, niedrig dotierte Absorberschicht wird ohne Emitter und BSF auf das SiN beschichtete Glassubstrat aufgebracht (Abbildung 3.2 (b)). Um die Ergebnisse der einzelnen Charakterisierungsmethoden miteinander korrelieren zu können, wird in jedem der Deposition folgenden Prozessschritte (Kristallisation, thermische Nachbehandlung, Wasserstoffpassivierung) jeweils ein Exemplar der beiden Probenkonfigurationen (ein vollständiger Solarzellen-Schichtstapel und eine Absorberschicht) zusammen prozessiert. Welche der beiden Konfigurationen für die einzelnen Charakterisierungsmethoden verwendet wurde und welche zusätzlichen Präparationsschritte nötig sind, wird in den jeweiligen Kapiteln zur Charakterisierung beschrieben (Kapitel 3.2.1 bis 3.2.7).

#### Flüssigphasenkristallisationsproben

Bei der Deposition des Siliziumabsorbers in der Elektronenstrahlverdampfungsanlage wird eine Substrattemperatur von  $\geq 600^\circ\text{C}$  gewählt. Damit wächst das Material feinkristallin auf. Die nominelle Dotierung beträgt etwa  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Die hohen Depositionsraten der Elektronenstrahlverdampfung ermöglichen die Abscheidung der  $10 \mu\text{m}$  dicken Schichten in wenigen Minuten.

Als Substrat werden für die Experimente zur Elektronenstrahlkristallisation (EBC – Electron Beam Crystallization)  $1,1 \text{ mm}$  dicke Corning Eagle XG Gläser verwendet. Die Grenzschicht zum Siliziumabsorber muss mehreren Anforderungen genügen. Sie muss eine ausreichende thermische Stabilität aufweisen, da während der Kristallisation unmittelbarer Kontakt zu geschmolzenem Silizium besteht. Sie soll darüber hinaus als Diffusionsbarriere für Verunreinigungen aus dem Glassubstrat dienen. Um thermomechanische Spannungen zu minimieren, muss der thermische Ausdehnungskoeffizient an den des Siliziums und des Glassubstrats angepasst sein. Die Schicht muss frei von Wasserstoff sein, um ein Abplatzen während der Hochtemperaturbehandlung zu vermeiden. In dieser Arbeit wird zwischen zwei Materialien unterschieden:

**EBC auf SiC:** Zwischen Glassubstrat und Silizium wird ein Schichtstapel aus Siliziumoxid ( $200 \text{ nm}$ ) und Siliziumcarbid ( $10 \text{ nm}$ ) aufgebracht. Hierbei übernimmt die Siliziumoxidschicht ( $\text{SiO}_x$ ) die Rolle der Diffusionsbarriere, die Siliziumcarbidschicht (SiC) fungiert als Benetzungsschicht für das flüssige Silizium während der Kristallisation [Amk2011a; Dor2012]. Beide Schichten werden mit Hilfe von Sputterprozessen aufgebracht.

**EBC auf  $\text{SiO}_x$ :** Hier wird auf die SiC-Schicht verzichtet. Das Glassubstrat wird nur mit der  $200 \text{ nm}$  dicken  $\text{SiO}_x$ -Barriere beschichtet. Eine Kristallisation über die Flüssigphase ohne das Entnetzen der Si-Schicht wird ermöglicht durch eine zusätzliche,  $200 \text{ nm}$  dicken  $\text{SiO}_x$ -Deckschicht, die vor der Kristallisation auf die Oberfläche des Absorbers deponiert wird. Die Abscheidung dieser Deckschicht erfolgt ebenso in einem Sputterprozess. Während der Kristallisation bleibt diese Deckschicht auf dem Absorber und wird anschließend mit Hilfe von 2%-iger Flusssäure chemisch entfernt.

Bei der hier untersuchten Absorberschicht auf  $\text{SiO}_x$  handelt es sich um einen der ersten Versuche, die Elektronenstrahlkristallisation ohne die SiC-Benetzungsschicht durchzuführen. In der Literatur zeigt SiC von den drei prominentesten Zwischenschichten  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiN}_x$  und  $\text{SiC}_x$  die besten Benetzungseigenschaften, aber es erlaubt die Diffusion von Verunreinigungen aus dem Glas, absorbiert kurzwelliges Licht ( $\lambda < 500 \text{ nm}$ ) und hat schlechte grenzflächenpassivierende Eigenschaften [Dor2012].  $\text{SiO}_x$  hingegen stellt eine sehr gute Diffusionsbarriere und Grenzflächenpassivierungsschicht dar [Abe1992; Dor2012]. Die vorliegende Arbeit zeigt die ersten Defektanalysen an diesem EBC-Material.

### 3.1.2 Fest- und Flüssigphasenkristallisation

Zwei prinzipiell verschiedene Kristallisationsprozesse kommen zum Einsatz: ein Ofenprozess, in dem das Silizium während der Kristallisation in der Festphase verbleibt, und ein Prozess, in dem das Material lokal aufgeschmolzen wird und beim Erstarren kristallisiert.

#### Festphasenkristallisation

Ein mit Stickstoff durchflutetes Ofenrohr wird für die Festphasenkristallisationsprozesse verwendet. Die jeweiligen Proben werden bei einer Ofentemperatur von 250 °C in der Mitte des Rohrs platziert. Mit einer Heizrampe von etwa 1,5 K/min werden die Proben auf eine Prozesstemperatur von 600 °C erwärmt. Diese Plateautemperatur wird für 20 Stunden aufrechterhalten. Dabei wird das Material in die kristalline Phase umgewandelt. Der Abkühlprozess findet ebenfalls mit 1,5 K/min statt. Um thermisch induzierte Materialschäden wie die Bildung von Rissen oder das Abplatzen der Schicht aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten des Glassubstrats und der Siliziumschicht zu verhindern, werden langsame Heiz- und Abkühlrampen gewählt. Das resultierende, polykristalline Material weist eine mittlere Korngröße von etwa 1-2 µm auf (Abbildung 3.2 (c)). Eine bevorzugte Orientierung der einzelnen Kristallite liegt nicht vor.

In den Abbildungen dieser Arbeit werden die Datenpunkte der festphasenkristallisierten Schichten mit der englischen Abkürzung „SPC“ (Solid Phase Crystallization) gekennzeichnet.

#### Flüssigphasenkristallisation

Bei der Flüssigphasenkristallisation wird das Silizium lokal über seine Schmelztemperatur von  $T_m = 1414$  °C aufgeheizt und rekristallisiert. Die dazu nötige Energie wird mit Hilfe eines linienfokussierten Elektronenstrahls eingetragen. Die Probe wird unter dem Elektronenstrahl verfahren, sodass die Schmelzfront durch das Material gezogen wird (Zonenschmelzverfahren).

Bei der richtigen Wahl der Parameter (Verfahrgeschwindigkeit und Strahlungsleistung) kann kontinuierliches, laterales Kristallwachstum erreicht werden, bei dem die zuvor kristallisierte Region der Probe als Saatschicht für die Wachstumsfront fungiert. Dies führt zur Ausbildung ausgedehnter Körner entlang der Verfahrungsrichtung. In Abbildung 3.3 ist das EBSD-Bild (Electron Backscatter Diffraction) einer elektronenstrahlkristallisierten Schicht dargestellt. Entlang der Verfahrungsrichtung des Elektronenstrahls (im Bild von links nach rechts) werden Korngrößen von einigen Mikrometern bis Zentimetern erreicht [Amk2011a]. Eine bevorzugte Kristallorientierung liegt nicht vor.

Vor der Kristallisation werden die Proben auf eine Temperatur von 650 °C gebracht, um die thermischen Spannungen während der Kristallisation zu reduzieren und Risse im Glassub-

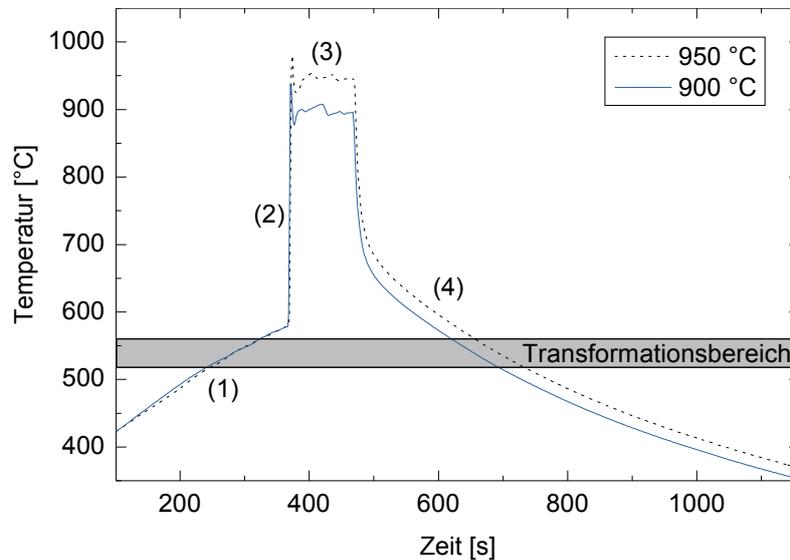


**Abbildung 3.3:** EBSD-Aufnahme einer elektronenstrahlkristallisierten Schicht (aus [Bec2013]).

strat zu verhindern. Das Vakuum in der Prozesskammer weist einen Druck von  $10^{-6}$  mbar auf. Bei der Kristallisation werden Elektronen von einer linienförmigen Wolfram-Glühkathode emittiert, mittels elektrischer Felder beschleunigt und auf die Probe fokussiert. Über die Beschleunigungsspannung kann die Leistungsdichte variiert werden, die in das Material eingetragen wird. Die Probe wird mit einer konstanten Geschwindigkeit von 6 mm/s verfahren. Der Linienfokus des Elektronenstrahls von  $90\text{ mm} \times 0,8\text{ mm}$  wird dabei durch die Siliziumschicht gezogen. Aus der Kombination von Leistungsdichte und Verfahrensgeschwindigkeit ergibt sich die Energiedichte. Für das in dieser Arbeit untersuchte elektronenstrahlkristallisierte Silizium wird eine Energiedichte von  $1,01\text{ J/mm}^2$  gewählt, die zu einem lateralen Kristallwachstum führt, wie es in Abbildung 3.3 dargestellt ist.

#### 3.1.3 Thermische Nachbehandlung

Die SPC-Proben werden bei Temperaturen von über  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  thermisch nachbehandelt, um die Materialqualität zu verbessern [Ter2005; Ter2007]. Diese kurzzeitigen Hochtemperaturprozesse sollen Defekte ausheilen [Dos1996] und Dotanden aktivieren [Cub2001]. Zu diesem Zweck kommen ein konventioneller RTA-Ofen (Rapid Thermal Annealing) und ein Lasersystem mit Linienfokus zum Einsatz. Während der konventionelle Ofenprozess schon seit Jahren für die hier behandelten Schichten angewandt wurde [Rau2009], stellt die Behandlung mit dem Laser zur Defektausheilung einen neuen Ansatz dar, die Materialqualität der hier verwendeten festphasenkristallisierten Schichten zu verbessern. Bei der Behandlung der Schichten mit Hilfe des RTA-Ofens sind sowohl die Si-Schicht als auch das Glassubstrat hohen Temperaturen ausgesetzt. Durch einen fokussierten Energieeintrag in die Si-Schicht mit Hilfe des Lasers können höhere Schichttemperaturen erreicht werden ohne das Glassubstrat zu zerstören.



**Abbildung 3.4:** RTA-Temperaturprofile für 900 °C und 950 °C bei einer Plateauzeit von 60 Sekunden. Der Ofenprozess beinhaltet eine langsame Aufheizphase durch den Transformationsbereich des Glassubstrats (1), ein schnelles Heizen auf die gewünschte Plateau-temperatur (2) und einen langsamen Abkühlvorgang durch den Transformationsbereich (4).

Die Datenpunkte der SPC-Schichten, die thermisch nachbehandelt wurden, werden mit einem zusätzlichen „TA“ (Thermal Annealing) gekennzeichnet. Dies schließt beide Nachbehandlungsprozesse (Ofen und Laser) mit ein.

## Ofen

Für die Hochtemperatur-Experimente kam das System *Heatpulse 210T* von AG ASSOCIATES zum Einsatz. 13 Wolfram-Halogenlampen mit einer Leistung von je 1,5 kW ermöglichen maximale Ofentemperaturen von 1100 °C und maximale Heizraten von 200 K/s. Das Lampenfeld ist von wassergekühlten Reflektorwänden umgeben. Innerhalb des Lampenfelds befindet sich eine für die Wärmestrahlung transparente Quarzkammer, in der die Proben prozessiert werden. Als Probenteller kommt ein 4“-Graphitwafer zum Einsatz, der in die Quarzkammer geschoben werden kann. Neben dem Probenteller befindet sich ein Thermoelement, mit dem die Temperatur in der Kammer ausgelesen und kontrolliert wird. Das Signal des Thermoelements wird von einer externen Mikrocontroller-Einheit genutzt, um die Temperatur zu regulieren. Die Quarzkammer wird während der Temperaturbehandlung mit Stickstoff durchflutet.

In Abbildung 3.4 ist ein typischer Temperaturverlauf eines RTA-Prozesses skizziert, wie er in dieser Arbeit zum Einsatz kommt. Ein Temperaturprofil wird gewählt, das an den

Transformationsbereich des Borosilikatglases angepasst ist. Die Transformationstemperatur von *Schott Borofloat 33* ist  $525\text{ }^{\circ}\text{C}$ , der Transformationsbereich liegt zwischen der unteren ( $518\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und oberen Kühltemperatur ( $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [Sch2013b]. Unterhalb des Transformationsbereichs entspricht der Ausdehnungskoeffizient des Borosilikatglases ( $3,3 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ) in etwa dem des Siliziums ( $2,6 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ). Innerhalb des Transformationsbereichs divergieren die thermischen Ausdehnungseigenschaften der beiden Materialien. Das nicht-lineare Verhalten des Ausdehnungskoeffizienten des Glases erfordert langsame Heiz- und Kühlraten, um Rissbildung zu vermeiden. Oberhalb von  $560\text{ }^{\circ}\text{C}$  weicht das Glas auf, sodass trotz der größeren Diskrepanz der Ausdehnungskoeffizienten kaum Stress zwischen Glas und Silizium aufgebaut wird und schnelle Temperaturrampen möglich sind.

Plateautemperaturen zwischen  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$  werden für die Experimente in dieser Arbeit gewählt. Abbildung 3.4 zeigt den Temperaturverlauf am Thermoelement für eine Plateauzeit von 60 Sekunden. Hierzu sei angemerkt, dass die Plateauzeit des Thermoelements 100 Sekunden beträgt, was aufgrund der thermischen Masse des  $3,3\text{ mm}$  dicken Glassubstrats einer effektiven Schicht-Plateauzeit von 60 Sekunden entspricht.

Die Aufheizphase ist gekennzeichnet durch zwei Temperaturrampen. Mit einer Heizrate von etwa  $1\text{ K/s}$  wird die Probe durch den Transformationsbereich hindurch erwärmt (1). Oberhalb des Transformationsbereichs wird eine Heizrate von ca.  $150\text{ K/s}$  gewählt, um das System innerhalb weniger Sekunden auf die gewünschte Plateautemperatur zu bringen (2). Diese Maximaltemperatur wird für die Dauer der eingestellten Plateauzeit konstant gehalten (3). Am Ende des Plateaus werden die Halogenlampen abgeschaltet und das System kühlt ab. Die Kühlrate durch den Transformationsbereich ist dabei wieder  $\sim 1\text{ K/s}$  (4).

#### **Laser**

Laserinduziertes Defektausheilen wurde mit einem Dual-Wellenlängen-Aufbau ( $808\text{ nm}$  und  $940\text{ nm}$ ) durchgeführt. Durch zeitgleiches Prozessieren mit zwei unterschiedlichen Wellenlängen werden Interferenzeffekte bei der Bestrahlung von dünnen Schichten minimiert. Dadurch wird eine homogene Materialbearbeitung gewährleistet. Der Aufbau der Firma LASERLINE verfügt über eine maximale Gesamtleistung von  $3\text{ kW}$ , mit der lokal Schichttemperaturen von über  $T_m = 1414\text{ }^{\circ}\text{C}$  erreicht werden können und somit ein Aufschmelzen des Siliziums möglich ist. Der in dieser Arbeit untersuchte Temperaturbereich für die Laser-Behandlung liegt zwischen  $860\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Das Material bleibt also in seiner festen Phase.

Während der Laserbearbeitung liegen die Proben auf einer Heizplatte, mit der sie auf eine Temperatur von  $430\text{ }^{\circ}\text{C}$  vorgeheizt werden. Dieser heizbare Probenhalter wird bei der Prozessierung senkrecht zum linienförmigen Laserfokus verfahren. Die Abmessungen des Fokusbereichs sind  $0,8\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ . Die Verfahrensgeschwindigkeit beträgt  $20\text{ cm/min}$ . Die Laserleistung wird zwischen  $0,5\text{ kW}$  und  $3,0\text{ kW}$  variiert. Während die maximale Temperatur

des RTA-Ofenprozesses 1050 °C beträgt, werden Laserprozesse bei deutlich höheren Temperaturen von 1230 °C und 1400 °C durchgeführt.

#### 3.1.4 Wasserstoffpassivierung

Im Anschluss an die unterschiedlichen thermischen Nachbehandlungsschritte werden alle in dieser Arbeit untersuchten SPC-Siliziumschichten in einer Wasserstoffplasma-Passivierungskammer prozessiert. Die Passivierung wird in einem eigens dafür angefertigten industriellen in-line remote-plasma Prototyp durchgeführt (beschrieben in [Kee2005]). Vor der Wasserstoffbehandlung wird die Siliziumoberfläche von einer nativen Oxidschicht befreit, indem sie für 3 Minuten in 2%-ige HF Säure getaucht wird. Dies erleichtert das Eindringen des Wasserstoffs während der Behandlung. Die Proben sind insgesamt 20 Minuten atomarem Wasserstoff ausgesetzt. 5 Minuten werden die Proben auf einer Prozessstemperatur von 620 °C gehalten. In weiteren 15 Minuten wird die Probe auf 300 °C abgekühlt. Während dieser Zeit wird das Plasma aufrechterhalten, um eine Effusion des Wasserstoffs zu verhindern. Die hier beschriebene Prozessierung ist dabei für alle SPC-Proben die gleiche.

Die Datenpunkte der wasserstoffpassivierten Schichten werden zusätzlich mit „HP“ (Hydrogen Passivation) gekennzeichnet.

#### 3.1.5 Zellprozessierung der elektronenstrahlkristallisierten Schichten

Während im Fall der Festphasenkristallisation komplette n+/p-/p+ Schichtstapel deponiert werden, um die elektronische Qualität des Absorbermaterials über den  $V_{OC}$ -Wert zu bestimmen, wird der elektronenstrahlkristallisierte p- Absorber auf SiC im Anschluss an die Kristallisation zu einer Solarzelle prozessiert [Has2013]:

Nach der Kristallisation wird die Probe für eine Minute bei 950 °C im RTA-Ofen behandelt, um Verspannungen im Glas abzubauen und damit ein Zerschneiden der Proben bei der weiteren Prozessierung zu verhindern. Bei der in dieser Arbeit untersuchten Si-Schicht auf SiC wurde anschließend eine Wasserstoffpassivierung bei 500 °C durchgeführt. Die Charakterisierung dieser Schichten hat keine Änderungen der Schichteigenschaften im Vergleich zum nicht-passivierten Material aufgezeigt. In den Abbildungen dieser Arbeit wird daher verkürzt die Bezeichnung „EBC“ statt „EBC+TA+HP“ gewählt.

Der p-n-Übergang im Fall des elektronenstrahlkristallisierten Materials wird durch eine hoch-dotierte, amorphe Siliziumschicht (10 nm) realisiert. Diese wird bei einer Temperatur von 320 °C mittels PECVD abgeschieden. Sie bildet mit dem Bor-dotierten Absorber einen a-Si:H(n+)/c-Si(p) Heterokontakt. Der Herstellungsprozess des Heterokontaktsystems ist in [Has2013] beschrieben.

## 3.2 Charakterisierung von polykristallinen Siliziumschichten

In diesem Teil des Kapitels werden die Charakterisierungsmethoden vorgestellt, die in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz kommen. Die offene Klemmspannung wird mit Hilfe der Suns- $V_{OC}$  Methode bestimmt (3.2.1). Die kristalline Qualität der Schichten und möglicher mechanischer Stress werden mittels Raman-Spektroskopie untersucht (3.2.2). Photothermische Deflexionsspektroskopie wird angewandt, um die von Defekten hervorgerufene Absorption im Spektralbereich unterhalb der Bandlückenenergie zu detektieren (3.2.3). Strukturelle Defekte im poly-Si werden mit elektronenmikroskopischen Methoden sichtbar gemacht (3.2.4). Photolumineszenzuntersuchungen decken die strahlenden Rekombinationsmechanismen auf (3.2.5). Mittels örtlich aufgelöster Messungen des elektronenstrahlinduzierten Stroms wird die Rekombinationsaktivität der verschiedenen Bereiche untersucht (3.2.6). Den Abschluss bildet die Detektion paramagnetischer Defekte mit Hilfe der Elektronenspinresonanz (3.2.7).

### 3.2.1 Suns- $V_{OC}$

Mit Hilfe der Suns- $V_{OC}$ -Methode von Sinton und Cuevas [Sin2000] werden die offenen Klemmspannungen der n+/p-/p+ Silizium-Schichtstapel des festphasenkristallisierten Materials bestimmt. Um den vergrabenen n+ Emitter zu kontaktieren, wird ein nass-chemischer Ätzprozess angewandt, der das p-dotierte Silizium an einer Ecke der Probe entfernt, sodass die n+ Schicht freigelegt ist. Die poly-Si-Ätzlösung beinhaltet HF (50%), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%), HNO<sub>3</sub> (65%) und deionisiertes Wasser.

Der Messaufbau besteht aus einer Xenon Blitzlampe, einer Referenzsolarzelle, die die Lichtintensität misst, und zwei Messnadeln, um die Probe zu kontaktieren. Da die offene Klemmspannung bei der Suns- $V_{OC}$ -Methode stromfrei gemessen wird und eine Metallisierung der Proben nicht nötig ist, wird eine der beiden Nadeln auf die p+ Seite, die andere auf die freigelegte n+ Schicht gesetzt. Ein Superstrat-Probenhalter ermöglicht eine Beleuchtung der Proben durch die Glas-Seite.

Die Probe wird unter der Blitzlampe positioniert. Ein einzelner Blitz beleuchtet Probe und Referenzzelle. Offene Klemmspannung und Lichtintensität werden zeitabhängig gemessen. Da die Zeitkonstante für das Abklingen der Lichtintensität ( $\sim 2$  ms) sehr viel größer ist als die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger in polykristallinem Silizium (einige Nanosekunden), entspricht ein Lichtblitz einer Serie von quasi-statischen Messungen bei unterschiedlichen Lichtintensitäten. Mit Hilfe der kalibrierten Referenzsolarzelle wird aus der Lichtintensität ein pseudo-Kurzschlussstrom errechnet. Dadurch ergibt sich eine pseudo-IV-Kennlinie. Sie unterscheidet sich von einer realen IV-Kennlinie dadurch, dass kein Serienwiderstand anliegt und damit nur ein oberes Limit des Füllfaktors angegeben werden kann. In dieser Arbeit wird aus den pseudo-IV-Kennlinien lediglich der  $V_{OC}$ -Wert abgelesen.

### 3.2.2 Raman-Spektroskopie

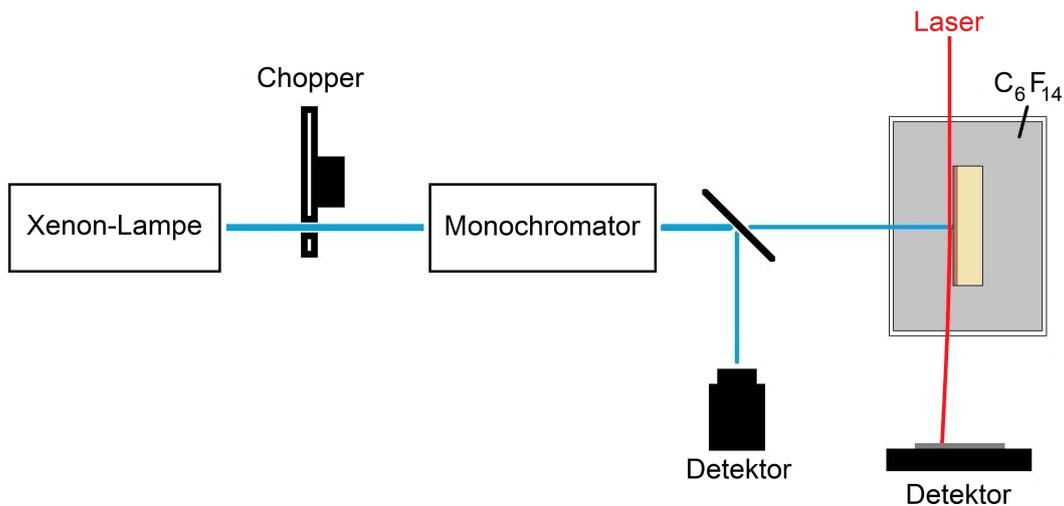
Die strukturellen Eigenschaften werden mit Hilfe der Raman-Spektroskopie untersucht. Für die 2  $\mu\text{m}$  bzw. 10  $\mu\text{m}$  dicken Proben wird ein Laser mit einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 623 \text{ nm}$  verwendet. Dies entspricht einer Eindringtiefe in kristallinem Silizium von 3  $\mu\text{m}$ . Damit beinhaltet das Raman-Spektrum sowohl Beiträge aus dem Volumen als auch von der Oberfläche. Die Untersuchungen an der Grenzfläche zum Substrat der EBC-Proben (Kapitel 5.3.2) werden hingegen mit einem grünen (500 nm) Laser durchgeführt (Eindringtiefe 550 nm).

Aus den Spektren werden die Position und die Breite des charakteristischen transversal optischen (TO) Phononsignals kristallinen Siliziums bei etwa  $520 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Eine Verschiebung der spektralen Position des Signals deutet auf Verspannungen hin, die Halbwertsbreite FWHM (full width at half maximum) des Signals ist ein Maß für die Kristallinität des Materials.

### 3.2.3 Photothermische Deflexionsspektroskopie

Mit Hilfe der Photothermischen Deflexionsspektroskopie (PDS) wird der Absorptionskoeffizient der Silizium-Dünnschichten bestimmt. Dabei ist vor allem der Spektralbereich unterhalb der Bandkante des kristallinen Siliziums interessant, in welchem die Absorption von Defektzuständen innerhalb der Bandlücke bestimmt wird. Mit einer Sensitivität von bis zu  $10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  eignet sich die PDS-Methode hervorragend für die Messung sehr niedriger Defektabsorption im Energiebereich unterhalb der Bandlückenenergie.

Bei dieser Messmethode wird die Probe in einem Glasbehälter positioniert, der mit Tetradecafluorohexan ( $\text{C}_6\text{F}_{14}$ ) gefüllt ist. Die Siliziumseite der Probe wird senkrecht mit monochromatischem Licht bestrahlt (siehe Abbildung 3.5). Als Lichtquelle kommt eine Xenon Halogenlampe zum Einsatz, deren Strahlung von einem *Digikrom DK240* Monochromator gefiltert und mittels eines Choppers moduliert wird. Der Messbereich umfasst Photonenenergien von 3,5 eV bis 0,5 eV mit einer Auflösung von 0,01 eV. Das eingestrahlte Licht führt zu einer Erwärmung der Probe. In unmittelbarer Nähe zum Ort der Einstrahlung wird diese Wärme an die umgebende Flüssigkeit abgegeben. Ein Temperaturgradient bildet sich aus. Da der Brechungsindex des  $\text{C}_6\text{F}_{14}$  sehr stark von der Temperatur abhängt, liegt während der Einstrahlung ein Brechungsindexgradient vor. Parallel zur Oberfläche des Siliziums passiert ein Laserstrahl das wärmebeeinflusste Gebiet. In der Zeit, in der das Xenon-Lampenlicht vom Chopper blockiert wird, verläuft der Laserstrahl unabgelenkt durch die Flüssigkeit. Während der Halogenlicht-Bestrahlung wird der Laserstrahl durch den ortsabhängigen Brechungsindex gebeugt. Diese Abweichung vom Ausgangszustand ist proportional zum Absorptionskoeffizienten des beleuchteten Materials. Sie wird mit Hilfe eines Si-Photodetektors bestimmt. Defektzustände, an denen die Ladungsträger strahlend rekombinieren (Fluoreszenz), tragen nicht zu der Erwärmung der Probe bei. Demnach wird mittels



**Abbildung 3.5:** Schematische Zeichnung der PDS-Methode. Die Absorption des Lichts der Xenon-Lampe führt zur Erwärmung der Siliziumschicht. Das Temperaturprofil der Flüssigkeit  $C_6F_{14}$  nahe der Siliziumoberfläche lenkt den Laserstrahl von seiner ursprünglichen Richtung ab.

PDS die Defektabsorption an nicht-strahlenden Rekombinationszentren untersucht. Damit stellt PDS eine komplementäre Messmethode zur Photolumineszenz dar, die ausschließlich die strahlende Rekombination detektiert.

### 3.2.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wird genutzt, um strukturelle Defekte in den Siliziumschichten zu identifizieren. Dazu werden Querschnittsproben der Glas/SiN/n+/p-/p+ Stapel präpariert. Probendicken von unter 100 nm sind nötig, um die Elektronentransparenz zu gewährleisten. Dies wird durch Polieren und anschließendes Ionenstrahlätzen erreicht. Zur Analyse der Proben kommt ein 200 kV *Tecnai Osiris* Mikroskop von FEI zum Einsatz. Versetzungen und Stapelfehler können anhand des Bildkontrasts in Hellfeld-Aufnahmen lokalisiert werden. Der Kontrast entsteht durch die Beugung der Elektronen am (gestörten) Kristallgitter beim Durchdringen der Probe.

Während der Vergleich der Stapelfehlerdichten qualitativ erfolgt, wird die Dichte an Versetzungen über die „random circle“ Methode abgeschätzt, die Steeds [Ste1966] von der „random line“ Methode [Ham1961] abgeleitet hat. Kreise mit beliebigem Zentrum werden in den Bereich von Interesse gezeichnet. Die Anzahl  $N$  der Schnittpunkte des Kreises mit Versetzungslinien wird bestimmt. Dann kann die Versetzungsdichte  $\rho_{\text{disl}}$  über

$$\rho_{\text{disl}} = N / (2dt) \quad (3.1)$$

berechnet werden, wobei  $d$  der Durchmesser des Kreises und  $t$  die Dicke der TEM-Probe ist.

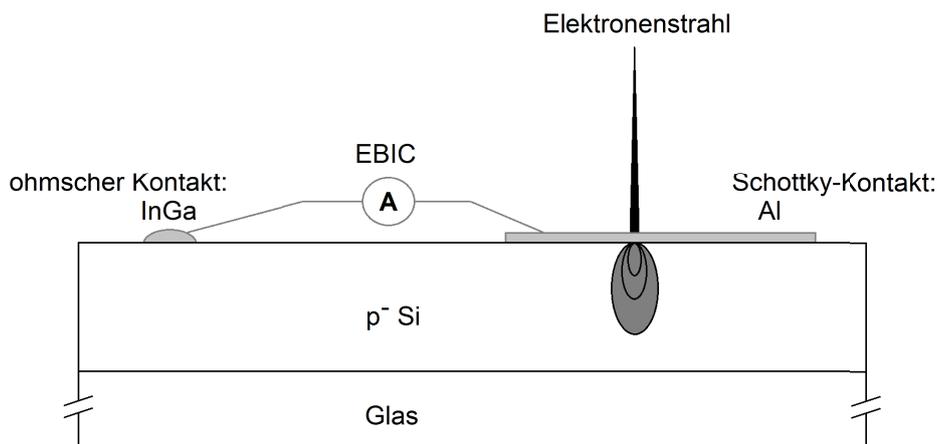
### 3.2.5 Photolumineszenz

Spektral aufgelöste Photolumineszenz wird eingesetzt, um die strahlenden Rekombinationsmechanismen im polykristallinen Silizium zu untersuchen. Die Anregungswellenlänge des Lasers liegt bei 532 nm. Eine relativ niedrige Laserleistung von 50 mW wird gewählt, um Modifikationen im Material zu verhindern. Temperaturabhängige Messungen werden im Bereich zwischen 80 K und 300 K durchgeführt. Die Größe des Laserspots beträgt etwa 100  $\mu\text{m}$ . Für festphasenkristallisiertes Silizium stellt die Spotgröße eine ausreichende Mittelung über die unterschiedlichen Bereiche (Körner verschiedener Größe und Orientierung, und ihre Korngrenzen) des Materials dar. Da diese Bedingung für flüssigphasenkristallisierte Siliziumschichten nicht erfüllt ist, das Ergebnis der PL-Messung also ortsabhängig ist, werden Bereiche von etwa 1  $\text{cm}^2$  gewählt, die mit einer Serie von Messungen abgerastert werden. Aus diesen Einzelmessungen werden Übersichtsaufnahmen erstellt, die die Lumineszenzintensität einer bestimmten Emissionswellenlänge orts aufgelöst darstellen.

Für die PL-Messungen bei 5 K wurde ein weiterer Aufbau genutzt: Ein gepulster Stickstoff-Laser (MNL 800 von LASERTECHNIK BERLIN) dient als Pumpquelle (337 nm) für einen grünen Farbstofflaser (500 nm). Die Proben befinden sich in einem auf  $10^{-6}$  mbar evakuierten Kryostaten, der mit flüssigem Helium auf eine Temperatur von 5 K gekühlt wird. Das Lumineszenzlicht von 900 nm bis 1800 nm wird mit Hilfe eines Monochromators und einer InGaAs-Diode spektral aufgelöst detektiert.

### 3.2.6 Elektronenstrahlinduzierte Strommessungen

Die flüssigphasenkristallisierten Schichten werden mit der EBIC-Methode (engl. Electron Beam Induced Current) untersucht, bei der der elektronenstrahlinduzierte Strom gemessen wird: Elektronen-Loch-Paare werden durch die Bestrahlung der Probe mit dem Elektronenstrahl eines Elektronenmikroskops erzeugt. Für die Messung des EBIC-Signals muss die Probe über einen p-n-Übergang oder einen Schottky-Kontakt verfügen. Auf die in dieser Arbeit untersuchten p-dotierten Absorber wird ein Schottky-Kontakt aus Aluminium aufgebracht. Dazu wird die Oberfläche zunächst mittels Piranha-Ätzlösung gereinigt. Das Aufdampfen der Al-Kontakte durch eine Lochmaske geschieht im Hochvakuum. Die Schichtdicke des Aluminiums beträgt etwa 10 nm. Dadurch ist die Absorption des Elektronenstrahls in der Kontaktschicht zu vernachlässigen. Anschließend wird ein nicht mit Aluminium bedampfter Bereich der Siliziumoberfläche durch Aufreiben von In/Ga mit einem ohmschen Rückkontakt versehen. Für die EBIC-Untersuchungen kommt ein EVO 40 Elektronenmikroskop der CARL ZEISS AG zum Einsatz. Ausgestattet mit einem Kühltisch der Firma GATAN und der Software *DigitalMicrograph* können temperaturabhängige, quantitative EBIC-Messungen durchgeführt werden. Der tatsächliche Emissionsstrom des Elektronenstrahls, genannt Strahlstrom, wird über einen Faraday-Detektor und ein Picoamperemeter der Fir-



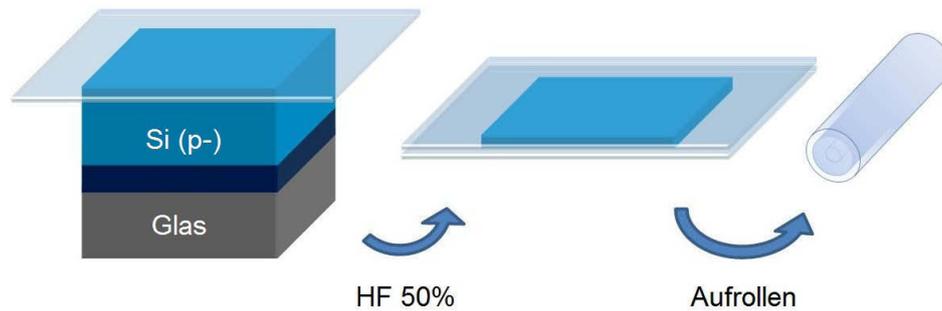
**Abbildung 3.6:** Schemazeichnung der EBIC-Methode. Mit dem Elektronenstrahl wird die Al-Kontaktfläche abgerastert. Der induzierte Strom wird orts aufgelöst gemessen.

ma KEITHLEY erfasst. Die Messungen erfolgen in der Regel bei Strahlströmen von einigen 100 pA und bei Strahlenergien von 10 keV bis 30 keV.

Der Elektronenstrahl wird über die Probe gescannt. Dadurch werden lokal Elektronen-Loch-Paare erzeugt. Je mehr dieser Ladungsträger zum EBIC-Strom beitragen, desto heller erscheint der gemessene Ort auf der Kontrastaufnahme. Gehen die Ladungsträger durch Rekombination verloren, erscheint der Punkt dunkler. Dadurch liefert eine EBIC-Messung örtlich aufgelöste Informationen über die Rekombination im untersuchten Material. Rekombinationsaktive Defekte können mit dieser Methode sichtbar gemacht werden. Die örtliche Auflösung reicht aus, um einzelne Versetzungen zu messen.

### 3.2.7 Elektronenspinresonanz

Zur Bestimmung der Dichte paramagnetischer Defekte mittels quantitativer Elektronenspinresonanz (ESR) kommt ein Bruker ESP 300 X-Band Spektrometer zum Einsatz. Das Spektrometer ist ausgestattet mit einem TE011 Resonator, der bei einer Mikrowellenfrequenz von 9,8 GHz betrieben wird. Eine Modulation des Magnetfeldes mit einer Modulationsfrequenz von 100 kHz wird gewählt, um mit Hilfe der Lock-In Methode zu detektieren. Die Messungen werden an den Absorberschichten der Glas/SiN/p- Proben bei Raumtemperatur durchgeführt. Um paramagnetische Beiträge des Glassubstrats und der SiN Diffusionsbarriere auszuschließen, werden diese vor der Messung nasschemisch entfernt (Abbildung 3.7). Dazu wird ein Klebestreifen auf die Silizium-beschichtete Seite der Probe geklebt. Anschließend wird die komplette Probe in 50%-ige Flußsäure (HF) getaucht. Je nach Glassubstrat dauert es 4-10 Stunden, bis sich das Substrat vollständig aufgelöst hat. Bei



**Abbildung 3.7:** Präparation der ESR-Proben. Links: Ein Klebestreifen wird auf die Absorberschicht geklebt. Mittels HF (50%) wird das Substrat entfernt. Mitte: Die Schicht (hier dünner dargestellt als im linken Bild) wird mit Hilfe eines zweiten Klebestreifens eingeschlossen. Rechts: Um die Schicht nahe der Symmetrieachse des Resonators zu positionieren, wird der Klebestreifen aufgerollt.

der EBC-Probe auf SiC wird nach der HF-Behandlung ein 1-minütiger Ätz-Prozess mit der poly-Si-Ätze (siehe Kapitel 3.2.1) durchgeführt, um auch das SiC zu entfernen.

Nach der Entfernung des Substrats haftet die dünne Siliziumschicht an dem Klebestreifen. Ein zweiter Klebestreifen wird auf die noch freiliegende Seite der Schicht geklebt, um ein Ablättern zu verhindern und die Handhabung der Probe zu erleichtern.

Das Entfernen des Glassubstrats hat darüber hinaus den Vorteil, dass durch das Aufrollen der in Klebestreifen eingeschlossenen Schicht mehr Probenmaterial im Resonator platziert werden kann. Die untere Messgrenze beträgt  $10^{11}$  Defekte (absolut). Je mehr Defekte im Resonator vorhanden sind, desto besser die Nachweisempfindlichkeit: Durch die Vergrößerung des Silizium-Volumens innerhalb des Resonators wird das Signal zu Rausch Verhältnis verbessert.

Der räumliche Bereich innerhalb des Resonators, in dem die Feldverteilung maximal und annähernd konstant ist, ist  $30 \times 4 \times 4 \text{ mm}^3$ . Die Probengröße sollte innerhalb dieser Abmessungen bleiben. Die aufgerollte Probe nimmt ein Volumen von etwa  $15 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$  ein. Örtliche Inhomogenitäten und Richtungsabhängigkeiten können nicht aufgelöst werden.



## 4 Die Rolle der maximalen Prozesstemperatur

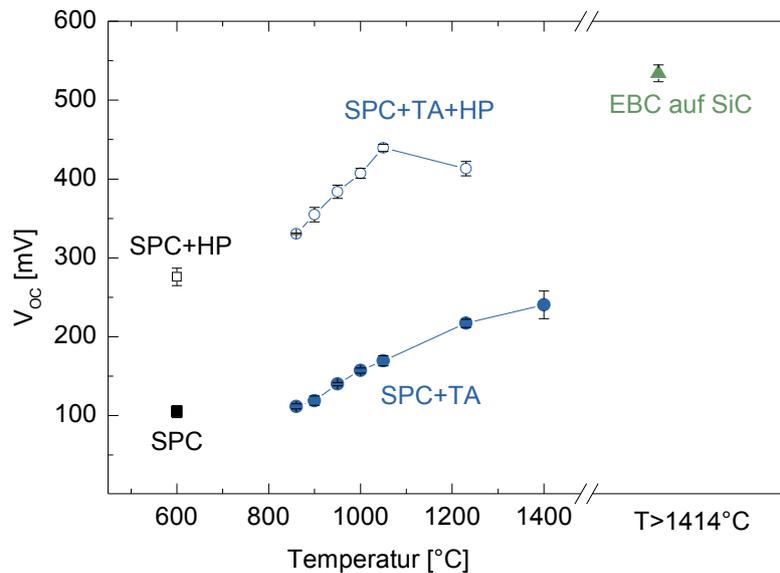
Dieses Kapitel fasst die Beobachtungen der poly-Si-Defektanalyse zusammen. Es stellt eine Übersicht über die der Diskussion zugrundeliegenden Proben dar. Alle Ergebnisse werden in Abhängigkeit der maximalen Prozesstemperatur vorgestellt. Interpretationen dieser Beobachtungen werden nicht angeführt. In den folgenden Kapiteln 5 bis 7 werden die Ergebnisse der verschiedenen Messungen schließlich gegenübergestellt und diskutiert.

### 4.1 Die offene Klemmspannung

Wie in Kapitel 2 beschrieben, ist die offene Klemmspannung  $V_{OC}$  ein Maß für die elektronische Materialqualität des poly-Si. Durch die Anwendung verschiedener Kristallisations- und Nachbehandlungsprozesse werden poly-Si-Schichten unterschiedlicher Materialqualität hergestellt. Diese Schichten stellen die Grundlage für die Analyse der Defekte und deren Auswirkung auf die elektronische Qualität dar. Abbildung 4.1 zeigt eine Übersicht der in dieser Arbeit untersuchten Proben. Aufgetragen auf der y-Achse sind die  $V_{OC}$ -Werte der jeweiligen Probe. Die x-Achse gibt die maximale Temperatur an, mit der die Proben prozessiert wurden. Für den Fall der unbehandelten SPC-Schicht ist dies die Kristallisationstemperatur 600 °C („SPC“). Für die thermisch nachbehandelten SPC-Proben ist dies die Temperatur des Defektausheilungsprozesses. Das flüssigphasenkristallisierte Material wird mit („ $T > 1414$  °C“) bezeichnet, da die genaue Temperatur der Schmelze unbekannt ist.

Dargestellt mit offenen Symbolen ist der Zustand nach der Wasserstoffpassivierung, geschlossene Symbole zeigen den Zustand ohne Wasserstoffpassivierung. Unmittelbar nach der Festphasenkristallisation bei 600 °C („SPC“, schwarzes Quadrat) beträgt die offene Klemmspannung  $V_{OC} = (105 \pm 8)$  mV. Durch thermisches Nachbehandeln des kristallisierten Materials wird der  $V_{OC}$ -Wert größer („SPC+TA“, blaue Kreise). Mit steigender Temperatur dieser Nachbehandlung nimmt er zu. Ein Maximalwert von  $(241 \pm 18)$  mV wird bei der höchsten Nachbehandlungstemperatur von 1400 °C erreicht. Der Zusammenhang zwischen Temperatur und  $V_{OC}$  entspricht dem Trend, der auch in früheren Untersuchungen im Temperaturbereich bis 1050 °C beobachtet wurde [Rau2009]. Nach anschließender Wasserstoffpassivierung beträgt der  $V_{OC}$ -Wert für die nicht thermisch nachbehandelte Probe  $(276 \pm 11)$  mV („SPC+HP“). Die thermisch nachbehandelten Proben weisen nach der Passivierung  $V_{OC}$ -Werte zwischen  $(331 \pm 7)$  mV und  $(440 \pm 5)$  mV auf.

Die bei 1400 °C nachbehandelte Schicht wurde dabei zerstört, sodass kein  $V_{OC}$ -Wert nach der Wasserstoffpassivierung existiert. Der niedrige  $V_{OC}$ -Wert der bei 1230 °C behandelten Schicht nach der Wasserstoffpassivierung ist darauf zurückzuführen, dass der Passivierungsprozess nicht auf das laserbehandelte Material zugeschnitten ist. Bei der gewählten Wasserstoffpassivierung handelt es sich um einen Standardprozess für RTA behandelte Pro-



**Abbildung 4.1:**  $V_{OC}$ -Übersicht der in dieser Arbeit untersuchten Proben in Abhängigkeit der maximalen Temperatur, mit der die Proben prozessiert wurden. Offene Symbole zeigen den Zustand nach der Wasserstoffpassivierung, ausgefüllte Symbole zeigen den  $V_{OC}$ -Wert ohne Wasserstoffpassivierung. Schwarze Quadrate stellen die festphasenkristallisierten Schichten dar, blaue Kreise die thermisch nachbehandelten SPC-Schichten. Die elektronenstrahlkristallisierte Schicht auf SiC (grünes Dreieck) ist rechts der Achsenunterbrechung ohne Skalierung abgebildet.

ben [Kee2005]. Alle Schichten wurden in demselben Plasmaprozess passiviert, um eventuelle Prozessschwankungen auszuschließen und den Einfluss der thermischen Behandlung auch nach der Passivierung vergleichen zu können. Defektausheilungsprozess und Wasserstoffpassivierung müssen aufeinander abgestimmt werden. Amartya *et al.* haben mit der Kombination aus dem in dieser Arbeit verwendeten Laser Annealing Prozess bei 1400 °C und einer Optimierung der Wasserstoffbehandlung einen maximalen  $V_{OC}$ -Wert von 485 mV erreichen können [Cho2013].

Der  $V_{OC}$ -Wert der EBC-Probe auf SiC beträgt ( $534 \pm 11$ ) mV (grünes Dreieck) und ist rechts der Achsenunterbrechung (ohne Skala) abgebildet. Ein  $V_{OC}$ -Wert der EBC-Probe auf  $\text{SiO}_x$ , die in dieser Arbeit mittels Raman-Spektroskopie, Photolumineszenz und Elektronenspinresonanz untersucht wird, liegt nicht vor. Ähnlich prozessierte EBC-Schichten auf  $\text{SiO}_x$  beschichteten Substraten weisen  $V_{OC}$ -Werte bis 570 mV auf.

