

Niedertemperaturabscheidung von Dünnschicht- Silicium für Solarzellen auf Kunststofffolien

Von der Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Christian Koch
aus Sulzbach-Rosenberg

Hauptberichter:	Prof. Dr. J. H. Werner
Mitberichter:	Prof. Dr.-Ing. Norbert Frühauf
Tag der mündlichen Prüfung:	26. 11. 2002

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen und Abkürzungen	7
Zusammenfassung.....	11
Summary	13
Einleitung	17
A Theorie	19
1. Eigenschaften von amorphem Silicium	19
1.1 Strukturelle Besonderheiten	19
1.2 Elektronische und optische Eigenschaften	20
1.2.1 Die Elektronische Zustandsdichte	21
1.3 Elektrische Leitfähigkeit	23
1.3.1 Optische Eigenschaften	23
1.4 Dotierung von amorphem Silicium	24
1.5 Lichtinduzierte Degradation in amorphem Silicium	24
2. Vom pn zum pin Übergang	26
2.1 Allgemeine Betrachtung des pn Übergangs	26
2.2 Der pin Übergang	28
2.2.1 Diffusion und Drift von Ladungsträgern im pin-Übergang	28
2.2.2 Physikalische Beschreibung des pin-Übergangs	29
2.2.3 Der Kenngrößen einer pin-Zelle	31
2.3 Der Aufbau einer a-Si:H Solarzelle	32
2.4 Mehrfachstrukturen aus amorphem Silicium: Tandem und Tripelzellen	34

3.	Wachstum von Dünnschicht-Silicium	36
4.	Analysemethoden für Schichten und Zellen	38
4.1	Optische Transmissions-Spektroskopie	38
4.2	Dunkel- und Photoleitfähigkeit	39
4.3	Die 'Konstante Photostrom Methode' (CPM)	40
4.4	Temperaturabhängige Dunkelleitfähigkeit	41
4.5	Hellkennlinienmessung	42
4.6	Ramanmessungen	42
4.7	Rasterkraftmikroskopie	43
B	Ergebnisse	44
5.	Eigenschaften von Niedertemperatur a-Si:H	44
6.	Auftreten und Eigenschaften protokristallinen Siliciums	48
6.1	Vorbemerkung	48
6.2	Wachstum von protokristallinen Silicium bei 40°C und 75°C	49
6.2.1	Substrattemperatur und Phasenübergang	49
6.2.2	Der Einfluss der Schichtdicke	51
6.3	Elektronische Eigenschaften	53
6.4	Optische Eigenschaften	56
6.5	Strukturelle Eigenschaften	58
6.6	Übergang zu nanokristallinem Wachstum	59
7.	Dotierung von amorphem Niedertemperatur-Silicium	62
7.1	Überblick	62

7.2	Präparative und experimentelle Grundlagen	62
7.3	Der Einflüsse von Substrattemperatur und H ₂ -Verdünnung	64
7.4	Thermische Nachbehandlung und Degradation	66
7.5	Temperaturabhängige Leitfähigkeitsuntersuchungen	67
7.6	Die Mikrostruktur von dotiertem a-Si:H	68
7.7	Dotiertes Niedertemperatur a-Si:H - Diskussion	69
7.7.1	Vorgänge in p-Typ a-Si:H	69
7.7.2	Vorgänge im n-Typ a-Si:H	71
7.8	Dotierschichten für Niedertemperatur-Solarzellen	72
8.	Protokristallines Silicium in Solarzellen	73
8.1	Überblick	73
8.2	Experimentelle Grundlagen	73
8.3	Kenndaten bei sehr geringen H ₂ -Verdünnungen	74
8.4	Kenngrößen am Phasenübergang amorph/nanokristallin	75
8.4.1	Die Quantenausbeute	78
8.4.2	Absorberdicke und die Phasengrenze	79
8.5	Analyse der Kennlinien	80
8.6	Der Start nanokristallinen Wachstums	82
8.6.1	Auswirkungen auf die Kennlinie	83
8.6.2	Modellierung und Interpretation	83
8.7	Die protomorphe Zelle	85
8.7.1	Aufbau der protomorphen Zelle	85
8.7.2	Kennlinien und Quantenausbeute der protomorphen Zelle	86
9.	Thermisch induzierte Relaxation von Defekten	87

9.1	Überblick	87
9.2	Phänomenologie des Temperns von Niedertemperatur a-Si:H	87
9.3	Mögliche atomare Vorgänge beim Tempern	91
9.4	Mathematische Grundlagen der Modellierung	94
9.5	Modellierung der Defekt-Relaxation in Niedertemperatur a-Si:H	100
9.5.1	Analytische Behandlung mit der KWW-Relation	101
9.5.2	Numerische Behandlung	102
9.5.3	Vergleich Experiment – Simulation	105
9.6	Diskussion der Ergebnisse	106
9.7	Analyse der Hellkennlinien	108
10.	Solarzellen auf Polyethylen Terephthalat (PET)	110
10.1	Der Übergang von Glasscheiben auf Folien	110
10.1.1	Optische Eigenschaften des PET Substrates mit und ohne Beschichtung	110
10.1.2	Mechanische Flexibilität und Verspannungen	110
10.2	Protomorphe Solarzellen	111
10.2.1	Optische Studien zur Stromanpassung	112
10.2.2	Eine protokristalline Einfachzelle	113
10.2.3	Eine protomorphe Zelle mit zweistufigem Absorber	114
10.2.4	Eine protomorphe Tandemzelle	115
10.2.5	Eine protomorphe Quadrupelzelle	116
10.3	Solarzellen auf Kunststofffolien – Abschließende Bemerkungen	116
11.	Ausblick	118

Formelzeichen und Abkürzungen

Formelzeichen	Größe	Einheit
A	Fläche	cm^2
A_i	Ramansignal Intensitäten	1
a	Absorptionskoeffizient	cm^{-1}
$a_{1.2\text{eV}}$	Absorptionskoeffizient bei 1.2 eV (Defektabsorption)	cm^{-1}
$a_{2.0\text{eV}}$	Absorptionskoeffizient bei 2.0 eV	cm^{-1}
b	Fittparameter für die KWW-Relation	1
ΔE	Relaxationsenergie Verbreiterung (Abfall auf 1/e)	meV
ΔE_{db}	energetische Verbreiterung offener Si-Bindungen	meV
d	Schichtdicke von Einzelschichten	nm
D	Abstand der koplanaren Kontakte auf einer Probe	cm
D_e, D_h	Diffusionskonstante Elektronen, Löcher	cm^2/s
d_i	Absorberdicke	nm
$d_{1/e}$	Eindringtiefe	nm
E	Betrag des elektrischen Feldes	V/cm
E_{0V}	Exponentielle Steigung der Valenzbandausläufer	meV
E_{0L}	Exponentielle Steigung der Leitungsbandausläufer	meV
E_a	Aktivierungsenergie	eV
E_{db}	Energetische Lage von offenen Si-Bindungen	eV
E_F	Ferminiveau	eV
E_g	Bandlücke	eV
E_μ	Beweglichkeitslücke	eV
E_0	Energetische Lage der Relaxationsenergieverteilung	eV
E_{LB}	Energieniveau Leitungsbandkante	eV
E_N	Energetische Lage eines elektronischen Zustandes	eV
E_{VB}	Energieniveau Valenzbandkante	eV
E_T	Optische Bandlücke (nach Tauc)	eV
E_U	Urbachenergie	meV
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante	As/(Vcm)
ϵ_R	Relative Dielektrizitätskonstante	1
f	Frequenz	s^{-1}