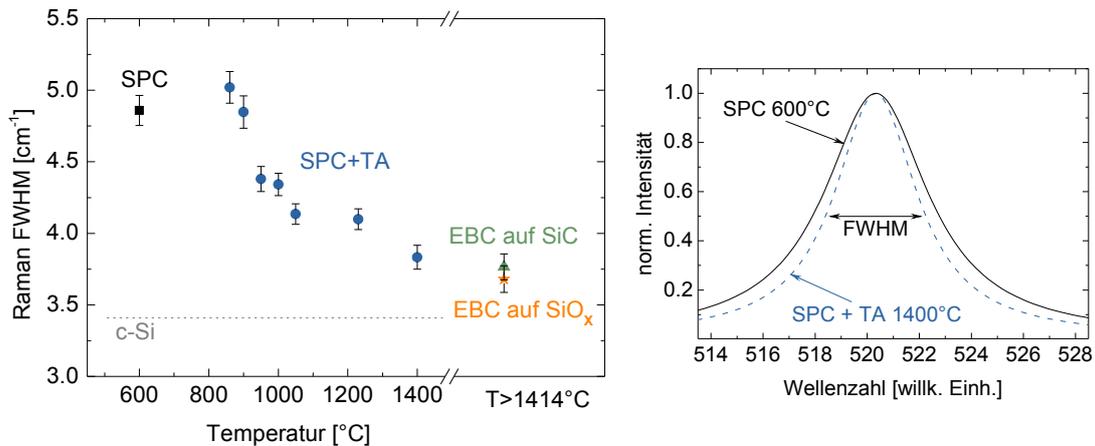
Die hier ermittelten offenen Klemmspannungen sind typisch für die jeweiligen Prozessvarianten. Sie liegen aber jeweils unter den  $V_{OC}$ -Werten der entsprechenden, aktuellen Rekordsolarzellen: So weist die SPC-Rekordsolarzelle mit einer Effizienz von 10,4% eine offene Klemmspannung  $V_{OC}$  von 495 mV auf [Kee2007]. 577 mV wurden in der EBC-Rekordsolar-

zelle mit einer Effizienz von 9,0 % erreicht [Amk2013]. Der Rekord für flüssigphasenkristallisiertes poly-Si beträgt 11,7 % bei einer offenen Klemmspannung von 585 mV [Dor2013]. Da in dieser Arbeit reine p-dotierte Absorberschichten auf ihre  $V_{OC}$  limitierenden Defekte untersucht werden sollen, wird der Bezug zu  $V_{OC}$ -Werten über die hier untersuchten Solarzellenstapel n+/p-/p+ hergestellt. Wie der Vergleich mit den Rekordsolarzellen zeigt, wird das jeweilige  $V_{OC}$ -Potenzial nicht vollständig ausgeschöpft, jedoch entsprechen die gemessenen  $V_{OC}$ -Werte der Schichtstapel-Proben den parallel prozessierten Absorberschichten, die im Laufe dieser Arbeit mittels EBIC (Kapitel 5.2), Photolumineszenz (Kapitel 6.1), Elektronenspinresonanz (Kapitel 7) und Photothermischer Deflexionsspektroskopie (Kapitel 5.3.2 und 7.1.1) untersucht werden.

## 4.2 Raman-Spektroskopie

Die transversal optische Mode kristallinen Siliziums liegt bei einer Wellenzahl von etwa  $520 \text{ cm}^{-1}$ . Die Breite dieser Mode spiegelt die kristalline Qualität des Materials wider. Sie gibt Aufschluss darüber, in welchem Ausmaß strukturelle Defekte die periodische Struktur des Gitters stören [Iqb1981; Iqb1982]. Die volle Breite bei halber Signalhöhe - im Folgenden kurz FWHM (full width at half maximum) genannt - ist ein Maß für die Kopplung des  $k = 0$  Phonons zu anderen Phononzuständen, wobei  $\hbar k$  den Impuls des Phonons darstellt. Strukturelle Unordnung und Defekte führen zu einer teilweisen Auflösung der  $k \sim 0$  Auswahlregel. Dadurch kommt es zu einer Verbreiterung des  $520 \text{ cm}^{-1}$  Signals.

Der rechte Graph in Abbildung 4.2 zeigt die Raman-Spektren der festphasenkristallisierten Schicht (schwarze, durchgezogene Linie) und der bei  $1400 \text{ °C}$  thermisch nachbehandelten Schicht (hellblaue, gestrichelte Linie). Die Spektren sind normiert und ihre Maxima sind auf eine gemeinsame Wellenzahl festgelegt, um den Verlauf der Kurven vergleichen zu können. Die exakten Positionen der Maxima werden in Kapitel 6.2.1 näher untersucht. Eine Verschiebung dieser Signalposition in Abhängigkeit der Prozessierung lässt Rückschlüsse auf Verspannungen im Material zu. Hier wird jedoch nur die Breite der Signale betrachtet. Die symmetrische Form der abgebildeten Spektren zeigt, dass das Material vollständig kristallisiert ist. Schon nach dem Festphasenkristallisationsprozess bei  $600 \text{ °C}$  sind keine signifikanten amorphen Beiträge im Spektralbereich zwischen  $480 \text{ cm}^{-1}$  und  $520 \text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Die  $520 \text{ cm}^{-1}$ -Phononlinie in den verschiedenen Spektren unterscheidet sich jedoch in ihrer Breite. So weist die SPC-Schicht ein breiteres Signal auf als die bei  $1400 \text{ °C}$  thermisch nachbehandelte Schicht. Eine systematische Analyse der Halbwertsbreiten ist in Abbildung 4.2 links dargestellt. Das FWHM der polykristallinen Siliziumschichten ist gegen die maximale Prozesstemperatur aufgetragen. Für die festphasenkristallisierten Proben ist dies die angewandte TA-Temperatur, beziehungsweise die Kristallisationstemperatur von  $600 \text{ °C}$  für die Probe, die nicht thermisch nachbehandelt wurde. Die Messungen wurden vor der Wasserstoffpassivierung durchgeführt, um allein den Einfluss der thermischen Behandlung zu

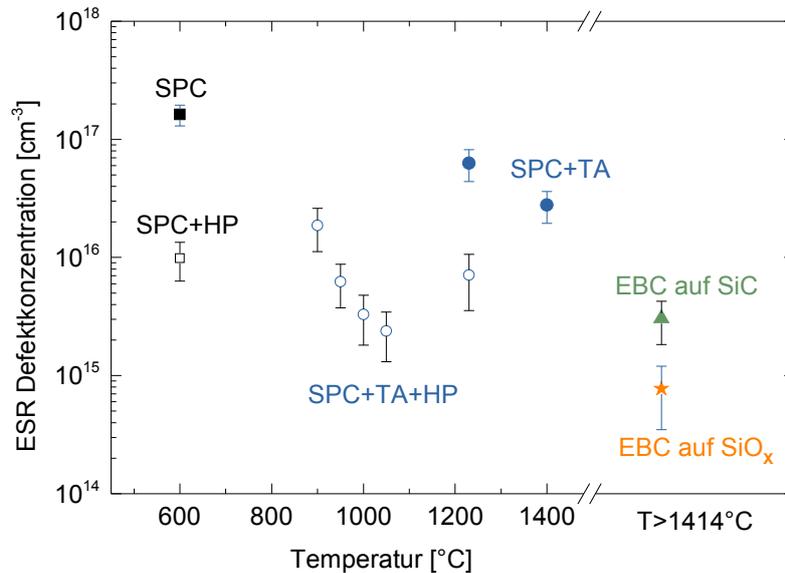


**Abbildung 4.2:** Links: Halbwertsbreite des TO-Raman-Phonons bei  $520\text{ cm}^{-1}$  der poly-Si-Schichten in Abhängigkeit der maximalen Prozesstemperatur. Dargestellt sind die Ergebnisse nach der Festphasenkristallisation (schwarzes Quadrat), nach dem Defektausheilungsprozess (blaue Kreise) und nach Flüssigphasenkristallisation (grünes Dreieck, orangefarbener Stern). Die graue gestrichelte Linie zeigt die Referenzmessung eines monokristallinen Siliziumwafers. Rechts: Linienform des Raman-Signals für zwei verschiedene polykristalline Siliziumschichten. Die Spektren sind normiert und so verschoben, dass ihre Maxima bei der gleichen Wellenzahl liegen. Die schwarze, durchgezogene Linie zeigt den Zustand nach der Festphasenkristallisation bei  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Thermisches Nachbehandeln des SPC-Materials bei  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  (hellblaue, gestrichelte Linie) führt zu einer Verringerung der Signalbreite (FWHM).

analysieren. In Kapitel 5.3 wird auch der Einfluss der Wasserstoffatome auf das Raman-Signal diskutiert. Die EBC-Proben sind rechts der Achsenunterbrechung eingezeichnet. Unmittelbar nach der Festphasenkristallisation weist das Raman-Spektrum eine Signalbreite von  $4,9\text{ cm}^{-1}$  auf („SPC“, schwarzes Quadrat). Mit steigender TA-Temperatur verringert sich die Breite des Signals der SPC-Schichten auf bis zu  $3,8\text{ cm}^{-1}$  für die höchste TA-Temperatur von  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  („SPC+TA“, blaue Kreise). Nach der Elektronenstrahlkristallisation zeigt das Raman-Spektrum eine Signalbreite von  $3,8\text{ cm}^{-1}$  („EBC auf SiC“) bzw.  $3,7\text{ cm}^{-1}$  („EBC auf SiO<sub>x</sub>“). Als Referenz ist die Signalbreite eines monokristallinen Siliziumwafers eingezeichnet, der zur Kalibration des Raman-Messplatzes dient (gestrichelte Linie bei  $3,4\text{ cm}^{-1}$ ).

### 4.3 Elektronenspinresonanz

Die Anzahl paramagnetischer Elektronenspins in den polykristallinen Siliziumschichten kann mittels quantitativer Elektronenspinresonanz (ESR) bestimmt werden [Eat2010]. In Abbildung 4.3 sind die DB-Defektkonzentrationen aller Absorberschichten, die in dieser Arbeit mit der ESR-Methode untersucht wurden, gegen die maximale Prozesstemperatur aufgetragen. Wie zuvor entsprechen die offenen Symbole den Messungen nach der Was-



**Abbildung 4.3:** Dichte der paramagnetischen Defekte in den poly-Si-Schichten in Abhängigkeit der maximalen Prozesstemperatur. Ausgefüllte Symbole stellen den Zustand vor der Wasserstoffpassivierung dar, offene Datenpunkte entsprechen den Messungen nach der Wasserstoffpassivierung. Schwarze Quadrate und blaue Kreise zeigen die SPC-Schichten mit und ohne thermischer Nachbehandlung. Rechts der Achsenunterbrechung ist die Defektkonzentration der EBC-Schichten (grünes Dreieck, orangefarbener Stern) dargestellt.

serstoffpassivierung, geschlossene Symbole zeigen den Zustand vor der Wasserstoffpassivierung. Die SPC-Schichten werden durch schwarze Quadrate repräsentiert, die thermisch nachbehandelten Schichten durch blaue Kreise. Rechts der Achsenunterbrechung sind die EBC-Schichten (grünes Dreieck, orangefarbener Stern) dargestellt.

Die Schicht unmittelbar nach der Festphasenkristallisation („SPC“) weist die höchste Defektkonzentration von  $(1,6 \pm 0,3) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  auf. Thermisches Nachbehandeln („SPC+TA“) bei 1230 °C bzw. 1400 °C führt zu einer leichten Reduktion der Defektkonzentration auf  $(6,9 \pm 1,9) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  bzw.  $(2,8 \pm 0,8) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Das Fehlen der Datenpunkte von 900-1050 °C ist auf die in Kapitel 3.2.7 beschriebene Probenpräparation zurückzuführen. Das Ablösen des Glases und das Einschließen der Schicht in Klebestreifen macht die Proben für eine weitere Prozessierung unbrauchbar. Daher wurde bei einigen Proben auf die Messung vor der Wasserstoffpassivierung verzichtet.

Nach der Wasserstoffpassivierung werden DB-Defektkonzentrationen von  $(1,9 \pm 0,7) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  bis  $(2,4 \pm 1,1) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  gemessen. Der Einfluss der Wasserstoffpassivierung wird beim Vergleich der schwarzen Quadrate deutlich. Eine Verringerung der Defektkonzentration um eine Größenordnung wird durch die Passivierung von

ungepaarten Elektronenspins erreicht. Bei der Kristallisation über die Flüssigphase entsteht polykristallines Silizium mit einer Defektkonzentration von  $(3,0 \pm 1,2) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  („EBC auf SiC“) bzw.  $(7,7 \pm 4,2) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  („EBC auf SiO<sub>x</sub>“), die um zwei Größenordnungen kleiner ist als die Defektkonzentration nach Festphasenkristallisation. Betrachtet man die Daten insgesamt, so ist ein genereller Trend erkennbar: Mit steigender Prozesstemperatur nimmt die Dichte der ungepaarten Spins ab.

#### 4.4 Zusammenfassung des Kapitels

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse der verschiedenen Messungen in Abhängigkeit der maximalen Prozesstemperatur dargestellt. Dabei wurde beobachtet, dass mit zunehmender Temperatur der  $V_{OC}$ -Wert steigt, das FWHM des Raman-Signals abnimmt und die Dichte der ungepaarten Spins reduziert wird. Bemerkenswert ist, dass diese Trends unabhängig vom jeweiligen Prozess (SPC, RTA, Laser Annealing, EBC) sind. Die maximale Temperatur, die in der Schicht erreicht wird, scheint der entscheidende Parameter zu sein. Die in diesem Kapitel gezeigten Beobachtungen werden in den anschließenden Kapiteln gegenübergestellt und diskutiert. Dabei liegt der Fokus in Kapitel 5 auf den strukturellen Defekten. Kapitel 6 behandelt die strahlenden Rekombinationsmechanismen an Versetzungen. In Kapitel 7 werden die DB-Defekte diskutiert. Ein Modell wird vorgestellt, das die Erkenntnisse aus den drei Diskussionskapiteln zusammenfasst, um die offene Klemmspannung  $V_{OC}$  in Abhängigkeit der Defekte zu simulieren (Kapitel 8).

## 5 Strukturelle Defekte

In diesem Kapitel werden die kristallographischen Defekte der poly-Si-Schichten näher untersucht. Die strukturellen Defekte des festphasenkristallisierten Siliziums werden in Kapitel 5.1 analysiert. Dabei wird der Einfluss der maximalen Prozesstemperatur auf die Evolution der Defektstrukturen diskutiert. Anschließend werden die Versetzungen und Korngrenzen und ihre Rekombinationsaktivität im flüssigphasenkristallisierten Silizium untersucht (Kapitel 5.2). In Kapitel 5.3 wird die kristalline Qualität der poly-Si-Schichten und ihr Einfluss auf die offene Klemmspannung analysiert.

### 5.1 Versetzungen und Stapelfehler in festphasenkristallisiertem Silizium

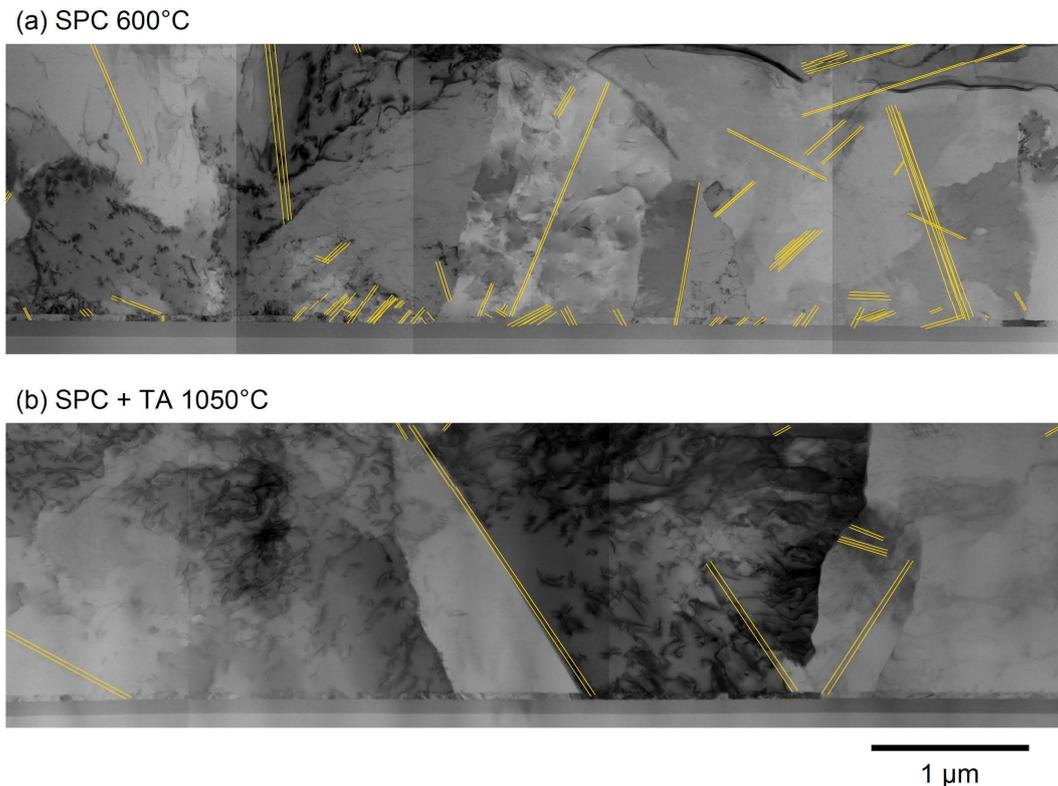
Die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie und der Messung der offenen Klemmspannung  $V_{OC}$ , die in Kapitel 4 gezeigt wurden, liefern ein allgemeines Bild der Materialqualität, lassen aber keine Rückschlüsse auf bestimmte Defektsorten zu. Der Einfluss der verschiedenen Hochtemperaturprozesse auf die Defektstrukturen wird in diesem Kapitel mittels elektronenmikroskopischer Methoden näher beleuchtet.

Zunächst werden die Auswirkungen der thermischen Nachbehandlung auf die Stapelfehler und Versetzungen in den SPC-Schichten mittels TEM untersucht (5.1.1). Versetzungsdichten im EBC-Material hingegen werden mittels EBIC analysiert (5.2), da die Größe der TEM-Probenpräparate von einigen Mikrometern viel kleiner ist als die mittlere Korngröße in flüssigphasenkristallisiertem Silizium (siehe Abbildung 3.3) und das Ergebnis daher nicht repräsentativ für die gesamte Probe ist. Zusätzlich werden nasschemische Defektätz-Untersuchungen an beiden Materialien durchgeführt (5.1.2).

#### 5.1.1 Transmissionselektronenmikroskopie

Querschnittsaufnahmen mittels Transmissionselektronenmikroskopie werden an festphasenkristallisierten Schichten durchgeführt, um ausgedehnte Defekte wie Versetzungen und Stapelfehler zu lokalisieren und zu quantifizieren. Die strukturellen Veränderungen, die durch die thermischen Nachbehandlungsschritte im Material hervorgerufen werden, können dadurch sichtbar gemacht werden. Abbildung 5.1 zeigt TEM-Aufnahmen von SPC-Stapeln der Struktur n+/p-/p+. Auf dem oberen Bild ist der Zustand nach der Kristallisation gezeigt, das untere Bild zeigt die Probe, die zusätzlich mit einer Temperatur von 1050 °C behandelt wurde. TEM-Untersuchungen wurden auch an den Proben durchgeführt, die bei 1230 °C und bei 1400 °C behandelt wurden. Da die beobachtbaren Veränderungen bei allen drei Proben nahezu identisch sind, ist hier nur eine dieser Proben dargestellt.

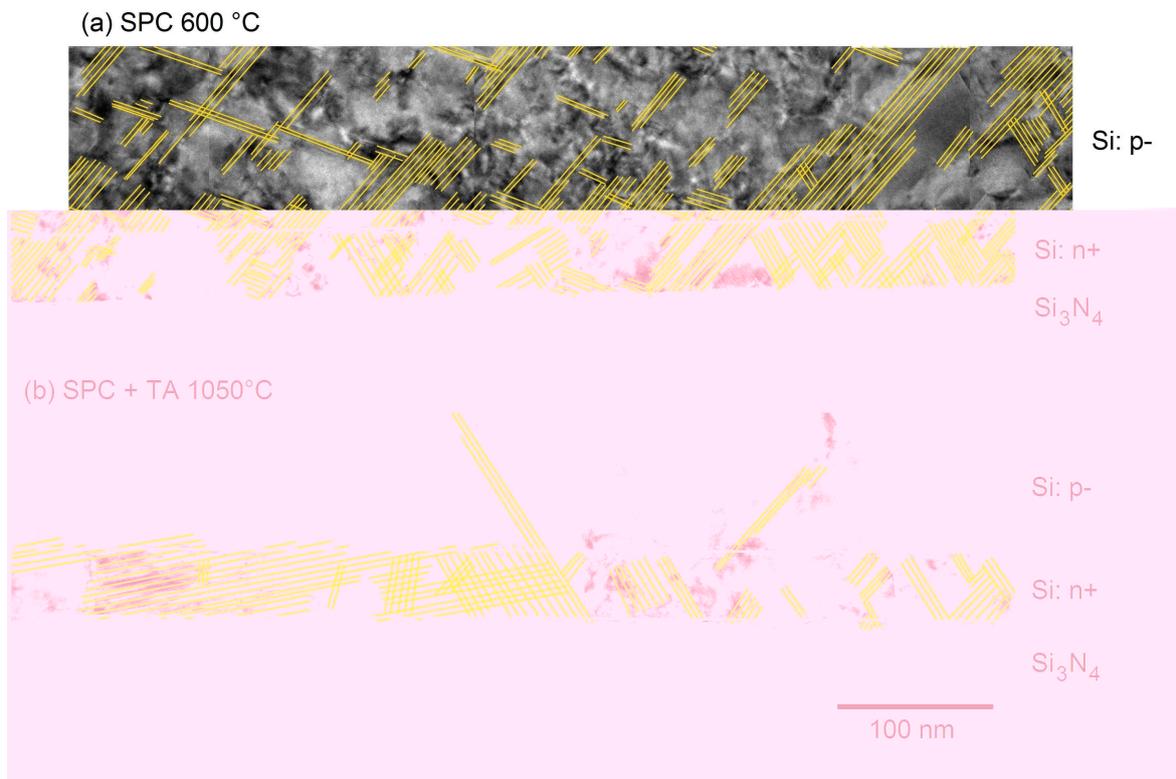
Der Vergleich der unbehandelten Probe mit den thermisch nachbehandelten Proben zeigt, dass durch die Hochtemperaturbehandlung des SPC-Materials die Anzahl an Stapelfeh-



**Abbildung 5.1:** TEM-Querschnittsaufnahmen von festphasenkristallisierten Siliziumschichten. Das obere Bild zeigt das Material nach der Kristallisation, das untere zeigt das Material nach einer RTA-Behandlung bei 1050 °C. Die gelben Linien geben an, wo Stapelfehler vorliegen.

lern (in Abbildung 5.1 gekennzeichnet durch gelbe Linien) reduziert wird. Die Dichte an Versetzungen (nicht eingezeichnet) hingegen bleibt unverändert: Versetzungsdichten von  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  werden sowohl vor als auch nach der Behandlung detektiert. Thermische Nachbehandlung im untersuchten Temperaturbereich von 1050 °C-1400 °C reicht also aus, um die Dichte von Stapelfehlern zu reduzieren. Versetzungen werden hingegen nicht ausgeheilt. Die hier beobachteten Versetzungsdichten liegen um mehrere Größenordnungen über den Versetzungsdichten, die beispielsweise in multikristallinen Siliziumwafern vorliegen ( $\leq 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ) [Rin2002; Har2008].

Eine zweite Beobachtung folgt aus den TEM-Untersuchungen und ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Die Querschnitts-TEM-Aufnahme zeigt die Emitter-Absorber-Grenzfläche in einer vergrößerten Darstellung. Aus ihr wird deutlich, dass die strukturellen Defekte vor allem an der Grenzfläche zwischen dem p-dotierten Absorber und dem stark n-dotierten Emitter zu finden sind. Dies kann auf die Kristallisationskinetik während der Festphasenkristallisation zurückgeführt werden. Die Nukleation von Kristalliten findet vorzugsweise an dieser Grenzfläche statt, an der die Phosphoratome als Kristallisationskeime wirken [Cse1977]. Bei



**Abbildung 5.2:** Detail-Aufnahmen der Grenzfläche zwischen dem stark Phosphor-dotierten Emitter („Si: n+“) und dem schwach Bor-dotierten Absorber („Si: p-“). Dargestellt sind (a) die festphasenkristallisierte („SPC 600 °C“) und (b) die bei 1050 °C thermisch nachbehandelte („SPC+TA 1050 °C“) Probe. Gelbe Linien markieren Stapelfehler.

der Entstehung eines Kristalls an der Grenzfläche kommt es aufgrund der unterschiedlichen kovalenten Radien des Phosphor-dotierten und des Bor-dotierten Siliziums zu vermehrtem Einbau von Stapelfehlern und Versetzungen [Lev1967]. Levine *et al.* haben darüber hinaus gezeigt, dass die höchste Dichte struktureller Defekte in dotiertem Silizium dort zu finden ist, wo der Gradient der Dotierkonzentration am steilsten ist, was in den hier behandelten Schichtstapeln der Grenzfläche zwischen der n+ und der p- Schicht entspricht.

Bei der thermischen Nachbehandlung der SPC-Schichten werden Stapelfehler effektiv ausgeheilt. Ein Entfernen aller Stapelfehler ist jedoch nicht möglich. Auch beschränkt sich die Reduktion der Stapelfehler auf die Absorberschicht. Stapelfehler im n-dotierten Emitter werden nicht ausgeheilt.

Das Ausheilen von Stapelfehlern in Silizium mit Hochtemperaturprozessen wurde erstmals in den 1960er Jahren untersucht [Men1964; Jac1965; Boo1966]. Suzuki *et al.* haben den Einfluss der maximalen Temperatur und der Prozessdauer auf das Ausheilen von Stapelfehlern in epitaktisch gewachsenen Siliziumschichten ( $\sim 50 \mu\text{m}$ ) analysiert [Suz1972]. Aus den Untersuchungen folgt, dass im Temperaturbereich von 700-1250 °C nach wenigen Minuten

80-90% der Stapelfehler eliminiert sind. Ein Anteil von etwa 10% der Stapelfehler kann aber nicht ausgeheilt werden. Auch ein mehrstündiger Prozess bei 1250 °C reicht nicht aus, um die Dichte dieser Defekte weiter zu reduzieren. Die Autoren zeigen darüber hinaus, dass der Eliminationsprozess vorzugsweise an der Siliziumoberfläche beginnt, wo die Atome leicht verschoben werden können, wenn die dazu nötigen Temperaturen vorherrschen. Beide Beobachtungen decken sich mit den TEM-Analysen an SPC-Siliziumschichten. Eine Verbesserung des Eliminationsprozesses von Stapelfehlern durch höhere Temperaturen ist also nicht zu erwarten. Warum die Stapelfehler im Phosphor-dotierten Emitter nicht ausgeheilt werden, konnte nicht geklärt werden. Mögliche Gründe könnten die nach wie vor schlechte Gitteranpassung der hochdotierten n-Schicht oder der größere Abstand zur Oberfläche sein, an der nach [Suz1972] das Ausheilen der Stapelfehler startet.

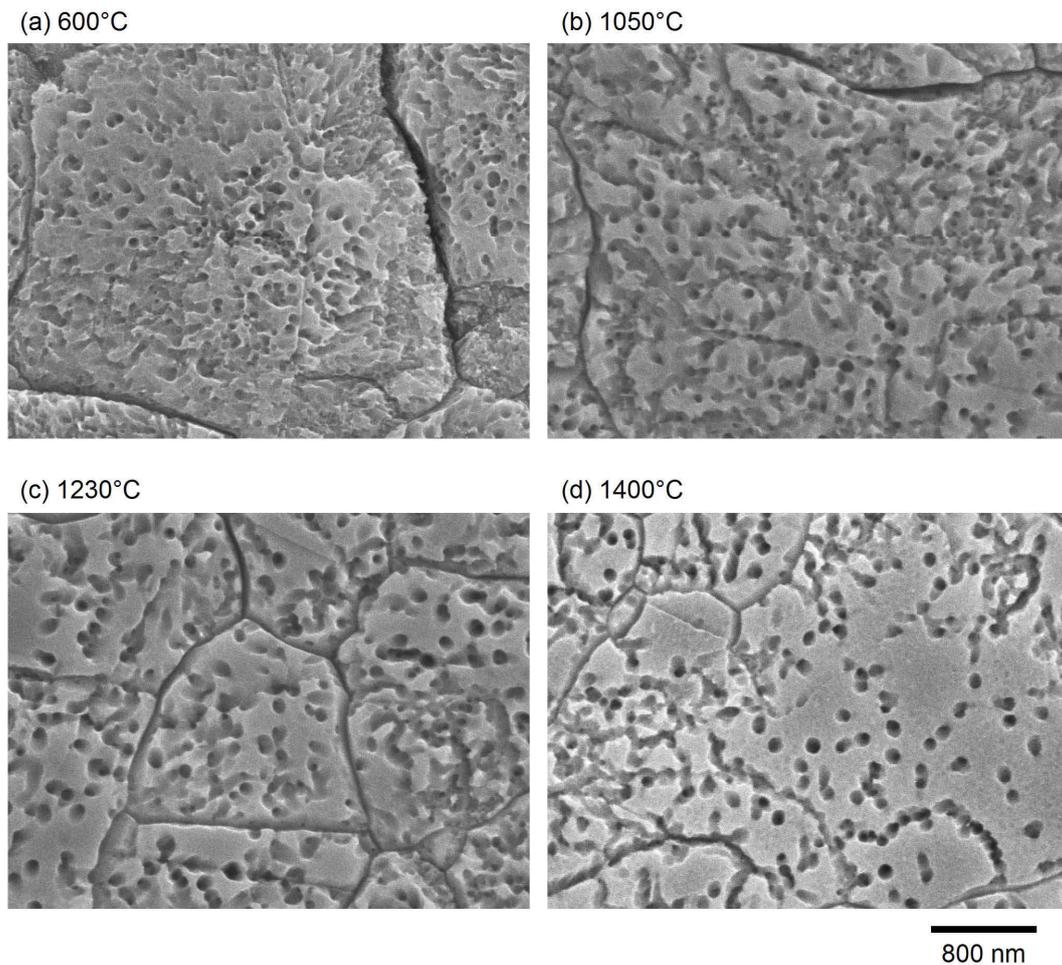
### 5.1.2 Defektätz-Analyse durch Rasterelektronenmikroskopie

Da es sich bei der Defektanalyse mittels TEM um eine sehr zeitaufwendige Methode handelt, wurden nicht alle festphasenkristallisierten Schichten mit dieser Methode untersucht. Bei der Flüssigphasenkristallisation kommt hinzu, dass es aufgrund der örtlichen Inhomogenität nicht möglich ist, TEM-Proben zu präparieren, die repräsentativ für das ganze Material sind. Eine einfache und schnelle Art, in beiden Materialien Defekte mikroskopisch zu analysieren, ist mit Hilfe von Defektätz-Untersuchungen möglich.

Dabei kommt eine Ätzlösung zum Einsatz, die nach ihrem Erfinder Secco d'Aragna benannt ist [Ara1972]. Die Proben werden 4 Sekunden lang in diese Lösung getaucht. Ein selektiver Ätzprozess setzt ein, der zum Materialabtrag an Kristallfehlern führt. Defektfreie Bereiche werden nicht angegriffen. Dadurch können Defekte für mikroskopische Untersuchungen sichtbar gemacht werden. Abbildung 5.3 zeigt Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen verschiedener festphasenkristallisierter Proben, die 4 Sekunden lang einer Secco-Ätze ausgesetzt waren. Die Bilder der Siliziumschichten sind nach steigender maximaler Prozess Temperatur angeordnet. Es sind die SPC-Schicht (a) und die thermisch nachbehandelten Schichten, bei 1050 °C (b), 1230 °C (c) und 1400 °C (d) dargestellt.

In allen Proben sind die Korngrenzen deutlich als geätzte Gräben zu erkennen. Auch Defekte innerhalb der Körner sind in allen Proben sichtbar. Bei der unbehandelten SPC-Schicht hat der Ätzprozess die gesamte Oberfläche angegriffen (Abbildung 5.3 (a)). Die Dichte an Defekten ist so hoch, dass kein Bereich der Oberfläche ungeätzt bleibt. Die Korngrenzen sind deutlich als tiefe Gräben zu erkennen.

Die SPC-Schichten, die mit Temperaturen bis zu 1050 °C thermisch nachbehandelt wurden, zeigen keine signifikante Verbesserung. Repräsentativ für den Temperaturbereich 860-1050 °C ist in Abbildung 5.3 (b) die bei 1050 °C thermisch nachbehandelte Probe dargestellt. Auch nach der Hochtemperatur-Prozessierung wird die gesamte Oberfläche von der Ätzlösung angegriffen.



**Abbildung 5.3:** REM-Aufnahmen verschiedener poly-Si-Schichten nach nasschemischem Defektätzen mit einer Secco-Ätzlösung. Ätzlöcher und -gräben zeigen defektreiche Gebiete wie Versetzungen und Korngrenzen. Dargestellt ist jeweils der Zustand nach Festphasenkristallisation (a) bzw. nach zusätzlicher thermischer Nachbehandlung bei 1050 °C (b), 1230 °C (c) bzw. 1400 °C (d).

Eine Veränderung der durch die Ätzlösung hervorgerufenen Morphologie ist erst bei Temperaturen über 1050 °C zu erkennen. Abbildung 5.3 (c) und (d) zeigen die bei 1230 °C und 1400 °C thermisch nachbehandelten Schichten. Im Vergleich zu (a) und (b) ist eine deutliche Verringerung der Dichte der geätzten Löcher sichtbar. Einige Bereiche der Oberfläche werden gar nicht von der Ätzlösung angegriffen. Darüber hinaus sind auch die Ätzgruben der Korngrenzen weniger stark ausgeprägt, was darauf hindeutet, dass das Volumen der defektreichen, nicht-kristallinen Korngrenzenbereiche reduziert wird. Diese Verbesserung der Kristallinität bei hohen Temperaturen durch das Ausheilen von strukturellen Defekten und die Verringerung der amorphen Bereiche an Korngrenzen entspricht den Beobachtungen der Raman-Untersuchungen (Abbildung 4.2), in denen das FWHM des kristallinen

Phononsignals mit steigender Temperatur abnimmt und sich der Breite monokristallinen Siliziums annähert. Während der Hochtemperaturprozessierung wird das amorphe Material der Korngrenzen von den Körnern vereinnahmt. Die Körner wachsen und minimieren so das Korngrenzvolumen, wodurch eine Minimierung der Gesamtenergie erreicht wird [Kam1998].

Die Reduzierung der in Abbildung 5.3 erkennbaren Ätzstrukturen innerhalb der Körner (Ätzlöcher) zeigt, dass die Defekte, die von der Ätzlösung angegriffen werden, erst bei Temperaturen oberhalb von 1050 °C ausgeheilt werden. In früheren Untersuchungen an geätzten Siliziumoberflächen [Pet2005] wurden diese Ätzlöcher dem Spannungsfeld von Versetzungen zugeordnet. Es handelt sich dabei um Versetzungen, deren Versetzungslinie die Siliziumoberfläche durchstößt. Das Spannungsfeld, das durch die Versetzung hervorgerufen wird, nimmt einen Bereich von etwa 100 nm Durchmesser um den Versetzungskern ein. Dies ist der Bereich, der von der Defektätze abgetragen wird. Nach wenigen Sekunden des Ätzens entstehen Löcher, deren Größe dem verspannten Gebiet um den Versetzungskern entspricht.

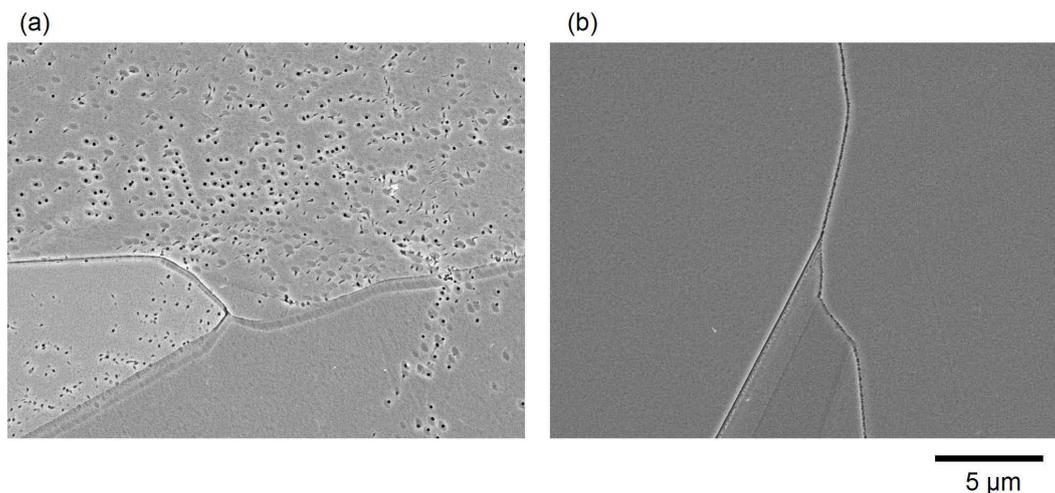
Das Ausheilen von Versetzungen in Silizium bei Hochtemperaturprozessen wurde von Hartman *et al.* [Har2008] an multikristallinem Material untersucht. Die Autoren fanden heraus, dass Temperaturen von über 1100 °C nötig sind, um Versetzungen auszuheilen. Ihre experimentellen Ergebnisse stimmen mit dem Modell überein, das 1951 von Kuhlmann *et al.* [Kuh1951] postuliert und später von Nes *et al.* [Nes1995] weiterentwickelt wurde. Das Modell besagt, dass Versetzungen während eines Hochtemperaturprozesses durch den Kristall wandern. Die Ausheilung einer Versetzung kann dann auf zwei Arten geschehen: Wenn sie auf eine weitere Versetzung mit entgegengesetztem Vorzeichen trifft, lösen diese sich gegenseitig auf. Es kommt zur paarweisen Annihilation. Dieser Vorgang wird dadurch begünstigt, dass sich Versetzungen mit entgegengesetztem Burgersvektor anziehen. Die zweite Möglichkeit ist das Ausdiffundieren der Versetzung. Dabei wandert die Versetzung zur Oberfläche und wächst aus dem Kristall heraus. Stokkan *et al.* haben kürzlich gezeigt, dass die Ausdiffusion den dominierenden Anteil in diesem Relaxationsprozess darstellt, vor allem im oberflächennahen Bereich ( $\sim 50 \mu\text{m}$ ) der von ihnen untersuchten Siliziumwafer [Sto2012]. Auch dieser Prozess wird durch Kräfte begünstigt, die das Spannungsfeld einer Versetzung auf ihre Umgebung ausübt: Ähnlich den attraktiven Kräften zwischen zwei Versetzungen mit entgegengesetztem Vorzeichen wird eine Versetzung, die sich nahe der Oberfläche befindet, von Spiegelkräften angezogen, die von der Versetzung selbst hervorgerufen werden [Hir1992]. In Anbetracht des großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen der dünnen Siliziumschichten ( $< 2 \mu\text{m}$ ) ist zu erwarten, dass es zur Ausdiffusion von Versetzungen kommt, sobald die dafür nötigen Temperaturen ( $> 1100 \text{ °C}$ ) vorherrschen. Je höher die Temperatur und je länger die Prozesszeit, desto höher die Mobilität der Versetzungen und desto wahrscheinlicher ist die Ausdiffusion von Versetzungen [Har2008].

Wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben, wurde bei der thermischen Nachbehandlung mit Hilfe des RTA-Ofens ein Temperaturbereich von 900 °C bis 1050 °C abgedeckt. Dieser Temperaturbereich hat zu keiner signifikanten Veränderung der Ätzstrukturen geführt (Abbildung 5.3 (a) und (b)). Dies legt nahe, Prozesse bei noch höheren Ofentemperaturen durchzuführen. Allerdings sind bei der Behandlung in einem konventionellen RTA-Ofen sowohl die Siliziumschicht als auch das Glas, dessen Aufweichungspunkt bei 560 °C liegt, diesen hohen Temperaturen ausgesetzt. Eine Erhöhung der Temperatur bzw. der Prozesszeit hat zur Folge, dass es zur Deformation des Glassubstrates kommt [Rau2009]. Darüber hinaus nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, dass Verunreinigungen aus dem Glas in die Siliziumschicht diffundieren. Die thermische Nachbehandlung der SPC-Schichten mit Hilfe von Laserstrahlung ermöglicht es, lokal sehr hohe Temperaturen zu erreichen ohne das Glas zu zerstören. Hierin liegt der Vorteil thermischer Behandlungsschritte, bei denen der Wärmeeintrag mit Hilfe fokussierter Energiequellen (z.B. Laser oder Elektronenstrahl) erfolgt. Die zur Defektausheilung benötigte Energie wird direkt in die Schicht eingebracht. Das Laser Annealing bei 1230 °C und 1400 °C zeigt eine deutliche Verringerung der Dichte der Ätzlöcher. Die reduzierte Breite der Raman-Signale (Abbildung 4.2) und die höchsten  $V_{OC}$ -Werte nach der thermischen Behandlung (geschlossene Symbole in Abbildung 4.1) weisen ebenfalls auf eine verbesserte Materialqualität hin.

Die Beobachtungen der Defektätz-Untersuchungen deuten also an, dass Versetzungen im SPC-Material bei der thermischen Nachbehandlung mit Temperaturen größer als 1050 °C ausgeheilt werden. Dies widerspricht allerdings den Beobachtungen der TEM-Untersuchungen (Kapitel 5.1.1), in denen keine Verringerung der Versetzungsdichte bei 1050 °C und 1400 °C festgestellt werden konnte. Eine mögliche Erklärung für diesen Widerspruch ist, dass die Versetzungen auch nach der thermischen Behandlung noch vorhanden sind, dass das durch sie hervorgerufene Verspannungsfeld jedoch durch den Hochtemperaturprozess entspannt wird. Es findet dadurch kein Materialabtrag während des Ätzprozesses statt. In den Elektronenmikroskopaufnahmen sind diese Versetzungen dann nicht sichtbar. Da das Verspannungsfeld von Versetzungen Energiezustände nahe der Bandkanten hervorruft, die wesentlich an der Rekombination von Ladungsträgern beteiligt sind, wird bei der Diskussion der Rekombinationsmechanismen in Kapitel 6 und Kapitel 7 näher auf die hier gemachten Beobachtungen eingegangen.

## 5.2 Versetzungen in flüssigphasenkristallisiertem Silizium

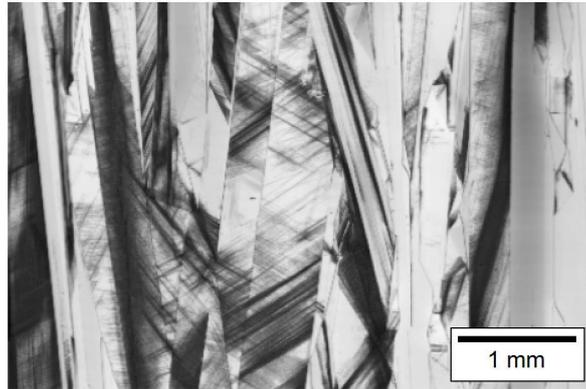
Die Oberfläche der EBC-Schicht auf SiC nach einem identischen Defektätz-Prozess (Secco-Ätze für vier Sekunden) ist in Abbildung 5.4 für zwei verschiedene Bereiche dargestellt. Während die gezeigten Ausschnitte der geätzten SPC-Schichten (Abbildung 5.3 (a)-(d)) die Eigenschaften der ganzen Probe sehr gut wiedergeben, ist es bei den großen Kornstrukturen der Flüssigphasenkristallisation hingegen nicht möglich, einen Bereich auszuwählen,



**Abbildung 5.4:** REM-Aufnahmen an verschiedenen Stellen der elektronenstrahlkristallisierten Schicht auf SiC nach nasschemischem Defektätzen mit einer Secco-Ätzlösung. Man beachte, dass diese Aufnahmen in einem anderen Maßstab dargestellt sind als die Bilder in Abbildung 5.3.

der repräsentativ für das gesamte Material ist. Hier sei anzumerken, dass von sechs zufällig ausgewählten Bereichen, die mit dem Elektronenmikroskop näher untersucht wurden, fünf dem in Abbildung 5.4 (b) dargestellten Bild entsprechen. Dies deutet darauf hin, dass viele Gebiete der Probe frei von Versetzungen sind. Als Ätzstrukturen treten lediglich die Korngrenzen in Erscheinung. Nichtsdestotrotz können Bereiche mit punktförmigen Ätzlöchern gefunden werden (Abbildung 5.4 (a)), die auf die Anwesenheit von Versetzungen hindeuten. Die Dichte der Ätzstrukturen in diesen Bereichen ist jedoch weitaus geringer als bei den SPC-Schichten. Hier ist zu beachten, dass die Abbildungen 5.3 und 5.4 unterschiedliche Vergrößerungen aufweisen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Versetzungsdichten im EBC-Material deutlich geringer sind.

Mittels TEM-Untersuchungen wurden Versetzungsdichten in den SPC-Proben quantitativ analysiert. Für diese Schichten, mit Korngrößen von rund  $1\ \mu\text{m}$ , stellen die TEM-Querschnitte repräsentative Messungen für das ganze Material dar. Hingegen hängt aufgrund der Korngrößen des flüssigphasenkristallisierten Materials das Ergebnis einer TEM-Analyse stark davon ab, aus welchem Bereich der Probe das TEM-Präparat stammt. Informationen über Versetzungen in flüssigphasenkristallisiertem Silizium werden daher im Rahmen dieser Arbeit über andere Charakterisierungsmethoden gewonnen. In Kapitel 6.1 werden Versetzungen indirekt über die von ihnen verursachte Photolumineszenz untersucht. Hingegen wird in diesem Kapitel eine räumlich auflösende Methode angewandt, die alle defektinduzierten Rekombinationsmechanismen, sowohl strahlende als auch nicht-strahlende, mit einbezieht: Die Rekombinationsaktivität des flüssigphasenkristallisierten Materials



**Abbildung 5.5:** Übersichtsaufnahme einer EBIC-Messung an der EBC-Schicht auf SiC. Der Graustufenkontrast gibt an, wie viele der induzierten Ladungsträger die Kontakte erreichen und zum EBIC-Strom beitragen. Je dunkler ein Gebiet, desto stärker sind die Rekombinationsverluste.

wird über die Messung des elektronenstrahlinduzierten Stromes untersucht, mit der Versetzungsstrukturen örtlich aufgelöst werden können.

In Kapitel 5.2.1 wird die Versetzungsdichte im elektronenstrahlkristallisierten Material auf SiC bestimmt. Kapitel 5.2.2 ist der Rekombinationsaktivität dieser Versetzungen gewidmet. In Kapitel 5.2.3 wird die EBIC-Methode in Kombination mit EBSD-Analysen angewandt, um den Ursprung der Versetzung zu erörtern.

### 5.2.1 Bestimmung der Versetzungsdichte

In Abbildung 5.5 ist eine EBIC-Übersichtsaufnahme der elektronenstrahlkristallisierten Probe auf SiC gezeigt. Dargestellt ist die Sammlungseffizienz  $C$  als Graustufenkontrast. Je höher  $C$ , desto größer ist der Anteil der induzierten Ladungsträger, die an den Kontakten eingesammelt werden und zum EBIC-Strom beitragen, desto heller ist das entsprechende Gebiet. Die Sammlungseffizienz  $C$  ist definiert als das Verhältnis von gemessenem EBIC-Strom zum maximal möglichen Strom. Der maximal mögliche Strom hängt von der jeweiligen Strahlenergie und dem jeweiligen Strahlstrom (Emissionsstrom des Elektronenstrahls) ab. Zu diesem Zweck wird neben dem EBIC-Strom auch der Strahlstrom gemessen (siehe Kapitel 3.2.6).  $C$  ist 100%, wenn keine Rekombinationsprozesse stattfinden und alle Ladungsträger, die durch den Elektronenstrahl induziert wurden, an den Kontakten eingesammelt werden.

Eine räumlich stark unterschiedliche Materialqualität wird in Abbildung 5.5 deutlich und entspricht den Beobachtungen der Defektätz-Analysen in Abbildung 5.4, dass Regionen mit unterschiedlicher Defektdichte vorliegen: Die Kontrastaufnahmen zeigen Gebiete, in denen die Ladungssammlung durch Rekombination abgeschwächt wird (dunkle Gebiete), und

Gebiete, in denen die induzierten Ladungsträger die Kontakte erreichen und zum EBIC-Strom beitragen (helle Gebiete). Zudem ist in diesen Aufnahmen auch die Kornstruktur erkennbar. Die Korngrößen reichen von wenigen Mikrometern bis zu einigen Millimetern, mit der für Zonenschmelzverfahren typischen Ausdehnung entlang der Kristallisationsrichtung.

Die Auflösung der EBIC-Methode reicht aus, um strukturelle Defekte wie Versetzungen abzubilden. Die schwarzen Linien, die in vielen Bereichen der Schicht zu sehen sind, werden von Versetzungen hervorgerufen. Über ihre Anzahl kann äquivalent zur TEM-Analyse eine Versetzungsdichte bestimmt werden: Durch das Abzählen der schwarzen Linien bei ausreichender Vergrößerung kann eine Versetzungsdichte abgeschätzt werden. Die hellen Bereiche weisen Versetzungsdichten von unter  $10^5 \text{ cm}^{-2}$  auf. In den dunklen Gebieten beträgt die Versetzungsdichte über  $10^7 \text{ cm}^{-2}$ . Dies deckt sich mit früheren Untersuchungen an elektronenstrahlkristallisierten Siliziumschichten [Sei2011]. Als Vergleich seien Versetzungsdichten in multikristallinen Siliziumwafern herangezogen, die in den defektreichsten Körnern typischerweise  $10^4$  bis  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  betragen [Rin2002; Har2008]. In diesen Körnern werden die Versetzungen als eine der Hauptursachen für Rekombinationsverluste angesehen [Sop2000; Sto2007]. Dies gilt insbesondere in Verbindung mit Verunreinigungen [Fel1993; Kve2001]. Für multikristalline Silizium-Solarzellen wurde gezeigt, dass Versetzungsdichten größer als  $10^4 \text{ cm}^{-2}$  lokal die Rekombination von Minoritätsladungsträgern verstärken [Don1998]. Die Bedeutung von korninneren Versetzungen wird vor allem auf den großen Raumbereich zurückgeführt, der von der Versetzung und ihrem Verspannungsfeld beeinflusst wird [Sto2007]. Da elektronenstrahlkristallisiertes Silizium ähnliche Korngrößen aufweist wie multi-Si, ist zu erwarten, dass die hier beobachteten Versetzungsdichten einen signifikanten Einfluss auf die Lebensdauer der Ladungsträger haben.

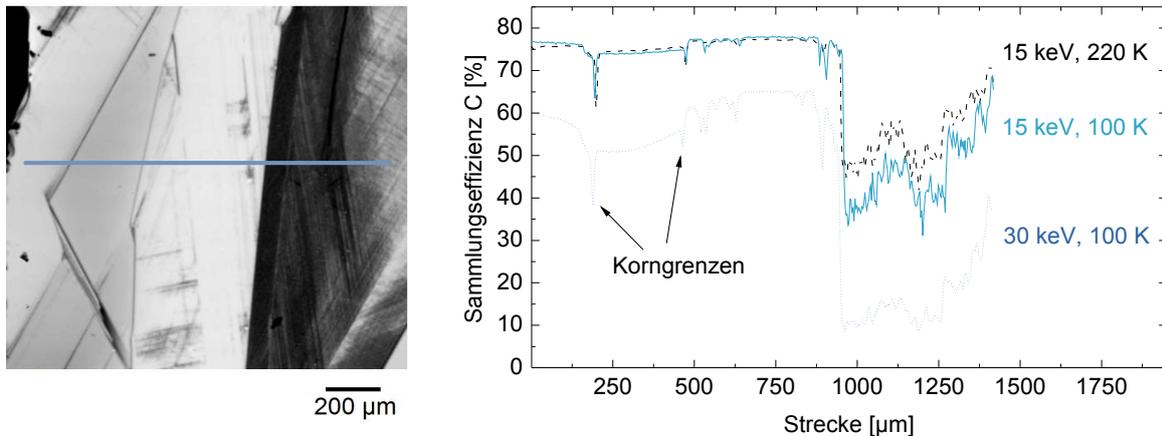
### 5.2.2 Rekombinationsaktivität

Darüber hinaus sind mit Hilfe der EBIC-Methode Aussagen über den Verunreinigungsgrad der Versetzungen möglich: Kveder *et al.* haben gezeigt, dass die Rekombinationsaktivität einer Versetzung stark von ihrem Verunreinigungsgrad abhängt und dass temperaturabhängige EBIC-Messungen Aufschluss darüber geben können [Kve2001].

Des Weiteren kann über die Energie des Elektronenstrahls dessen Eindringtiefe variiert werden. Eine Abschätzung der Diffusionslänge wird dadurch möglich.

Um diese beiden Aspekte zu beleuchten, wird in diesem Kapitel die Rekombinationsaktivität in Abhängigkeit der Messtemperatur und der Eindringtiefe des Elektronenstrahls untersucht.

Die Sammlungseffizienz, die in den EBIC-Übersichtsaufnahmen als Graustufenkontrast dargestellt ist, hängt von der Messtemperatur und der Energie des Elektronenstrahls ab. Die Messtemperatur beeinflusst die Besetzung der Defektniveaus, die Strahlenergie be-



**Abbildung 5.6:** Temperatur- und Tiefenabhängige EBIC-Messungen der elektronenstrahlkristallisierten Schicht auf SiC. Links: Die blaue Linie kennzeichnet die Strecke auf der Probe, die den Messungen in der rechten Graphik entspricht. Rechts: Die Sammlungseffizienz  $C$  ist über dem Ort auf der Probe aufgetragen. Der Vergleich der hellblauen, durchgezogenen Linie zur schwarzen, gestrichelten Linie zeigt den Einfluss der Mess-temperatur. Der Vergleich der hellblauen Linie zur dunkelblauen, gepunkteten Linie zeigt den Einfluss der Eindringtiefe.

stimmt die Eindringtiefe des Elektronenstrahls und damit die Tiefe, in der Ladungsträger erzeugt werden. Im rechten Teil der Abbildung 5.6 ist die Sammlungseffizienz als Linien-scan bei verschiedenen Temperaturen und Strahlenergien dargestellt. Die entsprechende, etwa 1,4 mm lange Strecke auf der elektronenstrahlkristallisierten Schicht ist in der EBIC-Aufnahme (Abbildung 5.6 links) als blaue Linie gekennzeichnet. Die gewählte Verfahrstrecke schließt sowohl defektarme Gebiete (0-900  $\mu\text{m}$ ) als auch stark versetzte Gebiete (900-1400  $\mu\text{m}$ ) ein. Letztere entsprechen dem dunklen Gebiet in der Kontrastaufnahme.

### Temperaturabhängigkeit

In der rechten Graphik in Abbildung 5.6 zeigen die schwarze, gestrichelte Linie und die hellblaue, durchgezogene Linie die Sammlungseffizienz bei fester Strahlenergie (15 keV) und verschiedener Messtemperatur. Im defektfreien Gebiet ist die Sammlungseffizienz für beide Temperaturen identisch. Die Rekombinationsaktivität im stark versetzten Gebiet nimmt jedoch bei tiefen Temperaturen ab.

Das temperaturabhängige Rekombinationsverhalten von Versetzungen wird von Kittler *et al.* auf ihre Kontamination mit Verunreinigungen zurückgeführt [Kit1995]. Im Jahr 2001 zeigten Kveder *et al.*, dass der Vergleich der EBIC-Intensität bei verschiedenen Temperaturen Aufschluss über den Verunreinigungsgrad der Versetzungen geben kann [Kve2001]. Nach dem Modell über Rekombination an Versetzungen aus Ref. [Kve2001] ist die Abnah-

me der Rekombinationsaktivität im stark versetzten Gebiet bei tiefer Temperatur, wie sie hier beobachtet wird, ein Hinweis auf einen geringen Kontaminationsgrad der Versetzungen und damit auf eine geringe Dichte tiefer Defektzustände, die von Verunreinigungen hervorgerufen werden.

Um den Verunreinigungsgrad quantitativ zu bestimmen, müssen EBIC-Messungen bei vielen verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden. Der Vergleich der Sammlungseffizienz bei einer tiefen und einer hohen Temperaturen lässt aber eine grobe Abschätzung zu. Nach [Kve2001] ist die Liniendichte von Verunreinigungen entlang des Versetzungskerns kleiner als  $10^7 \text{ cm}^{-1}$ , wenn bei niedrigen Messtemperaturen eine größere Rekombinationsaktivität gemessen wird als bei hohen Temperaturen, wie es in Abbildung 5.6 für die beiden Messungen bei 15 keV der Fall ist (schwarze und hellblaue Linie).

### Eindringtiefe

Die Sammlungseffizienz und damit die Rekombinationsaktivität eines Gebietes hängt neben der Messtemperatur auch von der Energie des Elektronenstrahls ab. Der Einfluss der Strahlenergie wird aus dem Vergleich der beiden Linienscans deutlich, die bei einer Messtemperatur von 100 K aufgenommen wurden. Strahlenergien von 15 keV (schwarze, gestrichelte und hellblaue, durchgezogene Kurve) und 30 keV (dunkelblaue, gepunktete Kurve) wurden gewählt. Dies entspricht Eindringtiefen von etwa  $2 \mu\text{m}$  bzw.  $6,5 \mu\text{m}$ . Die Sammlungseffizienz bei einer Strahlenergie von 15 keV beträgt in dem defektarmen, hellen Gebiet in der Mitte der EBIC-Aufnahme (Abbildung 5.6 links) ca. 75% und fällt in dem angrenzenden, defektreichen Gebiet auf etwa 40% ab (hellblaue Linie). Bei einer Strahlenergie von 30 keV beträgt die Sammlungseffizienz in den entsprechenden Gebieten ca. 65% bzw. 10% (dunkelblaue Linie). Sowohl in den rekombinationsschwachen als auch -starken Gebieten ist die Ladungssammlung bei 30 keV deutlich geringer als bei 15 keV. Bei größerer Eindringtiefe gelangen weniger Ladungsträger zu den an der Oberfläche befindlichen Kontakten. Dass die Sammlungseffizienz auch in den defektarmen, hellen Bereichen mit steigender Eindringtiefe abnimmt, lässt auf Diffusionslängen schließen, die kleiner oder gleich der Schichtdicke von  $10 \mu\text{m}$  sind. In den stark versetzten Gebieten kann die Diffusionslänge auf kleiner als  $1 \mu\text{m}$  abgeschätzt werden, in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen an EBC-Schichten [Sei2011].

Eine weitere mögliche Ursache für die reduzierte Sammlungseffizienz bei höherer Eindringtiefe ist eine starke Rekombinationsaktivität der rückseitigen Grenzfläche. Mit der EBIC-Methode lässt sich jedoch nicht ermitteln, welchen Anteil die beiden Ursachen, Volumendiffusionslänge und Grenzflächenrekombination, an dem beobachteten Effekt haben.

Alberi *et al.* haben an  $2 \mu\text{m}$  dicken, epitaktisch gewachsenen c-Si-Schichten mit variierender Versetzungsdichte gezeigt, dass zwischen der Diffusionslänge und der Versetzungsdichte ein direkter Zusammenhang besteht [Alb2010]. Temperaturabhängige EBIC-Messungen,

die an diesen epitaktisch gewachsenen Si-Schichten durchgeführt wurden, zeigen sehr geringe Kontaminationsgrade der Versetzungen. Für diese Schichten mit Rekombination an sauberen Versetzungen finden die Autoren einen linearen Zusammenhang zwischen der Diffusionslänge  $L_{\text{eff}}$  und dem mittleren Abstand zwischen den Versetzungen  $l_d$ . Der mittlere Abstand zwischen den Versetzungen wird dabei mit  $\frac{1}{\sqrt{N_d}}$  abgeschätzt, wobei  $N_d$  die Versetzungsdichte ist. Die Diffusionslänge kann dann mit

$$L_{\text{eff}} = \frac{1}{2} \cdot l_d = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{N_d}} \quad (5.1)$$

abgeschätzt werden. Nach diesem Modell beträgt die Diffusionslänge in den stark versetzten Gebieten der hier untersuchten EBC-Schicht auf SiC mit  $N_d > 10^7 \text{ cm}^{-2}$  weniger als  $1,6 \mu\text{m}$ . In den defektarmen Bereichen mit Versetzungsdichten kleiner als  $10^4 \text{ cm}^{-2}$  sollte die Diffusionslänge  $L_{\text{eff}}$  größer als  $50 \mu\text{m}$  sein.

Aus den EBIC-Analysen folgt jedoch, dass die Diffusionslänge auch in den defektarmen Gebieten kleiner als  $10 \mu\text{m}$  (die Schichtdicke) ist. Die Abweichung von den in [Alb2010] bestimmten Diffusionslängen weist darauf hin, dass neben den Versetzungen zusätzliche Verlustkanäle existieren, die von dem Modell nicht betrachtet werden. Dies könnten Rekombinationsverluste an anderen Defektsorten oder an der rückseitigen Grenzfläche sein. Auf den Einfluss anderer Defekte wird in den Kapiteln 7 und 8.3 näher eingegangen. Die Grenzfläche zum Substrat wird in Kapitel 5.3.2 untersucht.

### 5.2.3 Ursprung der Versetzungen

Aus den Secco-Ätz- und EBIC-Untersuchungen des flüssigphasenkristallisierten Materials geht hervor, dass in dem Material sehr unterschiedliche Versetzungsdichten vorliegen können. Die Frage, warum manche Gebiete eine hohe, andere eine geringe Versetzungsdichte aufweisen, beinhaltet die Frage nach der physikalischen Ursache der Versetzungen. Eine Diskussion über die Generation von Versetzungen im flüssigphasenkristallisierten Material soll nun geführt werden.

Die Untersuchungen in diesem Kapitel haben gezeigt, dass die Lebensdauer bzw. Diffusionslänge der Ladungsträger lokal stark herabgesetzt wird, wenn eine hohe Versetzungsdichte vorliegt. Die Versetzungen haben also direkten Einfluss auf die elektronische Materialqualität. In Kapitel 5.1.1 wurde darüber hinaus gezeigt, dass ein Ausheilen von Versetzungen durch Nachbehandlungsprozesse nicht möglich ist. Aus diesem Grund sollte bei der Weiterentwicklung der Flüssigphasenkristallisation das Ziel verfolgt werden, die Entstehung hoher Versetzungsdichten schon während der Kristallisation zu verhindern.

Dazu muss zunächst verstanden werden, was die Ursachen für die Entstehung von Versetzungen während des Kristallisationsprozesses sind und wie diese vermieden werden

können. Im Folgenden wird auf mögliche Ursachen der Versetzungsgeneration während der Elektronenstrahlkristallisation eingegangen.

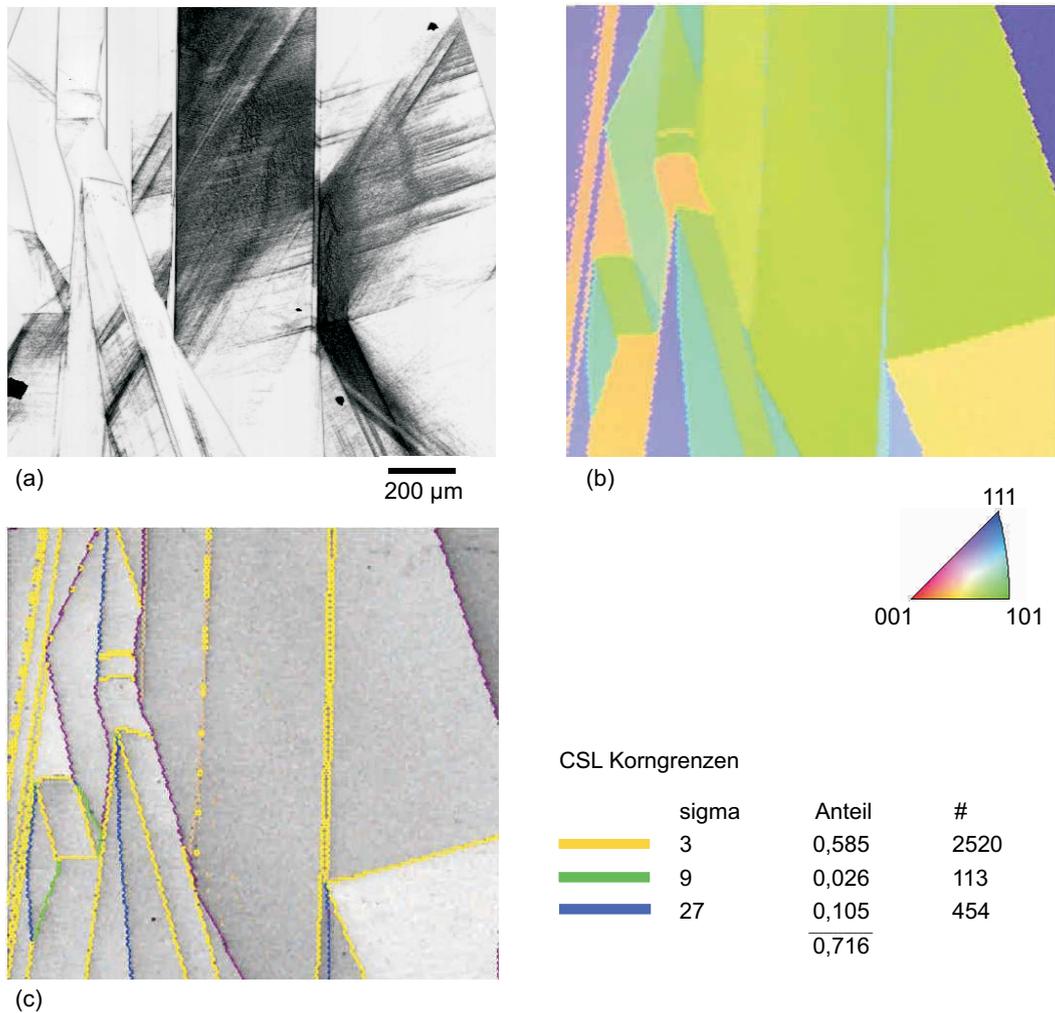
Da die Siliziumschichten bei der Prozessierung mit dem fokussierten Elektronenstrahl in sehr kurzer Zeit lokal auf Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur gebracht werden und wieder abkühlen, ist davon auszugehen, dass thermisch induzierte Spannung sehr wahrscheinlich ein Grund für das Entstehen von Versetzungen ist. Temperatur- und damit auch Spannungsgradienten existieren in allen drei Raumrichtungen:

- (1) Die Unterseite des Glases wird auf einer Temperatur von 600 °C gehalten, während die Siliziumschicht Temperaturen über 1400 °C aufweist.
- (2) Ein Temperaturgradient in Verfahrrichtung besteht während der Kristallisation sowohl vor der Schmelze als auch hinter der Fokuslinie, wo das flüssige Material in der neuen kristallinen Phase erstarrt.
- (3) Entlang der Fokuslinie kommt es aufgrund der Inhomogenität des Emissionsstromes entlang der Kathode zu lokalen Leistungsschwankungen von bis zu 10%.

Wie aus den Graustufenkontrastaufnahmen der EBIC-Untersuchungen hervorgeht, scheint die örtliche Verteilung der Gebiete mit hoher bzw. niedriger Versetzungsdichte willkürlich zu sein. Eine Korrelation zwischen einer bestimmten Position auf der Probe (Mitte oder Rand) und seiner Versetzungsdichte wird nicht beobachtet.

In der EBIC-Aufnahme der auf SiC kristallisierten Schicht in Abbildung 5.7 (a) ist zu sehen, dass defektarme und stark versetzte Gebiete direkt nebeneinander liegen. Die Versetzungen scheinen oft auf ein Korn begrenzt zu sein und enden an der Korngrenze. Dies kann damit erklärt werden, dass aufgrund der unterschiedlichen Kornorientierungen verschiedene Gleitsysteme in benachbarten Körnern existieren: Versetzungen des einen Korns können sich nicht im angrenzenden Korn fortsetzen, wenn das Gleitsystem der Versetzung dort nicht existiert. Ebenfalls zu erkennen ist, dass die Versetzungsdichte auch innerhalb eines Korns stark variiert. So weist das Korn in der Mitte der Abbildung 5.7 (a) eine hohe Versetzungsdichte in der oberen Bildhälfte auf, am unteren Bildrand wird eine deutlich geringere Versetzungsdichte beobachtet. Im Solarzellenbetrieb beeinträchtigen die stark versetzten Gebiete auch die angrenzenden Bereiche. Zum einen wird in den schlechten Gebieten ein stark reduzierter Kurzschlussstrom erzeugt. Hinzu kommt, dass die Sättigungsstromdichte der Diode in den versetzten Gebieten wahrscheinlich stark erhöht ist und dadurch auch die offene Klemmspannung herabgesetzt wird [Bud2013].

Gebiete hoher Versetzungsdichte sind oft auf einzelne Körner beschränkt. Da aber auch innerhalb eines Korns sowohl Gebiete mit hoher Versetzungsdichte als auch versetzungsfreie Gebiete existieren, kann die Anwesenheit von Versetzungen nicht allein durch die vorherrschende Kristallorientierung erklärt werden. Nichtsdestotrotz laufen die meisten Versetzungen innerhalb eines Korns von Korngrenze zu Korngrenze. Da an Korngrenzen



**Abbildung 5.7:** Korngrenzenanalyse der EBC-Schicht auf SiC. In den drei Abbildungen ist jeweils dieselbe Region der Probe gezeigt. (a) zeigt die orts aufgelöste Messung des EBIC-Signals, (b) die zugehörige EBSD-Aufnahme. In (c) sind die Korngrenzen farblich dargestellt: Gelb, grün und blau zeigen die Zwillingskorngrenzen 3, 9 und 27. Lila-farbene Linien zeigen Großwinkelkorngrenzen (Rotationswinkeln  $> 15^\circ$ ), die keine CSL-Korngrenzen sind.

zwangsläufig Gitterfehlanspassungen vorliegen, liegt die Vermutung nahe, dass diese Korngrenzenbereiche als Ursprung für die Entstehung von Versetzungen dienen können. EBSD-Untersuchungen werden durchgeführt, um herauszufinden, ob ein Zusammenhang zwischen der Orientierung benachbarter Körner, dem Korngrenzentyp und der Versetzungsdichte besteht.

Mit Hilfe der EBSD-Methode wird die Kornstruktur sichtbar gemacht und die Orientierung der Körner bestimmt. Darüber hinaus wird die Methode genutzt um den jeweiligen Typ

der Korngrenze zu ermitteln. In Abbildung 5.7 (b) ist ein Ausschnitt der EBSD-Messung der elektronenstrahlkristallisierten Schicht auf SiC gezeigt. In (a) ist die zugehörige EBIC-Aufnahme dargestellt. Abbildung 5.7 (c) zeigt den Verlauf und den Typ der Korngrenzen: In gelb sind die  $\Sigma 3$ -Zwillingskorngrenzen dargestellt. Grüne Linien entsprechen  $\Sigma 9$ -Korngrenzen, blaue Linien stellen  $\Sigma 27$ -Korngrenzen dar.  $\Sigma$ -Korngrenzen sind Großwinkelkorngrenzen, die eine bestimmte Zahl von gemeinsamen Gitterplätzen über beide Halbkristalle hinweg besitzen. Die gemeinsamen Gitterplätze stellen ein Koinzidenzgitter (CSL) dar. Der  $\Sigma$ -Wert entspricht dem Kehrwert des Bruchteils gemeinsamer Plätze.

Die CSL-Korngrenzen  $\Sigma 3$ ,  $\Sigma 9$  und  $\Sigma 27$  machen zusammen über 70% der Korngrenzen aus. Fast 60% aller Korngrenzen sind niederenergetische  $\Sigma 3$ -Zwillingskorngrenzen, die elektrisch inaktiv sind. In Übereinstimmung mit der Literatur zeigen die  $\Sigma 3$ -Korngrenzen keine Rekombinationsaktivität [Che2004; Sei2011]. Sie tragen also nicht signifikant zur Ladungsträgerrekombination bei.

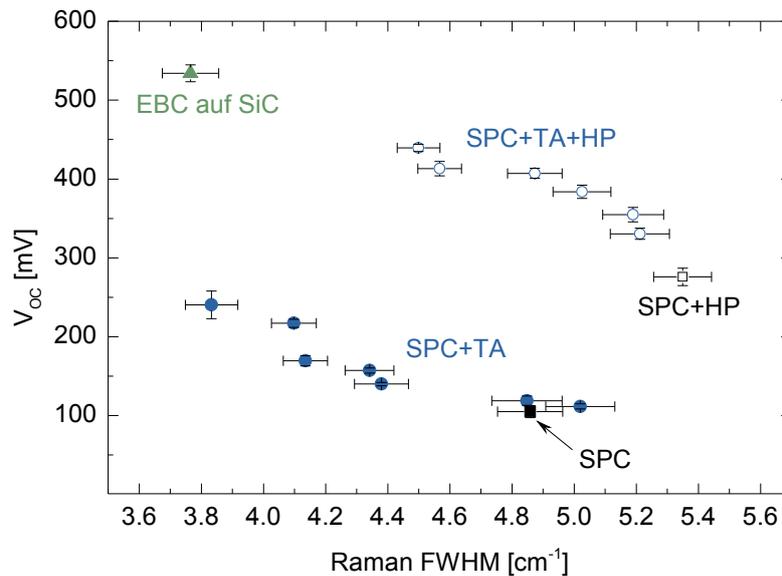
Großwinkelkorngrenzen mit Rotationswinkeln  $>15^\circ$ , die keine CSL-Korngrenzen sind, sind in Abbildung 5.7 (c) als lilafarbene Linien gekennzeichnet. Diese hochenergetischen Korngrenzen weisen, zusammen mit den  $\Sigma 27$ -Korngrenzen, die höchste Rekombinationsaktivität auf und sind in Abbildung 5.7 (a) als dunkle Korngrenzen zu erkennen.

Dass Versetzungen präferiert an einer bestimmten Korngrenzenart, z.B. nur an höherenergetischen Korngrenzen entstehen, kann nicht beobachtet werden. Die Generation von Versetzungen scheint von der Kristallorientierung und dem Korngrenzentyp unabhängig zu sein.

### 5.3 Kristallinität

Wie in Kapitel 4.2 erläutert, lässt die Breite des TO-Phonons bei  $520\text{ cm}^{-1}$  Rückschlüsse auf die kristalline Qualität der Siliziumschicht zu. Kristallographische Defekte wie Versetzungen, Stapelfehler und Korngrenzen stören die Periodizität des Gitters. Je mehr solcher Defekte die Gitterstruktur stören, desto höher die Wahrscheinlichkeit, dass die Wellenzahl der Phononen, die zur Anti-Stokes-Linie beitragen, von der des perfekten Kristalls abweicht und das FWHM zunimmt. Ein schmales Raman-Signal weist also auf wenige Gitterfehler und eine gute Kristallinität hin. Das FWHM kann dabei als Mittelung über alle Kristallfehler verstanden werden. Eine Aussage über bestimmte Defektsorten ist durch die Breite des Raman-Signals demnach nicht möglich.

In Kapitel 5.3.1 wird die Korrelation zwischen der kristallinen Qualität der poly-Si-Schichten und ihrer elektronischen Materialqualität untersucht. Kapitel 5.3.2 betrachtet die Grenzfläche des elektronenstrahlkristallisierten Materials zum Substrat.



**Abbildung 5.8:** Offene Klemmspannung in Abhängigkeit des FWHM des TO-Raman-Signals bei  $520\text{ cm}^{-1}$  nach Festphasenkristallisation („SPC“), nach thermischer Nachbehandlung („SPC+TA“) und nach Elektronenstrahlkristallisation („EBC auf SiC“). Die entsprechenden Ergebnisse nach der Wasserstoffpassivierung sind mit offenen Symbolen dargestellt.

### 5.3.1 Die kristalline Qualität des Volumenmaterials

In Kapitel 4.2 wurde gezeigt, dass sich das FWHM des Raman-Signals mit steigender Prozesstemperatur verringert (Abbildung 4.2). Durch die thermische Nachbehandlung der SPC-Schichten wird demnach die Kristallinität der Siliziumschichten verbessert. Gleichzeitig wird eine Zunahme der offenen Klemmspannung beobachtet (Abbildung 4.1). Inwiefern sich die strukturellen Eigenschaften in der elektronischen Qualität des Siliziums widerspiegeln und worauf das Ausheilen struktureller Defekte zurückgeführt werden kann, soll in diesem Kapitel näher untersucht werden.

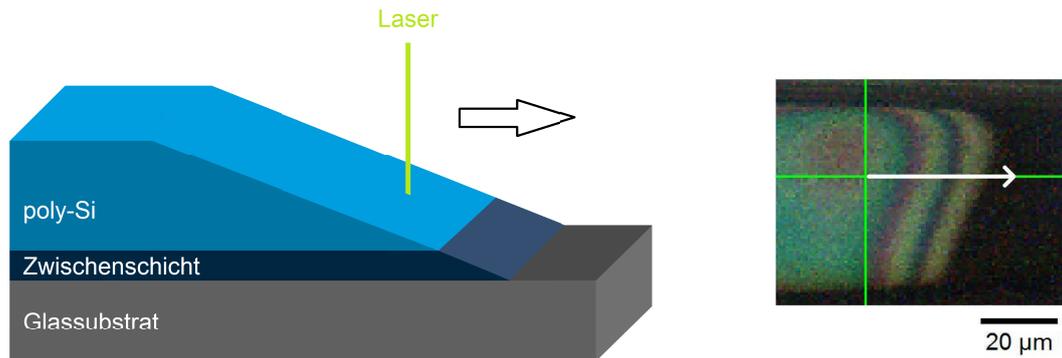
In Abbildung 5.8 ist die offene Klemmspannung  $V_{OC}$  gegen das FWHM des TO-Raman-Signals aufgetragen. Dargestellt sind die Ergebnisse vor (ausgefüllte Symbole) und nach (offene Symbole) der Wasserstoffpassivierung. Schwarze Quadrate zeigen die SPC-Schichten, blaue Punkte die thermisch nachbehandelten Schichten. Die EBC-Schicht auf SiC ist als grünes Dreieck dargestellt.

Aus der Abbildung wird deutlich, dass die strukturellen Eigenschaften einen direkten Einfluss auf die elektronische Qualität haben. Für den Fall der festphasenkristallisierten und thermisch nachbehandelten Schichten besteht eine Korrelation zwischen dem FWHM des Raman-Signals und der offenen Klemmspannung  $V_{OC}$ . Die höchsten Spannungen werden

in den Schichten mit den schmalsten Signalbreiten erreicht. Ein solcher Zusammenhang ist sowohl vor als auch nach der Wasserstoffpassivierung zu erkennen. Die offenen Symbole („SPC+HP“ und „SPC+TA+HP“) zeigen ebenfalls eine Abhängigkeit des  $V_{OC}$ -Werts von der Raman-Signalbreite. Allerdings sind die Datenpunkte im Vergleich zu den Werten vor der Wasserstoffpassivierung verschoben, und zwar zu höheren  $V_{OC}$ -Werten, sowie höheren Signalbreiten. Die Verbesserung der elektronischen Qualität durch die Wasserstoffpassivierung wurde bereits in den Kapiteln 4.1 und 4.3 deutlich: Die Erhöhung der offenen Klemmspannung  $V_{OC}$  (Abbildung 4.1) geht einher mit einer Verringerung der Dichte ungepaarter Elektronenspins (Abbildung 4.3). Dies kann auf die Absättigung offener Siliziumbindungen durch atomaren Wasserstoff zurückgeführt werden [Joh1982]. Die Passivierung dieser Defekte durch einen Wasserstoffplasmaprozess führt zu einem starken Anstieg der offenen Klemmspannung. Aus Abbildung 5.8 wird deutlich, dass das Raman-Signal der Siliziumschichten durch die Wasserstoffpassivierung verbreitert und damit die Kristallinität gestört wird. Trotz der passivierenden Eigenschaften des Wasserstoffs stellen die H-Atome eine Verunreinigung im Siliziumgitter dar. Das Einbringen von Wasserstoffatomen in die Kristallstruktur und die Anlagerung an offenen Siliziumbindungen führt dazu, dass sich die Bindungswinkel und -längen ändern [Kit2011]. Die chemische Umgebung der Siliziumatome verändert sich und die Periodizität des Gitters wird gestört. Wasserstoff kann sogar imperfekte Si-Si-Bindungen aufbrechen [Kit2011] und neue Defekte im Material erzeugen [Nic1995; Lei1999; Nic2000]. Nichtsdestotrotz hat die Wasserstoffpassivierung einen positiven Einfluss auf die Materialqualität des Siliziums. Die passivierenden Eigenschaften des Wasserstoffs überwiegen die strukturellen Veränderungen, die durch die eingebauten Fremdatome hervorgerufen werden.

Doch auch nach der Wasserstoffpassivierung hängt der  $V_{OC}$ -Wert noch von den strukturellen Defekten ab. Wie aus der Abbildung 4.1, in der die offene Klemmspannung gegen die maximale Prozesstemperatur aufgetragen ist, hervorgeht, besteht die Korrelation zwischen der TA-Temperatur und dem  $V_{OC}$ -Wert auch nach der Wasserstoffpassivierung. Die Tatsache, dass es nicht zu einer Sättigung des  $V_{OC}$ -Werts kommt, zeigt, dass die Defekte, die durch die thermische Nachbehandlung bei niedrigen Temperaturen nicht ausgeheilt werden konnten, auch nach der Passivierung noch einen Einfluss auf die Materialqualität haben. Sie können also auch mit der Wasserstoffplasma-Behandlung nicht vollständig passiviert werden. Die Prozesstemperatur hat durch ihren Einfluss auf die kristallographische Struktur wesentlichen Einfluss auf die elektronische Qualität der Siliziumschichten.

Dies wird auch im Fall der Flüssigphasenkristallisation deutlich. Die Breite des Raman-Signals kommt der Referenzmessung an monokristallinem Silizium am nächsten. Dies ist zum einen auf die im Vergleich zum SPC-Material größeren Kornstrukturen, zum anderen auf eine reduzierte Dichte von korninneren, strukturellen Defekten wie Versetzungen zurückzuführen. Ersteres wird direkt aus den EBSD-Messungen (Abbildung 3.3) deutlich. Das Material kristallisiert mit Korngrößen von bis zu einigen Zentimetern. Je größer die Körner,



**Abbildung 5.9:** Links: Schematische Zeichnung der Raman-Messung an selektiv geätzttem poly-Si. Rechts: Mikroskopaufnahme der verbliebenen Siliziumschicht. Der weiße Pfeil gibt die Verfahrstrecke des Lasers wieder, die von der dicksten Stelle des Siliziums zur Glasoberfläche (schwarz) verläuft.

desto kleiner der räumliche Anteil an defektreichem Korngrenzenmaterial. Die reduzierte Dichte von korninneren, strukturellen Defekten wird direkt aus den TEM-, EBIC- und Defektätzuntersuchungen der Kapitel 5.1 und 5.2 deutlich.

Vergleicht man in Abbildung 5.8 die Datenpunkte der festphasenkristallisierten Schichten vor der Wasserstoffpassivierung (ausgefüllte Symbole) mit der flüssigphasenkristallisierten Schicht, fällt auf, dass das FWHM allein nicht als absolutes Maß für die Evaluierung der Qualität polykristalliner Solarzellen dienen kann. So weist die SPC-Schicht mit dem schmalsten FWHM von  $3,83 \text{ cm}^{-1}$  eine offene Klemmspannung  $V_{OC}$  von 241 mV auf, während im flüssigphasenkristallisierten Material mit ähnlicher Signalbreite  $V_{OC}$ -Werte über 500 mV erreicht werden. Auch aus der Verbreiterung des Raman-Signals bei gleichzeitiger Vergrößerung des  $V_{OC}$ -Werts durch die Wasserstoffpassivierung wird deutlich, dass das FWHM und damit die Kristallinität kein absolutes Maß für die elektronische Qualität darstellt. Relative Vergleiche von poly-Si-Schichten vor bzw. nach der Wasserstoffbehandlung sind jedoch möglich und korrelieren mit den elektronischen Eigenschaften.

### 5.3.2 Die Grenzfläche des elektronenstrahlkristallisierten Siliziums zum Substrat

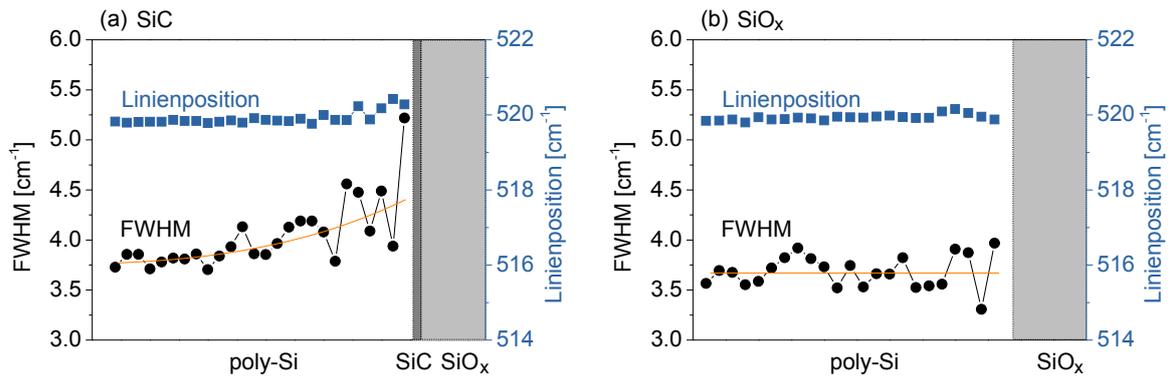
Aus den tiefenabhängigen EBIC-Messungen in Kapitel 5.2.2 geht hervor, dass die Rekombinationsverluste auch in den versetzungsfreien Gebieten mit größerer Eindringtiefe zunehmen. Dies ist entweder auf Volumendiffusionslängen kleiner als die Schichtdicke oder auf starke Rekombinationsverluste an der Grenzfläche zum Substrat zurückzuführen. Um die Qualität der Grenzfläche zu untersuchen, wird das elektronenstrahlkristallisierte Si-Material nahe der Grenzfläche zum Substrat analysiert.

Zu diesem Zweck wird das polykristalline Silizium mittels der in Kapitel 3.2.1 beschriebenen poly-Si-Ätze abgetragen. Der Ätzprozess wird gestoppt, wenn die Schicht stellenweise

komplett entfernt wurde aber noch Gebiete existieren, in denen Silizium als sehr dünner Film (einige 100 nm) vorliegt. Eine solche Probe wird mit der in Abbildung 5.9 skizzierten Verfahrensweise mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Auf der Probe werden Stellen gesucht, an denen ein Übergang von der Siliziumschicht zum freigelegten Glassubstrat vorliegt. Eine Verfahrstrecke des anregenden, grünen Lasers ( $\lambda = 500$  nm, Eindringtiefe  $\approx 550$  nm) wird gewählt, die von der mit Silizium bedeckten Stelle zum Glassubstrat führt. Mit einer Schrittweite von  $1 \mu\text{m}$  wird eine Strecke von  $40 \mu\text{m}$  durchfahren, die im rechten Bild der Abbildung 5.9 als weißer Pfeil dargestellt ist. In dieser Mikroskopaufnahme ist das freigelegte Glas als schwarze Fläche zu sehen. Der Bereich mit den Interferenzmustern stellt den mit Silizium beschichteten Teil der Probe dar. An den Mustern ist zu erkennen, dass die Verfahrstrecke in etwa entlang des Schichtdickengradienten der verbliebenen Siliziumschicht verläuft. Mit zunehmender Verfahrstrecke nimmt die Schichtdicke und damit der Abstand zur darunterliegenden Grenzfläche ab. An jedem Punkt der Verfahrstrecke wird ein Raman-Spektrum aufgenommen, aus dem die Linienposition und das FWHM des TO-Phonons kristallinen Siliziums bestimmt werden. Für die in dieser Arbeit untersuchten EBC-Schichten auf SiC bzw. SiO<sub>x</sub> ist eine solche Messung in Abbildung 5.10 (a) bzw. (b) dargestellt.

Schwarze Punkte zeigen die Breite des Raman-Signals (linke Achse), blaue Quadrate die jeweilige Linienposition (rechte Achse). Mit dunkelgrauer und hellgrauer Fläche sind die SiC- bzw. SiO<sub>x</sub>-Zwischenschicht skizziert. Aufgrund der inhomogenen Ätzgeschwindigkeit kann auf der x-Achse in Abbildung 5.10 keine Schichtdicke bzw. Entfernung zum Substrat angegeben werden. Die maximale Schichtdicke, die am linken Datenpunkt vorliegt, wird mit Hilfe von Profilometermessungen auf etwa  $1,5 \mu\text{m}$  abgeschätzt. Über die Verfahrstrecke des Lasers werden demnach die letzten  $1,5 \mu\text{m}$  der ursprünglich  $10 \mu\text{m}$  dicken Schicht analysiert. Mit steigender Verfahrstrecke nimmt die Schichtdicke ab, bis der Laser nur noch das Substrat bestrahlt und kein Raman-Signal mehr detektiert wird. Graphik 5.10 (a) zeigt die Schicht auf SiC. Die Linienposition des Phonons (blaue Quadrate) beträgt im linken Teil der Graphik  $519,9 \text{ cm}^{-1}$ , wie sie auch für die monokristalline Referenzprobe bestimmt wird. Mit abnehmender Schichtdicke ist keine signifikante Verschiebung der Signalposition zu beobachten, was darauf hindeutet, dass weder das Volumenmaterial noch der Grenzbereich zum Substrat Verspannungen aufweist. Daraus folgt jedoch nicht, dass thermische Verspannungen als Ursache für die Versetzungen ausgeschlossen werden können. Vielmehr könnte die Abwesenheit von Verspannungen auf die Entstehung von Versetzungen zurückgeführt werden, die den bestehenden Stress abbauen.

Das FWHM des Raman-Signals gibt Aufschluss darüber, ob die kristalline Ordnung des Siliziums durch Defekte gestört wird. Die schwarzen Punkte in Abbildung 5.10 (a) zeigen, dass die Signalbreite nahe der Grenzfläche zum SiC zunimmt. Im Volumen beträgt die Signalbreite  $3,8 \text{ cm}^{-1}$ , wie sie auch aus der Oberflächenmessung (Abbildung 4.2) bestimmt wurde. Die Breite steigt mit abnehmender Schichtdicke an, was durch die orangefarbene

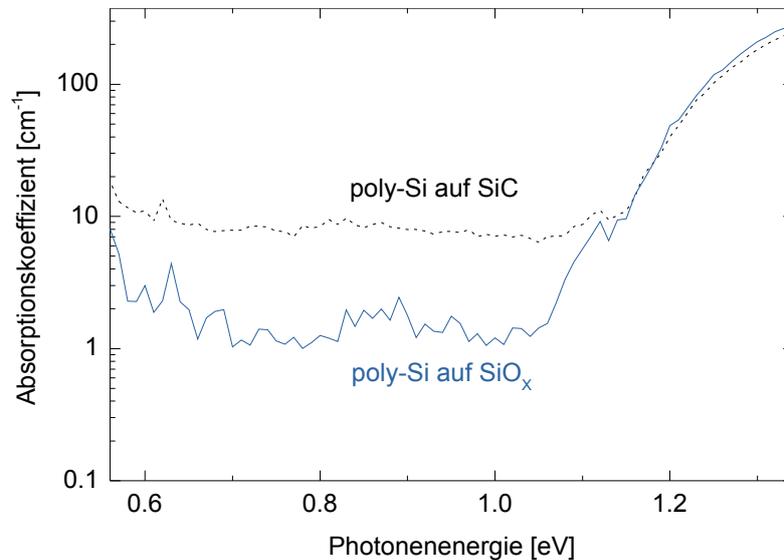


**Abbildung 5.10:** Tiefenabhängige Raman-Messung der elektronenstrahlkristallisierten Schichten auf der SiC-Zwischenschicht (a) und auf der SiO<sub>x</sub>-Zwischenschicht (b). Signalbreite (linke Achse) und Linienposition (rechte Achse) des TO-Phonons sind aufgetragen über der Verfahrenstrecke des Laserstrahls.

Linie verdeutlicht wird. Die Zunahme des FWHM könnte neben einer erhöhten Dichte von kristallographischen Defekten auch auf die Verringerung der Korngröße durch den Ätzprozess zurückgeführt werden. In vertikaler Richtung wird die Größe des Kristallits durch die reduzierte Schichtdicke beschränkt. Wenn die Verringerung der Schichtdicke jedoch die Erklärung für die ansteigende Signalbreite ist, sollte derselbe Effekt auch in der poly-Si-Schicht auf SiO<sub>x</sub> zu beobachten sein. In Abbildung 5.10 (b) ist die entsprechende Messung für die EBC-Schicht auf der SiO<sub>x</sub>-Zwischenschicht dargestellt. In diesem Fall wird keine Vergrößerung der Signalbreite mit abnehmender Schichtdicke beobachtet, sodass davon auszugehen ist, dass das Material nahe der SiC-Grenzfläche tatsächlich eine verminderte Kristallinität aufweist. Aus der Abschätzung der Schichtdicke auf etwa 1,5  $\mu\text{m}$  folgt, dass sich ein Bereich von einigen hundert Nanometern von der SiC-Grenzfläche durch eine erhöhte Dichte struktureller Defekte auszeichnet, die das Raman-Signal verbreitern.

Wie an dem horizontalen Verlauf der FWHM-Messpunkte in Abbildung 5.10 (b) zu erkennen ist, liegt im Fall der Kristallisation auf SiO<sub>x</sub> keine solche defektreiche Grenzschicht vor. Die Breite der Phononlinie liegt im Mittel bei etwa 3,7  $\text{cm}^{-1}$ . Ebenso zeigt die Linienposition des Raman-Signals keine Abhängigkeit von der Entfernung zur Zwischenschicht. Die Abwesenheit von Verspannungen und die hohe Kristallinität des Siliziums an der Grenzfläche zum SiO<sub>x</sub> deuten auf eine im Vergleich zur Si-SiC-Grenzfläche verbesserte Materialqualität hin.