f_A	Laser-Anregungsfrequenz (Ramanmessungen)	s^{-1}
f_i	Gitterschwingungen (Ramanmessungen)	s^{-1}
FF	Füllfaktor	%
F	Photonenflussdichte	$(cm^2s)^{-1}$
F_{Raman}	Intensität des Ramansignals	$(cm^2s)^{-1}$
G	Generationsrate	$(cm^3s)^{-1}$
m	Beweglichkeit freier Photoladungsträger	cm / Vs
n_0	statischer Brechungsindex	1
h	Wirkungsgrad einer Solarzelle	%
h_{hv}	optisch angeregte Ladungsträger pro absorbiertem Photon	1
h_{ext}	externe Quantenausbeute	1
h_{int}	interne Quantenausbeute	1
I	Strom	mA
I_{mpp}	Photostrom einer Zelle am maximalen Arbeitspunkt	mA
I_s	Sättigungsstrom	mA
j_{ph}	Photostromdichte	mA/cm ²
j_{ks}	Kurzschluss-Photostromdichte	mA/cm ²
j_{diff}^e, j_{diff}^h	Diffusionsstromdichte für Elektronen und Löcher	mA/cm ²
j_{drift}^e, j_{drift}^h	Driftstromdichte für Elektronen und Löcher	mA/cm ²
j_{rek}^e, j_{rek}^h	Rekombinationstromdichte für Elektronen und Löcher	mA/cm ²
j_{gen}^e, j_{gen}^h	Generationsstromdichte für Elektronen und Löcher	mA/cm ²
j_s	Sättigungsstromdichte	mA/cm ²
L	Länge der koplanaren Kontakte auf einer Probe	cm
L_e, L_h	Diffusionslänge Elektronen, Löcher	cm
λ	Wellenlänge	nm
n	Konzentration freier Ladungsträger	cm ⁻³
n_i	intrinsische Konzentration freier Ladungsträger	cm ⁻³
N_I	Idealitätsfaktor einer Diode	1
N	elektronische Zustandsdichte	$(cm^3 eV)^{-1}$
n_0	Konz. freier Ladungsträger im thermodyn. Gleichgewicht	cm ⁻³
N_{db}	Dichte offener Si-Bindungen ('dangling bonds')	cm ⁻³
$N_{db, min}$	Thermodynamische Untergrenze von N_{db}	cm ⁻³
N_L	elektronische Zustandsdichte im Leitungsband	cm ⁻³
N_T	elektronische Zustandsdichte in den Bandausläufern	cm ⁻³

N_V	elektronische Zustandsdichte im Valenzband	cm^{-3}
p	Depositionsdruck	μbar
P	Plasma-Leistungsdichte	mW/cm^3
R	Reflexionskoeffizient	1
r_d	Wachstumsrate	$\text{\AA}/\text{s}$
r_H	Wasserstoffverdünnung der Prozessgase	1
R_P	Parallelwiderstand	Ω
R_S	Serienwiderstand	Ω
S	Spektralempfindlichkeit	1
S_d	Dunkelleitfähigkeit	$(\Omega\text{cm})^{-1}$
S_{ph}	Photoleitfähigkeit	$(\Omega\text{cm})^{-1}$
t	Wachstumszeit	s
t_R	Charakteristische Relaxationszeit	s
t_a	Ausheilzeit	s
t_0	Vorfaktor der charakteristischen Relaxationszeit t_R	s
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
T_{opt}	optischer Transmissionskoeffizient	1
T_a	Ausheiltemperatur	$^{\circ}\text{C}$
T_s	Substrattemperatur	$^{\circ}\text{C}$
t	Lebensdauer freier Photoladungsträger	s
U	Spannung	V
U_{ll}	Leerlaufspannung	V
U_{mpp}	Spannung einer Zelle am maximalen Arbeitspunkt	V
x	Ort (in einem Bauteil)	cm
X_c	Kristalliner Volumenanteil	%

Abkürzung	Bezeichnung
a-Si	amorphes Silicium
a-Si:H	hydrogenisiertes amorphes Silicium
a-SiC:H	hydrogenisierter amorpher Silicium-Kohlenstoff
a-SiGe:H	hydrogenisiertes amorphes Silicium-Germanium
B	Bor
c-Si	kristallines Silicium
C	Kohlenstoff
CIGS	Kupfer Indium Gallium DiSelenid
DB	dangling bond (offene Si-Bindung)
e^-	Elektronen
h^+	Löcher
H	Wasserstoff
i	Absorberschicht einer Solarzelle
i_{pc}	pc-Si:H Absorberschicht einer Solarzelle
i_a	a-Si:H Absorberschicht einer Solarzelle
ITO	Indium Zinn Oxid
IUK	Strom-Spannungs Kennlinie (der Solarzellen)
KWW-Relation	Kohlrausch-William-Watts Relation
LB	Leitungsband
n	Beim Zellaufbau: n -Typ Schicht
nc-Si:H	hydrogenisiertes nanokristallines Silicium
p	Beim Zellaufbau: p -Typ Schicht
P	Phosphor
RLZ	Raumladungszone
Si	Silicium
VB	Valenzband

Zusammenfassung

Flexible Silicium Dünnschichtsolarzellen auf preiswerten Plastikfolien erlauben eine deutliche Senkung der Kosten für großflächige Photovoltaik. Jedoch begrenzen Kunststoffsubstrate wie Polyethylen Terephthalat (PET) wegen ihrer geringen thermischen Stabilität die maximale Prozesstemperatur auf 80°C. Mit dieser Einschränkung gelang es bisher nicht, amorphes Silicium mit ausreichender Materialqualität für effiziente Solarzellen herzustellen. Entgegen diesen Erfahrungen berichtet die vorliegende Arbeit zum ersten Mal über

- § die reproduzierbare Abscheidung von *protokristallinem* Silicium mit herausragenden elektronischen Eigenschaften bei einer Substrattemperatur von 75°C,
- § auf PET Substrate abgestimmtes *thermisches Ausheilen* von *dotiertem* und *undotiertem amorphem* Silicium mit einer unerwartet starken Materialverbesserung und
- § die Kombination der besonderen elektronischen und optischen Eigenschaften von protokristallinem und amorphem Silicium in einer einzigen Solarzelle.

Die Summe dieser Ergebnisse ermöglicht die Realisierung einer sogenannten *protomorphen* (*protokristallin* + *amorph*) Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von 5.0 % auf PET Folie.

Eine eingehende Untersuchung der amorph/nanokristallinen Phasengrenze von Silicium kennzeichnet das *an* der Phasengrenze gewachsene protokristalline Silicium als ein Material, das auch bei geringen Substrattemperaturen in einem schmalen Raum der Wachstumsparameter Substrattemperatur, Wasserstoffverdünnung der Prozessgase, Wachstumsrate und Wachstumszeit mit herausragenden Materialeigenschaften für den Einsatz in Solarzellen realisierbar ist. Die *Fotoempfindlichkeit* bei 75°C gewachsener protokristalliner Proben liegt nach dem Wachstum um ein bis zwei Größenordnungen über derjenigen amorpher, und über vier Größenordnungen über derjenigen nanokristalliner Schichten. Für die Fotovoltaik entscheidend ist die ausgezeichnete *Stabilität* protokristalliner Schichten gegenüber *lichtinduzierter Degradation*: Nach 100 Stunden simulierter direkter Sonneneinstrahlung liegt die Fotoempfindlichkeit um drei Größenordnungen über derjenigen degradiert amorpher Schichten. Als Ursache für die hohe elektronische Qualität und Stabilität von protokristallinem Silicium zeigt sich die gegenüber amorphen Schichten um Größenordnungen geringere Defektdichte und eine deutlich gesteigerte atomare Nahordnung der nach wie vor als amorph identifizierten Struktur.

Der Übergang zu nanokristallinem Wachstum zerstört die hohe elektronische Qualität der Schichten. Eine räumlich hochaufgelöste strukturelle Charakterisierung zeigt, dass beim Wachstum von protokristallinem Silicium ab einer bestimmten Schichtdicke Kristallite in der amorphen Matrix entstehen. Diese Keime weiten sich in Wachstumsrichtung konisch auf und bilden schließlich eine geschlossene Schicht nanokristallinen Siliciums mit für die Anwe-

dung in Niedertemperatur Solarzellen unbrauchbaren elektronischen Eigenschaften.