Durch die Modifikation des Herstellungsprozesses (Vermeidung der SiC-Benetzungsschicht durch die Verwendung einer SiO<sub>x</sub>-Deckschicht) kann daher die Ausbildung eines defektreichen Gebiets nahe der Grenzfläche verhindert werden. Frühere Untersuchungen an elektronenstrahlkristallisierten Schichten auf SiC-beschichteten Substraten zeigen anhand von Querschnitts-EDX-Messungen, dass die Kohlenstoffkonzentration in der SiC-Schicht zur Silizium-Grenzfläche abnimmt [Amk2011b]. Es muss davon ausgegangen wer-



**Abbildung 5.11:** PDS-Spektren der elektronenstrahlkristallisierten poly-Si-Schichten auf SiC (schwarze, gestrichelte Linie) und  $\text{SiO}_x$  (blaue, durchgezogene Linie). Der Absorptionskoeffizient ist logarithmisch über der Photonenenergie aufgetragen, die den Spektralbereich unterhalb und nahe der Bandlücke abdeckt.

den, dass ein beträchtlicher Teil der im SiC vorhandenen Verunreinigungen bei der Kristallisation in den Absorber diffundiert. Diese stöchiometrischen Veränderungen könnten eine Ursache für die Zunahme des FWHM sein. Aber auch ausgedehnte, strukturelle Defekte wie Versetzungen und Stapelfehler, hervorgerufen durch eine schlechte Gitteranpassung und thermische Verspannungen an der Grenzfläche, könnten die Ursache für die Signalverbreiterung sein. Unabhängig davon, ob die Beobachtung auf kristallographische Defekte oder Verunreinigungen zurückzuführen ist, deutet die verschlechterte Kristallinität auf die Anwesenheit von Defekten hin. Im Hinblick auf die tiefenabhängigen EBIC-Messungen (Abbildung 5.6) ist dies ein Indiz für erhöhte Rekombinationsverluste an der Grenzfläche zum SiC.

Die tiefenabhängigen Raman-Untersuchungen weisen darauf hin, dass das kristalline Absorbermaterial nahe der Si-SiO<sub>x</sub>-Grenzfläche weniger stark von Defekten gestört wird als im Fall der SiC-Zwischenschicht. Nun soll untersucht werden, ob sich die neue Grenzfläche auch auf die Volumendefektdichte niederschlägt, sprich, ob sie einen Einfluss auf die Generation von Defekten während des Kristallisationsprozesses hat. Die defektinduzierte Absorption wird mittels Photothermischer Detelexionsspektroskopie (PDS) untersucht [Jac1981; Jac1983].

Abbildung 5.11 zeigt die PDS-Messungen der EBC-Schichten auf SiC (schwarze, gestrichelte Linie) bzw.  $\text{SiO}_x$  (blaue, durchgezogene Linie). Aufgetragen ist der Logarithmus des

Absorptionskoeffizienten über der Energie der anregenden Photonen. Die Absorption im Spektralbereich unterhalb der Bandlückenenergie von 1,12 eV wird von Defektzuständen in der Bandlücke hervorgerufen. Sie ist im Fall der SiC-Grenzschicht um fast eine Größenordnung höher als bei der Kristallisation auf SiO<sub>x</sub>. Da das infrarote Licht in diesem Spektralbereich die ganze Probe durchdringt, stellt die Messmethode eine Mittelung über das gesamte Volumen der dünnen Schichten dar. Eine Aussage darüber, wo das Licht absorbiert wird, ist nicht möglich. Der signifikante Unterschied zwischen den beiden Proben zeigt aber, dass weniger Defektabsorption im polykristallinen Material auf SiO<sub>x</sub> auftritt. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen der ESR-Untersuchungen (Kapitel 4.3), bei denen im Fall der Kristallisation auf SiO<sub>x</sub> eine niedrigere Defektkonzentration detektiert wurde als in dem Material, das auf der SiC-Grenzfläche kristallisiert wurde.

## 5.4 Zusammenfassung des Kapitels

In diesem Kapitel wurden die kristallographischen Defekte der poly-Si-Schichten mittels Raman-Spektroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie, Defektätz-Untersuchungen und elektronenstrahlinduzierter Strommessungen analysiert. Die Raman-Signalsbreite der SPC-Schichten nimmt mit steigender Nachbehandlungstemperatur ab. Diese Verbesserung der kristallinen Qualität kann auf das Ausheilen struktureller Defekte wie Stapelfehler (Abbildung 5.1) und die Verringerung des Volumens defektreicher Gebiete entlang der Korngrenzen (Abbildung 5.3) zurückgeführt werden. Das Ausheilen der kristallographischen Defekte korreliert mit einer Zunahme der offenen Klemmspannung. Der Wasserstoffpassivierungsprozess bewirkt eine Verbreiterung des Raman-Signals, was auf Veränderungen der kristallinen Struktur zurückgeführt werden kann. Der Einbau von H-Atomen in das Si-Gitter führt aber durch seine defektpassivierende Wirkung insgesamt zu einer Verbesserung der elektronischen Eigenschaften. Im Fall der Flüssigphasenkristallisation zeigt das Material Raman-Signalsbreiten ähnlich denen einkristallinen Siliziums.

Die Versetzungsdichte im SPC-Material beträgt etwa  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Versetzungen werden bei der thermischen Nachbehandlung nicht ausgeheilt. Bei der Kristallisation mittels Elektronenstrahl liegt eine örtlich inhomogene Versetzungsdichte vor. In stark versetzten Gebieten werden lokal Versetzungsdichten größer als  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  beobachtet. In defektarmen Gebieten kann die Versetzungsdichte auf unter  $10^5 \text{ cm}^{-2}$  abgeschätzt werden. Bei Defektätz-Untersuchungen bleiben große Teile der Oberfläche unangetastet.

Mittels ortsaufgelöster EBIC-Messungen wird die Rekombinationsaktivität der Versetzungen im EBC-Material untersucht. Aus der Temperaturabhängigkeit der Rekombinationsaktivität wird auf eine geringe Kontamination der Versetzungen mit Liniendichten unter  $10^7 \text{ cm}^{-1}$  geschlossen. EBIC-Untersuchungen bei verschiedenen Energien (und damit Eindringtiefen) des Elektronenstrahls deuten auf Diffusionslängen kleiner als die Schichtdicke bzw. starke Rekombinationsverluste an der Grenzfläche zum Substrat hin. EBSD-Analysen

zeigen, dass knapp 60% der Korngrenzen elektrisch inaktive  $\Sigma 3$ -Korngrenzen sind. Hohe Rekombinationsaktivität liegt an Großwinkelkorngrenzen vor, denen kein Koinzidenzgitter zugewiesen werden kann. Eine Korrelation zwischen der Kornorientierung, der Korngrenzenart oder der Position auf der Probe und der Entstehung von Versetzungen wird nicht beobachtet.

Durch die Kristallisation auf  $\text{SiO}_x$  statt auf  $\text{SiC}$  wird eine Verbesserung der kristallinen Qualität des elektronenstrahlkristallisierten Absorbermaterials nahe der Grenzfläche zum  $\text{SiO}_x$  erreicht. Ebenso kann in diesen Schichten eine Verringerung der Defektabsorption und der DB-Dichte beobachtet werden.

## 6 Analyse der strahlenden Rekombinationsprozesse an Versetzungen

Nachdem im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, dass hohe Versetzungsdichten sowohl im fest- als auch im flüssigphasenkristallisierten Material vorliegen, ist dieses Kapitel den strahlenden Rekombinationsprozessen an Versetzungsstrukturen im poly-Si gewidmet. In Kapitel 6.1 werden die Photolumineszenzspektren der verschiedenen Silizium-Absorberschichten analysiert. Die Kapitel 6.2 und 6.3 untersuchen den Ursprung der Defektlumineszenz im SPC-Material. Für die Simulationen in Kapitel 8 wird die energetische Lage der beteiligten Defektzustände bestimmt.

### 6.1 Photolumineszenzuntersuchungen

Obwohl atomistische Modelle für Versetzungen in Kristallgittern der Diamantstruktur (Ge, Si, GaAs etc.) seit den 1950er Jahre existieren [Sei1952], werden die Rekombinationsmechanismen an Versetzungen noch immer kontrovers diskutiert. Im Jahr 2000 fasste R. Jones dies in dem Artikel „Do we really understand dislocations“ zusammen und schließt mit der Aussage: „it is clear that dislocations in Si, in spite of almost 50 years of effort, still possess many unexplained features“ [Jon2000]. Dies gilt insbesondere auch für die strahlende Rekombination, die in Materialien hervorgerufen wird, in denen Versetzungen vorhanden sind. So weisen Savchouk *et al.* die Lumineszenz im Spektralbereich unterhalb der Bandlücke des Siliziums strahlenden Übergängen zwischen Bandausläuferzuständen zu [Sav1995]. Die Autoren nutzen das Modell von Dunstan und Boullitrop für Bandausläuferzustände in amorphem Silizium [Dun1982; Bou1983; Dun1984], um die Photolumineszenz von polykristallinem Silizium zu erklären. Untersuchungen an plastisch deformiertem Silizium lassen Drozdov *et al.* darauf schließen, dass die Lumineszenz von Versetzungen hervorgerufen wird, die vier Energiebänder zwischen 0,81 eV und 1,00 eV induzieren, die sogenannten D-Linien D1-D4 [Dro1976]. Von diesen sind die höherenergetischen Linien D3 und D4 sehr gut verstanden, während die Ursachen der D1- und D2-Linie noch immer nicht vollständig geklärt sind [Kve2008]. Lelikov *et al.* und Sekiguchi *et al.* gehen davon aus, dass die Lumineszenzlinien bestimmten Versetzungstypen zugeordnet werden können. Die energetische Lage der Energiebänder, die von den Versetzungen hervorgerufen werden, ist abhängig von der Art der Versetzung [Lel1992; Sek1994]. Anders als Lelikov *et al.* führen Tajima *et al.* die Linien D1 und D2 auf Sauerstoffverunreinigungen zurück [Dro1981; Taj1992; Taj1994; Taj1995].

Da der spektrale Verlauf der von Savchouk postulierten Bandausläufer-Lumineszenz nicht mit den in dieser Arbeit beobachteten Spektren übereinstimmt, wird diese Erklärung als Ursache für die hier gemessene Lumineszenz ausgeschlossen.

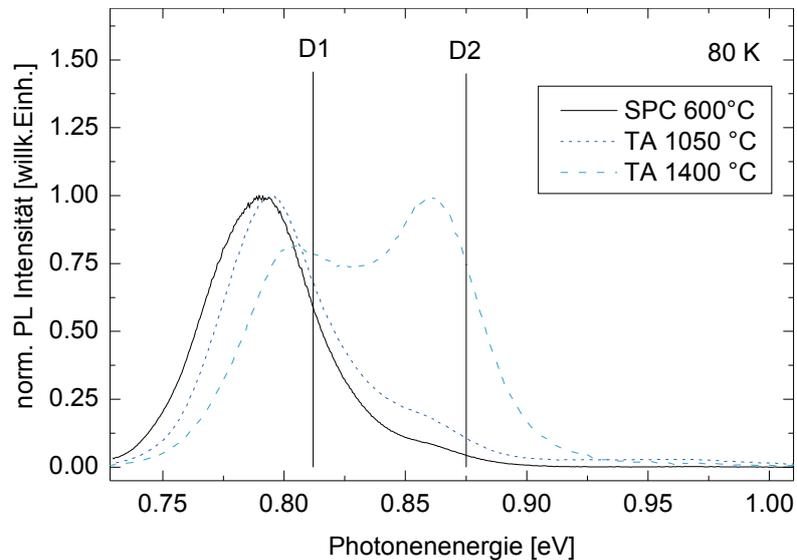
Ein Grund für die andauernde Diskussion, ob es sich bei den Lumineszenzlinien um von Versetzungen hervorgerufene Energiebänder oder durch Sauerstoff induzierte Defekte handelt, liegt nicht zuletzt darin, dass für beide Ursachen sehr ähnliche Linienpositionen gefunden werden. Die Linienposition aber hängt von vielen Faktoren wie Messtemperatur, Verspannungen, inneren elektrischen Feldern, Verunreinigungen und Wechselwirkungen zwischen Versetzungen ab. Eine eindeutige Interpretation wird zudem erschwert, da sich Versetzungen und Sauerstoff-Verunreinigungen gegenseitig bedingen. So ist bekannt, dass die Anwesenheit von Sauerstoff die Bildung von kristallographischen Defekten wie Versetzungen und Stapelfehlern begünstigt [Pet1975; Koc1975; Tan1976; Jac1966]. Die gestörte Kristallstruktur entlang einer Versetzung führt wiederum dazu, dass sich Sauerstoff an Versetzungen anlagern kann [Cav1993].

Hier sei betont, dass die detaillierten Untersuchungen über Versetzungen oder Sauerstoffverunreinigungen in der Literatur fast ausschließlich an mono- und multikristallinem Silizium durchgeführt wurden. Da bereits in diesem Material eine klare Unterscheidung nicht möglich ist und die in der vorliegenden Arbeit untersuchten poly-Si-Dünnschichten sowohl hohe Versetzungsdichten (Kapitel 5.1.1) als auch hohe Sauerstoffkonzentrationen (Abbildung 6.10) aufweisen, kann nicht ausgeschlossen werden, dass beide Ursachen an den strahlenden Rekombinationsmechanismen der polykristallinen Siliziumschichten beteiligt sind.

### 6.1.1 Defektlumineszenz in festphasenkristallisiertem Silizium

In Abbildung 6.1 sind die normierten Photolumineszenzspektren dreier festphasenkristallisierter Schichten mit unterschiedlichen maximalen Prozesstemperaturen dargestellt. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 80 K durchgeführt. Alle Schichten wurden zuvor wasserstoffpassiviert. Aufgetragen ist die normierte Intensität des PL-Signals über der Photonenenergie. Charakteristisch für die SPC-Proben ist, dass keine Band-Band-Lumineszenzlinie in den Spektren enthalten ist. Aus diesem Grund ist hier nur der Spektralbereich von 0,75 eV bis 1,00 eV abgebildet, der die defektinduzierte Lumineszenz, die von Zuständen unterhalb der Bandlücke des Siliziums hervorgerufen wird, umfasst. Die normierte Darstellung wird gewählt, um den spektralen Verlauf der verschiedenen Messungen unabhängig von Intensitätsunterschieden vergleichen zu können.

Strahlende Rekombination findet in den SPC-Schichten nur von elektronischen Zuständen in der Bandlücke aus statt, was auf eine hohe Defektdichte und niedrige Lebensdauern der optisch erzeugten Ladungsträger hinweist: Die Abwesenheit der Band-Band-Lumineszenz bedeutet, dass die mit der Band-Band-Rekombination konkurrierenden (strahlenden und nicht-strahlenden) Rekombinationsprozesse über Defektniveaus innerhalb der Bandlücke den bevorzugten Rekombinationspfad der optisch generierten Ladungsträger darstellen.



**Abbildung 6.1:** Normierte PL-Intensität der festphasenkristallisierten Schichten im Spektralbereich der defektinduzierten Lumineszenz bei einer Messtemperatur von 80 K. Die schwarze, durchgezogene Linie zeigt das Spektrum der kristallisierten Schicht („SPC 600 °C“), die blauen, gestrichelten Linien zeigen die bei 1050 °C (kurze Striche) und 1400 °C (lange Striche) thermisch nachbehandelten Schichten. Die senkrechten Linien geben die spektrale Position der aus [Dro1976] bekannten D1- und D2-Linien an.

Die Spektren werden von zwei Lumineszenzlinien bei etwa 0,8 eV und 0,85 eV dominiert. Die relative Intensität dieser Linien ändert sich in Abhängigkeit der maximalen Prozess-temperatur. Während die nicht thermisch nachbehandelte Probe fast ausschließlich D1-Lumineszenz zeigt, nimmt die D2-Lumineszenz mit steigender Temperatur an Bedeutung zu. Die senkrechten Linien in Abbildung 6.1 zeigen die spektralen Positionen der Lumineszenzlinien D1 und D2, wie sie von Drozdov *et al.* für deformationsinduzierte Versetzungen bestimmt wurden [Dro1976]. Der Vergleich zu den hier detektierten Lumineszenzlinien zeigt zwei deutliche Unterschiede:

- (1) Die Linienbreite in den hier untersuchten Spektren ist deutlich größer als in [Dro1976].
- (2) Die Positionen weichen von den Literaturwerten 0,812 eV (D1) und 0,875 eV (D2) ab.

Zu (1): Die Halbwertsbreiten der Lumineszenzlinien in den Untersuchungen von Drozdov *et al.* betragen nur wenige meV [Dro1976]. Die Spektren der hier untersuchten polykristallinen Schichten weisen hingegen viel breitere Signale auf. Dies liegt zum einen an der höheren Messtemperatur von 80 K im Vergleich zu 4,2 K in Ref. [Dro1976]. Dadurch nimmt die Wechselwirkung von Gitterschwingungen mit den Elektronen zu, was zu einer Verbreiterung der Linien führt [Sue1983a]. Zum anderen beeinflusst die Dichte der Versetzun-

gen die Linienbreite: Sauer *et al.* haben gezeigt, dass die Linien stark verbreitert werden, wenn eine hohe Dichte an Versetzungen ( $>10^8 \text{ cm}^{-2}$ ) im Material vorliegt [Sau1985]. Diese Linienverbreiterung wird auf Wechselwirkungen zwischen benachbarten Versetzungen zurückgeführt. Im Hinblick auf die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen in Kapitel 5.1.1, bei denen Versetzungsdichten von  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  für das SPC-Silizium gefunden wurden, ist von einer starken Wechselwirkung der Versetzungen untereinander auszugehen.

Zu (2): Abweichungen der Linienpositionen lassen vermuten, dass der Ursprung der Defektlumineszenz in festphasenkristallisiertem Silizium nicht allein auf Versetzungen zurückgeführt werden kann. Die Beteiligung anderer Defektarten an der strahlenden Rekombination kann nicht ausgeschlossen werden. Trotz der spektralen Abweichung werden die Linien in dieser Arbeit als D1- und D2-Linie bezeichnet. In Kapitel 6.2 wird die physikalische Ursache der Defektlumineszenz im SPC-Material eingehend untersucht.

Der spektrale Verlauf der festphasenkristallisierten Schicht (schwarze, durchgezogene Linie) und der bei  $1050^\circ\text{C}$  thermisch nachbehandelten Schichten (dunkelblaue, kurze Striche) entspricht früheren Beobachtungen, die an diesem Material durchgeführt wurden [Mch2011; Sch2013a]. Vergleichsspektren für polykristalline Dünnschichten, die bei Temperaturen bis  $1400^\circ\text{C}$  thermisch nachbehandelt wurden, konnten in der Literatur nicht gefunden werden. Der Einfluss der Hochtemperaturprozessierung auf die Defektlumineszenz in den Siliziumschichten wird aus Abbildung 6.1 direkt ersichtlich. Während die Spektren der festphasenkristallisierten und der bei  $1050^\circ\text{C}$  nachbehandelten Schicht von der D1-Lumineszenz dominiert werden und D2 nur als Schulter bei  $0,87 \text{ eV}$  auftritt, nimmt bei der mit  $1400^\circ\text{C}$  behandelten Schicht der Anteil der D1-Lumineszenz ab und die D2-Lumineszenz tritt stärker in Erscheinung.

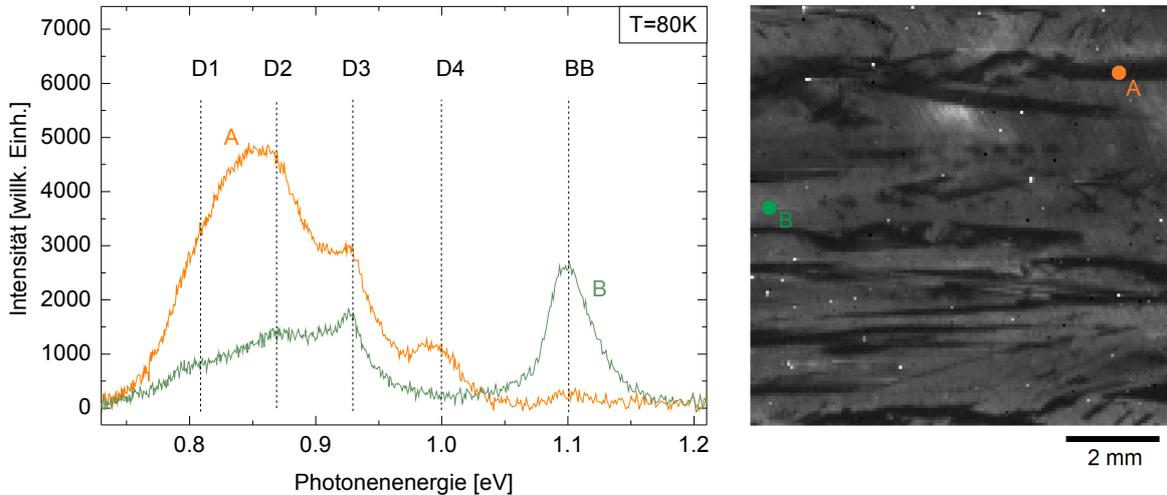
Der Einfluss der thermischen Nachbehandlung auf die Defektlumineszenzlinien wird in Kapitel 6.2.1 diskutiert. Zuvor jedoch werden die Photolumineszenzspektren des flüssigphasenkristallisierten Materials analysiert.

### 6.1.2 Defekt- und Band-Band-Lumineszenz in flüssigphasenkristallisiertem Silizium

Anders als bei den SPC-Schichten ist die Lebensdauer der Ladungsträger in vielen Bereichen der flüssigphasenkristallisierten Schichten so hoch, dass auch Band-Band-Lumineszenz detektiert wird. Die Intensität der Band-Band-Linie bei  $1,1 \text{ eV}$  korreliert positiv mit der Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger [Kos1999; Kit2002]. Ihre Detektion ermöglicht daher, die Materialqualität örtlich aufgelöst darzustellen.

### Flüssigphasenkristallisation auf SiC

Wie in den EBIC-Messungen des vorangegangenen Kapitels zu sehen, ist das elektronenstrahlkristallisierte Material örtlich sehr inhomogen (Abbildung 5.5). Dies spiegelt sich auch



**Abbildung 6.2:** Links: Photolumineszenzspektren der elektronenstrahlkristallisierten Schicht auf SiC bei einer Temperatur von 80 K gemessen an zwei unterschiedlichen Positionen auf der Probe. Zusätzlich sind die Positionen der Linien D1 bis D4 und des Band-Band-Übergangs eingezeichnet. Rechts: Örtlich aufgelöste Band-Band-Lumineszenz. Je heller die Graustufe, desto stärker die Band-Band-Intensität. Die Punkte „A“ und „B“ zeigen die Positionen, an denen die dargestellten Spektren aufgenommen wurden.

in der Photolumineszenz der Schicht wider. In Abbildung 6.2 rechts ist eine Übersichtsaufnahme des EBC-Materials auf SiC gezeigt, die die Band-Band-Intensität als Graustufenkontrast darstellt.

Da die Schichten nicht kontaktiert sind, müssen die optisch generierten Ladungsträger rekombinieren. Wenn keine Rekombination an Defektzentren stattfindet, rekombinieren alle Ladungsträger unter Emission eines Photons mit der Energie der Bandlücke. Die Intensität der Band-Band-Linie ist dann maximal. Helle Bereiche markieren Gebiete mit einer im Vergleich zur Umgebung relativ starken Band-Band-Lumineszenz. In dunklen Gebieten nimmt der Anteil an defektinduzierter Lumineszenz und nicht-strahlender Rekombination zu.

Der zweite, signifikante Unterschied zur Lumineszenz in den festphasenkristallisierten Schichten ist das Auftreten der Linien D3 und D4. Im linken Teil der Abbildung 6.2 sind zwei Spektren „A“ und „B“ gezeigt, die an unterschiedlichen Positionen der elektronenstrahlkristallisierten Probe auf SiC aufgenommen wurden. Der dargestellte, spektrale Bereich von 0,7 eV bis 1,25 eV schließt sowohl die Band-Band-Linie bei 1,1 eV als auch die defektinduzierte Lumineszenz ein. Die entsprechenden Positionen „A“ und „B“ sind in dem rechts dargestellten Band-Band-Übersichtsbild eingezeichnet.

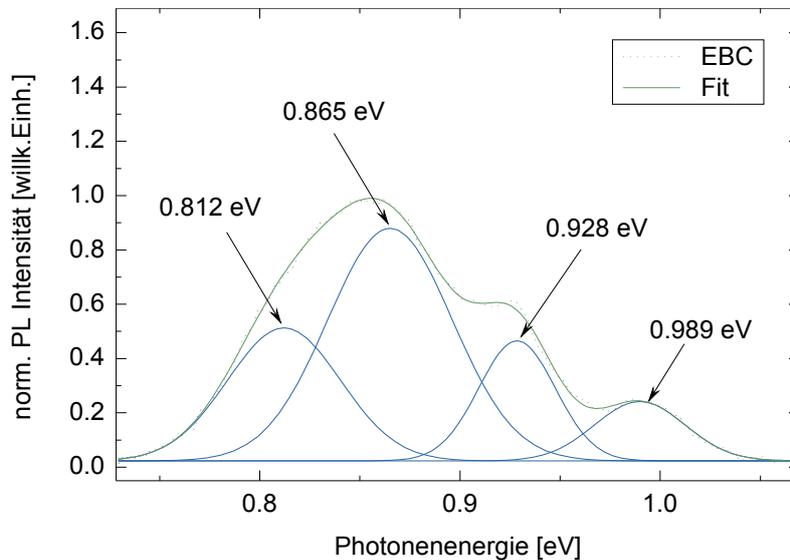
Der Vergleich der beiden Spektren macht die örtliche Inhomogenität des flüssigphasenkristallisierten Materials deutlich. Spektrum „A“ wird von Defektlumineszenz dominiert, vor allem im Bereich der tiefen Defektzustände D1 und D2, was auf eine hohe Versetzungsdich-

te hinweist [Kit2002]. In diesem Gebiet reicht die Lebensdauer der Ladungsträger im Leitungs- und Valenzband nicht aus, um strahlende Band-Band-Rekombination hervorzurufen. Das im hellen Gebiet aufgezeichnete Spektrum „B“ hingegen zeigt eine abgeschwächte Defektlumineszenz mit veränderter spektraler Verteilung und einen signifikanten Anteil strahlender Band-Band-Rekombination. Die erhöhte Band-Band-Lumineszenz weist auf größere Lebensdauern hin.

Die reduzierte D1- und D2-Lumineszenz im Spektrum „B“ kann auf eine geringere Versetzungsdichte im hellen Bereich der Band-Band-Aufnahme zurückgeführt werden, da relative Intensitäten der Lumineszenzlinien D1-D4 sehr stark von der Dichte der Versetzungen und ihrer Verteilung im Material abhängen: Während bei niedrigen Defektdichten die Linien D3 und D4 im Spektrum vertreten sind, tauchen sie bei hohen Defektdichten nicht auf und die D1-Linie dominiert das Lumineszenzspektrum [Kve2008]. Dieser Zusammenhang wird auch in den hier untersuchten polykristallinen Siliziumschichten beobachtet. In den SPC-Schichten dominieren die energetisch tiefer liegenden Linien, während D3 und D4 gar nicht zu sehen sind.

Wie in der Einleitung zu diesem Kapitel erwähnt, ist die Theorie für die physikalische Ursache der Lumineszenzlinien D3 und D4 allgemein akzeptiert: Durch das Spannungsfeld einer Versetzung entstehen eindimensionale Energiebänder knapp unterhalb der Leitungs- und knapp oberhalb der Valenzbandkante [Lel1992]. Der direkte, strahlende Übergang zwischen diesen beiden Bändern wird als die Ursache der D4-Linie bei etwa 1 eV angesehen [Sau1985; Sau1986]. D3 stellt höchstwahrscheinlich ein Replikat dieses Übergangs dar, an dem ein zusätzliches TO-Phonon beteiligt ist [Web1990; Ste1994; Kve1995]. Die strahlende Rekombination, die zur Emission von D3- und D4-Photonen führt, tritt nur auf, wenn die Lebensdauer in diesen flachen Bändern groß genug ist. Die Anwesenheit von tiefer liegenden Zuständen führt dazu, dass die Ladungsträger auf die niedrigsten freien Zustände relaxieren bevor sie rekombinieren. Die Relaxation der Ladungsträger, die von flachen Zuständen eingefangen wurden, in einen benachbarten Zustand niedriger Energie ist umso wahrscheinlicher, je mehr Defektzustände vorhanden sind. Bei hohen Versetzungsdichten, wie sie in den SPC-Schichten vorliegen, nimmt die Wahrscheinlichkeit für den Übergang zu einem tiefer liegenden Energieniveau zu. Die Abwesenheit der D3- und D4-Linie in den Spektren der festphasenkristallisierten Schichten bedeutet also nicht, dass die an der D3- und D4-Lumineszenz beteiligten Energiezustände nicht vorhanden sind, sondern, dass eine hohe Dichte tiefer liegender Zustände existiert, über die die Ladungsträgerrekombination stattfindet. Umgekehrt heißt dies für das flüssigphasenkristallisierte Material, dass das Auftreten der D3/D4-Lumineszenz auf eine geringere Dichte tiefer Energiezustände zurückgeführt werden kann.

Zur Analyse der Linienpositionen der vier defektinduzierten Lumineszenzsignale wird die in Abbildung 6.2 mit „A“ gekennzeichnete Stelle gewählt, an der nur Defektlumineszenz detektiert wird. Das zugehörige Spektrum ist in Abbildung 6.3 gezeigt und in die entspre-



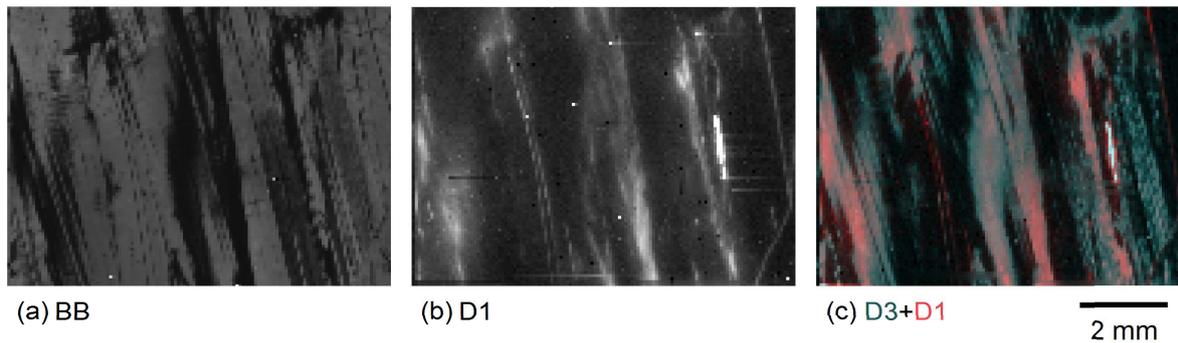
**Abbildung 6.3:** Entfaltung eines Lumineszenzspektrums der elektronenstrahlkristallisierten Schicht auf SiC, in der alle vier D-Lumineszenzlinien vertreten sind. Die Daten (schwarze, gepunktete Linie) lassen sich mit vier Signalen anpassen (durchgezogene Linien). Die angegebenen Linienpositionen stimmen sehr gut mit den aus [Dro1976] bekannten Werten überein.

chenden vier Beiträge entfaltet. Die spektralen Positionen der Defektlumineszenzlinien im elektronenstrahlkristallisierten Silizium sind in Abbildung 6.3 eingezeichnet und stimmen sehr gut mit den Literaturwerten 0,812 eV (D1), 0,875 eV (D2), 0,934 eV (D3) und 1,000 eV (D4) für Versetzungen in Silizium überein [Dro1976]. Es ist deswegen davon auszugehen, dass die Ursache der Lumineszenzlinien im flüssigphasenkristallisierten Material auf Versetzungen zurückzuführen ist.

Die größere Breite der hier detektierten Linien kann, wie zuvor, auf die höhere Messtemperatur von 80 K und die hohen Versetzungsdichten zurückgeführt werden. Die EBIC-Untersuchungen in Kapitel 5.2 haben gezeigt, dass Versetzungsdichten größer als  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  in den defektreichen Gebieten der EBC-Schicht auf SiC vorliegen. Die Interpretation der Signale als verbreiterte D1- bis D4-Linien scheint aufgrund der guten Übereinstimmung ihrer spektralen Lage und der hohen Versetzungsdichten, die in den hier untersuchten Schichten vorliegen, gerechtfertigt.

### Flüssigphasenkristallisation auf $\text{SiO}_x$

Strahlende Rekombinationsmechanismen im EBC-Material auf  $\text{SiO}_x$  werden ebenfalls mit orstaufgelöster Photolumineszenz untersucht. In Abbildung 6.4 sind die PL-Intensitäten des Band-Band-Übergangs (a), des D1-Übergangs (b) und des D3-Übergangs (grüne Flä-



**Abbildung 6.4:** Ortsaufgelöste PL-Messungen der elektronenstrahlkristallisierten Schicht auf  $\text{SiO}_x$ . Als Stufenkontrast sind die Intensitäten der Band-Band-Lumineszenz (a), der D1-Lumineszenz (b) und einer farblichen Überlagerung der D3-Lumineszenz (grün) und D1-Lumineszenz (rot) (c) dargestellt.

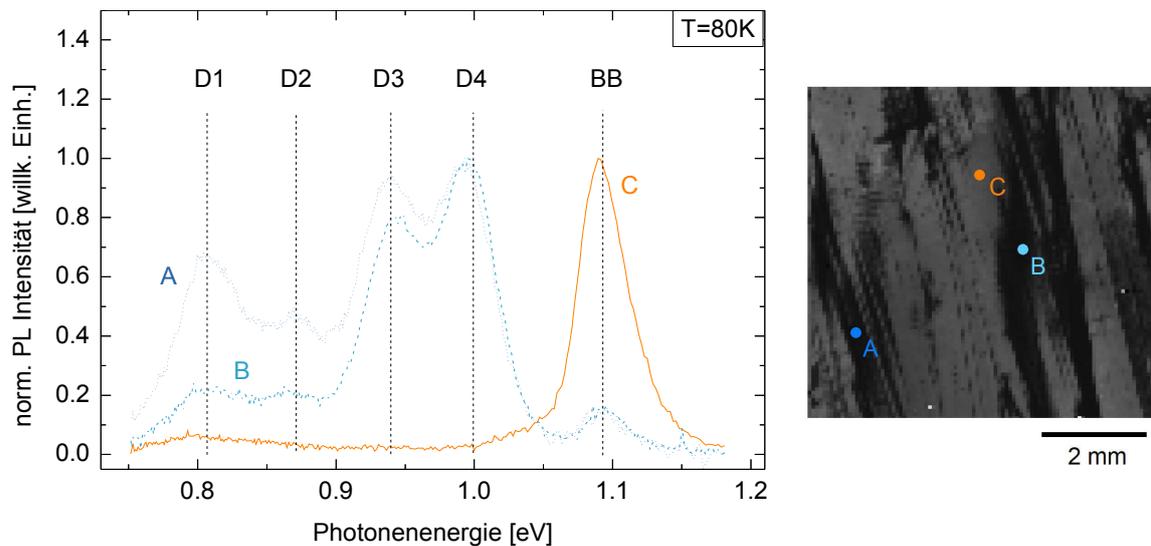
che in (c)) als Stufenkontrast dargestellt. Zunächst fällt auf, dass das Verhältnis von versetzungsfreien Körnern (helle Bereiche in (a)) und Körnern mit hoher Versetzungsdichte (dunkle Gebiete) vergleichbar ist mit den Beobachtungen am poly-Si auf SiC. In den versetzungsfreien Gebieten werden jedoch deutlich höhere Band-Band-Intensitäten detektiert als bei den zuvor untersuchten Proben auf SiC, was auf höhere Lebensdauern der optisch generierten Ladungsträger hinweist.

Wie zu erwarten wird in der räumlichen Verteilung der verschiedenen Beiträge in Abbildung 6.4 (a), (b) und (c) eine Antikorrelation zwischen BB und defektinduzierter Lumineszenz beobachtet. Die schwarzen Flächen in (a) decken sich mit den hellen Flächen in (c), und umgekehrt. Starkes Auftreten der D1-Linie (b) korreliert mit den dunkelsten Stellen in der BB-Lumineszenz (a).

PL-Spektren für verschiedene Positionen auf der Probe sind in Abbildung 6.5 in der linken Graphik dargestellt. Die Positionen, an denen die drei Spektren A-C aufgenommen wurden, sind in der BB-Übersicht (rechts) markiert. Spektrum C zeigt die Lumineszenz, die für die guten Bereiche repräsentativ ist. Eine starke BB-Linie wird detektiert. Defektinduzierte Lumineszenz wird in diesen Bereichen nicht beobachtet. Die Abwesenheit der D-Linien deutet auf niedrige Versetzungsdichten in diesen Bereichen hin.

In den meisten Gebieten, in denen Defektlumineszenz auftritt, dominiert die strahlende Rekombination von den Zuständen D3 und D4 das Lumineszenzspektrum (Spektrum B). Dies ist ein Hinweis auf relativ einfache Versetzungsstrukturen (kaum Wechselwirkungen der Versetzungen untereinander) und vor allem niedrige Kontaminationsgrade.

Dort, wo die Versetzungsdichte sehr hoch ist, sprich Wechselwirkungen zwischen den Versetzungen stattfinden, treten auch die tieferen Defektzustände D1 und D2 stärker in Erscheinung (Spektrum A). Es ist jedoch sehr selten, dass die D1- und D2-Lumineszenz das



**Abbildung 6.5:** Typische PL-Spektren für verschiedene Positionen der auf  $\text{SiO}_x$  kristallisierten Probe. Links: Normierte PL-Intensität im Spektralbereich von 0,75 eV bis 1,18 eV. Rechts: Die Positionen A-C markieren die Orte, an denen die links dargestellten Spektren aufgenommen wurden.

Spektrum dominieren. Dies weist auf geringere Versetzungsdichten und Kontaminationsgrade der Versetzungen hin.

Die Untersuchungen mittels tiefenabhängiger Raman-Spektroskopie, PDS- und ESR-Messungen und ortsaufgelöster Photolumineszenz deuten ausnahmslos darauf hin, dass die elektronische Qualität des Absorbers durch die Kristallisation auf Si-SiO<sub>x</sub> anstatt auf SiC verbessert wird. Die Einführung einer SiO<sub>x</sub>-Deckschicht während der Kristallisation entkoppelt also die Elektronenstrahlkristallisation von der Notwendigkeit einer SiC-Benetzungsschicht und ermöglicht die Vermeidung eines defektreichen Gebietes nahe der Grenzfläche zur Zwischenschicht. Neben der Verbesserung des Grenzflächen-Bereichs deuten die niedrigeren Defektdichten (ESR, PDS) und höheren Lebensdauern (BB-Lumineszenz) auch auf eine Verbesserung des Volumenmaterials hin.

## 6.2 Ursprung der Lumineszenz in festphasenkristallisiertem Silizium

Der Ursprung der defektinduzierten Lumineszenzlinien im EBC-Material kann Versetzungen zugeordnet werden. Im SPC-Material deutet die Abweichung der Linienpositionen von den Literaturwerten darauf hin, dass der Ursprung der Lumineszenz nicht allein auf Versetzungen zurückgeführt werden kann. Die PL-Spektren der SPC-Schichten zeigen aus-

schließlich D1- und D2-Lumineszenz. Anders als bei den Linien D3 und D4 gibt es bei der Interpretation der D1- und D2-Linie in der Literatur keinen allgemeinen Konsens. Verunreinigungen im Versetzungskern [Hig1993], Cluster von Leerstellen und Selbstinterstitielle (zusätzliches Siliziumatom auf Zwischengitterplatz) [Jon2000] und Versetzungs-Jogs [Wat1998; She2005] sind typische Defektarten, die in der Literatur als Ursprung der D1- und D2-Linien diskutiert werden.

Ziel dieses Kapitels ist es, die Ursache der defektinduzierten Lumineszenz in festphasenkristallisiertem Silizium zu ergründen. Dabei liegt der Fokus auf der D1-Linie. Als Referenz werden die jeweiligen Messdaten der EBC-Schicht auf SiC dargestellt. In Kapitel 6.2.1 wird die spektrale Position der D1-Lumineszenz analysiert. Im anschließenden Kapitel 6.2.2 wird die Intensität der Lumineszenz untersucht. Den Abschluss bildet ein Kapitel über die energetische Lage der Defektniveaus (6.3).

### 6.2.1 Linienposition: Die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz

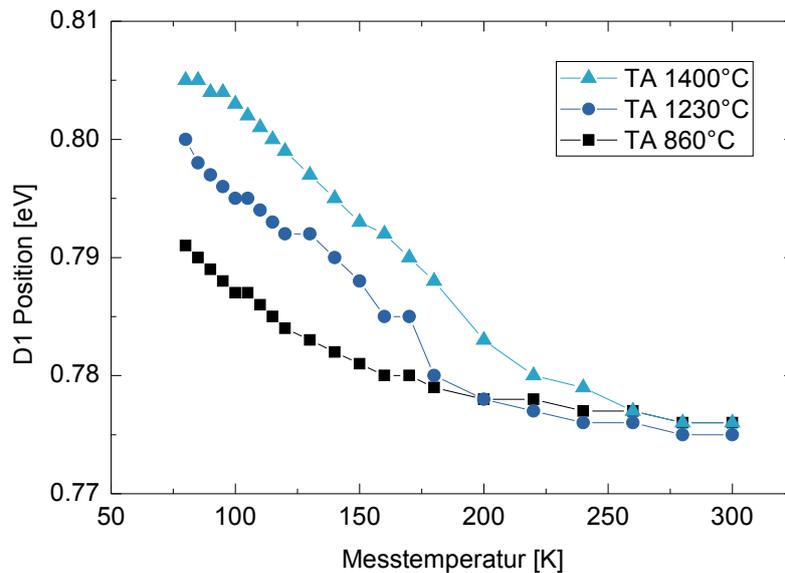
Die spektrale Position der D1-Linie ist in Abbildung 6.6 für die bei 860 °C (schwarze Quadrate), 1230 °C (blaue Kreise) und 1400 °C (hellblaue Dreiecke) thermisch nachbehandelten Schichten dargestellt. Drei Beobachtungen können gemacht werden:

- (1) Bei Raumtemperatur werden Linienpositionen von etwa 0,776 eV detektiert.
- (2) Mit abnehmender Messtemperatur kommt es zu einer Verschiebung der Linienposition zu höheren Energien.
- (3) Diese Verschiebung fällt stärker aus, je höher die maximale Prozesstemperatur ist, mit der die Probe behandelt wurde.

(1) und (2) entsprechen dem Verhalten, wie es typischerweise für Sauerstoffverunreinigungen beobachtet wird [Taj1995]. Dies weist darauf hin, dass Verunreinigungen mit Sauerstoff an der D1-Defektlumineszenz beteiligt sind. Auf die Rolle des Sauerstoffs wird im folgenden Unterkapitel näher eingegangen.

Zu (2): Generell kann eine solche Verschiebung zu höheren Energien auf die Vergrößerung der Bandlücke bei niedrigen Messtemperaturen zurückgeführt werden. Auffällig ist jedoch, dass sie unterschiedlich stark ausgeprägt ist (3). Dies bedeutet, dass die Spektren der verschiedenen Schichten bei tiefen Messtemperaturen unterschiedliche D1-Positionen zeigen. Die exakte Linienposition bei einer Messtemperatur von 80 K ist in Abbildung 6.7 gegen die maximale Prozesstemperatur aufgetragen.

Es ist eine klare Abhängigkeit der D1-Linienposition von der maximalen Prozesstemperatur zu erkennen, mit der die Schichten behandelt wurden. Die SPC-Schicht weist eine Linienposition von 0,789 eV auf. Die thermische Nachbehandlung führt zu einer Blauverschiebung dieser Position. Je höher die Temperatur, desto höher die Energie des strahlenden Übergangs. Der Festphasenprozess mit der höchsten Temperatur von 1400 °C zeigt die D1-

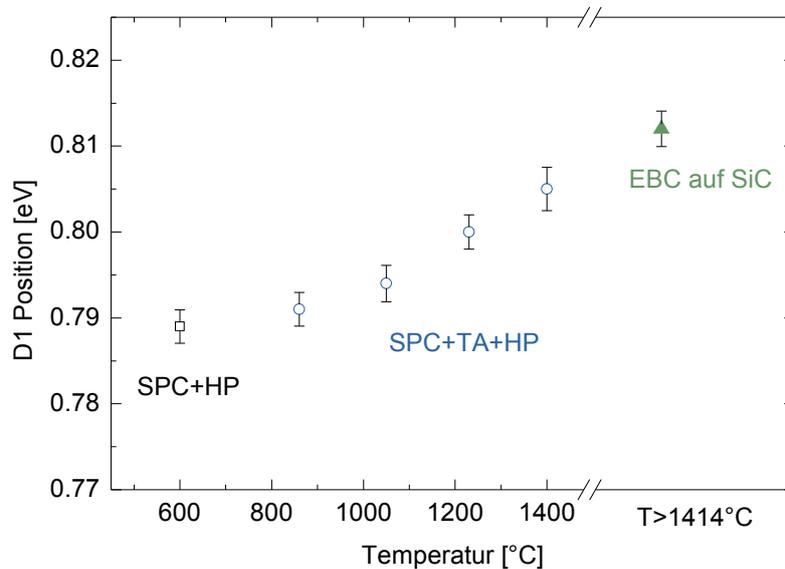


**Abbildung 6.6:** Spektrale Position der D1-Lumineszenzlinie in Abhängigkeit der Messtemperatur (80 K bis 300 K). Die temperaturabhängige Linienverschiebung der bei 860 °C (schwarze Quadrate), 1230 °C (blaue Kreise) und 1400 °C (hellblaue Dreiecke) thermisch nachbehandelten Schichten ist dargestellt.

Lumineszenzlinie bei 0,805 eV. Flüssigphasenkristallisation bei Temperaturen über 1414 °C führt zu einer Linienposition von 0,812 eV. Verschiebungen der Signalposition in PL-Spektren, die bei einer festen Messtemperatur aufgenommen werden, können unterschiedlichen Ursprungs sein. Im Folgenden sollen zwei prominente Ursachen erörtert werden:

### Stark-Effekt

Interne elektrische Felder können die energetische Lage der Defektniveaus beeinflussen, hervorgerufen durch den Stark-Effekt. In Ref. [Mch2007] beobachten die Autoren eine Linienverschiebung der D1-Lumineszenz zwischen 0,8 eV und 0,77 eV. Die Stärke der Verschiebung ist mit der in dieser Arbeit beobachteten Linienverschiebung vergleichbar. Die Autoren führen die Linienverschiebung auf starke elektrische Felder an der p-n-Grenzfläche zurück. Da es sich bei den in dieser Arbeit untersuchten PL-Proben um reine p-Schichten handelt und kein p-n-Übergang vorliegt, ist davon auszugehen, dass die Veränderungen der Linienposition nicht von elektrischen Feldern hervorgerufen werden. Zwar sind innere elektrische Felder auch an geladenen Versetzungen möglich, die dort hervorgerufenen Feldstärken sind jedoch zu klein, um die hier beobachteten Verschiebungen zu erklären.



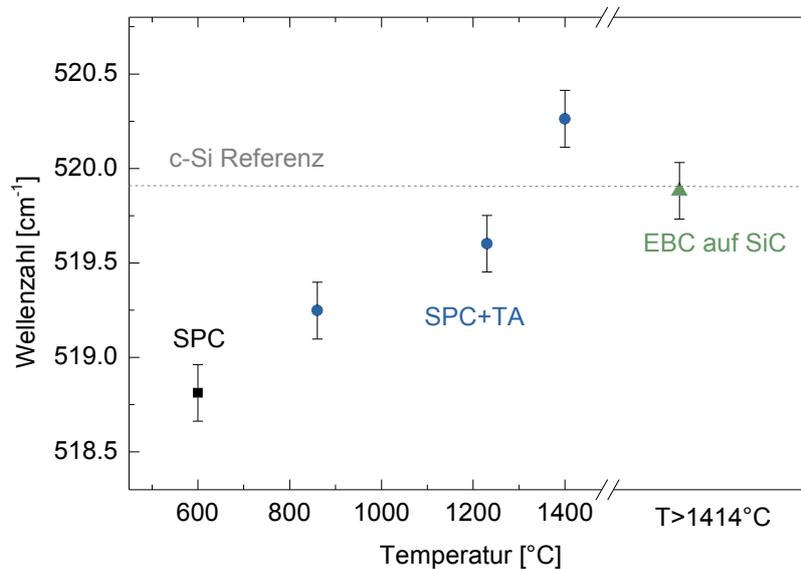
**Abbildung 6.7:** Spektrale Position der D1 Lumineszenzlinie in Abhängigkeit der maximalen Prozesstemperatur. Dargestellt sind die Linienpositionen bei einer Messtemperatur von 80 K.