Die *optischen* Eigenschaften von protokristallinem Silicium mit einer gegenüber amorphen Schichten fast ausschließlich im langwelligen Bereich des Sonnenspektrums verringerten Absorption befürworten den Einsatz von protokristallinem Silicium als Absorber in Mehrfachstrukturen, bei denen zwei oder mehr Zellen direkt aufeinander gewachsen werden. Mit protokristallinem Silicium als Absorber für kurzwelliges Licht in der dem einfallenden Licht zugewandten Zelle, und einem amorphen Absorber in der darunter liegenden Zelle zur Absorption von langwelligem Licht erreichen protomorphe Mehrfachzellen eine optimale photovoltaische Umwandlung des gesamten sichtbaren Bereiches des Sonnenspektrums.

Das für den protomorphen Zelltyp neben protokristallinem Silicium verwendete *amorphe* Silicium weist bei den geforderten geringen Substrattemperaturen unter 80°C *nach der Herstellung* unzureichende elektronische Eigenschaften auf. Die elektrische Leitfähigkeit der Dotierschichten liegt um Größenordnungen unter den Werten, wie sie für effiziente Solarzellen notwendig sind. Die Fotoempfindlichkeit der undotierten amorphen Schichten ist ebenfalls viel zu gering für Zellen mit hohem Wirkungsgrad. *Thermisches Ausheilen* der gewachsenen amorphen Schichten bei Temperaturen von 110-120°C, welche unter dem Erweichungspunkt von PET liegen, erweist sich als eine Nachbehandlung, welche die elektronische Qualität für den Einsatz in protomorphen Zellen mit hohem Wirkungsgrad ausreichend steigert: Beim thermischen Ausheilen steigt die Leitfähigkeit der Dotierschichten um zwei bis drei, die Fotoempfindlichkeit der undotierten Schichten um ein bis zwei Größenordnungen. Ein eigenentwickeltes numerisches Modell identifiziert die atomaren Vorgänge, die zu den starken Veränderungen der elektronischen Qualität beim thermischen Ausheilen führen. Die Simulation der Änderungen in den elektronischen Eigenschaften ermöglicht die Bestimmung der am Ausheilvorgang beteiligten Aktivierungsenergien. Daraus leitet sich ab, dass atomarer Wasserstoff thermisch aktiviert durch das Silicium Netzwerk zu offenen Silicium-Bindungen diffundiert, die davon gebildeten Defekte chemisch absättigt und so elektrisch passiviert.

Als Summe der Studien an dotiertem und undotiertem Silicium der amorphen und protokristallinen Phase und dem daraus abgeleiteten Zellaufbau präsentiert die vorliegende Arbeit eine *protomorphe* Zweifachzelle mit einem Wirkungsgrad von 5.0% auf flexibler PET-Folie. Weitere Varianten des protomorphen Zellkonzeptes von Einfachzellen mit einer Wachstumszeit von wenigen Minuten für maximalen Produktionsdurchsatz bis hin zu aufeinander gewachsenen Vierfachstrukturen mit einer Photospannung über 3.1 Volt für die elektrische Versorgung von z.B. mobilen Kleingeräten beweisen sich als vielversprechendes Konzept, Solarzellen auf preiswerten Kunststoffsubstraten mit hohem Wirkungsgrad zu realisieren.

Summary

Silicon thin film solar cells on flexible substrates allow a significant cost reduction of large-area photovoltaics for several reasons: i) The so-called 'roll-to-roll'-deposition on flexible sheets is much more easier to realize in terms of technological effort than deposition on fragile and heavy glass sheets. ii) Transport and installation of lightweight flexible solar cells also saves cost as compared to cells on glass. Unfortunately, presently used flexible substrates like stainless steel or polyimide film are very expensive and therefore compensate the above mentioned cost advantages.

Inexpensive polymeric substrates like polyethylene terephthalate (PET) or polycarbonate (PC) would be a way out towards further cost reduction in photovoltaics. These polymers, however, have a glass transition temperature below 100°C. Exceeding this temperature changes the mechanical properties of the polymers and leads to strong mechanical stress in the film making large-area deposition impossible. Neither crystalline or multi-crystalline Silicon, nor Copper Indium DiSelenide based solar cells can be deposited with sufficient material quality for solar cell application at such low temperatures.

Even amorphous silicon with usually applied deposition temperatures of rather low 150 to 250 °C can until now not be attained in 'device-quality' when the deposition temperature is as low as 100°C. As will be summarized in this work, the structural quality represented by the atomic disorder strongly decreases at lower deposition temperatures thus deteriorating the electronic quality of undoped silicon films. As a consequence, the mobility-lifetime product of photo-generated free carriers is far too low for solar cells with high efficiencies. In case of doped silicon, the electrical conductivity strongly decreases towards low deposition temperatures. This reduces the electrical field in the absorber and therefore the effective collection of photo-generated free carriers, and increases the series resistance of the device.

Despite these expectations, this work reports on

- § the reproducible deposition of so-called *protocrystalline* silicon with extraordinary structural and electronic properties at a deposition temperature of 75°C,
- § thermal annealing of *amorphous* silicon at temperatures compatible with inexpensive polymeric substrates like PET or PC with an unexpected strong improvement in material quality, and
- § the combination of the special electronic and optical properties of protocrystalline and amorphous silicon in one solar cell.

The sum of the above results culminates in the design and realization of a so-called *protomorph* (*protocrystalline* + *amorphous*) solar cell with an efficiency of 5.0 % on PET.

An intensive investigation of the amorphous/nanocrystalline phase transition of silicon reveals the appearance and properties of protocrystalline silicon. This material grows in a very narrow range of the deposition parameters deposition temperature, H₂-dilution of the process gas silane, and plasma frequency. Low values of the deposition temperature, H₂-dilution, and plasma frequency promote amorphous silicon growth, while high values for these parameters shift the growth mechanism towards the nanocrystalline phase of silicon.

With an adjusted set of the deposition parameters, protocrystalline silicon is attained with very promising structural and electronic properties even at a deposition temperature of 75°C for desired solar cells on PET. The Urbach energy as a figure of merit for the structural disorder of the material shows a minimum for protocrystalline silicon, pointing towards a very high structural quality comparable to device-quality silicon deposited at higher deposition temperatures for commercial available solar cells. The photosensitivity of protocrystalline silicon deposited at 75°C in the as-deposited (*initial*) state is between one and two orders of magnitude higher than the photosensitivity of amorphous, and more than four orders of magnitude higher than the photosensitivity of nanocrystalline silicon deposited at the same temperature. Beyond the electronic quality in the initial state, this work also focuses on the *stability* of photovoltaic significant material properties against light-induced degradation, which is known to reduce the material quality, and therefore the efficiency of solar cells under prolonged illumination. After 100 hours of simulated sun illumination, the photosensitivity of 'light-soaked' protocrystalline silicon exceeds the photosensitivity of amorphous silicon (both deposited at 75°C) by three orders of magnitude and therefore points out the extraordinary stability of low-temperature protocrystalline silicon.

The reason for the high electronic quality and its stability against light-induced degradation is found to be the reduced defect density in the material and an improved atomic network order by means of a reduced silicon-silicon bond-length and –angle distribution of the network, which is still amorphous without any crystalline volume fraction.

The phase transition towards nanocrystalline growth deteriorates the electronic quality of silicon films. Atomic force microscopy (AFM) with very high lateral spatial resolution is used to analyze the structural changes at the phase transition from amorphous to nanocrystalline growth *in* the film: A series of AFM measurements on silicon films deposited at identical parameters near the phase transition, but with various film thicknesses reveals the appearance of first silicon crystallites in an amorphous matrix already in an early stage of deposition. Originating from these crystallites, crystalline silicon cones form with constant apex angles in growth direction. Finally, the cones conglomerate to a closed nanocrystalline silicon surface

with high lateral electronic dark conductivity, which changes the electronic properties of the sample in a way not usable for solar cell absorbers.

Compared to amorphous silicon, the optical properties of protocrystalline silicon reveal a reduced optical absorption coefficient for red light near its optical gap and an almost unchanged high absorption for green and blue light. This optical peculiarity makes protocrystalline silicon an ideal material for top cell absorber (the absorber in direction of the incident light) of multijunctions like tandem cells for two reasons: On the one hand, short-wavelength light is almost completely absorbed in the protocrystalline top cell absorber without being transmitted (and absorbed without photovoltaic conversion) in the inner *pn*-junction underneath. On the other hand, long-wavelength light is low-loss transmitted into the bottom cell absorber, which – if composed of amorphous silicon – absorbs most of the red part of the solar spectrum, and therefore allows a proper current matching in the complete solar cell. Such a *protomorph* cell with one (or several) *protocrystalline* top cell absorber(s) and one *amorphous* bottom cell absorber allows an optimum conversion of incident sunlight over almost the complete visible part of the solar spectrum.

The amorphous silicon in such a *protomorph* cell structure deposited at 75°C for future deposition on PET, however, reveals electronic properties not sufficiently high for a high solar cell efficiency. As already mentioned, the high defect density reduces the photo generated carrier collection in the bottom cell and prevails a proper current matching with the top cell. For this reason, thermal annealing at PET-compatible temperatures is performed: After deposition, the isolated cells are no longer under mechanical stress, so the glass transition will not impact on the shape and macroscopic structure of the substrate. The only limitation now is the softening point of the polymer, which is approximately 120°C for PET. Thermal annealing at this temperature of as-deposited amorphous silicon deposited at 75°C for a few hours shows to increase i) the photosensitivity of the undoped material by one to two orders of magnitude, and the electrical conductivity of the doped films by two to three orders of magnitude as compared to the initial state. These improvements in film properties strongly transfer to the amorphous solar cell characteristics after thermal annealing: The efficiency increases up to a factor of five, originating from an increased open circuit voltage, short circuit photo current density, and fill factor.

A numerical model which fits the photosensitivity of amorphous silicon films during various stages of thermal annealing at various annealing temperatures reveals the processes in the films on atomic scale during thermal annealing of low-temperature material: With an activation energy of 1.0 eV, hydrogen is thermally activated released from interstitial bonding sites

in the amorphous silicon network, diffuses through the material to so-called 'dangling-bonds' (open silicon bonds, which act as electronic defects) and forms Si-H bonds thus passivating the defect.

The combination of the studies on the growth of doped and undoped amorphous and protocrystalline silicon and its electrical and optical properties leads to the realization of various protomorph cell concepts on flexible PET substrates at a deposition temperature of 75°C: A single cell with one two-stage absorber combines the high electronic quality of a thin protocrystalline seed layer, and the high optical absorption of a subsequently fast-grown amorphous absorber with good material quality due to the protocrystalline seed layer. This single-absorber protomorph cell concept achieves an efficiency of 3.5% in the annealed state at a very high growth rate leading to a total deposition time of the absorber of as low as four minutes. A protomorph tandem cell with two separated amorphous and protocrystalline absorber yields the best efficiency of 75°C cells with 5.0% in the annealed state. A protomorph 'quadrupel' structure with three cells with protocrystalline absorber and one with amorphous absorber grown on each other in one vacuum process, attains a very high open circuit voltage of more than 3.1 V without any further external series connection. Such a device could be used as cheap power supply for mobile devices like mobiles, notebooks etc.

Protomorph solar cells prove to be a promising concept for efficient and low-cost photovoltaics on cheap and flexible substrates for large-area production as well as small and mobile applications.

Einleitung

Solarzellen aus *kristallinem Silicium* (c-Si) mit Modulwirkungsgraden um 15% beherrschen derzeit mit einem Anteil von 85% an produzierter Nennleistung (Stand 1999 [1]) den Weltmarkt für Solarmodule. Daraus erzeugter Strom ist wegen der hohen Herstellungskosten der Zellen aus hochreinem c-Si gegenwärtig etwa eine Größenordnung teurer als Strom aus konventionellen Energieträgern. Der weitaus geringere Verbrauch an photovoltaisch aktivem Material in *Dünnschicht-Solarzellen* senkt die Kosten für die Zellherstellung. Jedoch halten Trägerglas, die Verkapselung fertiger Module und deren Transport und Installation beim Verbraucher den Preis pro Watt an installierter elektrischer Nennleistung auf hohem Niveau.

Flexible Solarmodule in Dünnschichttechnik besitzen das Potenzial, die Herstellungskosten deutlich zu senken. Die kontinuierliche Abscheidung der Zellen auf Kunststoff- oder Edelstahlfolien ‚von der Rolle‘ ist eine technologisch einfache und kostengünstige Alternative zur stückweisen Fertigung von Modulen auf starren Glasscheiben. Das geringe Gewicht und Volumen aufrollbarer Module spart bei der Lagerung und beim Transport z.B. in unwegsamen Gebieten sonnenreicher Entwicklungsländer ebenfalls Kosten ein. Die mechanische Flexibilität stellt über die Erschließung neuer Anwendungsgebiete und damit verbundener Absatzsteigerungen weitere Preissenkungen in Aussicht.

Das in der vorliegenden Arbeit behandelte amorphe (a-Si:H) und protokristalline (pc-Si:H) hydrogenisierte Silicium ermöglicht als photovoltaisch aktives Material mit maximalen Prozesstemperaturen unter 250°C die Abscheidung auf flexiblen Substraten. Sowohl a-Si:H als auch pc-Si:H sind nicht-kristalline Phasen von Si und werden in ihren Eigenschaften in Kapitel 1 und 6 vorgestellt und behandelt. Daraus hergestellte Zellen auf Edelstahlfolien [2] oder Plastikfolien aus Polyimid [3] erlauben derzeit einen großflächigen Modulwirkungsgrad von 6-8%. Die verwendeten Substrate sind allerdings so teuer, dass ihr Einsatz die oben genannten Vorteile flexibler Module annähernd aufhebt.

Ein deutlicher Fortschritt zur Kostensenkung wäre die Verwendung von Billig-Kunststoffen wie Polyethylen Terephthalat (PET), dessen äußerst geringe Herstellungskosten unter 1€/m² diesen Beitrag zu den gesamten Modulkosten vernachlässigbar machen. Jedoch begrenzen die geringen Glasübergangstemperaturen dieser Kunststoffe die Prozesstemperaturen unter 80-100°C, was weit unter den Werten liegt, bei denen sich nach *bisheriger* Erfahrung a-Si:H mit für die Fotovoltaik ausreichenden elektronischen Eigenschaften herstellen lässt. Ein Überschreiten der Glasübergangstemperatur bei der Abscheidung führt zu mikrostrukturellen Veränderungen im Kunststoff und damit zu Volumen- und Formänderungen der Folie, was eine großflächige Abscheidung von der Rolle technologisch unmöglich macht.

In Kooperation mit dem japanischen Unternehmen Toppan Printing Co. bearbeitet das Institut für Physikalische Elektronik *ipe* der Universität Stuttgart die in der vorliegenden Arbeit behandelte Fragestellung, wie sich trotz solchermaßen vorgegebener geringer Substrattemperaturen Solarzellen mit einem für die Vermarktung ausreichend hohen Wirkungsgrad reproduzierbar, großflächig und mit hohem Durchsatz auf Kunststofffolien realisieren lassen.