## Verspannungen

Eine weitere mögliche Ursache für Verschiebungen der Lumineszenzlinien sind Verspannungen [Dro1977]. Die Tatsache, dass die Temperatur den entscheidenden Parameter für die PL-Linienposition darstellt, legt nahe, dass die hier beobachtete Varianz der Linienposition mit Stress, der in den dünnen Schichten vorliegt, zusammenhängen könnte.

Mechanischer Stress spiegelt sich ebenso in der Linienposition des TO-Phononsignals wider, die mit Hilfe der Raman-Spektroskopie bestimmt werden kann. Das Ergebnis dieser komplementären Messmethode ist in Abbildung 6.8 gezeigt, in der die Wellenzahl, bei der das Raman-Signal detektiert wird, in Abhängigkeit der maximalen Prozesstemperatur dargestellt ist.

Das c-Si-Phononsignal der SPC-Schicht (schwarzes Quadrat) liegt bei einer Wellenzahl von  $518,8 \text{ cm}^{-1}$ . Mit steigender Temperatur des Defektausheilungsprozesses verschiebt sich die Linienposition zu höheren Wellenzahlen (blaue Kreise). Die gestrichelte Linie bei  $519,9 \text{ cm}^{-1}$  gibt die Referenzmessung eines monokristallinen Wafers wieder. Eine Rotverschiebung der Linienposition (zu kleineren Wellenzahlen) weist auf tensilen Stress hin, eine Blauverschiebung auf kompressiven Stress [Eng1980; Piv1999]. Die kristalline Phase des Siliziums ist dichter als die amorphe, daher ist nach der Kristallisation tensiler Stress im Material vorhanden. Zudem entstehen mechanische Zugspannungen, da das Glassubstrat einen von Silizium verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten hat. Dies führt



**Abbildung 6.8:** Linienposition des TO-Phonons der polykristallinen Schichten in Abhängigkeit der maximalen Prozesstemperatur. Das schwarze Quadrat zeigt die bei 600 °C festphasenkristallisierte Schicht. Mit steigender Prozesstemperatur des thermischen Nachbehandlungsschritts (blaue Kreise) verschiebt sich die Linie zu höheren Wellenzahlen. Das grüne Dreieck zeigt die Linienposition der elektronenstrahlkristallisierten Schicht auf SiC. Die graue, gestrichelte Linie gibt die Position der Referenzmessung eines monokristallinen Wafers wieder.

zu einer Rotverschiebung des Raman-Signals: Die entsprechende Linienposition der SPC-Schicht liegt bei kleineren Wellenzahlen als die Referenz. Dieser Stress wird durch die thermische Nachbehandlung abgebaut (blaue Kreise). Da das Glas bei Temperaturen weit oberhalb des Aufweichungspunkts entspannt werden können mechanische Spannungen an der Glassubstrat-Silizium-Grenzfläche relaxiert werden. Sauer *et al.* haben gezeigt, dass Stress in Silizium für die meisten Kornorientierungen eine Verschiebung der Defektlumineszenzlinienposition zu kleineren Energien verursacht [Sau1985]. Dies entspricht den hier gemachten Beobachtungen, in denen die festphasenkristallisierte Schicht den größten Stress und gleichzeitig die größte Verschiebung der Lumineszenzlinie aufweist.

Ob dieser Stress quantitativ die beobachteten Verschiebungen der Photolumineszenzlinien erklären kann, soll im Folgenden abgeschätzt werden. Da induzierter Stress in komplexer Weise von der Kristallorientierung abhängt und bei den Messmethoden Photolumineszenz und Raman-Spektroskopie Laserspot-Größen verwendet werden, die viele Körner mit unterschiedlichen Kristallorientierungen einschließen (siehe EBSD-Aufnahme in Kapitel 3.3), ist eine genaue Berechnung nicht möglich. Eine Verschiebung des Raman-Signals von  $1,1 \text{ cm}^{-1}$  entspricht einem uniaxialen Stress von etwa 0,27 GPa [Eng1980] bis 0,4 GPa

[Wol1996]. Sauer *et al.* haben den Einfluss von Stress auf die Linienpositionen im PL-Spektrum untersucht [Sau1985]. Uniaxialer Stress von 0,27-0,4 GPa führt zu Linienverschiebungen von etwa 10-20 meV, was den hier beobachteten Änderungen entspricht. Die Übereinstimmung der Größenordnungen zeigt, dass Stress eine mögliche Erklärung für die beobachteten Linienverschiebungen darstellt.

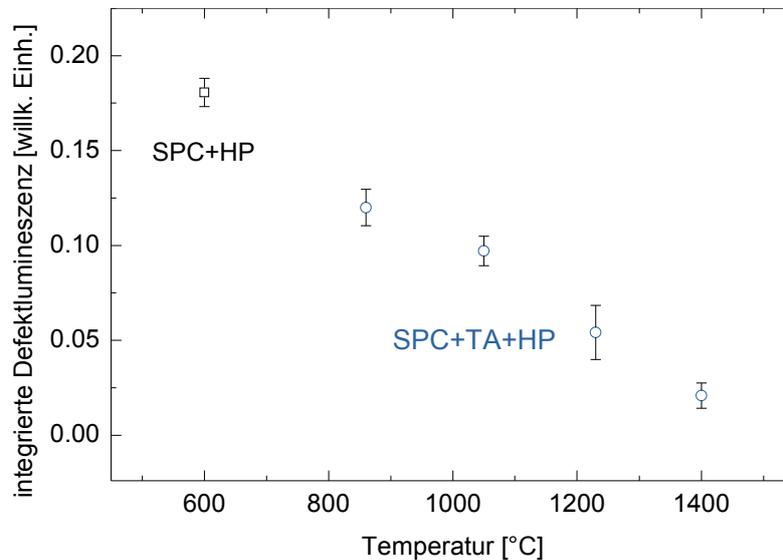
### 6.2.2 Intensität: Die Rolle des Sauerstoffs und der Kristallinität

Die Beobachtungen des vorangegangenen Unterkapitels zum Temperaturverhalten der Linienposition weisen darauf hin, dass Sauerstoffverunreinigungen an der D1-Lumineszenz beteiligt sind. Weiteren Aufschluss über den Ursprung der Defektlumineszenz liefert die Analyse der Intensität dieser Linien.

In Abbildung 6.9 ist die absolute Defektlumineszenz gegen die maximale Prozesstemperatur aufgetragen. Die absolute Defektlumineszenz ist das Integral über das nicht-normierte Emissionsspektrum der Proben, also im Fall der SPC-Schichten die Summe aus D1- und D2-Lumineszenz. Ein Vergleich absoluter Intensitäten zwischen den einzelnen SPC-Schichten ist möglich, da das Absorptions- und Emissionsverhalten (Material, Schichtdicke, Lichtein- und Auskopplung etc.) der Schichten identisch ist. Die Messungen werden bei 5 K durchgeführt. Abgebildet sind die nicht thermisch nachbehandelte Probe (schwarzes Quadrat) und die bei 860 °C, 1050 °C, 1230 °C und 1400 °C thermisch nachbehandelten Proben (blaue Kreise).

Mit steigender Prozesstemperatur nimmt die Lumineszenz ab (Abbildung 6.9). Der Rückgang der totalen Lumineszenz ist dabei vor allem auf den Rückgang der D1-Intensität zurückzuführen, während die D2-Intensität sich kaum verändert, was auch dadurch deutlich wird, dass bei hohen Prozesstemperaturen der relative Anteil der D2-Lumineszenz zunimmt (siehe Abbildung 6.1).

Da zudem keine Band-Band-Lumineszenz emittiert wird, rekombinieren alle Ladungsträger entweder strahlend über Defektzustände innerhalb der Bandlücke oder nicht-strahlend. Aufgrund der konkurrierenden Rekombinationspfade bedeutet der beobachtete Zusammenhang in Abbildung 6.9 entweder eine Abnahme der Wahrscheinlichkeit der strahlenden Übergänge oder eine Zunahme der nicht-strahlenden Übergänge. Für nicht-strahlende Übergänge in polykristallinem Silizium ist vor allem die Shockley-Read-Hall Rekombination an tiefen DB-Zuständen verantwortlich [Joh1982]. Wie aus den ESR-Messungen deutlich wird, nimmt die Dichte der DB-Zustände durch den thermischen Nachbehandlungsschritt ab (Kapitel 4.3, Abbildung 4.3). Der  $V_{OC}$ -Wert steigt (4.1). Dass die Reduzierung der Defektlumineszenz auf eine Erhöhung der Anzahl nicht-strahlender Rekombinationszentren zurückgeht, scheint daher nicht der Fall zu sein. Dies bedeutet, dass die Abnahme der D1-Defektlumineszenz sehr wahrscheinlich auf eine Verringerung der strahlenden Rekombinationsaktivität der Versetzungen zurückzuführen ist. Dies kann zwei Gründe haben:



**Abbildung 6.9:** Integral der unnormierten Lumineszenzspektren (Messtemperatur 5 K) aufgetragen gegen die maximale Prozesstemperatur. Das Integral entspricht der Summe aus D1- und D2-Lumineszenz. Die SPC-Schicht ist als schwarzes Quadrat bei 600 °C, die thermisch nachbehandelten Schichten als blaue Kreise dargestellt.

- (1) Weniger Ladungsträger werden von den flachen Zuständen der Versetzungen eingefangen.
- (2) Es existieren weniger D1-Zustände, die eine strahlende Rekombination der Ladungsträger verursachen.

Diese Ursachen schließen sich gegenseitig nicht aus und können somit beide an dem beobachteten Effekt beteiligt sein. Inwiefern sie als Erklärung für die reduzierte Lumineszenz infrage kommen, soll im Folgenden diskutiert werden.

### Reduzierter Einfangquerschnitt

Die erste Erklärung bedeutet, dass durch die Hochtemperaturbehandlung der Einfangquerschnitt der Versetzungen verringert wird. Die Theorie der Versetzungen geht davon aus, dass die flachen Einfangzustände vom Verspannungsfeld einer Versetzung hervorgerufen werden. Das heißt, dass ein reduzierter Ladungsträgereinfang dann erreicht wird, wenn die thermische Nachbehandlung bei sehr hohen Temperaturen das Verspannungsfeld schwächt und damit das Einfangpotenzial der Versetzungen mindert. Die Vermutung, dass das Verspannungsfeld durch die Hochtemperaturprozesse relaxiert werden kann, wird gestützt durch die Beobachtungen an den Defektätz-Untersuchungen (Kapitel 5.1.2): Ätzlöcher entstehen, wenn das verspannte Material, das eine Versetzung umgibt, durch die Secco-Ätze

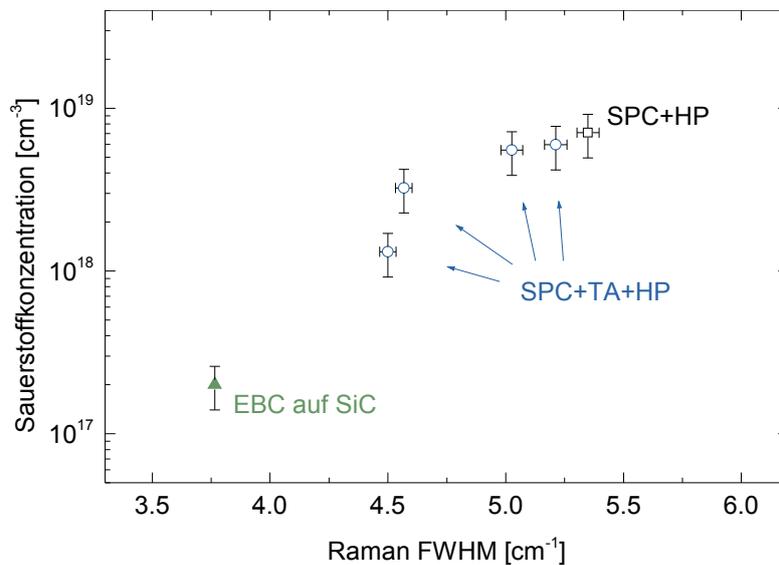
abgetragen wird. Die Dichte der Ätzlöcher nimmt mit steigender Prozesstemperatur ab, obwohl die Dichte der Versetzungen, die in TEM-Untersuchungen bestimmt wurde, unverändert bleibt. Die Abschwächung des Einfangpotenzials der Versetzungen ist wahrscheinlich an der Verringerung der strahlenden Rekombinationsaktivität beteiligt. Eine eindeutige Aussage über den Einfangquerschnitt der Versetzungen ist jedoch nicht möglich.

### Reduzierung der D1-Defekte

Die zweite Erklärung für die Abnahme der Lumineszenz ist eine geringere Dichte an tiefen D1-Zuständen. Wie bereits erwähnt, ist die Identifikation einer eindeutigen Ursache dieser Lumineszenzlinie selten möglich und in dem hier untersuchten, festphasenkristallisierten poly-Si-Material durch hohe Versetzungsdichten zusätzlich erschwert. Im vorangegangenen Unterkapitel wurde beobachtet, dass sich die Linienposition mit steigender Messtemperatur hin zu kleineren Energien verschiebt (Abbildung 6.6). Die Position der D1-Linie nähert sich bei Raumtemperatur einem Wert von 0,77 eV an. Ein Verhalten, wie es für Sauerstoffverunreinigungen typisch ist [Taj1995]. Kitagawara *et al.* haben gezeigt, dass die Intensität der 0,77 eV Linie positiv mit der Sauerstoffkonzentration korreliert [Kit1992]. Ob Sauerstoff in den poly-Si-Schichten vorliegt, wurde mit TOF-SIMS (time-of-flight Sekundärionenmassenspektrometrie) Messungen untersucht. Sauerstoffkonzentrationen im Bereich von  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  bis  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  wurden in den SPC-Schichten bestimmt (siehe Abbildung 6.10). Die hohe Konzentration an Sauerstoff und das Temperaturverhalten der Lumineszenzspektren deuten darauf hin, dass die Defektlumineszenz von Sauerstoffverunreinigungen beeinflusst wird.

Während die experimentellen Daten eine gute Übereinstimmung mit sauerstoffinduzierter Lumineszenz zeigen, sei daran erinnert, dass die Versetzungsdichten im SPC-Material um Größenordnungen höher sind als im EBC-Material, in dem die Ursache der Defektlumineszenz auf Versetzungen zurückgeführt wurde. Es muss davon ausgegangen werden, dass im SPC-Material ein Zusammenspiel dieser Defekte für die strahlenden Rekombinationsprozesse verantwortlich ist. Diese Interpretation wird gestützt durch die Beobachtung, dass die D1-Linienbreite in den Spektren auch bei tiefen Messtemperaturen von bis zu 5 K nicht abnehmen, wie es für reine Versetzungen zu erwarten wäre [Dro1976]. Unter der Annahme, dass Sauerstoff an der Emission der D1-Lumineszenzlinie beteiligt ist, sollte sich die Lumineszenzintensität wie in [Kit1992] mit der Sauerstoffkonzentration ändern. Tatsächlich wird in der SPC-Schicht ohne thermische Nachbehandlung die höchste Sauerstoffkonzentration detektiert. Mit steigender Temperatur des Defektausheilungsprozesses nimmt die Sauerstoffkonzentration ab.

Sauerstoff und andere Fremdatome lagern sich bevorzugt an Kristallfehlern an [Ima1983; Sum1983; Cav1993]. Daher kann vermutet werden, dass die Verbesserung der kristallinen Struktur durch die Hochtemperaturprozessierung dazu führt, dass sich weniger Sauerstoff



**Abbildung 6.10:** Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit der Signalbreite (FWHM) des TO-Phonons. Die bei 600 °C SPC-Schicht ist als schwarzes Quadrat, die thermisch nachbehandelten Schichten sind als blaue Kreise dargestellt. Das grüne Dreieck zeigt die EBC-Probe auf SiC. Mit abnehmender Signalbreite sinkt die Sauerstoffkonzentration in den Schichten.

anlagern kann. Das Volumen der vergleichsweise porösen Korngrenzengebiete wird reduziert und Defekte werden ausgeheilt. Ob die Verbesserung der Kristallinität die Ursache für die reduzierte Sauerstoffkonzentration darstellt, zeigt der Vergleich der Signalbreite des TO-Phonons aus der Raman-Spektroskopie mit der Sauerstoffkonzentration. Die Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration von dem FWHM der Silizium-Phononlinie ist in Abbildung 6.10 gezeigt. Die SPC-Schicht, die nicht thermisch nachbehandelt wurde, weist die größte Signalbreite auf (schwarzes Quadrat). Dies ist auch die Schicht mit der höchsten Sauerstoffkonzentration. Mit abnehmendem FWHM der thermisch nachbehandelten Schichten nimmt auch die Sauerstoffkonzentration ab (blaue Kreise). Die niedrigste Sauerstoffkonzentration korreliert mit der schmalsten Phononlinie. Diese Beobachtung legt nahe, dass das Ausheilen von Kristallfehlern eine Reduzierung des Sauerstoffgehalts begünstigt. Die Ausdiffusion von Sauerstoff durch Hochtemperaturprozesse wurde zuvor an multikristallinem Silizium beobachtet [Lee1985].

Die Korrelation zwischen dem Sauerstoffgehalt und der Hochtemperaturprozessierung bestärkt die Vermutung, dass die D1-Lumineszenzlinie von Sauerstoffverunreinigungen beeinflusst wird. Die Abnahme der D1-Lumineszenz mit steigender Prozessstemperatur ist auf eine Reduzierung der Sauerstoffkonzentration zurückzuführen. Dadurch nimmt die defektinduzierte Lumineszenz ab, obwohl die Versetzungen selbst nicht ausgeheilt werden (siehe

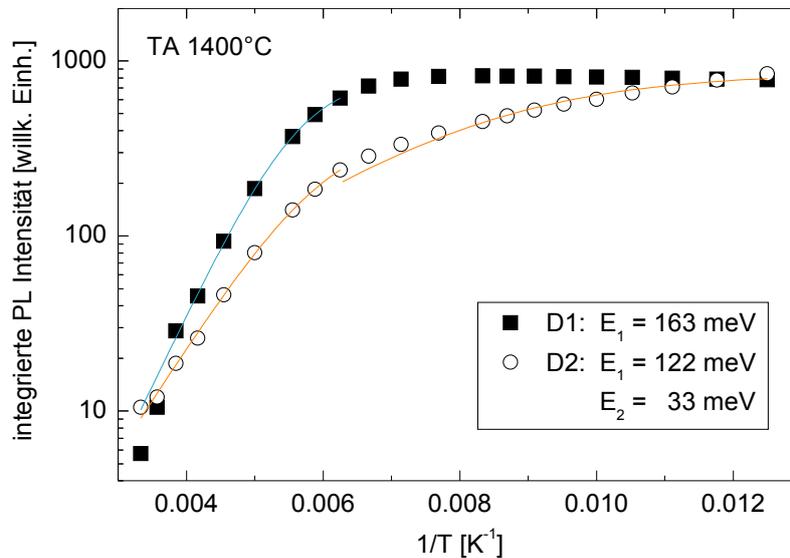
Kapitel 5.1.1). Die Versetzungsdichte bleibt gleich, aber ihre strahlende Rekombinationsaktivität wird durch die Reduzierung des Verunreinigungsgrads mit Sauerstoff abgeschwächt. Hier sei angemerkt, dass die Linie D2 im festphasenkristallisierten Material, auf die hier nicht näher eingegangen wurde, ein ähnliches Temperaturverhalten zeigt wie die D1-Linie. In der Literatur werden die Linien D1/D2 und die Linien D3/D4 in der Regel zu Gruppen zusammengefasst, die das gleiche Temperaturverhalten aufweisen [Dro1977; Sau1985]. Da die Lumineszenzlinien D1 und D2 in Silizium zudem häufig gemeinsam auftreten, kann vermutet werden, dass der Ursprung der D2-Linie ebenfalls auf Sauerstoff zurückzuführen ist. Tatsächlich werden in der Literatur breite, Sauerstoff induzierte Signale bei 0,85 eV beobachtet [Ste1998; Ken2003]. Tajima *et al.* führen diese auf ausgedehnte Sauerstoffkomplexe zurück [Taj1994].

Das grüne Dreieck in Abbildung 6.10 zeigt die Sauerstoffkonzentration der EBC-Schicht auf SiC, die um eine Größenordnung niedriger ist als die der SPC-Schichten. Darüber hinaus zeigen die PL-Spektren des flüssigphasenkristallisierten Materials eine gute Übereinstimmung mit den versetzungsinduzierten Linienpositionen aus der Literatur (Kapitel 6.1.2). Dies bestärkt die Schlussfolgerung, dass die Ursache der Defektlumineszenz im flüssigphasenkristallisierten Material die Versetzungen selbst sind und der Einfluss von Sauerstoff eine untergeordnete Rolle bei den strahlenden Rekombinationsmechanismen spielt.

### 6.3 Die Lage der Defektniveaus

Nach der Diskussion über den Ursprung der D1- und D2-Lumineszenz im festphasenkristallisierten Material soll nun die energetische Lage der entsprechenden Defektniveaus in der Bandlücke untersucht werden. Dazu wird die Intensität der beiden Linien in Abhängigkeit der Messtemperatur analysiert.

Die Intensität einer Lumineszenzlinie ist proportional zur Besetzung der relevanten Energiezustände. Sie nimmt mit steigender Messtemperatur ab, da die Ladungsträger zunehmend thermisch aktiviert werden und nicht mehr zur jeweiligen Lumineszenz beitragen. Aus der Temperaturabhängigkeit der strahlenden Übergänge lassen sich Rückschlüsse auf die energetische Lage der beteiligten Energieniveaus relativ zur Bandkante und zu anderen Defektniveaus ziehen [Sue1983a; Sau1985]. Zu diesem Zweck wird die integrierte PL-Intensität der einzelnen Linien in einem Arrheniusplot gegen die reziproke Messtemperatur aufgetragen (Abbildung 6.11). Im Idealfall ist in dieser Darstellung ein linearer Anstieg mit einer Sättigung bei tiefen Temperaturen zu sehen. Aus der Steigung erhält man die Energie der Barriere zwischen dem Defektniveau und der Leitungsbandkante, die sogenannte Deaktivierungsenergie. Wenn mehrere Defektniveaus in der Bandlücke existieren, kann es mehrere Deaktivierungsmechanismen geben, sodass bei hohen Temperaturen der Übergang vom Defekt zum Leitungsband dominiert, bei tieferen Temperaturen aber Ladungsträger zwischen den Defektniveaus wechseln.



**Abbildung 6.11:** Integrierte PL-Intensität der Lumineszenzlinien D1 (ausgefüllte Quadrate) und D2 (offene Kreise) der bei  $1400^\circ\text{C}$  thermisch nachbehandelten Schicht in Abhängigkeit der Messtemperatur. Die Energien  $E_1$  und  $E_2$  geben die Deaktivierungsenergien an, die aus den eingezeichneten Fits an die Datenpunkte ermittelt werden.

Eine Auswertung der Daten nach Ref. [Sue1983a] ist aufgrund der hohen Defektdichte der SPC-Schichten nur begrenzt möglich. Stark verschiedene Temperaturabhängigkeiten in der Intensität deuten komplizierte Defektstrukturen mit mehreren Deaktivierungsprozessen an. Die hohe Dichte strahlender und nicht-strahlender Defektniveaus, die sich sowohl energetisch als auch räumlich in unmittelbarer Nähe befinden und miteinander wechselwirken, macht eindeutige Aussagen über die Lage der Defektniveaus unmöglich. Abbildung 6.11 zeigt die integrierte PL-Intensität der bei  $1400^\circ\text{C}$  thermisch nachbehandelten Schicht. Während die D1-Lumineszenz (ausgefüllte Quadrate) sich durch einen einzigen Deaktivierungsprozess auszeichnet, sind bei der D2-Lumineszenz (offene Kreise) mindestens zwei Deaktivierungsmechanismen beteiligt. Im hohen Temperaturbereich ist der bevorzugte Deaktivierungsmechanismus der Übergang vom entsprechenden Defektniveau zum Leitungsband ( $E_1$ ); bei tiefen Temperaturen scheint der Übergang zwischen dem Defektniveau D2 und mindestens einem anderen Defektzustand bevorzugt zu sein ( $E_2$ ).

Aus den Fits an die Daten werden Deaktivierungsenergien  $E_1$ , die dem Übergang zum Leitungsband zugeordnet werden, von  $163 \text{ meV}$  für die D1-Linie und  $122 \text{ meV}$  für die D2-Linie ermittelt. Die flachere Steigung der Datenpunkte der D2-Intensität bei niedrigen Temperaturen weist auf einen weiteren Deaktivierungsmechanismus mit geringerem energetischen Abstand hin. Ein Fit in diesem Bereich führt zu einer Deaktivierungsenergie von  $33 \text{ meV}$ .

Dabei könnte es sich um einen zusätzlichen nicht-strahlenden Defektzustand handeln, der mit dem D2-Zustand wechselwirkt.

Wie zuvor erwähnt, werden die energetische Lage der an der D1- und D2-Lumineszenz beteiligten Defektniveaus und die jeweiligen Rekombinationsprozesse nach wie vor in der Literatur diskutiert. Zur Einordnung der hier ermittelten Deaktivierungsenergien soll der Vergleich mit den in [Sue1983a] bestimmten Werten dienen. Die energetischen Abstände zur Bandkante  $E_1(D1) = 0,16 \text{ eV}$  und  $E_1(D2) = 0,12 \text{ eV}$ , die aus den Arrheniusplots gewonnen wurden, weichen stark von den  $0,35 \text{ eV}$  (D1) bzw.  $0,29 \text{ eV}$  (D2) ab, die in [Sue1983a] für monokristallines Siliziums bestimmt wurden. Es ist zu vermuten, dass sich durch die hohe Dichte an Defektzuständen viele Deaktivierungsmechanismen überlagern und in den Arrheniusplots nicht voneinander trennen lassen. Zudem deuten die niedrigen Deaktivierungsenergien darauf hin, dass entweder zusätzliche Defektniveaus existieren, die an der strahlenden Rekombination beteiligt sind, oder die effektive Bandlückenenergie geringer ist als  $1,12 \text{ eV}$ . Dies folgt aus der Beobachtung, dass die jeweilige Summe aus Deaktivierungsenergie und Energie der Lumineszenzphotonen  $0,16 \text{ eV} + 0,8 \text{ eV} = 0,96 \text{ eV}$  und  $0,12 \text{ eV} + 0,85 \text{ eV} = 0,97 \text{ eV}$  nicht den erwarteten  $1,12 \text{ eV}$  entspricht.

### 6.3.1 Verringerte Bandlückenenergie

Zunächst soll erörtert werden, ob und inwieweit eine verringerte effektive Bandlückenenergie als mögliche Erklärung für die kleineren Deaktivierungsenergien in Frage kommt. Eine Verringerung der Bandlücke kann durch verschiedene Ursachen hervorgerufen werden: eine hohe Dichte von Bandausläuferzuständen, Bandlückenfluktuationen bzw. eine hohe Dotierung. Diese drei Möglichkeiten werden im Folgenden diskutiert.

#### 1) Bandausläuferzustände

Durch eine hohe Dichte an Bandausläuferzuständen verschieben die Bandkanten weiter in die Bandlücke und der effektive Abstand zu den Defektniveaus wird verringert. Dieses Verhalten wurde von verschiedenen Autoren in polykristallinem Silizium beobachtet [Wer1985; Jac1983; Ayr1993; Dim1993]. So haben Jackson *et al.* eine durch Bandausläuferzustände reduzierte Bandlücke von  $1,0 \text{ eV}$  beobachtet [Jac1983].

#### 2) Bandlückenfluktuationen

Wong *et al.* führen an, dass strukturelle Inhomogenitäten wie Versetzungen lokale Fluktuationen in der Bandlücke polykristallinen Siliziums hervorrufen können [Won2011]. Ihre Vermutung beruht auf temperaturabhängigen  $V_{OC}$ -Messungen festphasenkristallisierter poly-Si-Schichten, die sich mit dem 2-Dioden-Modell nicht anpassen lassen. Werner *et al.* haben Bandlückenfluktuationen zuvor für  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  (CIGS) Dünnschichtsolarzellen theoretisch behandelt [Wer2005; Gra2005]. Wong *et al.* nutzen dieses Modell, um die im Temperaturbereich von  $250 \text{ K}$  bis  $325 \text{ K}$  gemessenen offenen Klemmspannungen zu modellie-

ren. Die Extrapolation des Fits zu 0 K lässt die Autoren auf eine Bandlücke von 1,00-1,05 eV schließen. Die Autoren vermuten, dass das Spannungsfeld der Versetzungen Fluktuationen der Bandlückenenergie hervorruft. Äquivalent zu Bandausläuferzuständen kann eine hohe Dichte dieser flachen Zustände die effektive Bandlücke verkleinern.

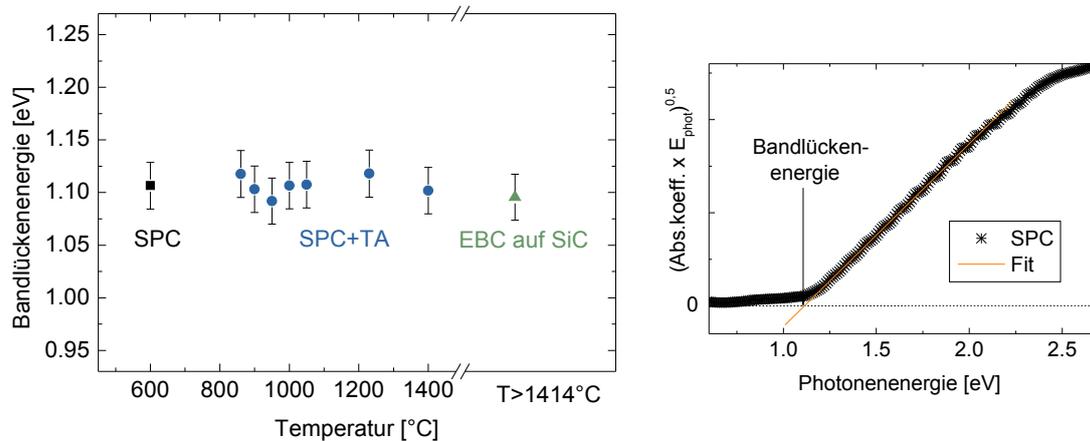
### 3) Dotierung

Eine Verringerung der Bandlückenenergie kann auch durch die Energieniveaus der Dotieratome hervorgerufen werden [Slo1976]. Das sogenannte „doping-induced band gap narrowing“ kann die effektive intrinsische Ladungsträgerdichte um mehrere Größenordnungen ändern.

Ob wirklich eine Verringerung der effektiven Bandlücke der in dieser Arbeit untersuchten festphasenkristallisierten poly-Si-Schichten vorliegt, wird mit Hilfe der Photothermischen Deflexionsspektroskopie untersucht, die auch Jackson *et al.* für die Bestimmung der Bandlücke anwandten. Mit dieser Methode wird in Kapitel 7.1.1 die Absorption durch Defektniveaus im Spektralbereich unterhalb der Bandlücke untersucht. Hier wird ausgenutzt, dass der Verlauf des Absorptionsspektrums an der Bandkante die Bestimmung der Bandlückenenergie nach der Methode von Tauc ermöglicht [Tau1968]. Dazu wird der Absorptionskoeffizient  $\alpha$ , der aus den PDS-Messungen bestimmt wird, als  $\sqrt{\alpha h\nu}$  gegen die Energie der Photonen  $h\nu$  aufgetragen, wobei  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum und  $\nu$  die Frequenz des anregenden Lichts ist. Aufgrund der wurzelförmigen Zustandsdichte an der Bandkante folgt ein linearer Verlauf des Spektrums in dieser Darstellung. Aus einem linearen Fit an diese Steigung kann die Bandlücke des Materials direkt abgelesen werden. Sie entspricht dem Schnittpunkt des Fits mit der x-Achse. Für die SPC-Schicht, die nicht thermisch nachbehandelt wurde, ist dies in Abbildung 6.12 rechts dargestellt. Die so ermittelten Energiewerte der polykristallinen Schichten variieren zwischen 1,09 eV und 1,12 eV und liegen nur leicht unter der erwarteten Bandlücke kristallinen Siliziums bei Raumtemperatur von 1,124 eV [Sze2007; Sin1993; Gre1990].

Zu 1): Die Ergebnisse der Tauc-Analyse widersprechen den PDS-Untersuchungen, die Jackson *et al.* an poly-Si-Dünnschichten durchgeführt haben [Jac1983]. Mit der Methode nach Tauc ermitteln die Autoren eine Bandlücke von 1,0 eV. Sie begründen die geringe Bandlückenenergie mit Bandausläuferzuständen im Bereich der Korngrenzen. Da das in [Jac1983] untersuchte Material Korngrößen von wenigen 100 nm aufweist, ist der Anteil der Korngrenzen am Gesamtvolumen sehr viel größer als bei den in dieser Arbeit untersuchten Schichten. Die hier durchgeführten PDS-Untersuchungen zeigen, dass eine durch Bandausläuferzustände veränderte Energielücke als Ursache für die Abweichung der Deaktivierungsenergien unwahrscheinlich ist.

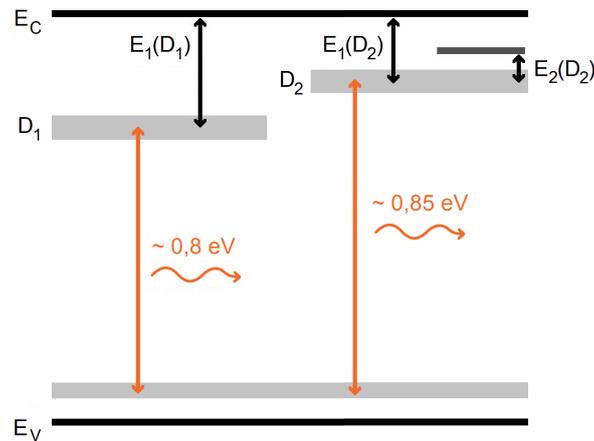
Zu 2): Fluktuationen der Bandlücke könnten für die leicht niedrigeren Bandlückenenergien verantwortlich sein. Sie können nicht nachgewiesen und daher auch nicht ausgeschlossen



**Abbildung 6.12:** Links: Bandlückenenergie aufgetragen gegen die maximale Prozess-temperatur. Dargestellt sind die Werte für die festphasenkristallisierte Schicht (schwarzes Quadrat), die thermisch nachbehandelten Schichten (blaue Kreise) und die elektrostrahlkristallisierte Schicht auf SiC (grünes Dreieck). Rechts: Tauc-Darstellung des Absorptionskoeffizienten zur Bestimmung der Bandlückenenergie. Die Daten (schwarze Kreuze) zeigen die PDS Messung an der SPC-Schicht ohne thermische Nachbehandlung.

werden. Die in den CIGS-Solarzellen beobachteten Bandlücken-Fluktuationen werden von Werner *et al.* in erster Linie auf lokale Schwankungen der Zusammensetzung, vor allem Abweichungen in der In-Ga Zusammensetzung, zurückgeführt, die in reinen Siliziumschichten keine Rolle spielen. Nach Wong *et al.* werden Bandlücken-Fluktuationen in poly-Si von strukturellen Defekten hergerufen [Won2011]. Wenn strukturelle Defekte die Ursache für eine reduzierte Bandlücke sind, sollte eine Abhängigkeit der Bandlücke mit der Temperatur des Defektausheilungsprozesses bestehen. Denn wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt, verbessern sich mit steigender Prozess-temperatur die strukturellen (Abbildung 4.2 und Abbildung 5.1) und elektronischen (Abbildung 4.1 und Abbildung 4.3) Eigenschaften der festphasenkristallisierten Schichten. Dies lässt auch die Frage aufkommen, ob die Zunahme der offenen Klemmspannung, die durch die Hochtemperaturprozesse erreicht wird, teilweise auf die Vergrößerung der Bandlücke zurückgeführt werden kann. Ein Vergleich der Bandlücke bei verschiedener maximaler Prozess-temperatur (Abbildung 6.12 links) zeigt jedoch keine Abhängigkeit der Bandlückenenergie von der thermischen Behandlung.

Zu 3): Bei der hier vorliegenden Bor-Dotierung der Absorberschichten von etwa  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  beträgt die Verringerung der Bandlücke nur wenige meV [Sch1998]. Signifikante Änderungen der Bandlückenenergie sind jedoch erst bei Bordotierungen größer als  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  zu erwarten.



**Abbildung 6.13:** Schemazeichnung der Lage der Energieniveaus.  $E_1$  bezeichnet den energetischen Abstand zwischen den Defektniveaus  $D_1$  bzw.  $D_2$  und der Leitungsbandkante  $E_C$ .  $E_2$  ist der energetische Abstand von  $D_2$  zu einem zusätzlichen Defektniveau, das nicht in den PL-Spektren auftaucht.

### 6.3.2 Zusätzliche Energieniveaus

Die Diskrepanz zwischen der Summe aus Deaktivierungsenergie und Energie der Lumineszenzphotonen und der c-Si-Bandlückenenergie von 1,12 eV, kann nicht durch eine verringerte Bandlückenenergie erklärt werden. Dies deutet darauf hin, dass zusätzliche Defektniveaus in der Bandlücke existieren müssen, die an den strahlenden Rekombinationen beteiligt sind. Dies könnten die vom Spannungsfeld der Versetzungen hervorgerufenen flachen Bänder nahe der Bandkanten sein.

Aus diesen Beobachtungen kann ein Schema der Energiezustände skizziert werden, wie es in Abbildung 6.13 dargestellt ist. Die schwarzen Pfeile  $E_1(D_1)$  und  $E_1(D_2)$  geben den Deaktivierungsprozess von den Defektniveaus  $D_1$  und  $D_2$  ins Leitungsband wieder. Die Rekombination von diesen Defektniveaus in das flache Band oberhalb der Valenzbandkante  $E_V$  unter Aussendung eines Lumineszenzphotons ist durch die orangenen Pfeile dargestellt. Hier sei angemerkt, dass eindeutige Aussagen über solch komplexe Bandstrukturen, wie sie im festphasenkristallisierten Silizium vorliegen, allein aus PL-Messungen nicht möglich sind. Temperaturabhängige Kapazitätstransientenmessungen (DLTS - deep level transient spectroscopy) wären eine Möglichkeit, die energetische Lage der Defektniveaus genauer zu bestimmen. Nichtsdestotrotz liefert die Analyse der temperaturabhängigen Photolumineszenz einen Anhaltspunkt für die Lage der Defektniveaus in der Bandlücke. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass der energetische Abstand des  $D_1$ -Niveaus von der Leitungsbandkante mit den Werten zwischen  $E_C - 0,16 \text{ eV}$  und  $E_C - 0,18 \text{ eV}$  übereinstimmt, die für Sauerstoffverunreinigungen in Silizium gefunden werden [Che1980; Ant1998; Sze2007]. In

Anbetracht der Erkenntnisse aus den PL-Untersuchungen dieses Kapitels und insbesondere der Analyse des Ursprungs der D1-Lumineszenz scheint es sehr wahrscheinlich, dass die Deaktivierungsenergie  $E_1(D1) = 0,16\text{ eV}$  der energetischen Lage des D1-Lumineszenzniveaus entspricht. Die hier ermittelten Abstände zur Bandkante von  $E_1(D1) = 0,16\text{ eV}$  und  $E_1(D2) = 0,12\text{ eV}$  fließen deshalb in Kapitel 8 in die Simulation der  $V_{OC}$ -limitierenden Rekombinationsprozesse ein.

## 6.4 Zusammenfassung des Kapitels

Photolumineszenzmessungen wurden durchgeführt, die die für Versetzungen charakteristischen Lumineszenzsignale aufweisen. Während die festphasenkristallisierten Schichten ausschließlich Defektlumineszenz zeigen, wird in den Spektren der flüssigphasenkristallisierten Schichten auch Band-Band-Lumineszenz detektiert. Die hohen Defektdichten im SPC-Material sind für die Abwesenheit der D3/D4- und Band-Band-Lumineszenz verantwortlich, da die Ladungsträger in benachbarte, tiefer liegende Energieniveaus relaxieren bevor sie rekombinieren.

Im flüssigphasenkristallisierten Material werden die defektinduzierten Lumineszenzsignale auf die strahlende Rekombination an Versetzungen zurückgeführt. In diesem Material ist die Lebensdauer der Ladungsträger groß genug, um strahlende Band-Band-Rekombination zu detektieren. Da die Intensität dieser Lumineszenz von der Position auf den elektronenstrahlkristallisierten Proben abhängt, werden ortsaufgelöste Übersichtsaufnahmen gemacht, die die Inhomogenität der Materialqualität verdeutlichen. Die starke BB-Lumineszenz der EBC-Schicht auf  $\text{SiO}_x$  zeigt, dass höhere Lebensdauern im Vergleich zum Material, das auf  $\text{SiC}$  kristallisiert wurde, erreicht werden. Eine schwächere D1- und D2-Lumineszenz im EBC-Material auf  $\text{SiO}_x$  weist darüberhinaus auf geringere Versetzungsdichten und Kontaminationsgrade der Versetzungen hin.

Im festphasenkristallisierten Material wird eine Korrelation zwischen der D1-Rekombination und der Sauerstoffkonzentration beobachtet.

Die Analyse der Lumineszenz des festphasenkristallisierten Materials in Abhängigkeit der Messtemperatur deutet darauf hin, dass Sauerstoffverunreinigungen an der D1-Rekombination beteiligt sind. Mit steigender Nachbehandlungstemperatur nimmt die Defektlumineszenz ab. Die reduzierte strahlende Rekombination wird auf zwei Ursachen zurückgeführt: Der Einfangquerschnitt der Versetzungen wird durch die Hochtemperaturprozessierung verringert indem das Spannungsfeld relaxiert wird. Die Sauerstoffkonzentration wird durch die verbesserte kristallographische Struktur reduziert. Mittels temperaturabhängiger PL wird die energetische Lage der D1- und D2-Defektniveaus in der Bandlücke bestimmt. Die Deaktivierungsenergien betragen 163 meV (D1) und 122 meV (D2).

## 7 Analyse der offenen Siliziumbindungen

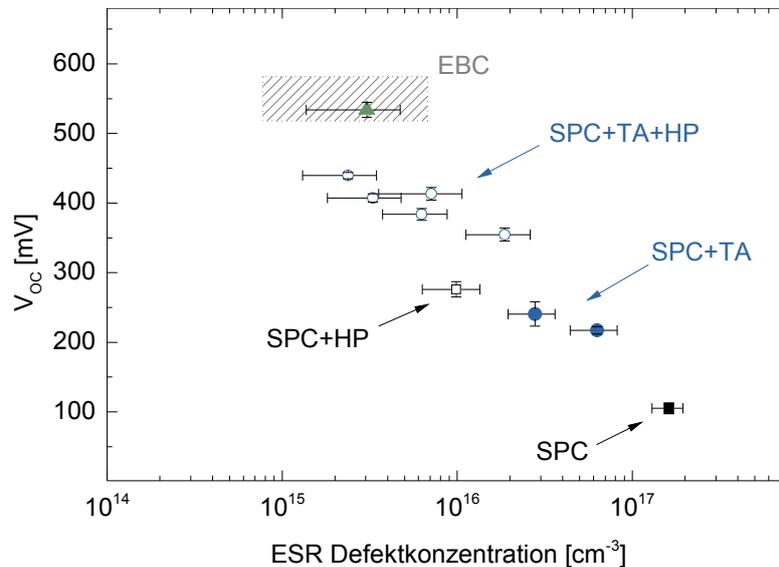
Die Analyse der Versetzungen in den beiden vorangegangenen Kapitel hat gezeigt, dass neben der Rekombination an Versetzungen noch andere defektinduzierte Verlustkanäle existieren. Nicht-strahlende Rekombination im poly-Si-Material wird hauptsächlich von offenen Siliziumbindungen hervorgerufen. Ungepaarte Valenzelektronen ohne Bindungspartner stellen aktive Rekombinationszentren dar.

In Kapitel 7.1 wird die Dichte der offenen Bindungen (DB-Defekte) im poly-Si untersucht und die Abhängigkeit des  $V_{OC}$ -Werts von der DB-Dichte diskutiert. Kapitel 7.2 ist dem physikalischen Ursprung der DB-Defekte gewidmet. Abschließend werden in Kapitel 7.3 und 7.4 die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit mit Modellen aus der Literatur verglichen.

### 7.1 DB-Defekte in polykristallinem Silizium

Nicht-strahlende Shockley-Read-Hall Rekombination wird in poly-Si hauptsächlich von DB-Defekten hervorgerufen [Joh1982; Nic1997]. Die energetische Lage der entsprechenden Defektzustände wird nahe der Bandlückenmitte vermutet [Hir1979; Jac1983]. Sie stellen Defektzentren mit einer hohen Rekombinationsaktivität dar. Das Ausheilen dieser Defekte ist ein essentieller Schritt für die Herstellung effizienter poly-Si-Solarzellen [Kee2005; Ter2007; Gor2010]. Nicht passivierte DB-Defekte zeichnen sich dadurch aus, dass ungepaarte Elektronenspins vorliegen. Ihr paramagnetisches Verhalten ermöglicht die Detektion und Quantifizierung mit Hilfe der Elektronenspinresonanz (ESR) [Eat2010]. Die Dichte paramagnetischer Spins in den hier untersuchten p-dotierten poly-Si-Schichten entspricht dabei der Dichte ungepaarter Elektronenspins an offenen Siliziumbindungen. Andere Defektarten, die vergleichbar hohe Dichten paramagnetischer Spins hervorrufen, sind nur in n-dotiertem Silizium bei sehr tiefen Temperaturen zu beobachten [Kon1998; Kan1998; Kan2000; Mü1998]. Letztere sind auf flache Einfangzustände zurückzuführen, die bei tiefen Temperaturen besetzt werden. Bei Raumtemperatur-ESR-Messungen an den leicht Bor-dotierten Schichten dieser Arbeit können diese paramagnetischen Beiträge ausgeschlossen werden. Die hier beobachteten Spinkonzentrationen können somit mit der Dichte ungepaarter DB-Elektronen gleichgesetzt werden.

Hier sei aber angemerkt, dass die mittels ESR ermittelten Defektkonzentrationen nicht der absoluten Anzahl der offenen Siliziumbindungen entsprechen. Abhängig von der Lage des Fermi-niveaus  $E_F$  können die DB-Defekte paramagnetisch oder diamagnetisch sein. Die relative Position der Fermienergie zu den Defektzuständen bestimmt, ob die DB-Defekte einfach besetzt und damit ESR-aktiv (paramagnetisch) oder unbesetzt bzw. doppelt besetzt (diamagnetisch) sind. Aufgrund dieses amphoteren Verhaltens hängt das Ergebnis der quantitativen ESR-Messungen von der Dotierung ab. Brendel *et al.* haben jedoch für  $\mu\text{-Si}$  gezeigt, dass erst Dotierungen über  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  zu einer signifikanten Verringerung der DB-



**Abbildung 7.1:** Offene Klemmspannung  $V_{OC}$  der kompletten Solarzellenstapel aufgetragen gegen den Logarithmus der Dichte paramagnetischer Spins in den jeweiligen ESR-Proben (Absorberschichten). Dargestellt sind die festphasenkristallisierte (schwarzes Quadrat) und die thermisch nachbehandelten Schichten (blaue Kreise), sowohl vor (geschlossene Symbole) als auch nach (offene Symbole) der Wasserstoffpassivierung. Das grüne Dreieck zeigt die elektronenstrahlkristallisierte Schicht auf SiC. Das graue Rechteck spiegelt die bisher an EBC-Schichten gemessenen  $V_{OC}$ - bzw. ESR-Daten wider.