Nach einem Überblick über die grundlegenden Eigenschaften von a-Si:H in Kapitel 1 und dem aus diesen Eigenschaften abgeleiteten Aufbau daraus hergestellter *pin*-Solarzellen in Kapitel 2 stellen Kapitel 3 und 4 die Grundlagen der Herstellung und Charakterisierung von Schichten und Zellen aus Niedertemperatur a-Si:H und pc-Si:H vor. Kapitel 5 fasst die im Prinzip bereits bekannten Materialverschlechterungen von a-Si:H bei geringen Substrattemperaturen, wie sie für eine Abscheidung auf Billig-Kunststofffolien wie PET zwingend sind, anhand eigener Messungen zusammen und zeigt die Notwendigkeit für Alternativen zum *amorphen* Silicium. Verglichen mit der amorphen Phase von Silicium zeigt protokristallines Silicium selbst bei Substrattemperaturen von 75°C eine herausragende Materialqualität: Kapitel 6 präsentiert eine umfassende strukturelle, optische und elektronische Charakterisierung von pc-Si:H bei geringen Substrattemperaturen hinsichtlich seiner Verwendung als Absorber in Niedertemperatur Solarzellen und erlaubt die Identifizierung des Depositionsparameterraumes, in dem sich pc-Si:H hoher elektronischer Qualität realisieren lässt. Eine genaue Analyse der *optischen* Eigenschaften prädestiniert pc-Si:H als optischen Absorber im dem Licht zugewandten Teil einer Mehrfachzelle und führt zum in der vorliegenden Arbeit entwickelten und in unterschiedlichen Varianten umgesetzten Konzept der *protomorphen* Zelle.

Zur Erhöhung der elektronischen Qualität des im protomorphen Zelltyp ebenfalls vorhandenen dotierten und undotierten Niedertemperatur a-Si:H erfolgt thermisches Ausheilen als Nachbehandlung von gewachsenen undotierten und dotierten (Kapitel 7) Einzelschichten und Zellen (Kapitel 8). *Nach* der Abscheidung nämlich können die vereinzelt und damit nicht mehr unter mechanischer Spannung stehenden Zellen bis an den Erweichungspunkt des verwendeten Substrates (bei PET ca. 120°C) erwärmt werden. Kapitel 9 behandelt die Fragestellung, welche atomaren Vorgänge beim thermischen Ausheilen die beobachteten Materialverbesserungen bewirken und stellt eine eigens für diesen Zweck entwickelte Modellierung experimenteller Daten vor. Kapitel 10 schließlich behandelt und löst Fragestellungen und Probleme in Verbindung mit dem Übergang von starren Glaträgern auf flexible, temperaturempfindliche PET-Substrate. Das Kapitel schließt mit der Vorstellung unterschiedlicher Varianten des protomorphen Zellkonzeptes und diskutiert die jeweiligen Besonderheiten des Herstellungsprozesses, der Kenngrößen und zukünftiger Anwendungsmöglichkeiten.

A Theorie

1. Eigenschaften von amorphem Silicium

1.1 Strukturelle Besonderheiten

Zur Beschreibung der atomaren Struktur von amorphem Silicium (a-Si) bietet sich der Vergleich mit kristallinem Silicium (c-Si) an. Die kristalline Phase von Silicium bildet sich bei hinreichend hoher Temperatur, die es den Si-Atomen ermöglicht, thermisch aktiviert die energetisch günstigste Konfiguration im wachsenden Kristallgefüge auszubilden. In diesem kubisch flächenzentrierten Gitter ist jedes Si-Atom tetraedrisch mit einer Bindungslänge von 2.35 Å und einem Bindungswinkel von 109° 28' von vier weiteren Si-Atomen umgeben. Dünne ($\approx 10 \mu\text{m}$) Schichten aus c-Si lassen sich bei ca. 1000°C epitaktisch, unter 600 °C mittels Ionen-assistiertem Wachstum [4, 5] oder durch nachträgliche Laserkristallisation amorpher Schichten [6] herstellen. Die dabei erzielbaren kristallinen Bereiche besitzen je nach Kristallisationsmechanismus laterale Abmessungen von einigen cm (multikristallines Si) bis nm (*nanokristallines* Silicium, nc-Si).

Beim Wachstum von *amorphem* Silicium-Schichten sind die Temperaturen in der Regel deutlich geringer. Die geringe kinetische Energie der Si-Atome an der Wachstumsoberfläche und in der Schicht genügt nicht zur Ausbildung kristalliner Bereiche und führt zu *amorphem* Wachstum. Dieser lateinische Begriff für *ungeordnet* trifft jedoch nur für die *Fernordnung* in a-Si zu. Die atomare *Nahordnung* ist vergleichbar mit der von c-Si, d.h. die Si-Atome sind grundsätzlich sp^3 -hybridisiert von vier weiteren Si-Atomen umgeben. Allerdings treten im a-Si Abweichungen von den im c-Si konstanten Bindungslängen und -winkeln auf. So ist die Bindungslänge im a-Si:H im Mittel um etwa 1.9 % vergrößert [7], während der Bindungswinkel Abweichungen von 10-12° [8] aufweist. Die Verteilung der Bindungslängen und -winkel führt für weiter voneinander entfernte Si-Atome zu einer immer größeren Streuung der zueinander bezogenen Bindungslängen und -winkel, so dass mehr als drei Bindungslängen voneinander entfernten Si-Atome keinerlei Korrelation in ihrem Abstand und ihrer Orientierung zueinander aufweisen. Diese fehlende Korrelation beschreibt die fehlende *Fernordnung* im a-Si.

Theoretisch ist die Konstruktion eines unendlich ausgedehnten amorphen Netzwerks (*continuous random network*) aus ausnahmslos von vier weiteren Bindungsnachbarn umgebenen Si-Atomen möglich [9]. Dennoch treten in a-Si Schichten offene Si-Bindungen auf, welche entweder beim Wachstum mangels geeigneter Bindungsnachbarn nicht geschlossen wurden, oder die Verspannung durch eine zu große Abweichung von der energetisch günstigsten

Bindungskonfiguration führt zu einem Aufbrechen einer anfangs geschlossenen Si-Si Bindung. Eine zu hohe Konzentration offener Bindungen verschlechtert die elektronischen Eigenschaften von a-Si derart, dass ein Einsatz dieses Materials in optoelektronischen Bauteilen wie Sensoren oder Solarzellen ausscheidet.

Zur Absättigung (*Passivierung*) von offenen Si-Bindungen wird beim Wachstum von a-Si Wasserstoff (als H₂ oder an das Prozessgas Silan (SiH₄) gebunden) zugegeben. Bei der Passivierung bilden sich SiH_n Gruppen (meist SiH und SiH₂) und es entsteht *hydrogenisiertes* a-Si:H. Theoretisch genügt zur vollständigen Passivierung aller in nicht hydrogenisiertem a-Si auftretenden offenen Bindungen eine H-Konzentration von 10¹⁸-10¹⁹ cm⁻³ in der Schicht. Da aber zum einen bei der Abscheidung von a-Si:H aus SiH₄ das Element Wasserstoff am häufigsten auftritt und zum anderen ein deutlicher H-Überschuss zur vollständigen Defektpassivierung notwendig ist, liegt die H-Konzentration in a-Si:H hoher elektronischer Qualität mit 10-15 Atom % um über vier Größenordnungen darüber.

1.2 Elektronische und optische Eigenschaften

Für *einkristalline* Festkörper wie c-Si ist die elektronische Zustandsdichte analytisch exakt berechenbar. Die Wellenfunktion für Valenzelektronen in einem für die Berechnung angenommenen Potentialtopf mit periodischem Potential ergibt bei Halbleitern einen verbotenen Bereich der Energieeigenwerte der Ladungsträger. Die Größe dieser *Bandlücke* ist ein Hauptcharakteristikum für die optischen und elektronischen Eigenschaften eines Halbleiters.

Die fehlende Periodizität im atomaren Aufbau von *amorphen* Festkörpern wie a-Si erlaubt keinen rein analytischen Ansatz. Deshalb war man lange Zeit darauf angewiesen, die empirisch gewonnenen optischen und elektronischen Eigenschaften von a-Si:H mit Modellen zu deuten, die mit Hilfe von Näherungen nur einen oder wenige strukturelle Teilaspekte (wie z.B. die energetische Lage offener Si-Bindungen [10] oder die verschiedener H-Konfigurationen [11]) beschreiben. Erst in den letzten Jahren wurden Rechner ausreichend leistungsfähig, um auf numerischem Weg eine quantenmechanische Beschreibung einer virtuellen dreidimensionalen a-Si:H Struktur zu ermöglichen. Hierbei bleiben jedoch zwei Schwachstellen bestehen: Zum einen beschränkt auch die Rechengeschwindigkeit heutiger Hochleistungsrechner die der Modellierung zugrunde liegende Anzahl von Atomen auf einige Tausend [12, 13], was einer a-Si:H Zelle von 10 bis 20 Si-Atomen Kantenlänge entspricht und damit noch weit von einem 'unendlich ausgedehnten' Festkörper entfernt ist. Zum anderen ist die atomare Struktur des Modellkörpers experimentell nur einschränkt abgesichert, was für die auf diesem Modell aufbauenden numerischen Rechnungen einen systematischen Fehler

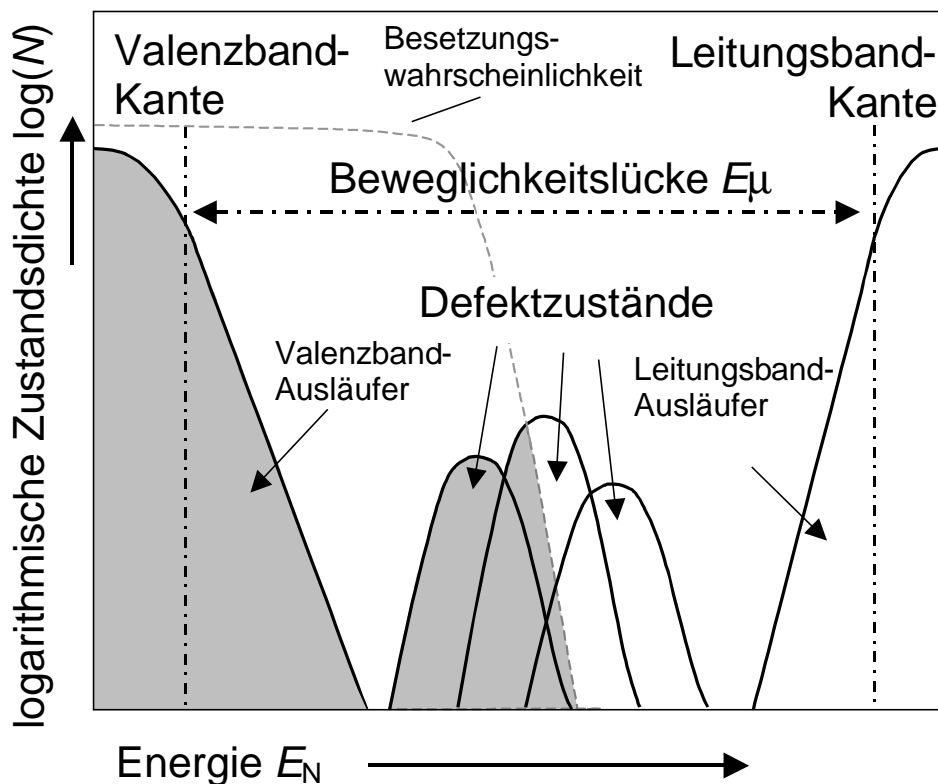


Bild 1.1: Die schematische elektronische Zustandsdichte von a-Si:H. Dargestellt sind die an das Valenzband- (VB) und Leitungsband (LB) angrenzenden Bandausläufer sowie die Defekt-Zustände in der Beweglichkeitslücke. Die Besetzungswahrscheinlichkeit definiert besetzte (grau) und unbesetzte (weiß) Zustände. bedeutet.

1.2.1 Die Elektronische Zustandsdichte

Bild 1.1 zeigt schematisch die elektronische Zustandsdichte von a-Si:H. Die Größe der *Beweglichkeitslücke* E_μ dominiert die optischen und elektronische Eigenschaften. Sie trennt die elektronischen Zustände der Leitungsband(LB)- und Valenzband(VB)-Kante N_{LB} bzw. N_{VB} . Im Unterschied zur Bandlücke kristalliner Halbleiter handelt es sich bei der Beweglichkeitslücke aber um keinen für Ladungsträger verbotenen Bereich, da Bandausläufer von den Bandkanten exponentiell in die Beweglichkeitslücke abfallen. Diese Zustände N_T der Bandausläufer spiegeln die Bindungslängen und -winkelverteilung des amorphen Si-Netzwerks wider. Weit von den Bandkanten entfernte Zustände entsprechen besonders stark verspannten Si-Si Bindungen mit entsprechend geringerer Konzentration. Wird der räumliche Abstand der besonders verspannten Si-Si Bindungen größer als die Wellenfunktion der Ladungsträger in dem entsprechenden Zustand, so sind diese Ladungsträger nicht mehr *frei*, sondern an den Potentialfluktuationen der verspannten Si-Si Bindungen *lokalisiert*. Deshalb spricht man bei a-Si:H von einer *Beweglichkeitslücke*, die im Energiediagramm die freien von den lokalisierten Ladungsträgerzuständen trennt und über elektronische Eigenschaften wie die elektrische Lei-

fähigkeit (s. Abschnitt 4.4) zugänglich ist.

Die strukturelle Unordnung im a-Si:H lässt sich über die exponentielle Steigung E_{0V} bzw. E_{0L} der Valenz- bzw. Leitungsbandausläufer von den Bandkanten (energetische Lage $E_N = E_{LB}$ bzw. E_{VB}) in die Beweglichkeitslücke hinein quantifizieren zu

$$N_T(E_N) = N_{VB, LB} \exp\left[-(|E_N - E_{VB, LB}|)/E_{0V, 0L}\right] \quad (1.1)$$

Die Urbach Energie E_U ist eine experimentell zugängliche Messgröße zur Abschätzung der über E_{0V} und E_{0L} beschriebenen Nahordnung. Die Überlagerung elektronischer Übergänge zwischen Bändern und Bandausläufern ergibt für den z.B. mittels CPM (vgl. Abschnitt 4.3) bestimmten Absorptionskoeffizienten a unterhalb E_μ einen Verlauf $a \sim \exp[-(h\nu - E_\mu)/E_U]$.

Insbesondere verspannte Si-Si Bindungen brechen ohne äußere Energiezufuhr auf, weshalb die Verteilung der Tail-Zustände ab einem gewissen Abstand von den Bandkanten nicht mehr Gl.(1.1) folgt, sondern sprunghaft auf sehr kleine Werte abfällt [14]. Das Netzwerk relaxiert am Ort der aufgebrochenen Si-Si Bindung und es entstehen zwei offene Si-Bindungen mit ungepaarten Elektronen, sogenannte Dangling Bonds (DBs). Diese DBs bilden Zustände nahe der Mitte der Beweglichkeitslücke und sind als Rekombinationszentren für Überschussladungsträger für die – verglichen mit c-Si – geringe elektronische Qualität von a-Si:H verantwortlich. Nicht-hydrogenisiertes a-Si ist deshalb als Material für elektronische Bauteile unbrauchbar. Erst die Passivierung der DBs mit Wasserstoff ermöglicht den Einsatz auf a-Si:H basierender optoelektronischer Bauteile.