Dichte führen [Bre2004]. Eine p-Dotierung der ESR-Proben von  $2-4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  wird gewählt, da dies der Dotierung der Absorberschichten der kompletten Solarzellen entspricht. Da zudem die nominelle Dotierung aller poly-Si-Schichten, sowohl die der fest- als auch die der flüssigphasenkristallisierten, gleich ist, können die hier bestimmten Defektkonzentrationen herangezogen werden, um relative Unterschiede der DB-Dichten zu analysieren. Die p-Dotierung hat darüber hinaus den Vorteil, dass keine unkontrollierte Dotierung durch Verunreinigungen auftritt und dadurch das Fermi-niveau verschoben wird.

In Kapitel 4.3 wurde gezeigt, dass die Dichte der paramagnetischen Spins im festphasenkristallisierten Material sowohl durch die thermische Nachbehandlung als auch durch die Wasserstoffpassivierung reduziert werden kann (Abbildung 4.3). Ebenso wurde gezeigt, dass dabei auch die offene Klemmspannung  $V_{OC}$  vergrößert wird (Abbildung 4.1). Inwieweit die Ausheilung der paramagnetischen Defekte mit der Erhöhung der offenen Klemmspannung zusammenhängt, ist in Abbildung 7.1 dargestellt. Aufgetragen ist der  $V_{OC}$ -Wert über der Dichte der ungepaarten Elektronenspins.

Aus der Graphik wird deutlich, dass zwischen dem  $V_{OC}$ -Wert und der Dichte der ungepaarten Elektronenspins ein direkter Zusammenhang besteht. Mit abnehmender Defektdichte

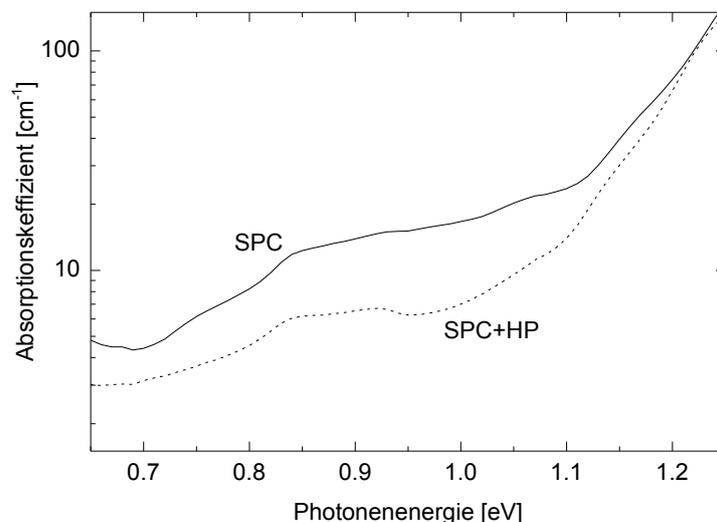
steigt der  $V_{OC}$ -Wert. Die Schicht unmittelbar nach der Festphasenkristallisation (schwarzes, ausgefülltes Quadrat) weist mit über  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  die höchste DB-Defektkonzentration und mit 105 mV den niedrigsten  $V_{OC}$ -Wert auf. Durch Wasserstoffpassivierung (offene Symbole) und thermisches Nachbehandeln (blaue Kreise) wird die Dichte der ungepaarten Spins um bis zu zwei Größenordnungen reduziert. Diese Reduktion wird in Kapitel 7.1.1 und 7.1.2 detailliert analysiert.

Die EBC-Schicht auf SiC (grünes Dreieck) weist eine DB-Defektkonzentration von  $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  auf und ist damit vergleichbar zu den besten SPC-Schichten. Trotz vergleichbarer ESR-Defektdichte werden in diesem Material höhere  $V_{OC}$ -Werte erreicht: Die in dieser Arbeit mittels ESR untersuchte Absorberschicht auf SiC hat einen  $V_{OC}$ -Wert von 534 mV. EBC-Solarzellen, an denen jedoch keine ESR-Untersuchungen durchgeführt wurden, zeigen  $V_{OC}$ -Werte von bis zu 582 mV [Has2013]. ESR-Defektkonzentrationen von  $7,7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  bis  $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  wurden detektiert. Dieser Bereich wird durch das schraffierte Rechteck in Abbildung 7.1 widergespiegelt. Es gibt den Bereich der  $V_{OC}$ - bzw. ESR-Werte an, die bisher für elektronenstrahlkristallisierte Schichten gemessen wurden. Die Korrelation zwischen diesen beiden Größen kann nicht in Form von Datenpunkten dargestellt werden, da die beiden Messmethoden nicht an identischen Proben durchgeführt wurden, wie im Fall der in dieser Arbeit untersuchten Absorberschicht auf SiC (grünes Dreieck). Hier sei darauf hingewiesen, dass der in der elektronenstrahlkristallisierten Schicht auf  $\text{SiO}_x$  ermittelte Wert für die ESR-Defektkonzentration den linken Rand des Rechtecks definiert.

### 7.1.1 Einfluss der Wasserstoffpassivierung

Der Einfluss der Wasserstoffpassivierung auf das SPC-Material wird aus dem Vergleich der offenen mit den ausgefüllten Symbolen deutlich. Die Defektdichte nimmt um rund eine Größenordnung ab. Der  $V_{OC}$ -Wert steigt um 100-200 mV. Bei der Wasserstoffpassivierung dringt atomarer Wasserstoff in die Schichten ein. Aufgrund ihrer geringen Größe diffundieren die Wasserstoffatome leicht durch das Siliziumgitter und können sich an den offenen Siliziumbindungen anlagern [Joh1982]. Das Elektron des Wasserstoffatoms bildet mit dem Elektron der offenen Bindung ein antiparalleles Spinpaar. Dadurch wird der Defekt diamagnetisch und verliert seine Rekombinationsaktivität. Die paramagnetische Resonanz der Probe wird abgeschwächt, die Intensität des ESR-Signals nimmt ab. Die Reduktion dieser tiefen Defektzustände geht einher mit einer Vergrößerung der offenen Klemmspannung. Weniger Ladungsträger gehen durch nicht-strahlende Rekombination an diesen Defektzentren verloren. Die Erhöhung des  $V_{OC}$ -Werts könnte demnach auf eine gestiegene Lebensdauer der Ladungsträger zurückgeführt werden.

Das Ausheilen der nicht-strahlenden DB-Defekte durch die Wasserstoffpassivierung zeigt sich auch in der Defektabsorption, die mittels Photothermischer Deflexionsspektroskopie bestimmt wird [Jac1981; Jac1983]. Für den Spektralbereich von 0,65 eV bis 1,25 eV ist in Ab-



**Abbildung 7.2:** Absorptionskoeffizient über der Photonenenergie des anregenden Lichts. Dargestellt sind die festphasenkristallisierte Schicht vor (durchgezogene Linie) und nach (gestrichelte Linie) der Wasserstoffpassivierung.

bildung 7.2 der Absorptionskoeffizient der SPC-Schicht ohne (durchgezogene Linie) und mit (gestrichelte Linie) Wasserstoffpassivierung eingezeichnet. Die wasserstoffpassivierte Schicht besitzt einen deutlich geringeren Absorptionskoeffizienten im dargestellten Energiebereich, was auf eine geringere Anzahl nicht-strahlender Defektzustände in der Bandlücke hinweist. Dass es sich dabei um nicht-strahlende Defekte handelt, wird aus dem Messprinzip der PDS-Methode klar: Die Absorption im Energiebereich unterhalb der Bandlücke wird von Defektzuständen hervorgerufen. Die Stärke der Absorption wird aus der Erwärmung der Probe bestimmt (siehe Kapitel 3.2.3). Die Absorption an strahlenden Defektzuständen führt jedoch nicht zur Erwärmung der Probe, da es zur Reemission des absorbierten Photons kommt. Die Übergänge an nicht-strahlenden Defektzentren wie den DB-Defekten geben bei der Rekombination Energie an das Kristallgitter ab und tragen so zum PDS-Signal bei.

Neben der Passivierung der DB-Defekte durch die Anlagerung atomaren Wasserstoffs ist bekannt, dass durch die Wasserstoffbehandlung auch Defekte induziert werden können [Nic1995; Nic2000]. In den hier untersuchten Schichten überwiegt jedoch der positive Einfluss der Wasserstoffpassivierung auf die Materialqualität.

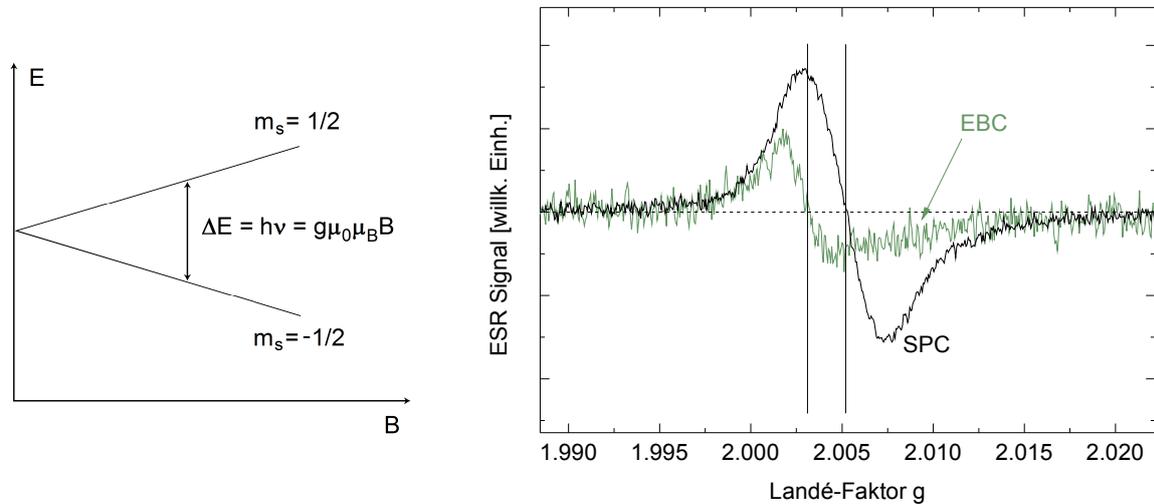
### 7.1.2 Einfluss der thermischen Nachbehandlung

Ein Vergleich der wasserstoffpassivierten Schicht, die nicht thermisch nachbehandelt wurde (offenes Quadrat in Abbildung 7.1), mit den vollständig prozessierten Schichten (offene

Kreise) zeigt, dass die Vergrößerung des  $V_{OC}$ -Werts mit einer relativ kleinen Reduktion der DB-Defektkonzentration einhergeht. Daraus folgt zum einen, dass eine Wasserstoffpassivierung alleine die DB-Defekte sehr effektiv ausheilt, und zum andern, dass die thermische Nachbehandlung eine Verbesserung des Materials bewirkt, indem Defekte ausgeheilt werden, die mit der Wasserstoffbehandlung nicht passiviert werden können und die nicht in den ESR-Messungen sichtbar sind.

Nichtsdestotrotz ist auch eine Reduktion der DB-Defektkonzentration bei der thermischen Nachbehandlung zu beobachten. Die Anzahl ungepaarter Elektronenspins nimmt um einen Faktor 2-3 ab, wie es schon früher in poly-Si beobachtet wurde [Hir1979]. Dies kann auf Umstrukturierungen der defektreichen Korngrenzenbereiche und das Ausheilen struktureller Defekte wie Versetzungen und Stapelfehler zurückgeführt werden. Diese ausgedehnten, kristallographischen Defekte weisen eine hohe Dichte offener Siliziumbindungen auf. So kann der Kern einer Versetzung aus einer Reihe von offenen Siliziumbindungen entlang der Versetzungslinie bestehen [Sho1953; Hir1985; Due1991]. Alexander *et al.* fanden ein ESR-Signal in Silizium, das durch plastische Verformung hervorgerufen wird und proportional zur Versetzungsdichte ist [Ale1965]. Sie schreiben dieses Signal offenen Siliziumbindungen im Versetzungskern zu. Wöhler *et al.* zeigten, dass die Intensität dieses ESR-Signals durch eine thermische Nachbehandlung reduziert wird [Wöh1970]. Die Energie, die durch die Hochtemperaturprozesse zur Verfügung gestellt wird, begünstigt die Bildung von sogenannten rekonstruierten Bindungen im Versetzungskern, d.h. Bindungen zwischen benachbarten DB-Defekten entlang der Versetzungslinie [Web1983; Mar1983; Due1991; Nun1998]. Rekonstruierte Bindungen tragen nicht mehr zum ESR-Signal bei, da sie die Vierfachkoordination der Siliziumatome gewährleisten [Web1983]. Die ermittelte Defektkonzentration sinkt [Hir1985]. In gleicher Weise sind strukturelle Verbesserungen im Bereich der Korngrenze denkbar. Die thermische Energie ermöglicht die Umstrukturierung des ungeordneten Materials und die Ausbildung von Si-Si-Bindungen. Die so erreichte Verbesserung der kristallinen Struktur spiegelt sich auch in den Ergebnissen der Raman-Spektroskopie (Kapitel 4.2) und Defektätz-Untersuchungen (Kapitel 5.1.2) wider.

Hier sei angemerkt, dass rekonstruierte Versetzungskerne nicht als defektfrei anzusehen sind. Rekonstruierte Bindungen können nach wie vor Defektzustände in der Bandlücke generieren, da die Ordnung des Kristalls durch sie gestört ist. Zudem können auch in rekonstruierten Versetzungen Singularitäten des Versetzungskerns (Kinke, Jogs) lokalisierte Defektzustände hervorrufen [Sue1983b; Wat1998]. In Anbetracht der experimentellen Ergebnisse kann aber vermutet werden, dass die thermische Behandlung zu einer Reduktion der offenen Bindungen führt und dass dadurch die Kristallinität verbessert und der  $V_{OC}$ -Wert vergrößert wird.



**Abbildung 7.3:** Links: Graphische Darstellung der energetischen Aufspaltung der Spin-zustände durch das äußere Magnetfeld. Wenn der Abstand  $E$  der Energie der Photonen  $h$  entspricht, tritt das Resonanzsignal in den ESR-Spektren auf. Rechts: ESR-Signale der festphasenkristallisierten (schwarz) und elektronenstrahlkristallisierten Schicht auf SiC (grün). Der jeweilige Nulldurchgang der Spektren entspricht dem  $g$ -Wert, der in Abbildung 7.4 in Abhängigkeit der Prozesstemperatur aufgetragen ist.

## 7.2 Ursprung der DB-Defekte

Neben der quantitativen Auswertung der Defektdichte ermöglicht die Analyse der ESR-Spektren es auch, Aussagen über die mikroskopische Umgebung der Defekte zu treffen. Dazu soll nun die energetische Lage der Spinresonanz diskutiert werden. Resonanz liegt vor, wenn die Energie der Photonen der Zeeman-Aufspaltung der beiden Spinzustände entspricht. Die Frequenz der Photonen ist konstant. Das äußere, magnetische Feld, das die Spinzustände aufspaltet, wird variiert. Die Position der Resonanz wird in der Regel in Form des Landé-Faktors  $g$  angegeben, der die Relation zwischen dem Magnetfeld  $B$  und dem energetischen Abstand  $E$  der aufgespaltenen Zustände angibt:

$$E = g \mu_0 \mu_B B. \quad (7.1)$$

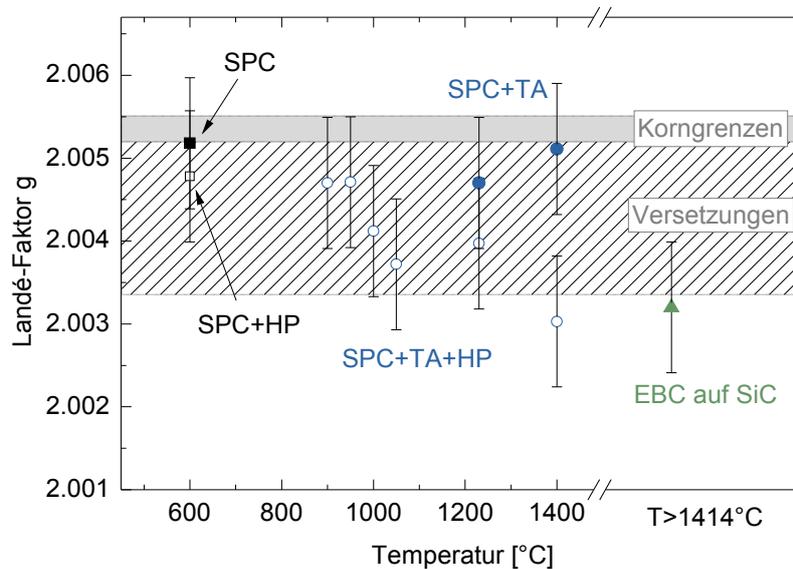
Dabei sind  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton und  $\mu_0$  die magnetische Feldkonstante. Wenn  $E = h\nu$  ist, können die Elektronen, angeregt durch die Photonen, zwischen den Zuständen wechseln. Diese Zusammenhänge sind in Abbildung 7.3 (links) graphisch skizziert. Die Lage der Resonanz erlaubt Rückschlüsse auf die magnetische Umgebung des Spinzustands. So werden beispielsweise die aus amorphem Silizium bekannten  $g$ -Werte von 2,0052-2,0055 auch in polykristallinem Silizium gefunden und tiefen Defektzuständen an Korngrenzen

zugeschrieben, die von DB-Defekten hervorgerufen werden [Tan1980; Has1982; Joh1982; Nic1997]. Dieser Bereich ist in Abbildung 7.4 als graue Fläche dargestellt. Die  $g$ -Werte der polykristallinen Schichten sind in dieser Grafik in Abhängigkeit der maximalen Prozess-temperatur aufgetragen. Sie entsprechen dem Nulldurchgang der Spektren (siehe Abbildung 7.3 rechts). Hier sei angemerkt, dass die ESR-Spektren eine Überlagerung von vielen paramagnetischen Defekte in unterschiedlichen, energetischen Umgebungen darstellen. Zudem ist in polykristallinem Material die Orientierung der Spins nicht kollektiv gerichtet, da alle möglichen Kristallorientierungen vorliegen. Demnach können Unterschiede in den  $g$ -Werten nur auf relative Veränderungen der Intensität der einzelnen Beiträge zurückgeführt werden. Eine Zuordnung der verschiedenen Spektren zu einer bestimmten Defektspezies ist aufgrund der breiten Signale nicht möglich. Hinzu kommt, dass für poly-Si im Bereich von 1,999 und 2,006 zahlreiche paramagnetische Defekte in der Literatur zu finden sind ([Ale1965; Tan1980; Web1983] und Referenzen darin).

Die gemessenen Werte reichen von 2,0052 bis 2,0031. Die meisten Resonanzsignale liegen deutlich unter dem eingezeichneten grauen Bereich der DB-Defekte an Korngrenzen. Dies weist darauf hin, dass noch andere Defektzustände zur ESR-Resonanz beitragen. Vor allem nach der Wasserstoffpassivierung (offene Symbole) werden niedrigere  $g$ -Werte detektiert als in den unpassivierten Schichten. Bei der Wasserstoffpassivierung nimmt auch die Gesamtintensität des ESR-Signals ab, wie aus den Defektdichte-Untersuchungen (Abbildung 7.1) hervorgeht. Dies deutet darauf hin, dass der Beitrag der Korngrenzen-DB-Defekte durch die Wasserstoffpassivierung abgeschwächt wird. Dadurch nimmt der relative Anteil von Defekten mit anderen  $g$ -Werten zu.

In mikrokristallinem Silizium existieren zwei Resonanzen bei  $g = 2,0052$  und  $g = 2,0043$ , die DB-Defekten mit unterschiedlichem Ursprung zugeordnet werden [Stu1987; Fin1998]. In deformiertem c-Si, in dem keine Korngrenzen vorliegen, detektierten Alexander *et al.* ESR-Signale, die proportional zur Versetzungsdichte waren und die sie offenen Siliziumbindungen im Versetzungskern zuschrieben [Ale1965]. Diese von Versetzungen hervorgerufenen Signale liegen bei  $g$ -Werten zwischen 2,0034 und 2,0052 [Ale1965]. Der entsprechende Bereich ist in Abbildung 7.4 als gestreifte Fläche eingezeichnet. Die in dieser Arbeit beobachteten  $g$ -Werte liegen fast ausschließlich in diesem Bereich, was auf einen signifikanten Einfluss der offenen Siliziumbindungen an Versetzungen hindeutet. Die Abweichung der Daten von den erwarteten 2,0052-2,0055, die vor allem bei den passivierten Schichten (offene Symbole) deutlich wird, kann unter diesem Aspekt als eine Überlagerung der DB-Defekte an Korngrenzen und Versetzungskernen verstanden werden. Nach der Wasserstoffpassivierung lässt der Beitrag der Korngrenzendefekte nach, da diese durch H-Atome abgesättigt werden. Der relative Anteil der versetzungsinduzierten DB-Defekte nimmt zu. Die effektive  $g$ -Position verschiebt sich dadurch zu kleineren Werten.

Diese Interpretation entspricht den Ergebnissen von ESR-Untersuchungen an polykristallinen Siliziumschichten mit variierender Korngröße, in denen eine Verschiebung zu klei-



**Abbildung 7.4:** Landé-Faktor  $g$  der polykristallinen Schichten in Abhängigkeit der maximalen Prozesstemperatur vor (geschlossene Symbole) und nach (offene Symbole) der Wasserstoffpassivierung. Als graue bzw. gestreifte Fläche sind die Bereiche eingezeichnet, die typischerweise DB-Defekten an Korngrenzen [Tan1980] bzw. Versetzungen [Ale1965] zugeordnet werden.

neren  $g$ -Positionen mit steigender Korngröße beobachtet wird [Son2013]. Die Autoren führen dies auf das reduzierte Volumen des Korngrenzenbereichs und damit auf einen reduzierten Beitrag der DB-Defekte an Korngrenzen zurück. Betrachtet man die Ergebnisse der SPC-Schichten nach der Wasserstoffpassivierung (offene Symbole) ist ebenfalls ein Trend zu niedrigeren  $g$ -Werten mit steigender Prozesstemperatur zu beobachten. Bei der höchsten Nachbehandlungstemperatur von 1400 °C weist das Spektrum eine Position von 2,0031 auf. Da es bei diesen Prozessen nicht zu einer Rekristallisation des Materials kommt, ist die mittlere Korngröße in allen SPC-Proben identisch. Trotzdem werden  $g$ -Werte erreicht, die den DB-Defekten im EBC-Material bei einem  $g$ -Wert von 2,0032 entsprechen. Eine Erklärung dafür könnte die Reduzierung des defektreichen Korngrenzenvolumens durch die thermische Nachbehandlung sein, die in den REM-Aufnahmen der Defektätz-Untersuchungen (Abbildung 5.1.2) beobachtet wurde und zu einer Verbesserung der Kristallinität führt, die mittels Raman-Messungen gezeigt wurde (Abbildung 4.2).

### 7.3 Modell der DB-Defekte

Im SPC-Material führen beide Defektausheilungsprozesse, die Hochtemperaturbehandlung und die Wasserstoffpassivierung, dazu, dass die Dichte paramagnetischer Defekte ab-

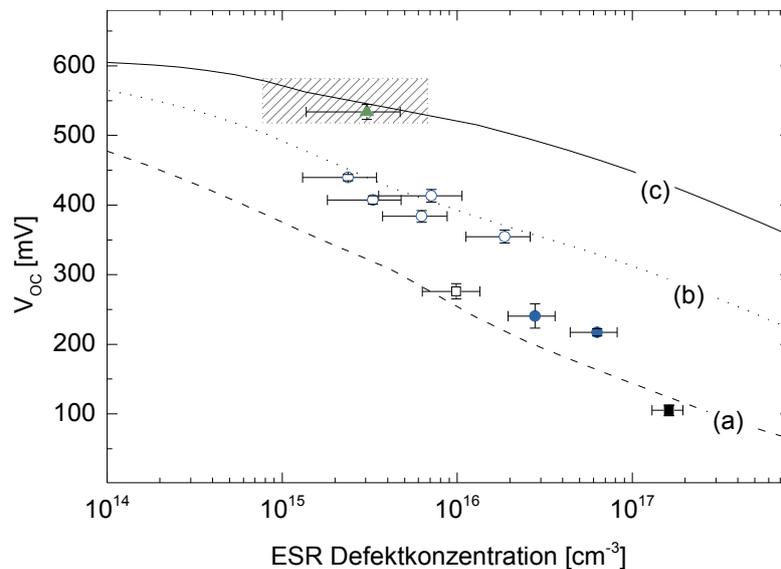
nimmt. Dadurch werden höhere offene Klemmspannungen erreicht. In der gewählten Auftragung des  $V_{OC}$ -Werts gegen den Logarithmus der DB-Defektkonzentration ist ein linearer Trend der Datenpunkte zu erkennen. Aus Gleichung (2.2) und (2.3) folgt, dass

$$V_{OC} \propto \ln(\tau). \quad (7.2)$$

Danach hängt die offene Klemmspannung  $V_{OC}$  logarithmisch von der Lebensdauer  $\tau$  der Minoritätsladungsträger ab. Der lineare Zusammenhang der festphasenkristallisierten Schichten in Abbildung 7.1 deutet darauf hin, dass die paramagnetischen Defekte einen wesentlichen Einfluss auf die Lebensdauer  $\tau$  der Minoritätsladungsträger haben und dadurch unmittelbar den  $V_{OC}$ -Wert bestimmen.

Ein Modell, das den Einfluss der DB-Dichte auf die offene Klemmspannung  $V_{OC}$  angibt, wurde 2012 von Fehr *et al.* vorgestellt [Feh2012]. Für die numerische Berechnung des  $V_{OC}$ -Werts aus der Defektdichte wurde hierbei das Simulationsprogramm AFORS-HET benutzt [Sta2011]. Das amphotere Verhalten der DB-Defekte wird dadurch simuliert, dass für die zwei Ladungszustände (ungeladen/geladen) verschiedene Einfangquerschnitte angenommen werden: So bezeichnet  $\sigma_1$  den Einfangquerschnitt der ungeladenen DB-Zustände, die nur mit einem Elektron besetzt und daher in den ESR-Messungen sichtbar sind (ESR-aktiv), und  $\sigma_2$  den Einfangquerschnitt der geladenen DB-Zustände, die mit keinem oder zwei Elektronen besetzt und daher in den ESR-Messungen nicht sichtbar sind (ESR-inaktiv). Da die in der Literatur diskutierten Werte des Einfangquerschnitts der DB-Defekte von  $10^{-14} \text{ cm}^2$  bis  $10^{-17} \text{ cm}^2$  reichen [Str1982; Str1983; Mea2002; Mea2004], werden Simulationen durchgeführt, die als Wertepaar für die Einfangquerschnitte  $\sigma_2/\sigma_1$   $10^{-14} \text{ cm}^2/10^{-14} \text{ cm}^2$  (a),  $10^{-15} \text{ cm}^2/10^{-16} \text{ cm}^2$  (b) und  $10^{-16} \text{ cm}^2/10^{-17} \text{ cm}^2$  (c) annehmen. Für die Minoritätsladungsträger ist der Einfangquerschnitt der geladenen Zustände größer als der der ungeladenen, da das Coulombfeld die Rekombinationswahrscheinlichkeit erhöht. In Abbildung 7.5 sind die simulierten Kurven für (a), (b) und (c) zusammen mit den Datenpunkten der in dieser Arbeit untersuchten Schichten dargestellt.

Der Trend der Datenpunkte wird durch die Simulation widerspiegelt. Dies zeigt, dass die DB-Dichte ein wichtiger Faktor bei der Limitierung der offenen Klemmspannung ist. Auffällig ist aber, dass die Steigung der berechneten Kurven nicht zu der Steigung der Daten passt. Eine Abweichung der Steigung ist auch für die in [Feh2012] experimentell ermittelten Daten zu sehen. Anders als in [Feh2012] werden in der hier vorliegenden Arbeit  $V_{OC}$ -Werte über 400 mV und niedrigere Defektdichten erreicht. Die Diskrepanz in der logarithmischen Abhängigkeit wird dadurch noch deutlicher. Vor allem im Fall der Flüssigphasenkristallisation wird die Abweichung deutlich. Das elektronenstrahlkristallisierte Material auf SiC (grünes Dreieck) weist Defektdichten vergleichbar den komplett prozessierten SPC-Schichten, aber eine deutlich höhere Spannung auf.



**Abbildung 7.5:** Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Simulationen aus [Feh2012]. Die berechneten Kurven entsprechen unterschiedlichen Wertepaaren für den Einfangquerschnitt der ungeladenen/geladenen DB-Zustände:  $10^{-14} \text{ cm}^2/10^{-14} \text{ cm}^2$  (a),  $10^{-15} \text{ cm}^2/10^{-16} \text{ cm}^2$  (b) und  $10^{-16} \text{ cm}^2/10^{-17} \text{ cm}^2$  (c)

Die größere Steigung der Datenpunkte könnte dadurch erklärt werden, dass

- (1) sich der Einfangquerschnitt der DB-Defekte durch die Nachbehandlungsschritte in den verschiedenen Schichten ändert bzw.
- (2) zusätzliche Rekombinationsmechanismen existieren, die für die ESR-Methode nicht sichtbar sind.

Zu (1): Ein veränderter Einfangquerschnitt könnte die Abweichungen von der Simulation erklären. So könnte beispielsweise das flüssigphasenkristallisierte Material mit einem Einfangquerschnitt  $\sigma = 10^{-16} \text{ cm}^2/10^{-17} \text{ cm}^2$  angepasst werden, die festphasenkristallisierten ohne thermische Nachbehandlung mit  $\sigma = 10^{-14} \text{ cm}^2/10^{-14} \text{ cm}^2$ . Dies würde implizieren, dass die Defektausheilungsprozesse der SPC-Schichten den Einfangquerschnitt der DB-Defekte ändern. Meaudre *et al.* beobachteten an Si-Ge-Verbindungen, dass sich der Einfangquerschnitt von DB-Defekte mit ihrer Dichte vergrößert [Mea2005]: Wenn die DB-Defekte in großer Dichte auftreten, können sie Defekt-Cluster bilden, wodurch ihr mittlerer Einfangquerschnitt steigt [Kou1995]. So könnte eine Reduktion des Einfangquerschnitts auf die verringerte Dichte der DB-Defekte durch die Defektausheilung und -passivierung zurückgeführt werden. Da der Einfangquerschnitt der DB-Defekte in den hier behandelten

Schichten nicht bekannt ist, kann diese Interpretation weder verifiziert noch ausgeschlossen werden.

Zu (2): Eine weitere Erklärung für die Abweichung der Simulation von den Daten beruht auf den in den Kapiteln 5.1 und 6 gemachten Beobachtungen: In Anbetracht der PL-, TEM- und EBIC-Messungen an den polykristallinen Schichten liegt nahe, dass auch die Rekombination an Versetzungen einen wichtigen Faktor bei der Limitierung der offenen Klemmspannung darstellt. Die Simulationen in Abbildung 7.5 zeigen die Abhängigkeit alleine von der DB-Dichte. Nicht-paramagnetische Defekte werden darin nicht erfasst. Sie haben ebenfalls keinen Einfluss auf die auf der x-Achse abgebildete DB-Defektkonzentration. Aber sie haben einen Einfluss auf den  $V_{OC}$ -Wert und führen zu niedrigeren Werten als von der Simulation vorhergesagt. Daraus folgt, dass die Abweichung von der Simulation, die nur DB-Zustände betrachtet, auf Defekte zurückgeführt werden kann, die von der ESR-Methode nicht erfasst werden, aber trotzdem Einfluss auf den  $V_{OC}$ -Wert haben. Unter diesem Aspekt wäre die Interpretation möglich, dass der Einfangquerschnitt tatsächlich für alle poly-Si-Schichten vergleichbar ist. Die simulierte Kurve kann dann als oberes Limit verstanden werden für den Extremfall, dass die Lebensdauer der Minoritäten nur durch DB-Zustände bestimmt wird. Die Diskrepanz der gemessenen  $V_{OC}$ -Werte, die vor allem für die SPC-Schichten auffällig ist, kann auf den Einfluss anderer Defektarten zurückgeführt werden. Je effektiver nicht-paramagnetische Defekte ausgeheilt werden, desto näher rücken die  $V_{OC}$ -Werte an die berechnete Kurve.

## 7.4 Modelle für Versetzungen

Simulationen, die den Einfluss von Versetzungen auf die offene Klemmspannung  $V_{OC}$  berechnen, wurden vor allem im Bereich des mono- und multikristallinen Siliziums durchgeführt. Dies sind Materialien, in denen Korngrenzen und DB-Defekte eine untergeordnete Rolle spielen. Aufbauend auf den Arbeiten von Opdorp *et al.* [Opd1977] und Ghitani *et al.* [Ghi1989] entwickelt Donolato ein Versetzungsmodell, das eine parallele Anordnung von senkrecht zur Oberfläche verlaufenden Versetzungen mit äquidistantem Abstand annimmt [Don1998]. Korngrenzen gibt es in diesem Modell nicht. Kieliba *et al.* erweitern dieses Modell für dünne Siliziumschichten durch die Einführung einer finiten Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit [Kie2006]. Schließlich berechnen Wong *et al.* den Einfluss von versetzungsinduzierten, flachen Defektzuständen für festphasenkristallisierte poly-Si-Dünnschichtsolarzellen [Won2010].

Tiefe DB-Zustände werden in diesen Modellen nicht betrachtet. Die logarithmische Abhängigkeit in Abbildung 7.1 zeigt jedoch, dass sie für die hier untersuchten poly-Si-Schichten von Bedeutung sind. Fehr *et al.* betrachten in ihrem Modell allein den Einfluss der DB-Defekte. Wong *et al.* gehen davon aus, dass allein die von Versetzungen hervorgerufenen, flachen Zustände die elektronische Qualität festphasenkristallisierter Schichten limitieren.

Die Behauptung von Wong *et al.* steht dabei in scheinbarem Widerspruch zu der logarithmischen Abhängigkeit des  $V_{OC}$ -Werts von der DB-Dichte, die in [Feh2012] und in der vorliegenden Arbeit experimentell beobachtet wird. Dieser scheinbare Widerspruch wird durch die im Rahmen dieser Arbeit an flüssigphasenkristallisiertem poly-Si erstmalig durchgeführten ESR-Untersuchungen relativiert: Die experimentellen Ergebnisse an diesem Material zeigen, dass die Dichte der tiefen DB-Zustände vergleichbar sein kann mit der in defektpassivierten SPC-Schichten, jedoch werden unterschiedliche Spannungen erreicht. Dies weist darauf hin, dass es sich um ein Zusammenspiel von DB-Defekten und mindestens einer weiteren Defektsorte handelt. In Anbetracht der Arbeiten von Wong *et al.* und den Ergebnissen der Versetzungsanalysen in Kapitel 6 liegt es nahe, die von Versetzungen hervorgerufenen Bandlückenzustände als zweite Defektsorte neben den DB-Defekten anzusehen.

### 7.5 Zusammenfassung des Kapitels

In diesem Kapitel wurde der Einfluss der DB-Dichte auf die elektronische Qualität der polykristallinen Schichten diskutiert. Die höchsten  $V_{OC}$ -Werte werden in den Schichten mit den niedrigsten DB-Dichten erreicht. Der Vergleich der experimentellen Daten mit einem Modell der DB-Defekte zeigt, dass die Analyse einer einzigen Defektart nicht ausreicht, um die  $V_{OC}$ -limitierenden Rekombinationsmechanismen zu beschreiben. Aufgrund der hohen Versetzungsdichten, die im polykristallinen Material vorliegen, werden in den Simulationen im folgenden Kapitel sowohl DB-Defekten als auch Versetzungen berücksichtigt.

## 8 Modellierung der Rekombinationsprozesse an Versetzungen und DB-Defekten

Aufbauend auf den Ergebnissen der ESR-Untersuchungen (Kapitel 7) und den Erkenntnissen der Kapitel 5 und 6 zu Versetzungsstrukturen im poly-Si wird ein Simulationsmodell entwickelt, das den  $V_{OC}$ -Wert des festphasenkristallisierten Materials in Abhängigkeit der Dichten zweier verschiedener Defektsorten – Versetzungen und DB-Defekte – berechnet (Kapitel 8.1). Bisherige Modelle, die entweder nur DB-Defekte [Feh2012] oder Versetzungen [Won2010] betrachten, reichen nicht aus, um die experimentellen Ergebnisse vollständig zu beschreiben.

In die Simulationen fließen die experimentell bestimmten Versetzungsdichten und DB-Dichten der vorangegangenen Kapitel ein. Während für die DB-Defekte Energieniveaus in der Mitte der Bandlücke angenommen werden, dienen die energetischen Abstände der Zustände D1 und D2, die mittels temperaturabhängiger PL-Untersuchungen bestimmt wurden, zur Beschreibung der zusätzlichen Rekombinationsverluste an Versetzungen. In diesem Kapitel werden die Zustände D1 und D2 als flache und die von DB-Defekten hervorgerufenen Energieniveaus als tiefe Zustände bezeichnet. Ziel der numerischen Berechnungen ist es, zu ermitteln, welche der beiden Defektsorten in welchem Maß für die Limitierung der offenen Klemmspannung verantwortlich ist.

### 8.1 Simulationsmodell

Zur gemessenen ESR-Defektkonzentration tragen nur paramagnetische Defekte bei. Andere Defektsorten werden von der ESR-Methode nicht erfasst. Sie haben keinen Einfluss auf die DB-Defektkonzentration, wohl aber auf den  $V_{OC}$ -Wert. So führt, wie zuvor gezeigt, die thermische Nachbehandlung zu einer Vergrößerung der offenen Klemmspannung  $V_{OC}$  bei vergleichsweise geringer Reduzierung der DB-Dichte. Die Verbesserung des  $V_{OC}$ -Werts kann auf die Ausheilung von zusätzlichen Defekten zurückgeführt werden, die nicht zum ESR-Signal beitragen. Des Weiteren werden mit der Elektronenstrahlkristallisation auf SiC höhere  $V_{OC}$ -Werte erreicht als mit den besten festphasenkristallisierten Schichten, obwohl die DB-Dichte vergleichbar ist. Diese beiden Beobachtungen weisen darauf hin, dass der  $V_{OC}$ -Wert der polykristallinen Schichten nicht allein von der DB-Dichte bestimmt wird. Die höheren  $V_{OC}$ -Werte bei gleicher DB-Dichte können auf eine geringere Anzahl nicht ESR-aktiver Defekte zurückgeführt werden. Die Ergebnisse aus Kapitel 6 lassen darauf schließen, dass die Rekombination an Versetzungen ebenfalls einen erheblichen Einfluss auf die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger hat und für die hier gemachten Beobachtungen verantwortlich sein könnte.

Während die Versetzungsdichte in den festphasenkristallisierten Schichten  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  beträgt (Kapitel 5.1.1), werden im flüssigphasenkristallisierten Material ortsabhängige Verset-

zungsdichten beobachtet, die um mehrere Größenordnungen geringer sind (Kapitel 5.2). Unterschiedlich starke Rekombinationsverluste durch Versetzungen könnten eine Erklärung für verschiedene  $V_{OC}$ -Werte bei ähnlicher DB-Dichte sein.

Die Betrachtung einer einzelnen Defektart reicht für die Beschreibung der in Abbildung 7.1 dargestellten Beobachtungen also nicht aus. Aus diesem Grund soll im Folgenden ein Modell vorgestellt werden, das sowohl den Einfluss der tiefen DB-Zustände als auch die Rekombination über versetzungsinduzierte flachere Zustände beinhaltet. Die in dieser Arbeit experimentell bestimmten Defektdichten fließen in die Simulationen ein. Die daraus resultierende Abhängigkeit der offenen Klemmspannung  $V_{OC}$  von der Defektdichte, in der also die beiden Aspekte aus [Feh2012] und [Won2010] zusammenfließen, wird genutzt, um die ESR-Ergebnisse erneut zu diskutieren. Für verschiedene DB-Konzentrationen und Versetzungsdichten soll die  $V_{OC}$ -limitierende Defektart identifiziert werden.

### 8.1.1 Beschreibung des Simulationsprogramms

Für die Berechnungen wird das Simulationsprogramm *Sentaurus TCAD* (Technology Computer-Aided Design) von SYNOPSIS benutzt. Das Programm löst ein System von drei gekoppelten Differentialgleichungen, bestehend aus der Poisson-Gleichung (8.1) und den Kontinuitätsgleichungen für Elektronen (8.2) und Löcher (8.3). Die numerische Berechnung mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode löst die drei Gleichungen für jedes dieser Elemente (Mesh-Punkte) [Syn2010]. Differenzen zwischen den einzelnen Mesh-Punkten werden linear interpoliert.

Die drei Unbekannten, die aus dem Gleichungssystem bestimmt werden, sind das elektrostatische Potenzial  $\phi$ , die Elektronendichte  $n$  und die Löcherdichte  $p$ . Das elektrostatische Potenzial ist die Lösung der Poisson-Gleichung

$$\nabla(\epsilon \nabla \phi + \vec{P}) = -q(p - n + N_D - N_A) - \rho_{\text{trap}}. \quad (8.1)$$

Hier sind

- $\epsilon$  die elektrische Permittivität,
- $\vec{P}$  die Polarisation,
- $q$  die Elementarladung,
- $n$  und  $p$  die Elektronen- und Löcherdichten,
- $N_D$  die Konzentration der ionisierten Donatoren,
- $N_A$  die Konzentration der ionisierten Akzeptoren und
- $\rho_{\text{trap}}$  die Ladungsdichte lokalisierter Ladungen.

Die Stromdichten für Elektronen  $\vec{J}_n$  und Löcher  $\vec{J}_p$  ergeben sich aus den Kontinuitätsgleichungen

$$\nabla \vec{J}_n = qR_{\text{netto}} + q(\partial n / \partial t) \quad (8.2)$$

und

$$-\nabla \vec{J}_p = qR_{\text{netto}} + q(\partial p / \partial t). \quad (8.3)$$

Die Netto-Rekombinationsrate  $R_{\text{netto}}$  in der Absorberschicht ist die Differenz aus Rekombinations- und Generationsrate. Eine konstante Generationsrate von  $10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  wird angenommen. Die Werte für die Parameter der Absorberschicht, die in die Netto-Rekombinationsrate [Syn2010]

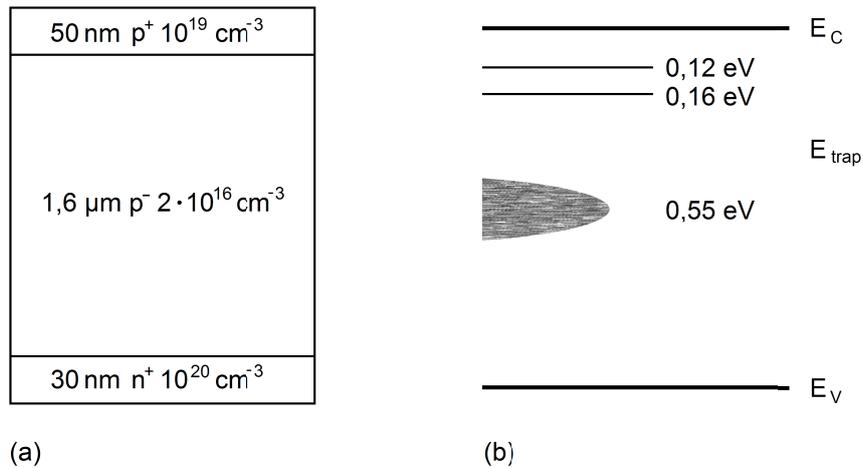
$$R_{\text{netto}} = \frac{N_0 v_{\text{th}}^n v_{\text{th}}^p \sigma_n \sigma_p (np - n_{\text{ieff}}^2)}{v_{\text{th}}^n \sigma_n \left( n + \frac{n_1}{g_n} \right) + v_{\text{th}}^p \sigma_p \left( p + \frac{p_1}{g_p} \right)} \quad (8.4)$$

$$n_1 = N_C \exp\left(\frac{E_{\text{trap}} - E_C}{kT}\right) \quad p_1 = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_{\text{trap}}}{kT}\right)$$

einfließen, sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst.

	<b>Beschreibung</b>	<b>Wert</b>
$N_0$	Defektdichte	variiert
$v_{\text{th}}^n, v_{\text{th}}^p$	therm. Geschwindigkeit der Ladungsträger	$1,5 \times 10^7 \text{ cm/s}, 1,2 \times 10^7 \text{ cm/s}$
$\mu_n, \mu_p$	Mobilität der Ladungsträger	$1076 \text{ cm}^2/\text{Vs}, 400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
$\sigma_n, \sigma_p$	Einfangquerschnitt	$10^{-16} \text{ cm}^2$
$n_{\text{ieff}}$	effektive, intrinsische Ladungsträgerdichte	$\sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$
$g_n, g_p$	Entartungsfaktor	1, 1
$N_C, N_V$	Leitungs- und Valenzbandzustandsdichte	$2,8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}, 1,83 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
$E_{\text{gap}} = E_C - E_V$	Bandlückenenergie	1,1238 eV
$E_{\text{trap}}$	Energieposition des Defektniveaus	variiert
$n_1, p_1$	SRH Dichte	variiert mit $E_{\text{trap}}$
$T$	Temperatur	300 K

**Tabelle 8.1:** Parameter der Absorberschicht.



**Abbildung 8.1:** (a) Schematische Zeichnung der Simulationszellstruktur mit den jeweiligen Schichtdicken und Dotierkonzentrationen. (b) Verteilung der drei Defektenergieniveaus  $E_{\text{trap}}$  in der Bandlücke. Der energetische Abstand zum Leitungsband  $E_C$  ist angegeben.

Bei den in Tabelle 8.1 dargestellten Parametern handelt sich um typische Werte für kristallines Silizium.  $N_C$ ,  $N_V$ ,  $n_i$ ,  $p_i$  und  $E_{\text{gap}} = E_C - E_V$  sind dabei abhängig von der Dotierkonzentration [Mas1983]. Die Dotierung ist in Kapitel 8.1.2 angegeben.

$R_{\text{netto}}$  wird für jeden der drei Defektzustände berechnet. Die gesamte Rekombinationsrate ist die Summe aus diesen drei Raten. Für die flachen Zustände ist  $E_{\text{trap}}(\text{D1}) = E_C - 0,16 \text{ eV}$  und  $E_{\text{trap}}(\text{D2}) = E_C - 0,12 \text{ eV}$ , während für die tiefen DB-Defekte eine Gaußverteilung angenommen wird, deren Maximum in der Mitte der Bandlücke liegt und dessen Integral der jeweiligen Defektdichte entspricht (Abbildung 8.1 (b)).

### 8.1.2 Struktur des Modells

Als Struktur dient der n+/p-/p+ Stapel, der in Abbildung 8.1 (a) dargestellt ist und dem Solarzellenstapel des festphasenkristallisierten Materials entspricht. Mit großflächigen Kontakten auf den hochdotierten Schichten stellt die Struktur eine quasi-eindimensionale Simulation dar. Aufgrund der hohen Dotierung der Emitter- und BSF-Schicht von  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  bzw.  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  wird die Oberflächenrekombination vernachlässigt: Sowohl für die Vorder- als auch für die Rückseite wird eine geringe Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit von 100 cm/s angenommen. Weitere Annahmen des Modells sind:

- (1) Die flachen Zustände liegen 122 meV und 163 meV unterhalb des Leitungsbandes.
- (2) Die DB-Defektniveaus liegen gaußverteilt in der Mitte der Bandlücke.
- (3) Übergänge von Defektzustand zu Defektzustand sind nicht möglich.

Zu (1): Dies sind die Deaktivierungsenergien, die in Kapitel 6.3 mittels temperaturabhängiger PL ermittelt wurden.

Zu (2): Für die tiefen Zustände wird eine Gaußverteilung angenommen, deren Zentrum in der Mitte der Bandlücke liegt. Die Standardabweichung der Gaußverteilung beträgt 180 meV. Da der Einfangquerschnitt, wie in Kapitel 7.3 erwähnt, in der Literatur diskutiert wird [Str1982; Str1983; Mea2002; Mea2004] und für das vorliegende Material nicht bekannt ist, wird ein durchschnittlicher Wert von  $10^{-16} \text{ cm}^2$  gewählt. Die Annahme, dass sich die Energieniveaus in der Mitte der Bandlücke befinden beruht auf experimentellen Untersuchungen an poly-Si in der Literatur [Hir1979; Jac1983].

Zu (3): Elektronische Übergänge laufen ausschließlich zwischen Bandkante und Defektniveau ab. Dadurch ist es nicht möglich, den Übergang von den D1- und D2-Defektniveaus zum flachen Band (grauer Streifen in Abbildung 6.13) oberhalb der Valenzbandkante, das vom Verspannungsfeld der Versetzung hervorgerufen wird, zu simulieren.

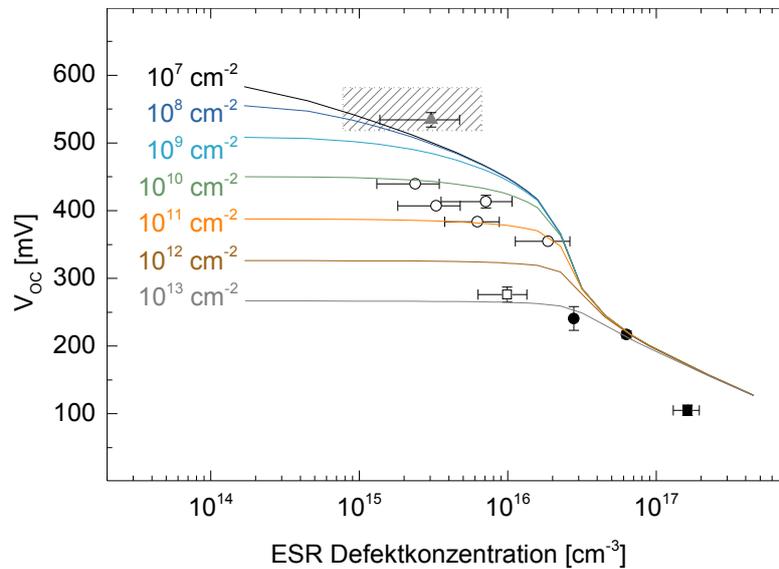
## 8.2 Ergebnis der Simulation

Die Simulation berechnet für jeden Mesh-Punkt der Modellstruktur (Abbildung 8.1) die drei Parameter  $\phi$ ,  $n$  und  $p$  und integriert diese schließlich zur Gesamtdichte der Elektronen und Löcher und dem elektrostatischen Potenzial. Diese Berechnung wird für verschiedene Kombinationen der Defektdichten durchgeführt, wobei der Einfangquerschnitt konstant gehalten wird. Für jede Kombination wird die I-U-Kennlinie simuliert. Der aus den Berechnungen gewonnene  $V_{OC}$ -Wert ist in Abbildung 8.2 gegen die Defektdichte der tiefen Defekte aufgetragen. Die verschiedenen Kurven entsprechen unterschiedlichen Defektdichten der flachen Zustände.

Zur Berechnung der Kurven mit Hilfe der Simulation müssen für die flachen Defektzustände Volumendefektdichten der Form  $1/\text{cm}^3$  angegeben werden. In Abbildung 8.2 sind diese bereits in Versetzungsdichten ( $1/\text{cm}^2$ ) umgerechnet, um sie mit den experimentellen Ergebnissen aus den TEM- und EBIC-Untersuchungen vergleichen zu können. Die Umrechnung erfolgt durch eine effektive-Masse-Approximation nach Rebane *et al.*, bei der den Ladungsträgern in den flachen Bändern eine effektive Masse  $m_D$  zugeordnet wird [Reb1993a; Reb1993b]. Für die Liniendefektdichte  $N_l$  entlang einer Versetzung gilt [Kve2001]

$$N_l = \frac{1}{h} \sqrt{8 \cdot m_D \cdot \Delta E}, \quad (8.5)$$

wobei  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum und  $\Delta E$  der energetische Abstand des Defektniveaus von der Bandkante ist. Für die hier verwendeten Energieniveaus bei 122 meV und 163 meV ergeben sich Liniendefektdichten zwischen  $10^6 \text{ cm}^{-1}$  und  $10^7 \text{ cm}^{-1}$ . In Abbildung 8.2 wurde der Faktor  $(10^6 \text{ cm}^{-1})^{-1}$  gewählt, um die Volumendefektdichten von  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  bis  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  in die dargestellten Versetzungsdichten von  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  bis  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  umzu-



**Abbildung 8.2:** Offene Klemmspannung  $V_{OC}$  in Abhängigkeit der Defektdichten von Versetzungen und DB-Defekten. Die Datenpunkte geben die experimentellen Ergebnisse der ESR-Untersuchungen wieder. Die Kurven entsprechen Simulationen bei verschiedenen Versetzungsdichten.

rechnen. Die Volumendefektdichte wird dabei nicht auf beide flachen Zustände verteilt sondern für jeden der beiden Zustände angenommen.

Die numerisch berechneten Kurven der einzelnen Versetzungsdichten sind in Abbildung 8.2 in verschiedenen Farben dargestellt. Aus Gründen der Übersicht wird in dieser Abbildung auf eine farbliche Unterscheidung der experimentell bestimmten Datenpunkte verzichtet.

### 8.3 Diskussion der Simulation

Für DB-Defektkonzentrationen größer als  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  haben die Linien der verschiedenen Versetzungsdichten denselben Verlauf. Mit abnehmender Konzentration der tiefen Defekte spalten die verschiedenen Kurven auf. Dabei kommt es zu einer Sättigung des  $V_{OC}$ -Werts: Eine Verringerung der DB-Defektdichte führt nicht mehr zu einer Vergrößerung des  $V_{OC}$ -Werts. Das Limit für die maximal erreichbare offene Klemmspannung ist dabei umso geringer, je höher die Versetzungsdichte ist. Mit geringerer Versetzungsdichte sind also höhere  $V_{OC}$ -Werte bei gleicher DB-Defektdichte möglich. Für die niedrigste Versetzungsdichte von  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  ist im dargestellten Bereich noch keine Sättigung des  $V_{OC}$ -Werts zu erkennen. Eine Verringerung der DB-Defektkonzentration führt in diesem Fall nach wie vor zu einer Steigerung der offenen Klemmspannung.

Der Vergleich mit den experimentellen Daten in Abbildung 8.2 zeigt, dass sich der Einfluss der flachen Zustände erst bei DB-Dichten kleiner als  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  zeigt. Vor der Wasserstoffpassivierung (ausgefüllte Kreise und Quadrat) sind die SPC-Schichten durch die tiefen DB-Zustände limitiert. Nach der Absättigung der offenen Siliziumbindungen durch atomaren Wasserstoff (offene Symbole) tritt die Abhängigkeit von anderen Defekten in Erscheinung. Das Ausheilen der DB-Defekte mit Hilfe der Wasserstoffpassivierung ist effektiv genug, um das festphasenkristallisierte Material in ein Regime zu bringen, in dem die verschiedenen Simulationskurven einen waagerechten Verlauf annehmen, sprich in dem die tiefen Zustände nicht mehr der limitierende Faktor sind. Aus dieser Interpretation folgt, dass die thermisch nachbehandelten und wasserstoffpassivierten SPC-Schichten durch Versetzungen limitiert sind. Trotz der viel geringeren Korngröße im Vergleich zum flüssigphasenkristallisierten Material sind die DB-Defekte an Korngrenzen also nicht entscheidend für die elektronische Qualität (siehe auch [Son2013]). Die Untersuchung des Ursprungs der DB-Defekte hat zudem gezeigt, dass durch die Nachbehandlung und Passivierung der SPC-Schichten der Landé-Faktor  $g$  zu kleineren Werten verschoben wird, was ebenfalls auf einen reduzierten Einfluss der DB-Defekte an Korngrenzen hindeutet. Die Hochtemperatur- und Wasserstoffprozessierung schwächen den negativen Einfluss der Korngrenzen so weit ab, dass DB-Dichten das Niveau von großkörnigem, flüssigphasenkristallisiertem poly-Si erreichen (in Abbildung 8.2 dargestellt als Dreieck). Die Datenpunkte liegen knapp unterhalb der Grenze, ab der die DB-Defekte relevant werden.

Aus den TEM-Untersuchungen in Kapitel 5.1.1 geht hervor, dass die festphasenkristallisierten Schichten Versetzungsdichten von etwa  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  aufweisen. Die für diese Versetzungsdichte berechnete Kurve ist in grün dargestellt. Die vollständig prozessierten Proben (offene Kreise) liegen zwischen der  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  und der  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  Linie. Die Simulation zeigt, dass eine weitere Reduzierung der DB-Dichte nicht zu einer signifikanten Verbesserung der offenen Klemmspannung führt, wenn nicht zugleich auch die Versetzungsdichte verringert wird. Die passivierte Probe, die nicht thermisch nachbehandelt wurde (offenes Quadrat), liegt bei einem deutlich tieferen  $V_{OC}$ -Wert als die komplett prozessierten Proben (offene Kreise) und entspricht der Simulationskurve mit einer Versetzungsdichte von  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Wie die TEM-Untersuchungen in Kapitel 5.1.1 aber gezeigt haben, wird durch die thermische Nachbehandlung der SPC-Schichten keine Verringerung der Versetzungsdichte erreicht. Eine mögliche Erklärung für diese Diskrepanz könnte ein größerer Einfangquerschnitt der nicht thermisch nachbehandelten Versetzungen sein, der in den Simulationen konstant gehalten wurde. Diese Interpretation wird gestützt durch die Ergebnisse der PL-Untersuchungen, in denen eine Abnahme der Defektlumineszenz infolge der Hochtemperaturprozessierung beobachtet wurde (Abbildung 6.9). Die Abschwächung der strahlenden Rekombinationsaktivität wurde in der anschließenden Diskussion teilweise auf die Relaxation des Spannungsfeldes der Versetzungen und den dadurch reduzierten Einfang ebendieser zurückgeführt.

Für den Fall der wasserstoffpassivierten Schichten (offene Symbole) entspricht die hier dargelegte Interpretation der Vermutung von Wong *et al.*, dass die tiefen Defekte keinen Einfluss auf die elektronische Qualität des festphasenkristallisierten Siliziums haben [Won2010]. Das Modell von Fehr *et al.* beschreibt hingegen eine direkte Abhängigkeit des  $V_{OC}$ -Werts von der DB-Defektkonzentration. Dieser vermeintliche Widerspruch zwischen den beiden Modellen kann im Hinblick auf die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit damit erklärt werden, dass sich durch die Nachbehandlung des kristallisierten Materials die limitierende Defektsorte ändert. Bei der Variation der Nachbehandlungsschritte, wie sie in [Feh2012] und in dieser Arbeit durchgeführt wurden, wird ein Regime untersucht, in dem die DB-Defekte der entscheidende Faktor bei der Limitierung der offenen Klemmspannung  $V_{OC}$  sind.

Die DB-Dichte, die in der elektronenstrahlkristallisierten Schicht auf SiC gefunden wird (Dreieck), entspricht denen der vollständig prozessierten SPC-Schichten (offene Kreise). Die verbesserte elektronische Qualität, die sich in den größeren  $V_{OC}$ -Werten zeigt, ist demnach nicht in erster Linie auf die Verringerung des Korngrenzenvolumens, und damit einer geringeren DB-Konzentration, sondern auf die niedrigeren Versetzungsdichten zurückzuführen: Aus den EBIC-Untersuchungen in Kapitel 5.2 geht hervor, dass Versetzungsdichten von unter  $10^5 \text{ cm}^{-2}$  in großen Teilen der Probe vorliegen und in wenigen Gebieten Versetzungsdichten von über  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  gefunden werden. Damit zeichnet sich das flüssigphasenkristallisierte Material durch Versetzungsdichten aus, die um Größenordnungen geringer sind als im festphasenkristallisierten Material. Der Simulation zufolge ist dieses Material nicht mehr versetzungslimitiert und eine Steigerung des  $V_{OC}$ -Werts ist möglich, indem die DB-Defektdichte weiter reduziert wird. Die erste ESR-Messung an einer elektronenstrahlkristallisierten Schicht auf  $\text{SiO}_x$  deutet auf eine im Vergleich zur Kristallisation auf SiC niedrigere DB-Defektdichte hin. Ob das EBC-Material aber wirklich von den DB-Defekten limitiert wird, kann aus den Ergebnissen nicht geschlossen werden. Beim Vergleich der Simulationen mit den experimentellen Ergebnissen der Elektronenstrahlkristallisation ist zu beachten, dass sich die Zellstruktur der EBC-Solarzellen (Schichtdicke, Frontseitenkontaktierung, a-Si-Emitter) grundsätzlich von der Struktur der festphasenkristallisierten Proben unterscheidet, die in Abbildung 8.1 dargestellt ist und den Simulationen zugrundeliegt.

Ein wesentlicher Unterschied zu dem Solarzellenaufbau der SPC-Schichten ist die Implementierung einer Emitterschicht aus amorphem Silizium, die in Wafer-basierten Solarzellen sehr gute oberflächenpassivierende Eigenschaften aufweist [Sch2007]: Zum einen werden die Defekte an der poly-Si-Oberfläche durch den Wasserstoff der a-Si:H Schicht passiviert. Zum anderen werden Majoritätsladungsträger durch die Bandverbiegung des Hetero-Übergangs von der Grenzfläche ferngehalten (Feldeffektpassivierung). Inwiefern diese Bandverbiegung zu einer zusätzlichen Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus und damit zu einer Erhöhung der offenen Klemmspannung  $V_{OC}$  führt, ist im Fall der EBC-Solarzellen noch nicht bekannt.

Die Lebensdauer  $\tau$  hängt nach Gleichung (2.5) von den Raten der verschiedenen Rekombinationsmechanismen ab. Eine Rekombinationsrate, die von der Simulation nicht betrachtet wird, ist die Oberflächenrekombination  $\tau_{\text{SRV}}$ . Entscheidend für das EBC-Material könnte die Oberflächenrekombinationsrate an der Grenzfläche zum Substrat sein, die anders als die SPC-Solarzellen keine hochdotierte BSF-Schicht aufweist. In Kapitel 5.3.2 und 6.1.2 wurde Grenzfläche zwischen dem Siliziumabsorber und der Zwischenschicht untersucht. Ob das Material von Grenzflächen- oder Volumendefekten limitiert ist, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden. Falls trotz der Verbesserungen im Vergleich zur SiC-Grenzschicht die Rekombinationsverluste an der Si-SiO<sub>x</sub>-Grenzfläche das Gesamtrekombinationsverhalten der Solarzellen dominieren, könnte die Einführung eines BSF für eine bessere Grenzflächenpassivierung sorgen: Durch die Verwendung hochdotierter SiO<sub>x</sub>-Zwischenschichten, kann sich bei der Kristallisation ein Bor-Gradient im Silizium an der Grenzfläche ausbilden, der die Rekombinationsgeschwindigkeit senkt und das Erreichen höherer  $V_{\text{OC}}$ -Werte ermöglicht [Bre2005].

## 8.4 Zusammenfassung des Kapitels

Numerische Simulationen für das festphasenkristallisierte Material wurden durchgeführt, die die offene Klemmspannung  $V_{\text{OC}}$  in Abhängigkeit der DB-Defektkonzentration und der Versetzungsdichte berechnen. Inputparameter für die Simulationen waren die im Laufe der vorliegenden Arbeit experimentell ermittelten Werte für die Defektdichte und die energetische Lage der Defektniveaus. Das angewandte Modell, das anders als vorangegangene Arbeiten sowohl den Einfluss der DB-Defekte als auch der Versetzungen mit einbezieht, ermöglicht es, die  $V_{\text{OC}}$ -limitierende Defektart zu identifizieren: Während die Limitierung des  $V_{\text{OC}}$ -Werts vor der Wasserstoffpassivierung (ESR-Defektkonzentration größer als  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) von den DB-Defekten ausgeht, wird die elektronische Materialqualität nach der Absättigung der offenen Siliziumbindungen von der Versetzungsdichte bestimmt (ESR-Defektkonzentration kleiner als  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ). Für das SPC-Material bedeutet dies, dass die thermisch nachbehandelten und wasserstoffpassivierten Solarzellen von Versetzungen limitiert werden und eine Verbesserung der offenen Klemmspannung der poly-Si-Schichten nur durch eine verringerte Versetzungsdichte zu erreichen ist.

Die ersten experimentellen Ergebnisse an elektronenstrahlkristallisierten Schichten, die in der vorliegenden Arbeit gewonnen wurden, deuten darauf hin, dass der entscheidende Unterschied zur Festphasenkristallisation nicht die DB-Defekte an Korngrenzen sondern die Dichte der Versetzungen ist: Die Versetzungsdichten im EBC-Material sind um mehrere Größenordnungen geringer. Es werden höhere  $V_{\text{OC}}$ -Werte erreicht, obwohl DB-Dichten vergleichbar zu den wasserstoffpassivierten SPC-Schichten vorliegen. Daraus folgt auch, dass die Verbesserung durch die Flüssigphasenkristallisation nicht in erster Linie auf die größte-

ren Kornstrukturen und damit auf das geringere Korngrenzenvolumen zurückzuführen ist, sondern auf die Verringerung der Versetzungsdichten.

Für die Versetzungsdichten, die im EBC-Material erreicht werden, weisen die Simulationen auf eine Limitierung durch DB-Defekte hin. Das Simulationsmodell geht allerdings von der Solarzellenstruktur des SPC-Materials aus. Oberflächenrekombinationsprozesse werden in der Simulation nicht betrachtet. Ob die elektronenstrahlkristallisierten Schichten durch Volumen- oder Oberflächendefekte limitiert werden, kann aus den Daten nicht geschlossen werden.

## 9 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss verschiedener Defektsorten auf die elektronische Qualität fest- und flüssigphasenkristallisierter poly-Si-Dünnschichtsolarzellen untersucht. Das Ziel der Arbeit war es, herauszufinden, welche Defekte in welchem Ausmaß die Solarzellenleistung limitieren und inwieweit sie ausgeheilt bzw. vermieden werden können. Der Fokus der Untersuchungen lag dabei auf den Volumendefekten in der Absorberschicht. Zur Analyse der Defektstrukturen wurden 1,6 bzw. 10  $\mu\text{m}$  dünne poly-Si-Schichten mit unterschiedlichen Defektkonzentrationen hergestellt. Hierzu kamen verschiedene Kristallisations- und Nachbehandlungsmethoden zum Einsatz (SPC-Ofen, RTA-Ofen, Laser-Annealing, Elektronenstrahlkristallisation). Es hat sich herausgestellt, dass der entscheidende Parameter für die elektronische Qualität der Siliziumschichten die maximale Temperatur ist, die in der Schicht erreicht wird.

Die auf verschiedene Weise prozessierten Schichten wurden mittels Raman-Spektroskopie, Elektronenmikroskopie, Photolumineszenzspektroskopie, elektronenstrahlinduzierten Strommessungen, Photothermischer Deflexionsspektroskopie und Elektronenspinresonanz untersucht. Der Einfluss der verschiedenen Defektsorten auf die offene Klemmspannung  $V_{\text{OC}}$  als Maß für die elektronische Materialqualität der Absorberschicht wurde diskutiert. Zunächst wurden die Ergebnisse der Suns- $V_{\text{OC}}$ -Messungen, der Raman-Spektroskopie und der Elektronenspinresonanz in Abhängigkeit der maximalen Prozesstemperatur betrachtet. Dabei zeigte sich, dass – unabhängig von der Methode – mit steigender Temperatur

- (1) der  $V_{\text{OC}}$ -Wert zunimmt, also die elektronische Materialqualität verbessert wird,
- (2) das FWHM des Raman-Signals abnimmt, also sich die Kristallinität verbessert,
- (3) die Dichte der DB-Defekte reduziert wird.

Die verbesserte kristalline Qualität der thermisch nachbehandelten Schichten, die sich in einem reduzierten FWHM des Raman-Signals zeigt (2), konnte auf das Ausheilen struktureller Defekte wie Stapelfehler und die Verringerung des Volumens defektreicher Gebiete entlang der Korngrenzen zurückgeführt werden. Dadurch wurde auch die elektronische Qualität des Materials verbessert. Demnach besteht eine Korrelation zwischen der Breite des Raman-Signals und der offenen Klemmspannung  $V_{\text{OC}}$  (1). Die Anwendung eines Wasserstoffpassivierungsprozesses führte ebenfalls zu einer Vergrößerung des  $V_{\text{OC}}$ -Werts, zeitgleich kam es aber, aufgrund des eingebauten Wasserstoffs, zu einer Verbreiterung des Raman-Signals. Dies zeigt, dass aus der Analyse der Kristallinität mittels Raman-Spektroskopie nicht unmittelbar auf die elektronische Qualität geschlossen werden kann.

TEM-Untersuchungen am festphasenkristallisierten Material zeigten, dass Versetzungen durch die kurzzeitige, thermische Nachbehandlung unterhalb der Schmelztemperatur des Siliziums nicht ausgeheilt werden können. Versetzungsdichten von  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  wurden sowohl vor als auch nach der Hochtemperaturbehandlung gefunden. Im elektronenstrahl-

kristallisierten Material wurden hingegen Versetzungsdichten bestimmt, die um mehrere Größenordnungen geringer sind: In stark versetzten Gebieten wurden lokal Versetzungsdichten größer als  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  beobachtet. In defektarmen Gebieten konnte die Versetzungsdichte auf unter  $10^5 \text{ cm}^{-2}$  abgeschätzt werden.

Die Rekombinationsaktivität der Versetzungen im flüssigphasenkristallisierten Material wurde mittels EBIC-Messungen genauer untersucht. Aus der Temperaturabhängigkeit der Rekombinationsaktivität wird auf eine geringe Kontamination der Versetzungen mit Liniendichten unter  $10^7 \text{ cm}^{-1}$  geschlossen. EBIC-Messungen bei verschiedenen Energien (und damit Eindringtiefen) des Elektronenstrahls ergaben, dass Diffusionslängen kleiner als die Schichtdicke bzw. starke Rekombinationsverluste an der Grenzfläche zum Substrat vorliegen. Mit steigender Qualität des Volumenmaterials werden Rekombinationsprozesse an Grenz- und Oberflächen immer entscheidender. Daher wurde die Grenzfläche des poly-Si-Absorbers zum Substrat untersucht. Durch die Kristallisation auf einer  $\text{SiO}_x$ -Schicht ohne die Verwendung einer SiC-Benetzungsschicht wurde eine Verbesserung der kristallinen Qualität des Absorbermaterials nahe der Grenzfläche zum  $\text{SiO}_x$  erreicht. Darüber hinaus wurde in den poly-Si-Schichten auf der  $\text{SiO}_x$ -Zwischenschicht eine Verringerung der Defektabsorption und der DB-Dichte beobachtet.

Für eine detaillierte Untersuchung der Versetzungsstrukturen und der an ihnen stattfindenden strahlenden Rekombinationsprozesse wurden PL-Messungen durchgeführt. Während die SPC-Schichten ausschließlich Defektlumineszenz aufwiesen, wurde in den Spektren der flüssigphasenkristallisierten Schichten auch Band-Band-Lumineszenz detektiert. Übersichtsaufnahmen dieser BB-Intensität zeigten – in Übereinstimmung mit EBIC- und Defektätz-Untersuchungen – eine örtlich inhomogene Materialqualität.

Im EBC-Material konnte die Ursache der Defektlumineszenz auf strahlende Übergänge an Versetzungen zurückgeführt werden. Im Fall der SPC-Schichten wurde eine Abhängigkeit der strahlenden Defektrekombination von der Sauerstoffkonzentration beobachtet und eine Korrelation zur Kristallinität des Materials festgestellt: Mit verbesserter Kristallinität sank die Sauerstoffkonzentration und die Defektlumineszenz nahm ab. Die D1- und D2-Defektlumineszenz im SPC-Material wurde Sauerstoffverunreinigungen an Versetzungen zugeordnet. Für die numerischen Simulationen wurde die energetische Lage der D1- und D2-Defektniveaus in der Bandlücke analysiert. Die Deaktivierungsenergien konnten zu 163 meV (D1) und 122 meV (D2) bestimmt werden.

Neben den Versetzungen wurden offene Siliziumbindungen (DB-Defekte) im polykristallinen Material mittels quantitativer ESR untersucht. Die Dichte dieser paramagnetischen Defekte im SPC-Silizium konnte durch die thermische Nachbehandlung und die Wasserstoffpassivierung reduziert werden. Dabei hat sich gezeigt, dass die elektronische Qualität des festphasenkristallisierten Materials wesentlich von den DB-Defekten beeinflusst wird: Mit abnehmender DB-Defektkonzentration steigt der  $V_{OC}$ -Wert. Ein Vergleich der experimentellen Daten mit einem Modell, das die Abhängigkeit der offenen Klemmspannung

---

$V_{OC}$  von der DB-Dichte beschreibt, wurde angestellt. Aus dem Vergleich ging hervor, dass die Analyse einer einzigen Defektart nicht ausreicht, um die  $V_{OC}$ -limitierenden Rekombinationsmechanismen zu beschreiben.

Aus diesem Grund wurden numerische Berechnungen durchgeführt, die den  $V_{OC}$ -Wert in Abhängigkeit der DB-Defekte und der Versetzungen simulieren. Die im Laufe der vorliegenden Arbeit experimentell bestimmten Defektdichten und Energieniveaus flossen in die Simulationen ein. Der Vergleich zwischen den Daten und der Simulation ergab, dass zwei Defektarten den  $V_{OC}$ -Wert limitieren: Vor der Wasserstoffpassivierung (bzw. DB-Dichten größer als etwa  $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) wird der  $V_{OC}$ -Wert des SPC-Materials von der Dichte der DB-Defekte bestimmt. Nach der Absättigung der offenen Siliziumbindungen mit Wasserstoff ist die Versetzungsdichte entscheidend für die maximal erreichbare offene Klemmspannung.

Da Versetzungen im polykristallinen Silizium durch thermische Nachbehandlungsprozesse, die kompatibel mit der Verwendung von Glassubstraten sind, nicht ausgeheilt werden können, besteht für dieses Material eine obere  $V_{OC}$ -Grenze – abhängig von der jeweiligen Versetzungsdichte nach der Kristallisation. Typische Versetzungsdichten für festphasenkristallisiertes poly-Si von  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  bzw.  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  führen demnach zu einem oberen Limit von 450 mV bzw. 500 mV. Diese Grenze kann nur dadurch überwunden werden, dass schon das kristallisierte Material eine verringerte Versetzungsdichte aufweist.

Erreicht werden kann dies durch die Kristallisation über die Flüssigphase, die um Größenordnungen geringere Versetzungsdichten ermöglicht. Das EBC-Material weist offene Klemmspannungen von weit über 500 mV auf, obwohl DB-Dichten vergleichbar zu den wasserstoffpassivierten SPC-Schichten vorliegen. Die experimentellen Ergebnisse an den elektronenstrahlkristallisierten Schichten deuten darauf hin, dass der entscheidende Unterschied zur Festphasenkristallisation nicht die größeren Körner und das dadurch reduzierte Korngrenzenvolumen, sondern die Dichte der Versetzungen ist.



## Ausblick für flüssigphasenkristallisiertes poly-Si

Die Flüssigphasenkristallisation stellt einen entscheidenden Schritt der poly-Si-Dünnschichttechnologie hin zu Materialqualitäten der multi-Si und c-Si-Wafer-Technologie dar. In dieser Hinsicht wurden in den letzten Monaten große Fortschritte gemacht. Dadurch nähern sich auch die Herausforderungen an, die an das Material gestellt werden: So wird beispielsweise die Passivierung der Grenz- und Oberflächen mit steigender Qualität des Volumenmaterials relevant. Einige der Herausforderungen, die im Fall der elektronenstrahlkristallisierten Solarzellen in zukünftigen Forschungsarbeiten adressiert werden müssen, sollen im Folgenden vorgestellt werden. Dies sind im Wesentlichen die Optimierung der Nachbehandlungsprozesse auf das neue Materialsystem und die für Dünnschichtsolarzellen unverzichtbaren Lichteinfangstrukturen.

Für festphasenkristallisiertes Silizium wurden in den letzten Jahren sehr effektive Methoden entwickelt, Rekombinationsprozesse an Korngrenzen und innerhalb der Körner zu minimieren. Beim Übergang von der Festphasenkristallisation zur Flüssigphasenkristallisation wird eine Verringerung der Rekombinationsverluste an Korngrenzen bereits dadurch erreicht, dass das elektrisch aktive Korngrenzenvolumen durch die größeren Körner reduziert wird. Nichtsdestotrotz existieren in diesem Material defektreiche Gebiete. Daher besteht auch für die flüssigphasenkristallisierten Schichten Verbesserungspotenzial, das durch Nachbehandlungsschritte weiter ausgeschöpft werden könnte.

Wie aus den Simulationen in Kapitel 8.1 hervorgeht, kann bei geringen Versetzungsdichten der  $V_{OC}$ -Wert weiter erhöht werden, wenn es gelingt, die DB-Dichte noch weiter zu reduzieren (Abbildung 8.2). Da das elektronenstrahlkristallisierte Material nicht defektfrei ist, kann davon ausgegangen werden, dass ein effizienter Wasserstoffpassivierungsprozess, der für festphasenkristallisierte poly-Si-Solarzellen von entscheidender Bedeutung ist, auch für flüssigphasenkristallisierte Proben relevant sein wird.

Kim *et al.* haben den Einfluss der Wasserstoffpassivierung auf laserstrahlkristallisierte Solarzellen untersucht [Kim2013]. Temperaturen von 800 °C und höher scheinen für die Wasserstoffpassivierung der 10 µm dicken Schichten vorteilhaft zu sein. Die Autoren führen ihre Beobachtung auf die höhere Diffusivität des Wasserstoffs bei hohen Temperaturen zurück [Her2001].

Entsprechend den Erkenntnissen, die in dieser Arbeit an festphasenkristallisiertem Silizium gewonnen wurden, ist es nicht möglich, dass Versetzungen durch eine thermische Nachbehandlung ausgeheilt werden. Die dafür nötigen Temperaturen und Plateauzeiten ([Har2008]) kommen für die Technologie dünner Siliziumschichten auf Glassubstraten nicht infrage. Dies gilt auch für das flüssigphasenkristallisierte Material. Eine Reduktion der Versetzungsdichte dürfte demnach nur möglich sein, indem die Entstehung von Versetzungen schon beim Kristallisationsprozess verhindert wird. Darüber hinaus ist es entscheidend, die Rekombinationsaktivität der verbleibenden Versetzungen zu minimieren, indem ihre Kon-

---

tamination mit Verunreinigungen so gering wie möglich gehalten wird. Dies könnte durch einen kombinierten Depositions- und Kristallisationsaufbau erreicht werden, bei dem die Elektronenstrahlverdampfung und -kristallisation direkt aufeinander folgend durchgeführt werden, ohne dass die Schichten dabei das Vakuum verlassen. Entscheidend für den Grad der Verunreinigung wird auch die Optimierung der Barrierschichten zwischen Substrat und Silizium sein.

Diese Zwischenschichten sind darüber hinaus für die Lichteinkopplung in die flüssigphasenkristallisierten Dünnschichten mit einer Schichtdicke von  $10\ \mu\text{m}$  von Bedeutung. Der Brechungsindex der  $\text{SiO}_x$ -Diffusionsbarriere von  $n = 1,51$  ist dem des Glases sehr ähnlich. Aus diesem Grund dient die  $\text{SiO}_x$ -Schicht nicht als Antireflexionsschicht. Falls die Solarzelle in Superstratkonfiguration betrieben werden soll, ist die Implementierung einer zusätzlichen Zwischenschicht, wie z.B.  $\text{SiN}_x$  ( $n = 2,11$ ), nötig, um Reflexionsverluste beim Eintritt des Lichts in die Solarzelle zu minimieren [Var2013].

Neben einer Antireflexionsschicht werden texturierte Oberflächen benötigt, die das Licht beim Eindringen in die Solarzelle brechen oder bei der Reflexion an der Rückseite streuen. Dies kann durch simples Aufrauen des Glassubstrats [Ega2009] bzw. der Rückseite [Kee2007] geschehen oder durch maßgeschneiderte Lichteinfangstrukturen realisiert werden [Pre2013b; Bec2013]. Rückseitentexturen wurden bei der flüssigphasenkristallisierten Rekordsolarzelle bereits erfolgreich verwendet [Dor2013]. Dadurch wurde eine Kurzschlussstromdichte von  $27,6\ \text{mA}/\text{cm}^2$  bei einer Schichtdicke von  $10\ \mu\text{m}$  erreicht. Eine weitere Verbesserung der Stromdichte sollte durch die Implementierung einer Frontseitentextur möglich sein. Erste aussichtsreiche Ergebnisse zur Flüssigphasenkristallisation auf maßgeschneiderten, texturierten Substraten wurden kürzlich vorgestellt [Pre2013a].

Welche Rekombinationsverluste im elektronenstrahlkristallisierten Material auf  $\text{SiO}_x$ -Zwischenschichten limitierend für die Effizienz der Solarzellen sind, stellt den Inhalt weiterer Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der polykristallinen Dünnschichtsolarzellen dar. Kombinierte EBIC- und EBSD-Untersuchungen könnten zum Verständnis der Versetzungsgeneration beitragen. Auch TEM-Analysen des Probenquerschnitts, die Aufschluss über die Defektstrukturen an der neuen Grenzfläche geben, sind für zukünftige Untersuchungen interessant.

Zusammenfassend werden als Kernpunkte für die Weiterentwicklung der EBC-Dünnschichtsolarzellen die Optimierung des Zwischenschichtstapels (Grenzflächenpassivierung), die Entwicklung eines effektiven Wasserstoffpassivierungsprozesses und die Implementierung von Lichteinfangstrukturen angesehen. Darüber hinaus sollte ein tieferes Verständnis der Versetzungsgeneration während des Flüssigphasenkristallisationsprozesses angestrebt werden, um die Entstehung dieser Defekte zu unterbinden.

## Literatur

- [Abe1992] A. G. Aberle, S. Glunz und W. Warta. »Impact of illumination level and oxide parameters on Shockley–Read–Hall recombination at the Si-SiO<sub>2</sub> interface«. In: *Journal of Applied Physics* 71.9 (1992), S. 4422–4431 (siehe S. 16).
- [Alb2010] K. Alberi, I. T. Martin, M. Shub, C. W. Teplin, M. J. Romero, R. C. Reedy, E. Iwaniczko, A. Duda, P. Stradins, H. M. Branz und D. L. Young. »Material quality requirements for efficient epitaxial film silicon solar cells«. In: *Applied Physics Letters* 96.7 (2010), S. 073502 (siehe S. 46, 47).
- [Ale1965] H. Alexander, W. Sander und R. Labusch. »Elektronenspin-Resonanz in verformtem Silizium«. In: *solid state communications* 3 (1965), S. 357–360 (siehe S. 87, 89, 90).
- [Alt2002] P. P. Altermatt und G. Heiser. »Development of a three-dimensional numerical model of grain boundaries in highly doped polycrystalline silicon and applications to solar cells«. In: *Journal of Applied Physics* 91.5 (2002), S. 4271 (siehe S. 10).
- [Amk2011a] D. Amkreutz, J. Müller, M. Schmidt, T. Hänel und T. F. Schulze. »Electron-beam crystallized large grained silicon solar cell on glass substrate«. In: *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 19 (2011), S. 937–945 (siehe S. 3, 16, 17).
- [Amk2011b] D. Amkreutz, W. Seifert, S. Schönau, M. A. Schubert und S. Common. »PVD deposited high-purity SiC/Si layers for e-beamcrystallized thin film solar cells on glass«. In: *Proceedings of 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany* (2011) (siehe S. 55).
- [Amk2013] D. Amkreutz, J. Haschke, T. Häring, F. Ruske und B. Rech. »Electron Beam Crystallized Thin Film Silicon Solar Cell on SiO<sub>2</sub> interlayer«. In: *(to be submitted to) Solar Energy Materials & Solar Cells* (2013) (siehe S. 31).

- 
- [Ant1998] I. Antonova, V. Popov und S. Shaimeev. »DLTS study of nucleation stage of oxygen precipitate in silicon«. In: *Physica B: Condensed Matter* 253 (1998), S. 123–130 (siehe S. 81).
- [Ara1972] F. Secco d’Aragona. »Dislocation Etch for (100) Planes in Silicon«. In: *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972), S. 948–951 (siehe S. 38).
- [Aug1923] P. Auger. »Sur les rayons beta secondaires produits dans un gaz par des rayons X«. In: *C.R.A.S.* 177 (1923), S. 169–171 (siehe S. 9).
- [Ayr1993] J. R. Ayres. »Characterization of trapping states in polycrystalline-silicon thin film transistors by deep level transient spectroscopy«. In: *Journal of Applied Physics* 74.3 (1993), S. 1787 (siehe S. 78).
- [Bas2002] P. A. Basore. »Pilot Production of thin-film crystalline silicon on glass modules«. In: *Proceedings of the 29th IEEE PVSC* May (2002), S. 49–52 (siehe S. 3).
- [Bas2006] P. A. Basore. »CSG-2: Expanding the production of a new polycrystalline silicon PV technology«. In: *21st European Photovoltaic Solar Energy Conference* (2006) (siehe S. 3).
- [Bec2009] C. Becker, F. Ruske, T. Sontheimer, B. Gorka, U. Bloeck, S. Gall und B. Rech. »Microstructure and photovoltaic performance of polycrystalline silicon thin films on temperature-stable ZnO:Al layers«. In: *Journal of Applied Physics* 106.8 (2009), S. 084506 (siehe S. 14).
- [Bec2013] C. Becker, D. Amkreutz, T. Sontheimer, V. Preidel, D. Lockau, J. Haschke, L. Jogschies, C. Klimm, J. Merkel, P. Plocica, S. Steffens und B. Rech. »Polycrystalline silicon thin-film solar cells: Status and perspectives«. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 119 (2013), S. 112–123 (siehe S. 14, 18, 110).
- [Boo1966] G. R. Booker und U Valdré. »Observations of silicon at high temperature by transmission electron microscopy«. In: *Philosophical Magazine* 13 (1966), S. 421–425 (siehe S. 37).
- [Bou1983] F. Boulitrop und D. J. Dunstan. »Phonon interactions in the tail states of a-Si:H«. In: *Phys. Rev. B* 28 (10 1983), S. 5923–5929 (siehe S. 59).

- 
- [Bre2004] K. Brendel, N. Nickel, K. Lips und W. Fuhs. »An electron-spin-resonance study of laser crystallized polycrystalline silicon«. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 338-340 (Juni 2004), S. 262–265 (siehe S. 84).
- [Bre2005] R. Brendel. *Thin-Film Crystalline Silicon Solar Cells: Physics and Technology*. Wiley-VCH Weinheim, 2005 (siehe S. 103).
- [Bro1991] S. D. Brotherton. »Poly-Crystalline Silicon Thin Film Devices for Large Area Electronics«. In: *Microelectronic Engineering* 15 (1991), S. 333–340 (siehe S. 2).
- [Bud2013] V. Budhraj, B Sopori, N. M. Ravindra und D Misra. »Improved Dislocation Model for Silicon Solar Cells: Calculation of Dark Current«. In: *Proceedings of the 39th IEEE PVSC, Tampa, Florida, USA* (2013) (siehe S. 48).
- [Car2006] L. Carnel, I. Gordon, D. V. Gestel, G. Beaucarne, J. Poortmans und A. Stesmans. »High open-circuit voltage values on fine-grained thin-film polysilicon solar cells«. In: *Journal of Applied Physics* 100.6, 063702 (2006), S. 063702 (siehe S. 10).
- [Cav1993] A. Cavallini, M. Vandini, F. Corticelli, A. Parisini und A. Armigliato. »Recombination at dislocations associated with oxygen precipitation«. In: *Inst. Phys. Conf. Ser.* 134 (1993), S. 115 (siehe S. 60, 74).
- [Cha1954] D. M. Chapin, C. S. Fuller und G. L. Pearson. »A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power«. In: *Journal of Applied Physics* 25.5 (1954), S. 676 (siehe S. 1).
- [Che1980] J. W. Chen und A. G. Milnes. »Energy Levels in Silicon«. In: *Annual Review of Materials Science* 10.1 (1980), S. 157–228 (siehe S. 81).
- [Che2004] J. Chen, T. Sekiguchi, D. Yang, F. Yin, K. Kido und S. Tsurekawa. »Electron-beam-induced current study of grain boundaries in multi-crystalline silicon«. In: *Journal of Applied Physics* 96.10 (2004), S. 5490–5495 (siehe S. 50).
- [Cho2012] A. Chowdhury, J. Schneider, J. Dore, F. Mermet und A. Slaoui. »High-temperature laser annealing for thin film polycrystalline si-

- 
- licon solar cell on glass substrate«. English. In: *Applied Physics A* 107.3 (2012), S. 653–659 (siehe S. 3).
- [Cho2013] A. Chowdhury, A. Bahouka, S. Steffens, J. Schneider, J. Dore, F. Mermet und A. Slaoui. »Laser annealing of thin film polycrystalline silicon solar cell«. In: *EPJ Photovoltaics* (2013) (siehe S. 30).
- [Col1954] R. J. Collins und H. Y. Fan. »Infrared Lattice Absorption Bands in Germanium, Silicon, and Diamond«. In: *Physical Review* 93 (1954), S. 674–678 (siehe S. 2).
- [Cse1977] L. Csepregi, E. F. Kennedy, T. J. Gallagher, J. W. Mayer und T. W. Sigmon. »Reordering of amorphous layers of Si implanted with  $^{31}\text{P}$ ,  $^{75}\text{As}$ , and  $^{11}\text{B}$  ions«. In: *Journal of Applied Physics* 48.10 (1977), S. 4234 (siehe S. 36).
- [Cub2001] F. Cubaynes, P. Stolk, J. Verhoeven, F. Roozeboom und P. Woerlee. »The influence of polysilicon gate morphology on dopant activation and deactivation kinetics in deep-submicron CMOS transistors«. In: *Materials Science in Semiconductor Processing* 4.4 (Aug. 2001), S. 351–356 (siehe S. 3, 18).
- [Dim1993] C. a. Dimitriadis, D. H. Tassis, N. a. Economou und a. J. Lowe. »Determination of bulk states and interface states distributions in polycrystalline silicon thin-film transistors«. In: *Journal of Applied Physics* 74.4 (1993), S. 2919 (siehe S. 78).
- [Don1998] C. Donolato. »Modeling the effect of dislocations on the minority carrier diffusion length of a semiconductor«. In: *Journal of Applied Physics* 84.5 (1998), S. 2656 (siehe S. 44, 93).
- [Dor2012] J. Dore, R. Evans, U. Schubert, B. D. Eggleston, D. Ong, K. Kim, J. Huang, O. Kunz, M. Keevers, R. Egan, S. Varlamov und M. A. Green. »Thin-film polycrystalline silicon solar cells formed by diode laser crystallisation«. In: *Prog. Photovolt. Res. Appl.* (2012) (siehe S. 16).
- [Dor2013] J. Dore, D. Ong, S. Varlamov, R. Egan und M. A. Green. »Progress in Laser-Crystallised Thin-Film Polycrystalline Silicon Solar Cells«. In: *Proceedings of the 39th IEEE PVSC, Tampa, Florida, USA* (2013) (siehe S. 3, 31, 110).

- 
- [Dos1996] P. Doshi, A. Rohatgi, M. Ropp, Z. Chen, D. Ruby und D. Meier. »Rapid thermal processing of high-efficiency silicon solar cells with controlled in-situ annealing«. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 41-42.0 (1996), S. 31–39 (siehe S. 3, 18).
- [Dro1976] N. A. Drozdov, A. A. Patrin und V. D. Tkachev. »Recombination radiation on dislocations in silicon«. In: *Sov.-Phys. JETP Lett.* 23 (1976), S. 597–599 (siehe S. 12, 59, 61, 65, 74).
- [Dro1977] N. A. Drozdov, A. A. Patrin und V. D. Tkachev. »On the Nature of the Dislocation Luminescence in Silicon«. In: *Physica Status Solidi (b)* 83 (1977), S. 137–139 (siehe S. 70, 76).
- [Dro1981] N. A. Drozdov, A. A. Patrin und V. D. Tkachev. »Modification of the Dislocation Luminescence Spectrum by Oxygen Atmospheres in Silicon«. In: *phys. stat. sol. (a)* 64 (1981), S. 63–65 (siehe S. 59).
- [Due1991] M. S. Duesbery und G. Y. Richardson. »The dislocation core in crystalline materials«. In: *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 17.1 (Jan. 1991), S. 1–46 (siehe S. 87).
- [Dun1982] D. Dunstan. »Band-gap fluctuations in amorphous semiconductors«. In: *Solid State Communications* 43.5 (1982), S. 341–344 (siehe S. 59).
- [Dun1984] D. J. Dunstan und F. Boullitrop. »Photoluminescence in hydrogenated amorphous silicon«. In: *Phys. Rev. B* 30 (10 1984), S. 5945–5957 (siehe S. 59).
- [Eat2010] G. Eaton, S. Eaton, D. Barr und R. Weber. *Quantitative EPR*. Springer, 2010 (siehe S. 10, 32, 83).
- [Ega2009] R. Egan, M. Keevers, U. Schubert, T. Young, R. Evans, S. Partlin, M. Wolf, J. Schneider, D. Hogg, B. Eggleston, M. Green, F. Falk, A. Gawlik, G. Andrä, M. Werner, C. Hagendorf, P. Dogan, T. Sontheimer und S. Gall. »CSG minimodules using electron-beam evaporated silicon«. In: *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2009)*, S. 2279–2285 (siehe S. 110).
- [Eng1980] T. Englert, G. Abstreiter und J. Pontcharra. »Determination of existing stress in silicon films on sapphire substrate using Raman spec-

- 
- troscopy«. In: *Solid-State Electronics* 23.1 (1980), S. 31–33 (siehe S. 70, 71).
- [Feh2012] M. Fehr, P. Simon, T. Sontheimer, C. Leendertz, B. Gorka, a. Schnegg, B. Rech und K. Lips. »Influence of deep defects on device performance of thin-film polycrystalline silicon solar cells«. In: *Applied Physics Letters* 101.12 (2012), S. 123904 (siehe S. 10, 91, 92, 94–96, 102).
- [Fel1993] T. S. Fell, P. R. Wilshaw und M. D. De Coteau. »EBIC investigations of dislocations and their interactions with impurities in silicon«. In: *physica status solidi (a)* 138.2 (1993), S. 695–704 (siehe S. 44).
- [Fin1998] F. Finger, J. Müller, C. Malten und H. Wagner. »Electronic states in hydrogenated microcrystalline silicon«. In: *Philos. Mag. B* 77.3 (1998), S. 805–830 (siehe S. 89).
- [Ges2007] D. V. Gestel, M. J. Romero, I. Gordon, L. Carnel, J. D’Haen, G. Beaucarne, M. Al-Jassim und J. Poortmans. »Electrical activity of intragrain defects in polycrystalline silicon layers obtained by aluminum-induced crystallization and epitaxy«. In: *Applied Physics Letters* 90.9, 092103 (2007), S. 092103 (siehe S. 11).
- [Ges2009] D. V. Gestel, I. Gordon, H. Bender, D. Saurel, J. Vanacken, G. Beaucarne und J. Poortmans. »Intragrain defects in polycrystalline silicon layers grown by aluminum-induced crystallization and epitaxy for thin-film solar cells«. In: *Journal of Applied Physics* 105.11, 114507 (2009), S. 114507 (siehe S. 11).
- [Ghi1989] H. E. Ghitani und S. Martinuzzi. »Influence of dislocations on electrical properties of large grained polycrystalline silicon cells. II. Experimental results«. In: *Journal of Applied Physics* 66.4 (1989), S. 1723–1726 (siehe S. 93).
- [Gor2010] B Gorka, B. Rau, K. Lee, P. Dogan, F. Fenske, E. Conrad, S.Gall und B. Rech. »hydrogen passivation of polycrystalline Si thin films by plasma treatment«. In: *Proc. of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference* (2010), S. 2024–2027 (siehe S. 3, 83).