Es ist jedoch aus thermodynamischen Gründen nicht möglich, beim Wachstum *alle* offenen Si-Bindungen mit Wasserstoff zu passivieren. Außerdem entstehen in a-Si:H Solarzellen der Großteil der DBs erst nach dem Wachstum unter Beleuchtung durch das Aufbrechen verspannter Si-Si Bindungen (s. Abschnitt 1.5). Deshalb weist a-Si:H grundsätzlich die in Bild 1.1 skizzierten *Defektzustände* in der Beweglichkeitslücke auf. Gewöhnlich nähert man die Form der entsprechenden Zustandsdichte N_{db} als Gaußverteilung um die Energie E_{db} der Halbwertsbreite ΔE_{db} an. Dabei sind die durch die möglichen Ladungszustände $Q = -1, 0, +1$ der Defekte verschiedenen energetischen Lagen E_{db} bezüglich der Bandkanten zu berücksichtigen gemäß

$$N_{db}(E_N) = \sum_{Q=-1}^{+1} N_{db}^Q \exp\left[-\left(E_N - E_{db}^Q / 2\Delta E_{db}^Q\right)^2\right] \quad (1.2)$$

Unter optimierten Bedingungen gewachsenes, sehr defektarmes a-Si:H weist integrale

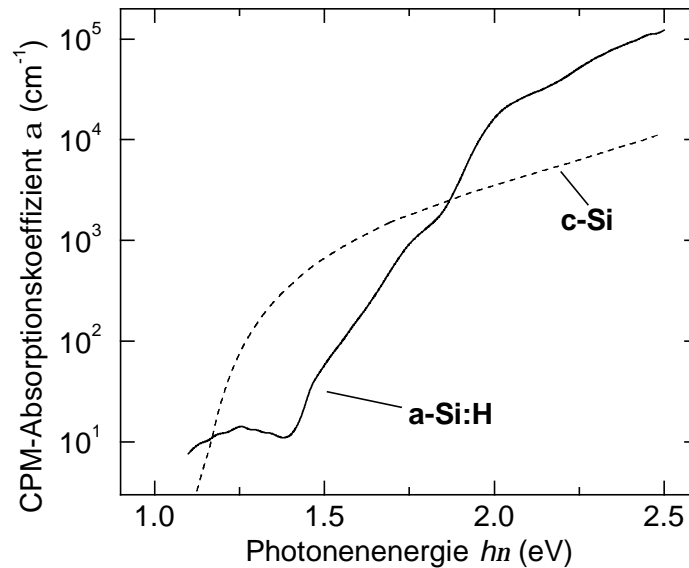


Bild 1.2: Der mit der 'Constant Photocurrent Method' (s. Abschnitt 4.3) bestimmte optische Absorptionskoeffizient von a-Si:H (durchgezogene Linie) ist oberhalb der optischen Bandlücke nach Tauc von $E_T \approx 1.8$ eV um etwa eine Größenordnung höher als derjenige von c-Si (gestrichelte Linie). Für Photonenergien $hn < 1.8$ eV absorbiert der indirekte Halbleiter c-Si mit seiner Bandlücke von $E_g = 1.1$ eV stärker.

Defektkonzentrationen $N_{\text{db}} = \int N_{\text{db}}(E_N) dE_N < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ auf [15].

1.3 Elektrische Leitfähigkeit

Die Dunkelleitfähigkeit s_d von a-Si:H ist zum einen von der über den H-Gehalt einstellbaren Beweglichkeitslücke, zum anderen über die Konzentration und den Ladungszustand der Defekte bestimmt. Typische bei Raumtemperatur gemessene Werte liegen für undotierte Schichten bei $s_d = 10^{-11} - 10^{-10} (\Omega\text{cm})^{-1}$.

Die Photoleitfähigkeit s_{ph} unter AM1.5 Beleuchtung liegt für a-Si:H um drei bis vier Größenordnungen über dem Wert der Dunkelleitfähigkeit. Auf hohe Fotoempfindlichkeit optimiertes a-Si:H weist s_{ph} / s_d - Verhältnisse über 10^5 auf [16].

1.3.1 Optische Eigenschaften

Für die Bestimmung der optischen Bandlücke existieren verschiedene Verfahren. Die Größe E_{04} bezeichnet die Photonenergie hn , bei der der entsprechende optische Absorptionskoeffizient a den Wert $a = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ hat. In dieser Arbeit erfolgt die Bestimmung der optischen Bandlücke gemäß der Tauc-Relation [17], bei der die Tauc-Lücke E_T durch

$$a \cdot hn \propto (hn - E_T)^2 \quad (1.3)$$

definiert ist. Über die Wachstumsparameter Substrattemperatur und Prozessgaszusammensetzung lässt sich für a-Si:H hoher elektronischer Qualität die optische Bandlücke zwischen $E_T = 1.5$ eV [18] und $E_T = 2.1$ eV [19] einstellen, was mit einem unterschiedlichen H-Gehalt in der Schicht (4.7% und > 30%) begründet wird. Fortmann *et al* [20] erklären den Zusammenhang zwischen hohem H-Gehalt und großem E_T mit einem durch eine hohe Konzentration von SiH₂-Gruppen modifizierten Phononenspektrum. Bei a-Si:H, wie es gewöhnlich für Solarzellen verwendet wird, liegt die Tauc-Lücke zwischen $E_T = 1.75$ und $E_T = 1.85$ eV.

Bild 1.2 zeigt den gemessenen optischen Absorptionskoeffizienten $a(h\nu)$ für a-Si:H und c-Si. Kristallines Silicium absorbiert wegen seiner geringen Bandlücke von $E_g = 1.1$ eV bereits im nahen IR, weist aber als indirekter Halbleiter im Sichtbaren ein relativ geringes a auf. Amorphes Silicium dagegen ist zwar im nahen IR ($h\nu < 1.8$ eV) weitgehend transparent, absorbiert aber als quasi-direkter Halbleiter im Sichtbaren sehr stark. Deshalb sind bei c-Si als Absorbermaterial für Solarzellen Dicken von einigen 10 μm erforderlich, während a-Si:H bereits mit einigen 100 nm Dicke einen Großteil des Sonnenlichtes absorbiert.

Das Absorptionsplateau von a-Si:H unterhalb $h\nu = 1.5$ eV (Bild 1.2) stammt von offenen Si-Bindungen. Die damit korrelierten Zustände in der Beweglichkeitslücke ermöglichen die optische Anregung von Ladungsträgern zwischen Defektzuständen und Bändern. Deshalb dient die Defektabsorption $a_{1.2\text{eV}} = a(I = 1.2 \text{ eV})$ oft als Maß für die Defektkonzentration. Für defektarmes a-Si:H ist $a_{1.2\text{eV}} < 1 \text{ cm}^{-1}$ und damit über vier Größenordnungen unterhalb der Absorption für Photonenenergien nahe der optischen Bandlücke.

1.4 Dotierung von amorphem Silicium

Die Dotierung von a-Si:H erfolgt üblicherweise analog zur Standard-Dotierung in c-Si über den Akzeptor Bor oder den Donator Phosphor. Bei der Abscheidung aus der Gasphase werden diese Atome über ihre gasförmige Wasserstoffverbindung Diboran (B₂H₆) bzw. Phosphin (PH₃) dem Prozessgas beigemischt und beim Wachstum in die Schicht eingebaut. Elektronisch aktive Akzeptoren und Donatoren sind in tetragonaler Anordnung zu vier Si-Nachbarn gebunden, was in c-Si durch die hohen Prozesstemperaturen relativ leicht zu realisieren ist. In a-Si:H hingegen sind aufgrund des hohen H-Gehaltes und der Anwesenheit offener Bindungen derartige Bindungsverhältnisse eher die Ausnahme denn die Regel, weshalb die Dotiereffizienz pro eingebautem Dotieratom gewöhnlich geringer als 10^{-2} ist [21].