- 
- [Gra2005] P. O. Grabitz, U. Rau und J. H. Werner. »Modeling of spatially inhomogeneous solar cells by a multi-diode approach«. In: *Physica Status Solidi (a)* 202.15 (Dez. 2005), S. 2920–2927 (siehe S. 78).
- [Gre1990] M. A. Green. »Intrinsic concentration, effective densities of states, and effective mass in silicon«. In: *Journal of Applied Physics* 67.6 (1990), S. 2944 (siehe S. 79).
- [Gre2004] M. Green, P. Basore, N. Chang, D. Clugston, R. Egan, R. Evans, D. Hogg, S. Jarnason, M. Keevers, P. Lasswell, J. O’Sullivan, U. Schubert, A. Turner, S. Wenham und T. Young. »Crystalline silicon on glass (CSG) thin-film solar cell modules«. In: *Solar Energy* 77.6 (2004), S. 857–863 (siehe S. 2, 3).
- [Gre2013] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta und E. D. Dunlop. »Solar cell efficiency tables (version 42)«. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 21.5 (2013), S. 827–837 (siehe S. 3).
- [Hal1952] R. N. Hall. »Electron-Hole Recombination in Germanium«. In: *Phys. Rev.* 87 (2 1952), S. 387–387 (siehe S. 9).
- [Ham1961] R. K. Ham. »The determination of dislocation densities in thin films«. In: *Philosophical Magazine* 6.69 (1961), S. 1183–1184 (siehe S. 24).
- [Har2008] K. Hartman, M. Bertoni, J. Serdy und T. Buonassisi. »Dislocation density reduction in multicrystalline silicon solar cell material by high temperature annealing«. In: *Applied Physics Letters* 93.12 (2008), S. 122108 (siehe S. 36, 40, 44, 109).
- [Has1982] S. Hasegawa, S. Takenaka und Y. Kurata. »Plasma-hydrogenation effects on conductivity and electron spin resonance in undoped polycrystalline silicon«. In: *Journal of Applied Physics* 53.7 (1982), S. 5022–5027 (siehe S. 89).
- [Has2013] J. Haschke, L. Jogschies, D. Amkreutz, L. Korte und B. Rech. »Polycrystalline silicon heterojunction thin-film solar cells on glass exhibiting 582mV open-circuit voltage«. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 115.0 (2013), S. 7–10 (siehe S. 3, 21, 85).

- 
- [Her2001] C. Herring, N. M. Johnson und C. G. Van de Walle. »Energy levels of isolated interstitial hydrogen in silicon«. In: *Phys. Rev. B* 64 (12 2001), S. 125209 (siehe S. 109).
- [Hig1993] V. Higgs, E. C. Lightowers, E. A. Fitzgerald, Y. H. Xie und P. J. Silverman. »Characterization of compositionally graded Si<sub>[1-x]</sub>Ge<sub>[x]</sub> alloy layers by photoluminescence spectroscopy and by cathodoluminescence spectroscopy and imaging«. In: *Journal of Applied Physics* 73.4 (1993), S. 1952–1956 (siehe S. 68).
- [Hir1956] P. B. Hirsch, R. W. Horne und M. J. Whelan. »Direct observations of the arrangement and motion of dislocations in aluminium«. In: *Philosophical Magazine* 1.7 (1956), S. 677–684. eprint: <http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/14786435608244003> (siehe S. 11).
- [Hir1979] M. Hirose, M. Taniguchi und Y. Osaka. »Electronic properties of chemically deposited polycrystalline silicon«. In: *Journal of Applied Physics* 50.1 (1979), S. 377 (siehe S. 10, 83, 87, 99).
- [Hir1985] P. B. Hirsch. »Dislocations in semiconductors«. In: *Materials Science and Technology* 1.9 (1985), S. 666–677 (siehe S. 87).
- [Hir1992] J. P. Hirth und J. Lothe. *Theory of dislocations*. Krieger Publishing Company, 1992 (siehe S. 40).
- [IEA2013] IEA. *International Energy Agency - PVPS Report - A Snapshot of Global PV - 1992-2012*. 2013. URL: <http://www.iea-pvps.org/> (siehe S. 1).
- [IPC2013] IPCC. *Summary for Policymakers of the Working Group I contribution to the IPCC Fifth Assessment Report*. 2013. URL: <http://www.climatechange2013.org/> (siehe S. 1).
- [Ima1983] M. Imai und K. Sumino. »In situ X-ray topographic study of the dislocation mobility in high-purity and impurity-doped silicon crystals«. In: *Philosophical Magazine A* 47.4 (1983), S. 599–621 (siehe S. 74).

- 
- [Iqb1981] Z Iqbal, S Veprek, A. P. Webb und P Capezzuto. »Raman scattering from small particle size polycrystalline silicon«. In: *solid state communications* 37.1980 (1981), S. 993–996 (siehe S. 31).
- [Iqb1982] Z Iqbal und S Vepiek. »Raman scattering from hydrogenated microcrystalline and amorphous silicon«. In: *J. Phys. C: Solid State Phys.* 15 (1982), S. 377–392 (siehe S. 31).
- [Jac1965] R. J. Jaccodine. »Interaction of Diffusion and Stacking Faults in Si Epitaxial Material«. In: *Journal of Applied Physics* 36.9 (1965), S. 2811 (siehe S. 37).
- [Jac1966] R. J. Jaccodine. »Extrinsic Stacking Faults in Silicon After Heating in Wet Oxygen«. In: *Applied Physics Letters* 8.1 (1966), S. 29 (siehe S. 60).
- [Jac1981] W. B. Jackson, N. M. Amer, a. C. Boccara und D Fournier. »Photothermal deflection spectroscopy and detection.« In: *Applied optics* 20.8 (Apr. 1981), S. 1333–44 (siehe S. 56, 85).
- [Jac1983] W. B. Jackson. »Density of gap states of silicon grain boundaries determined by optical absorption«. In: *Applied Physics Letters* 43.2 (1983), S. 195 (siehe S. 10, 56, 78, 79, 83, 85, 99).
- [Joh1982] N. M. Johnson. »Deuterium passivation of grain-boundary dangling bonds in silicon thin films«. In: *Applied Physics Letters* 40.10 (1982), S. 882 (siehe S. 3, 10, 52, 72, 83, 85, 89).
- [Jon2000] R. Jones. »Do we really understand dislocations in semiconductors?« In: *Materials Science and Engineering: B* 71.1-3 (Feb. 2000), S. 24–29 (siehe S. 59, 68).
- [Kam1998] T. Kamins. *Polycrystalline Silicon for Integrated Circuits and Displays*. 2nd. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic, 1998 (siehe S. 40).
- [Kan1998] P. Kanschat, K. Lips, R. Brüggemann, A. Hierzenberger, I. Sieber und W. Fuhs. »Paramagnetic Defects in Undoped Microcrystalline Silicon Deposited by the Hot-Wire Technique«. In: *MRS Proceedings* 507 (Jan. 1998), S. 793 (siehe S. 83).

- 
- [Kan2000] P. Kanschat, K. Lips und W. Fuhs. »Identification of non-radiative recombination paths in microcrystalline silicon ( $\hat{\text{I}}\text{C}_{\text{c}}\text{-Si:H}$ )«. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 266-269, Part 1.0 (2000), S. 524–528 (siehe S. 83).
- [Kee2005] M. Keevers, A. Turner, U. Schubert, P. A. Basore und M. Green. »Remarkably effective hydrogenation of crystalline silicon on glass modules«. In: *Proceedings of the 20th European PVSEC* (2005), S. 1305–1308 (siehe S. 21, 30, 83).
- [Kee2007] M. Keevers, T. Young, U. Schubert und M. A. Green. »10% Efficient CSG Minimodules«. In: *Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milan, Italy* (2007), S. 1783–1790 (siehe S. 3, 30, 110).
- [Ken2003] A. J. Kenyon, E. A. Steinman, C. W. Pitt, D. E. Hole und V. I. Vdovin. »The origin of the 0.78 Å eV luminescence band in dislocated silicon«. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 15.39 (2003), S2843 (siehe S. 76).
- [Kie2006] T. Kieliba, S. Riepe und W. Warta. »Effect of dislocations on open circuit voltage in crystalline silicon solar cells«. In: *Journal of Applied Physics* 100.9 (2006), S. 093708 (siehe S. 93).
- [Kim2013] K. Kim, S. Varlamov, R. Evans und R. Egan. »High Performance Plasma Hydrogenation For Large-Grained Polycrystalline Silicon Thin Film Solar Cells«. In: *Proceedings of the 39th IEEE PVSC, Tampa, Florida, USA* (2013) (siehe S. 109).
- [Kit1992] Y. Kitagawara, R. Hoshi und T. Takenaka. »Evaluation of Oxygen Precipitated Silicon Crystals by Deep-Level Photoluminescence at Room Temperature and Its Mapping«. In: *J. Electrochem. Soc.* 139.8 (1992), S. 2277 (siehe S. 74).
- [Kit1995] M. Kittler, C. Ulhaq-Bouillet und V. Higgs. »Influence of copper contamination on recombination activity of misfit dislocations in Si-Ge/Si epilayers: Temperature dependence of activity as a marker characterizing the contamination level«. In: *Journal of Applied Physics* 78.7 (1995), S. 4573 (siehe S. 45).

- 
- [Kit2002] M Kittler, W Seifert, T Arguirov, I Tarasov und S. Ostapenko. »Room-temperature luminescence and electron- beam-induced current ( EBIC ) recombination behaviour of crystal defects in multicrystalline silicon«. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 72 (2002), S. 465–472 (siehe S. 62, 64).
- [Kit2011] K. Kitahara, T. Ishii, J. Suzuki, T. Bessyo und N. Watanabe. »Characterization of Defects and Stress in Polycrystalline Silicon Thin Films on Glass Substrates by Raman Microscopy«. In: *International Journal of Spectroscopy* 2011 (2011) (siehe S. 52).
- [Kle1959] C. A. Klein. »Radiation-Induced Energy Levels in Silicon«. In: *Journal of Applied Physics* 30.8 (1959), S. 1222 (siehe S. 2).
- [Koc1975] A. J. R. de Kock, P. J. Roksnoer und P. G. T. Boonen. »The introduction of dislocations during the growth of floating-zone silicon crystals as a result of point defect condensation«. In: *Journal of Crystal Growth* 30 (1975), S. 279–294 (siehe S. 60).
- [Kon1998] M. Kondo, T. Nishimiya, K. Saito und A. Matsuda. »Light induced phenomena in microcrystalline silicon«. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 227-230, Part 2.0 (1998), S. 1031 –1035 (siehe S. 83).
- [Kos1999] Y. Koshka, S. Ostapenko, I. Tarasov, S. McHugo und J. P. Kalejs. »Scanning room-temperature photoluminescence in polycrystalline silicon«. In: *Applied Physics Letters* 74.11 (1999), S. 1555 (siehe S. 62).
- [Kou1995] P. Kounavis und E. Mytilineou. »The Role of the Light Exposure on the Defect Formation of a-Si:H«. In: *Solid State Phenomena* 44-46 (1995), S. 715–722 (siehe S. 92).
- [Kuh1951] D Kuhlmann. »On the Theory of Plastic Deformation«. In: *Proc. Phys. Soc. A* 64 (1951), S. 140–155 (siehe S. 40).
- [Kve1995] V. V. Kveder, E. A. Steinman, S. A. Shevchenko und H. G. Grimmeiss. »Dislocation-related electroluminescence at room temperature in plastically deformed silicon«. In: *Physical Review B* 51.16 (1995), S. 10520 (siehe S. 64).

- 
- [Kve2001] V. Kveder, M. Kittler und W. Schröter. »Recombination activity of contaminated dislocations in silicon: A model describing electron-beam-induced current contrast behavior«. In: *Physical Review B* 63 (März 2001), S. 115208 (siehe S. 12, 44–46, 99).
- [Kve2008] V. Kveder und M. Kittler. »Dislocations in Silicon and D-Band Luminescence for Infrared Light Emitters«. In: *Materials Science Forum* 590 (2008), S. 29–56 (siehe S. 59, 64).
- [Lee1985] S.-T. Lee und D. Nichols. »Outdiffusion and diffusion mechanism of oxygen in silicon«. In: *Applied Physics Letters* 47.9 (1985), S. 1001 (siehe S. 75).
- [Lei1999] A. Leitch, J. Weber und V. Alex. »Formation of hydrogen molecules in crystalline silicon«. In: *Materials Science and Engineering: B* 58 (1999), S. 6–12 (siehe S. 52).
- [Lel1992] Y. Lelikov, Y. Rebane, S. Ruvimov, D. Tarhin, A. Sitnikova und Y. Shreter. »Photoluminescence and Electronic Structure of Dislocations in Si Crystals«. In: *Materials Science Forum* 83-87 (1992), S. 1321–1326 (siehe S. 12, 59, 64).
- [Lev1967] E. Levine. »Diffusion-Induced Defects in Silicon. I«. In: *Journal of Applied Physics* 38.1 (1967), S. 81 (siehe S. 37).
- [Mar1983] S. Marklund. »Structure and energy levels of dislocations in silicon«. In: *Journal de physique* 44.9 (1983), S. 25–35 (siehe S. 87).
- [Mas1983] G. Masetti, M. Severi und S. Solmi. »Modeling of Carrier Mobility Against Carrier Concentration in Arsenic-, Phosphorus-, and Boron-Doped Silicon«. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* ED-30.7 (1983), S. 764–769 (siehe S. 98).
- [Mch2007] T. Mchedlidze, T. Arguirov, M. Kittler, T. Hoang, J. Holleman und J. Schmitz. »Influence of electric field on spectral positions of dislocation-related luminescence peaks in silicon: Stark effect«. In: *Applied Physics Letters* 91.20 (2007), S. 201113 (siehe S. 69).

- 
- [Mch2011] T. Mchedlidze, J. Schneider, T. Arguirov und M. Kittler. »Characterization of crystalline silicon on glass using photoluminescence«. In: *Physica Status Solidi (C)* 8.4 (Apr. 2011), S. 1334–1338 (siehe S. 62).
- [Mea2002] R. Meaudre und M. Meaudre. »Relaxation of electrons following trapping in the space-charge-limited conduction regime of n + -i-n + hydrogenated amorphous silicon structures«. In: *Philosophical Magazine Letters* 82.5 (2002), S. 303–312 (siehe S. 91, 99).
- [Mea2004] R. Meaudre und M. Meaudre. »Method for the determination of the capture cross sections of electrons from space-charge-limited conduction in the dark and under illumination in amorphous semiconductors«. In: *Applied Physics Letters* 85.2 (2004), S. 245–247 (siehe S. 91, 99).
- [Mea2005] M. Meaudre, M. E. Gueunier-Farret, R. Meaudre, J. P. Kleider, S. Vignoli und B. Canut. »Deep defects and their electron-capture cross sections in polymorphous silicon-germanium thin films«. In: *Journal of Applied Physics* 98.3 (2005), S. 033531 (siehe S. 92).
- [Men1964] S. Mendelson. »Stacking Fault Nucleation in Epitaxial Silicon on Various Oriented Silicon Substrates«. In: *Journal of Applied Physics* 35.5 (1964), S. 1570 (siehe S. 37).
- [Mer2013] J. Merkel, T. Sontheimer, B. Rech und C. Becker. »Directional growth and crystallization of silicon thin films prepared by electron-beam evaporation on oblique and textured surfaces«. In: *Journal of Crystal Growth* 367 (März 2013), S. 126–130 (siehe S. 13).
- [Mül1998] J. Müller, F. Finger, R. Carius und H. Wagner. »Localized or Delocalized Electrons in Microcrystalline Silicon?«. In: *MRS Proceedings* 507 (Jan. 1998), S. 751 (siehe S. 83).
- [Nes1995] E. Nes. »Recovery Revisited«. In: *Acta metall. mater.* 43.6 (1995), S. 2189–2207 (siehe S. 40).
- [New1982] R. C. Newman. »Defects in silicon«. In: *Rep. Prog. Phys.* 45 (1982), S. 1163–1210 (siehe S. 2).

- 
- [Nic1995] N. H. Nickel, N. M. Johnson und J. Walker. »Hydrogen-Induced Generation of Acceptorlike Defects in Polycrystalline Silicon«. In: *Physical Review Letters* 75.20 (1995), S. 3720–3723 (siehe S. 52, 86).
- [Nic1997] N. Nickel, G. Anderson und R. Johnson. »Grain-boundary defects in laser-crystallized polycrystalline silicon«. In: *Physical Review B* 56.19 (Nov. 1997), S. 12065–12068 (siehe S. 10, 83, 89).
- [Nic2000] N. Nickel, G. Anderson, N. Johnson und J. Walker. »Nucleation of hydrogen-induced platelets in silicon«. In: *Physical Review B* 62.12 (Sep. 2000), S. 8012–8015 (siehe S. 52, 86).
- [Nun1998] R. Nunes, J. Bennetto und D. Vanderbilt. »Atomic structure of dislocation kinks in silicon«. In: *Physical Review B* 57.17 (Mai 1998), S. 10388–10397 (siehe S. 87).
- [Ohl1941] R. Ohl. »Light-sensitive device«. Pat. 2402662. 1941 (siehe S. 1).
- [Opd1977] C. van Opdorp, A. T. Vink und C. Werkhoven. »Minority-carrier recombination at surfaces, dislocations and microdefects: Evaluation of parameters from near band edge luminescence«. In: *Proceedings of the 6th III-V Symposium, Inst. Phys. Conf. Ser. 33b* (1977), S. 317–330 (siehe S. 93).
- [Pea1949] G. L. Pearson und J Bardeen. »Electrical properties of pure silicon and silicon alloys containing boron and phosphorous«. In: *Phys. Rev.* 75.5 (1949), S. 865–883 (siehe S. 2).
- [Pet1975] P. M. Petroff und A. J. R. D. E. Kock. »Characterization of swirl defects in floating-zone silicon crystals«. In: *J. Cryst. Growth* 30 (1975), S. 117–124 (siehe S. 60).
- [Pet2005] K. Petter. »Defekte in epitaktisch gewachsenen Silizium-Schichten (Niedertemperaturepitaxie)«. Diss. Philipps-Universität Marburg, 2005 (siehe S. 40).
- [Piv1999] B. Pivac, K. Furic, D. Desnica, A. Borghesi und A. Sassella. »Raman line profile in polycrystalline silicon«. In: *Journal of Applied Physics* 86.8 (1999), S. 4383–4386 (siehe S. 70).

- 
- [Pre2013a] V. Preidel, D. Amkreutz, T. Sontheimer, F. Back, E. Rudigier-Voigt, B. Rech und C. Becker. »A novel light trapping concept for liquid phase crystallized poly-Si thin-film solar cells on periodically nanoimprinted glass substrates«. In: *Proceedings of the SPIE Optics + Photonics 2013: Solar Energy + Technology, San Diego* (2013) (siehe S. 110).
- [Pre2013b] V. Preidel, D. Lockau, T. Sontheimer, F. Back, E. Rudigier-Voigt, B. Rech und C. Becker. »Analysis of absorption enhancement in tailor-made periodic polycrystalline silicon microarrays«. In: *P hys. Status Solidi RRL* (2013) (siehe S. 110).
- [Rau2009] B. Rau, T. Weber, B. Gorka, P. Dogan, F. Fenske, K. Lee, S. Gall und B. Rech. »Development of a rapid thermal annealing process for polycrystalline silicon thin-film solar cells on glass«. In: *Materials Science and Engineering: B* 159-160 (März 2009), S. 329–332 (siehe S. 3, 18, 29, 41).
- [Reb1993a] Y. T. Rebane und Y. G. Shreter. »Electric-Dipole Spin Resonance of Electrons on 60°-Dislocations in Plastically Deformed n-Ge and n-Si«. In: *phys. stat. sol. (a)* 137 (1993), S. 603–610 (siehe S. 99).
- [Reb1993b] Y. T. Rebane und W Steeds. »Hole bound states in the deformation field of screw dislocations in cubic semiconductors«. In: *Physical Review B* 48.20 (1993), S. 963–972 (siehe S. 99).
- [Rin2002] M. Rinio, S. Peters, M. Werner, A. Lawerenz und H. J. Möller. »Measurement of the Normalized Recombination Strength of Dislocations in Multicrystalline Silicon Solar Cells«. In: *Solid State Phenomena* 82-84 (2002), S. 701–706 (siehe S. 36, 44).
- [Sau1985] R. Sauer, J. Weber, J. Stolz, E. R. Weber, K. H. Kusters und H. Alexander. »Dislocation-related photoluminescence in silicon«. In: *Applied Physics A Solids and Surfaces* 36.1 (Jan. 1985), S. 1–13 (siehe S. 62, 64, 71, 72, 76).
- [Sau1986] R. Sauer, C. Kisielowski-Kemmerich und H. Alexander. »Dissociation-width-dependent radiative recombination of electrons and holes at widely split dislocations in silicon«. In: *Phys. Rev. Lett.* 57 (12 1986), S. 1472–1475 (siehe S. 64).

- 
- [Sav1995] a. U. Savchouk, S. Ostapenko, G. Nowak, J. Lagowski und L. Jastrzebski. »Band-tail photoluminescence in polycrystalline silicon thin films«. In: *Applied Physics Letters* 67.1 (1995), S. 82 (siehe S. 59).
- [Sch1998] A. Schenk. »Finite-temperature full random-phase approximation model of band gap narrowing for silicon device simulation«. In: *Journal of Applied Physics* 84.7 (1998), S. 3684–3695 (siehe S. 80).
- [Sch2004] O. Schultz, S. W. Glunz und G. P. Willeke. »Multicrystalline silicon solar cells exceeding 20% efficiency«. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 12.7 (2004), S. 553–558 (siehe S. 3).
- [Sch2007] M. Schmidt, L. Korte, A. Laades, R. Stangl, C. Schubert, H. Angermann, E. Conrad und K. Maydell. »Physical aspects of a-Si:H/c-Si hetero-junction solar cells«. In: *Thin Solid Films* 515.19 (2007), S. 7475–7480 (siehe S. 102).
- [Sch2013a] S. Schönau, J. Rappich, M. Weizman, D. Amkreutz und B. Rech. »Photoluminescence study of polycrystalline silicon thin films prepared by liquid and solid phase crystallization«. In: *Physica Status Solidi (a)* (Mai 2013) (siehe S. 62).
- [Sch2013b] Schott. 2013. URL: <http://www.schott.com/borofloat/german/attribute/thermic/index.html> (found08/2013) (siehe S. 20).
- [Sei1952] F. Seitz. »The Plasticity of Silicon and Germanium«. In: *Phys. Rev.* 88.4 (1952), S. 722–724 (siehe S. 59).
- [Sei2011] W. Seifert, D. Amkreutz, T. Arguirov, H. M. Krause und M. Schmidt. »Analysis of Electron-Beam Crystallized Large Grained Si Films on Glass Substrate by EBIC, EBSD and PL«. In: *Solid State Phenomena* 178-179 (Aug. 2011), S. 116–121 (siehe S. 44, 46, 50).
- [Sek1994] T. Sekiguchi, V. V. Kveder und K. Sumino. »Hydrogen effect on the optical activity of dislocations in silicon introduced at room temperature«. In: *Journal of Applied Physics* 76.12 (1994), S. 7882 (siehe S. 59).
- [Set1975] J. Y. W. Seto. »The electrical properties of polycrystalline silicon films«. In: *Journal of Applied Physics* 46.12 (1975), S. 5247 (siehe S. 10).

- 
- [She2005] S. a. Shevchenko und a. N. Izotov. »Dislocation photoluminescence in silicon crystals of various impurity contents«. In: *Physica Status Solidi (C)* 2.6 (Apr. 2005), S. 1827–1831 (siehe S. 68).
- [Sho1952] W. Shockley und W. T. Read. »Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons«. In: *Phys. Rev.* 87 (5 1952), S. 835–842 (siehe S. 9).
- [Sho1953] W. Shockley. »Some Predicted Effects of Temperature Gradients on Diffusion in Crystals«. In: *Phys. Rev.* 91.6 (1953), S. 1563–1564 (siehe S. 87).
- [Sin1993] J. Singh. *Physics of Semiconductors and their Heterostructures*. McGraw-Hill Education, 1993 (siehe S. 79).
- [Sin2000] R. A. Sinton und A Cuevas. »A Quasi-Steady-State Open-Circuit Voltage Method for Solar Cell Characterization«. In: *Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, UK* (2000), S. 1152–1155 (siehe S. 22).
- [Slo1976] J. Slotboom und H. de Graaff. »Measurements of bandgap narrowing in Si bipolar transistors«. In: *Solid-State Electronics* 19.10 (1976), S. 857–862 (siehe S. 79).
- [Son2010] T Sontheimer, C Becker, F Ruske, C Klimm, U Bloeck, S Gall, O Kunz, T Young, R Egan, J Hüpkes und B Rech. »Challenges and opportunities of electron beam evaporation in the preparation of poly-Si thin film solar cells«. In: *Proceedings of the 35th IEEE PVSC, Honolulu, USA* (2010) (siehe S. 3).
- [Son2013] T. Sontheimer, A. Schnegg, S. Steffens, F. Ruske, D. Amkreutz, K. Lips und B. Rech. »Identification of intra-grain and grain boundary defects in polycrystalline Si thin films by electron paramagnetic resonance«. In: *Phys. Status Solidi RRL* (2013) (siehe S. 90, 101).
- [Sop2000] B. Sopori und W. Chen. »Influence of distributed defects on the photoelectric characteristics of a large-area device«. In: *Journal of Crystal Growth* 210 (2000), S. 375–378 (siehe S. 44).

- 
- [Sta2011] R. Stangl und C. Leendertz. *Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells*. Springer-Verlag, 2011 (siehe S. 91).
- [Ste1966] J. W. Steeds. »Dislocation Arrangement in Copper Single Crystals as a Function of Strain«. In: *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 292.1430 (Mai 1966), S. 343–373 (siehe S. 24).
- [Ste1994] E. Steinman. »1D Properties of Straight Dislocation Segments in Si and Ge«. In: *Materials Science Forum* 143-147 (1994), S. 537–542 (siehe S. 64).
- [Ste1998] E. A. Steinman und H. G. Grimmeiss. »Dislocation-related luminescence properties of silicon«. In: *Semicond. Sci. Technol.* 13 (1998), S. 124 (siehe S. 76).
- [Ste2013] S. Steffens, C. Becker, J.-H. Zollondz, a. Chowdhury, a. Slaoui, S. Lindenkugel, U. Schubert, R. Evans und B. Rech. »Defect annealing processes for polycrystalline silicon thin-film solar cells«. In: *Materials Science and Engineering: B* 178.9 (Mai 2013), S. 670–675 (siehe S. 3).
- [Sto2007] G. Stokkan, S. Riepe, O. Lohne und W. Warta. »Spatially resolved modeling of the combined effect of dislocations and grain boundaries on minority carrier lifetime in multicrystalline silicon«. In: *Journal of Applied Physics* 101.5, 053515 (2007), S. 053515 (siehe S. 44).
- [Sto2012] G. Stokkan, C. Rosario, M. Berg und O. Lohne. »High Temperature Annealing of Dislocations in Multicrystalline Silicon for Solar Cells«. In: *Solar Power*. Hrsg. von R. Rugescu. InTech, 2012, S. 293–308 (siehe S. 40).
- [Str1982] R. A. Street. »Trapping parameters of dangling bonds in hydrogenated amorphous silicon«. In: *Applied Physics Letters* 41.11 (1982), S. 1060–1062 (siehe S. 91, 99).
- [Str1983] R. A. Street, J. Zesch und M. J. Thompson. »Effects of doping on transport and deep trapping in hydrogenated amorphous silicon«. In: *Applied Physics Letters* 43.7 (1983), S. 672–674 (siehe S. 91, 99).

- 
- [Stu1987] M. Stutzmann. »On the Structure of Dangling Bond Defects in Silicon«. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 151 (1987), S. 211–222 (siehe S. 89).
- [Sue1983a] M. Suezawa, Y. Sasaki und K. Sumino. »Dependence of Photoluminescence on Temperature in Dislocated Silicon Crystals«. In: *Physica Status Solidi (a)* 79.1 (Sep. 1983), S. 173–181 (siehe S. 61, 76–78).
- [Sue1983b] M Suezawa und K Sumino. »The Nature of Photoluminescence from Plastically Deformed Silicon«. In: *phys. stat. sol. (a)* 78 (1983), S. 639–645 (siehe S. 87).
- [Sum1983] K. Sumino und M. Imai. »Interaction of dislocations with impurities in silicon crystals studied by in situ X-ray topography«. In: *Philosophical Magazine A* 47.5 (1983), S. 753–766 (siehe S. 74).
- [Suz1972] T Suzuki, M Ura und T Ogawa. »Elimination of stacking fault in Si epitaxial layer by heat treatment«. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 11.5 (1972), S. 666 (siehe S. 37, 38).
- [Syn2010] Synopsys. *Sentaurus Device User Guide*. 2010 (siehe S. 96, 97).
- [Sze2007] S. Sze und K. N.Kwok. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2007 (siehe S. 7, 8, 79, 81).
- [Tag2013] M. Taguchi, A. Yano, S. Tohoda, K. Matsuyama, Y. Nakamura, T. Nishiwaki, K. Fujita und E. Maruyama. »24.7% record efficiency HIT solar cell on thin silicon wafer«. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* in press (2013) (siehe S. 3).
- [Taj1992] M. Tajima, H. Takeno und T. Abe. »Characterization of Point Defects in Si Crystals by Highly Spatially Resolved Photoluminescence«. In: *Materials Science Forum* 83-87 (1992), S. 1327–1332 (siehe S. 59).
- [Taj1994] M. Tajima, H. Takeno, M. Warashina und T. Abe. »Role of Point Defects in Oxygen Agglomeration in Si«. In: *Materials Science Forum* 143-147 (1994), S. 147–152 (siehe S. 59, 76).
- [Taj1995] M. Tajima, M. Tokita und M. Warashina. »Photoluminescence Due To Oxygen Precipitates Distinguished from the D Lines in Annealed

- 
- Si«. In: *Materials Science Forum* 196-201 (1995), S. 1749–1754 (siehe S. 59, 68, 74).
- [Tan1976] T. Y. Tan, L. L. Wu und W. K. Tice. »Nucleation of stacking faults at oxide precipitate-dislocation complexes in silicon«. In: *Applied Physics Letters* 29.12 (1976), S. 765 (siehe S. 60).
- [Tan1980] M. Taniguchi, M. Hirose, Y. Osaka, S. Hasegawa und T. Shimizu. »Current Transport in Doped Polycrystalline Silicon«. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 19.4 (1980), S. 665–673 (siehe S. 89, 90).
- [Tau1968] J. Tauc. »Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si«. In: *Materials Research Bulletin* 3.1 (1968), S. 37–46 (siehe S. 79).
- [Ter2005] M. L. Terry, A. Straub, D. Inns, D. Song und A. G. Aberle. »Large open-circuit voltage improvement by rapid thermal annealing of evaporated solid-phase-crystallized thin-film silicon solar cells on glass«. In: *Applied Physics Letters* 86.17 (2005), S. 172108 (siehe S. 3, 18).
- [Ter2007] M. L. Terry, D. Inns und A. G. Aberle. »Rapid Thermal Annealing and Hydrogen Passivation of Polycrystalline Silicon Thin-Film Solar Cells on Low-Temperature Glass«. In: *Advances in OptoElectronics* 2007 (2007), S. 1–11 (siehe S. 3, 18, 83).
- [Var2013] S. Varlamov, J. Dore, R. Evans, D. Ong, B. Eggleston, O. Kunz, U. Schubert, T. Young, J. Huang, T. Soderstrom, K. Omaki, K. Kim, A. Teal, M. Jung, J. Yun, Z. Pakhuruddin, R. Egan und M. Green. »Polycrystalline silicon on glass thin-film solar cells: A transition from solid-phase to liquid-phase crystallised silicon«. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 119 (2013), S. 246–255 (siehe S. 110).
- [Wat1998] G. P. Watson, J. L. Benton, Y. H. Xie und E. A. Fitzgerald. »Influence of misfit dislocation interactions on photoluminescence spectra of SiGe on patterned Si«. In: *Journal of Applied Physics* 83.7 (1998), S. 3773–3776 (siehe S. 68, 87).

- 
- [Web1983] E. R. Weber und H. Alexander. »Deep Level Defects in Plastically Deformed Silicon«. In: *Le Journal de Physique Colloques* 44.C4 (Sep. 1983), S. C4-319–C4-328 (siehe S. 87, 89).
- [Web1990] J. Weber und M. Alonso. »Defect Control in Semiconductors«. In: 2nd. Elsevier Science B.V., 1990. Kap. Detection of Dislocation-Related Photoluminescence Bands in Si-Ge Alloys Grown by Liquid Phase Epitaxy, S. 1453–1457 (siehe S. 64).
- [Wer1985] J. Werner und M. Peisl. »Exponential band tails in polycrystalline semiconductor films«. In: *Phys. Rev. B* 31.10 (1985), S. 6881–6883 (siehe S. 78).
- [Wer2005] J. H. Werner, J. Mattheis und U. Rau. »Efficiency limitations of polycrystalline thin film solar cells: case of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>«. In: *Thin Solid Films* 480-481 (Juni 2005), S. 399–409 (siehe S. 78).
- [Wir2013] H. Wirth. *Aktuelle Fakten zur Photovoltaik in Deutschland*. 2013. URL: [http://www.ise.fraunhofer.de/de/veroeffentlichungen/studien-und-positionspapiere/aktuelle-fakten-zur-photovoltaik-in-deutschland\(online10/2013\)](http://www.ise.fraunhofer.de/de/veroeffentlichungen/studien-und-positionspapiere/aktuelle-fakten-zur-photovoltaik-in-deutschland(online10/2013)) (siehe S. 1, 2).
- [Wol1996] I. D. Wolf. »Micro-Raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits«. In: *Semiconductor Science and Technology* 11.2 (Feb. 1996), S. 139–154 (siehe S. 72).
- [Won2010] J. Wong, J. L. Huang, B. Eggleston, M. a. Green, O. Kunz, R. Evans, M. Keevers und R. J. Egan. »Lifetime limiting recombination pathway in thin-film polycrystalline silicon on glass solar cells«. In: *Journal of Applied Physics* 107.12 (2010), S. 123705 (siehe S. 93, 95, 96, 102).
- [Won2011] J Wong, J. L. Huang, S Varlamov, M. A. Green, R Evans, M Keevers und R. J. Egan. »Structural inhomogeneities in polycrystalline silicon on glass solar cells and their effects on device characteristics«. In: *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 19 (2011), S. 695–705 (siehe S. 78, 80).
- [Wöh1970] F. D. Wöhler, H Alexander und W. Sander. »The annealing of the EPR-signal produced in silicon by plastic deformation«. In: *J. Phys. Chem. Solids* 31 (1970), S. 1381–1387 (siehe S. 87).

- 
- [Zha1998] J. Zhao, A. Wang, M. A. Green und F. Ferrazza. »19.8% efficient 'honeycomb' textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells«. In: *Applied Physics Letters* 73.14 (1998), S. 1991–1993 (siehe S. 3).
- [Zha2004] J. Zhao. »Recent advances of high-efficiency single crystalline silicon solar cells in processing technologies and substrate materials«. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 82 (2004), S. 53–64 (siehe S. 3).

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Anteil Erneuerbarer Energien (EE) am Netto-Stromverbrauch in Deutschland.	2
3.1	Schematischer Aufbau der Elektronenstrahlverdampfung. . . . .	14
3.2	Aufbau und EBSD-Messung der festphasenkristallisierten Proben. . . . .	15
3.3	EBSD-Aufnahme einer elektronenstrahlkristallisierten Schicht. . . . .	18
3.4	RTA-Temperaturprofile. . . . .	19
3.5	Schematische Zeichnung der PDS-Methode. . . . .	24
3.6	Schemazeichnung der EBIC-Methode. . . . .	26
3.7	Präparation der ESR-Proben. . . . .	27
4.1	$V_{OC}$ in Abhängigkeit der maximalen Prozesstemperatur. . . . .	30
4.2	Raman-FWHM in Abhängigkeit der maximalen Prozesstemperatur. . . . .	32
4.3	ESR-Defektkonzentration in Abhängigkeit der maximalen Prozesstemperatur.	33
5.1	TEM-Querschnittsaufnahmen festphasenkristallisierter Schichten. . . . .	36
5.2	TEM-Detail-Aufnahmen der Absorber-Emitter-Grenzfläche. . . . .	37
5.3	REM-Aufnahmen der SPC-Schichten nach nasschemischem Secco-Defektätzen. . . . .	39
5.4	REM-Aufnahmen an verschiedenen Stellen der EBC-Schicht nach nasschemischem Secco-Defektätzen. . . . .	42
5.5	EBIC-Übersichtsaufnahme der elektronenstrahlkristallisierten Schicht. . . . .	43
5.6	Temperatur- und tiefenabhängige EBIC-Messungen der elektronenstrahlkristallisierten Schicht. . . . .	45
5.7	Korngrenzenanalyse der elektronenstrahlkristallisierten Schicht. . . . .	49
5.8	$V_{OC}$ in Abhängigkeit des Raman-FWHM. . . . .	51
5.9	Funktionsweise der tiefenabhängigen Raman-Messungen. . . . .	53
5.10	Raman-FWHM und Linienposition in Abhängigkeit der Entfernung zur Zwischenschicht. . . . .	55
5.11	Spektral aufgelöster Absorptionskoeffizient der poly-Si-Schichten auf SiC und $SiO_x$ . . . . .	56
6.1	Normierte PL-Spektren der festphasenkristallisierten Schichten. . . . .	61
6.2	Photolumineszenzspektren der elektronenstrahlkristallisierten Schicht. . . . .	63
6.3	Entfaltung eines Lumineszenzspektrums der EBC-Schicht auf SiC. . . . .	65
6.4	Ortsaufgelöste PL-Messungen der EBC-Schicht auf $SiO_x$ . . . . .	66
6.5	PL-Spektren für verschiedene Positionen der auf $SiO_x$ kristallisierten Probe.	67
6.6	D1-Position in Abhängigkeit der Messtemperatur. . . . .	69
6.7	D1-Position in Abhängigkeit der maximalen Prozesstemperatur. . . . .	70
6.8	Raman-Linienposition in Abhängigkeit der maximalen Prozesstemperatur. .	71
6.9	Integrierte Defektlumineszenz in Abhängigkeit der maximalen Prozesstemperatur. . . . .	73

---

6.10	Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit des Raman-FWHM. . . . .	75
6.11	Integrierte PL-Intensität in Abhängigkeit der Messtemperatur. Arrheniusplot zur Bestimmung der Deaktivierungsenergien. . . . .	77
6.12	Bandlückenenergie in Abhängigkeit der maximalen Prozesstemperatur und Tauc-Darstellung des Absorptionskoeffizienten zur Bestimmung der Bandlückenenergie. . . . .	80
6.13	Schemazeichnung der Lage der Energieniveaus. . . . .	81
7.1	$V_{OC}$ in Abhängigkeit der ESR-Defektdichte. . . . .	84
7.2	Absorptionskoeffizient in Abhängigkeit der Photonenenergie. . . . .	86
7.3	Graphische Darstellung des Zeeman-Effekts und ESR-Spektren der fest- und flüssigphasenkristallisierten Schicht. . . . .	88
7.4	Landé-Faktor $g$ in Abhängigkeit der maximalen Prozesstemperatur. . . . .	90
7.5	Vergleich der ESR- und $V_{OC}$ -Daten mit dem Modell der DB-Defekte. . . . .	92
8.1	Schematische Zeichnung der Simulationszellstruktur und Verteilung der Defektenergieniveaus. . . . .	98
8.2	Ergebnis des Simulationsmodells der DB-Defekte und Versetzungen. . . . .	100

## Liste der Publikationen

1. **S. Steffens**, C. Becker, J.-H. Zollondz, A. Chowdhury, S. Lindekugel, M. Klingsporn, U. Schubert, R. Evans, B. Rech, *Defect annealing processes for polycrystalline silicon thin-film solar cells*, Materials Science and Engineering B 178(9) (2013) 670.
2. **S. Steffens**, C. Becker, R. Rech, *Optical analysis of subbandgap defects in polycrystalline silicon thin film solar cells*, Proceedings of the 39th IEEE PVSC (2013) Tampa, Florida, USA.
3. C. Becker, T. Sontheimer, **S. Steffens**, S. Scherf, B. Rech, *Polycrystalline silicon thin films by high-rate electronbeam evaporation for photovoltaic applications - Influence of substrate texture and temperature*, Energy Procedia 10 (2011) 61-65.
4. C. Becker, D. Amkreutz, T. Sontheimer, V. Preidel, D. Lockau, J. Haschke, L. Jogschies, C. Klimm, J. J. Merkel, P. Plocica, **S. Steffens**, B. Rech, *Polycrystalline silicon thin-film solar cells: Status and perspectives*, Solar Energy Materials and Solar Cells 119 (2013) 112-123.
5. A. Chowdhury, A. Bahouka, **S. Steffens**, J. Schneider, J. Dore, F. Mermet, A. Slaoui, *Laser annealing of thin film polycrystalline silicon solar cell*, EPJ Photovoltaics, accepted on 11/04/2013.
6. T. Sontheimer, A. Schnegg, **S. Steffens**, F. Ruske, D. Amkreutz, K. Lips, B. Rech, *Identification of intra-grain and grain boundary defects in polycrystalline Si thin films by electron paramagnetic resonance*, Phys. Status Solidi RRL (2013) doi: 10.1002/pssr.201308061.

## Auszeichnungen

1. Best Poster Award for *Optical analysis of subbandgap defects in polycrystalline silicon thin film solar cells*, in the session: THIN FILM SILICON SOLAR CELLS, NOVEL CONCEPTS, POLYCRYSTALLINE AND EPITAXIAL SILICON of the 39th IEEE PVSC 2013, Tampa, USA.



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Leuten bedanken, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben und die zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben. Ohne die Kombination aus hilfsbereiten und freundlichen Kollegen, inspirierenden Forschungs- und Projektpartnern, und wegweisenden Betreuern wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Insbesondere möchte ich allen danken, die ein Quell für Antworten und Hinweise auf meine zahlreichen Fragen waren.

Ich bedanke mich bei Prof. Dr. Bernd Rech und Dr. Christiane Becker für die Möglichkeit, am Institut für Silizium-Photovoltaik des Helmholtz-Zentrums Berlin zu promovieren und für die ausgezeichnete Betreuung, die mir während der 3 Jahre zuteil wurde. Herrn Prof. Dr. Martin Kittler gilt mein Dank für die gute Zusammenarbeit mit der Forschungsgruppe der BTU Cottbus und für die Betreuung meiner Promotion als Zweitgutachter.

Danken möchte ich Tobias Sontheimer, Mark Wimmer, Janis Jeanne Merkel, Veit Preidel, Carolin Zachäus, Felix Haas, Simone Scherf und Grit Köppel für die angenehme Arbeitsatmosphäre in der Dünnschichtgruppe. Es hat sehr viel Spaß gemacht, mit euch zu forschen.

Daniel Amkreutz, Jan Haschke und Paul Plocica danke ich für die Erweiterung der Dünnschicht-Forschung bei E-IS. Besonders danken möchte ich dabei Daniel Amkreutz für ausgiebige wissenschaftliche Gespräche auf dem Gebiet der Flüssigphasenkristallisation.

Ein herzliches Dankeschön auch an Alexander Schnegg und Matthias Fehr für die Einführung in die Welt der Elektronenspins und ihre Bereitschaft, Anlaufstelle für zahlreiche Fragen bezüglich dieser faszinierenden Welt zu sein.

Yi-Yang Chen, Ana-Maria Teodoreanu und Caspar Leendertz gilt mein Dank für die Hilfe bei den Simulationen und der theoretischen Auseinandersetzung mit den experimentellen Ergebnissen.

Für eine fruchtbare Zusammenarbeit im Rahmen des EU-Forschungsprojekts *PolySiMode* möchte ich allen Beteiligten danken, insbesondere Ivan Gordon (IMEC), Dries Van Gestel (IMEC), Stefan Janz (ISE), Stefan Lindekugel (ISE), Thomas Rachow (ISE), Antonin Fejfar (FZU), Abdelilah Slaoui (InESS), Amartya Chowdhury (InESS), Jens Schneider (CSG), Hendrik Zollondz (CSG), Jonathan Dore (UNSW) und Paul Wuebkenberg (Evonik).

Einen ganz besonderen Dank aussprechen möchte ich André Klossek und Winfried Seifert für die tolle Zusammenarbeit bei der Charakterisierung der zahlreichen Defekte im poly-Si. Und auch ihnen gilt Dank für die geduldige Beantwortung nicht enden wollender Fragelisten.

Großer Dank gilt insbesondere Martin Muske, Stefan Common, Jörg Rappich, Kerstin Jacob, Erhard Conrad, Carola Klimm und Martin Reiche für die unschätzbare Hilfe auf dem Weg zu den experimentellen Ergebnissen. Besonderen Dank möchte ich Martin Muske für die Einweisung in viele experimentelle Anlagen und die Durchführung präparativer Prozesse aussprechen.

Marion Krusche danke ich für die unschätzbare Hilfe bei der Bewältigung administrativer Aufgaben, die in den drei Jahren anstanden. Mit ihrer Kombination aus Kompetenz und Durchsetzungskraft nimmt sie die bürokratischen Lasten von den Schultern der Forscher des E-IS.

Zu großem Dank verpflichtet bin ich Veit Preidel, André Klossek, Alexander Schnegg, Ana-Maria Teodoreanu, Svenja Bolldorf und Lisa Steffens für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Meinen Büronachbarn Janis Jeanne Merkel, Simone Scherf, Felix Haas und Phillipe Wyss möchte ich für unterhaltsame Gespräche, eine wohnliche Atmosphäre und philosophische Diskurse danken. Ohne euch wäre der Alltag nur halb so bunt gewesen.

Den Kollegen Jan Haschke, Nico Mingirulli, Stefanie Greil, Moshe Weizmann und Marc Gluba danke ich für die ausgleichende Beanspruchung der rechten Gehirnhälfte beim gemeinsamen Musizieren.

Ich danke allen Kollegen, die auch fern des Instituts mein Leben bereichert haben. Besteste Dänke an Janis Jeanne Merkel, Robert Rößler, Gerald Troppenz, Stefanie Greil, Jan Haschke, Maurizio Roczen, Veit Preidel, Carolin Zachäus und Janek Zeuschner. Das war eine schöne Zeit.

Herzlichst möchte ich meiner Familie danken, die mich bis hierhin begleitet hat und mir stets den nötigen Rückhalt gegeben hat. Meinen Eltern Klaus und Marie-Luise möchte ich Danke sagen für alles, was ich heute bin und morgen sein kann. Meinen Schwestern Christina und Lisa danke ich für eine traumhafte Kindheit, die mitunter immer noch anhält. Schön, dass es euch gibt.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Freundin Svenja bedanken, die während der entbehrungsreichen Zeit des Zusammenschreibens nicht von meiner Seite gewichen ist und die mich stets aufzubauen wusste.

*„People are like crystals. It is the defects in them that make them interesting.“*

Sir F. Charles Frank