1.5 Lichtinduzierte Degradation in amorphem Silicium

Mit a-Si:H untrennbar verknüpft ist der sogenannte Staebler-Wronski-Effekt [22]. Dieser

Effekt beschreibt die Verschlechterung (*Degradation*) der für den Einsatz in Solarzellen wichtigen elektronischen Eigenschaften von a-Si:H. Auslöser für den Staebler-Wronski-Effekt sind im a-Si:H rekombinierende Überschussladungsträgerpaare. Ein Überschuss an freien Ladungsträgern lässt sich entweder durch Injektion von Ladungsträgern über elektrische Kontakte oder über die Generation von Photoladungsträgern unter Beleuchtung erzeugen. Da letzteres den normalen Betriebsfall einer Solarzelle darstellt, gilt die *lichtinduzierte* Degradation von a-Si:H als größte Hürde auf dem Weg zu stabilen und hocheffizienten a-Si:H Solarzellen. Obwohl es mittlerweile über 700 Veröffentlichungen (Stand 2001) zur Beschreibung, Erklärung [23] und Ansätze zur Minderung [24] oder gar Vermeidung [25] des Staebler-Wronski-Effektes gibt, steht ein sowohl mit empirischen Ergebnissen konsistentes Modell als auch ein funktionierender Ansatz zur Realisierung von stabilem a-Si:H aus. Folgende Punkte gelten im Zusammenhang mit lichtinduzierter Degradation von a-Si:H jedoch als gesichert:

i) Unter Beleuchtung mit Licht (Photonenfluss F , Beleuchtungsdauer t) oberhalb der optischen Bandlücke wächst die Anzahl offener Si-Bindungen (Defekte) proportional $F^{2/3} t^{1/3}$ [26]. Dies ist auf das Aufbrechen besonders verspannter Si-Si Bindungen zurückzuführen. Als Aktivierungsenergie für diesen Prozess dient die Energie, die bei der Rekombination photogenerierter Ladungsträgerpaare am Ort der verspannten Bindung frei wird.

ii) Die Konzentration und Bindungskonfiguration von Wasserstoff im a-Si:H spielt eine große Rolle beim Ausmaß der Degradationserscheinung [27]. Man vermutet, dass durch die Aktivierungsenergie rekombinierender Ladungsträgerpaare auch Si-H Bindungen aufbrechen. Der dabei freiwerdende Wasserstoff kann bestehende Si-Si Bindungen chemisch zu einer Si-H und einer offenen Bindung (Defekt) aufbrechen.

iii) Die lichtinduzierte Degradation ist reversibel. Hohe Temperaturen ab etwa 150°C [28] führen zur thermisch aktivierten Schließung zweier benachbarter, nach Prozess (i) entstandener offener Si-Bindungen. Hohe elektrische Felder [29] bewirken eine Drift von H^+ und unterstützen das Ausheilen der nach (ii) generierten Defekte.

2. Vom pn zum pin Übergang

Ein Verständnis der Arbeitsweise von Solarzellen erfordert Kenntnis der allgemeinen Physik des Halbleiter pn -Übergangs. Zu diesem Thema gibt Bludau [30] einen anschaulichen und für die vorliegende Arbeit ausreichenden Überblick, während Sze [31] eine sehr ausführliche Behandlung des pn -Übergangs bietet.

Die in der vorliegenden Arbeit behandelten a-Si:H Solarzellen stellen als pin -Dioden einen Sonderfall des pn -Übergangs dar. Deshalb werden in diesem Kapitel Physik und Mathematik des pn -Übergangs zunächst kurz zusammengefasst, um anschließend die Besonderheiten des pin -Übergangs hinsichtlich Aufbau, Arbeitsweise und physikalischer Beschreibung gegenüber dem pn -Übergang herauszuarbeiten.

2.1 Allgemeine Betrachtung des pn Übergangs

Ein pn -Übergang bezeichnet den elektrischen Kontakt eines p -Typ mit einem n -Typ Halbleiter. Ein solcher Kontakt erfolgt für c-Si durch nachträgliche Dotierung des Halbleiters über Ionenimplantation oder Diffusion mit dadurch bestimmten Profilen der Dotierstoffkonzentration. Eine übliche und im folgenden gemachte Näherung sind zwei an der Stelle $x = 0$ in Kontakt gebrachte Halbleiter mit je konstanten Dotierstoffkonzentrationen N_A und N_D .

Vor der Kontaktierung bzw. sehr weit von der Kontaktstelle entfernt sind die Konzentrationen an freien Majoritäts- und Minoritäts-Ladungsträgern im p -Typ Gebiet $p_{p0} \approx N_A$ und $n_{p0} \approx n_i^2/N_A$, im n -Typ Gebiet $n_{n0} \approx N_D$ und $p_{n0} \approx n_i^2/N_D$. Aufgrund dieses Konzentrationsgefälles fließt ein von Elektronen und Löchern getragener *Diffusionsstrom* j_{diff}^e bzw. j_{diff}^h über die Kontaktstelle, der dieses Gefälle abzubauen versucht. Die dabei zurückgebliebenen ortsfesten ionisierten Dotieratome bauen ein elektrisches Feld auf, welches über den Diffusionsströmen entgegengesetzte *Driftströme* j_{drift}^e und j_{drift}^h der Diffusion entgegenwirkt. Heben sich diese vier Teilströme nach einer bestimmten Zeit nach der Erzeugung des pn -Kontaktes auf, ist der pn -Übergang im *stationären Gleichgewicht*. Durch die Abwanderung freier Ladungsträger hat sich um die Kontaktstelle des p - und n -Typ Gebietes eine Raumladungszone RLZ der Dicke d_{RLZ} mit einem über d_{RLZ} abfallenden eingebaute Potential qU_D ausgebildet gemäß

$$d_{\text{RLZ}} = \sqrt{\frac{2e_0e_r}{q} \frac{N_A N_D}{N_A + N_D} (U_D - U)} \quad (2.1a)$$

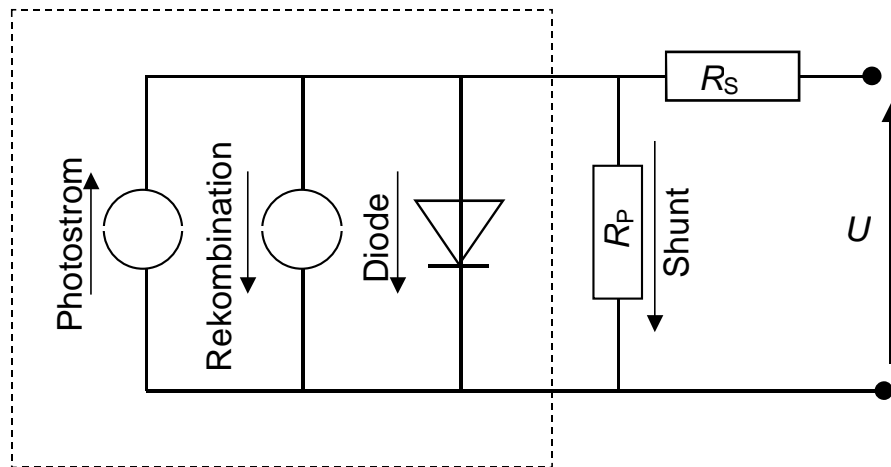


Bild 2.1: Das Ersatzschaltbild einer beleuchteten Solarzelle mit Parallel- und Serienwiderstand R_p und R_s .

$$\text{mit der Diffusionsspannung } U_D = \frac{k_B T}{q} \cdot \ln \left[\frac{N_A N_D}{n_i^2} \right]. \quad (2.1b)$$

Durch Anlegen einer äußeren Spannung U an den Kontakten verändert sich gemäß Gl.(2.1a) die Weite der Raumladungszone. Zusätzliche freie Ladungsträger verringern für $U > 0$ (*Durchlassrichtung*) d_{RLZ} , in *Sperrrichtung* ($U < 0$) wächst die Raumladungszone.

Wird unter Beleuchtung ein Photon in der RLZ absorbiert, trennt das elektrische Feld das erzeugte e^-/h^+ -Paar. Die damit freien Ladungsträger driften zu den Kontakten, in denen sie Majoritäten darstellen. Die in den feldfreien Schichten generierten Ladungsträger müssen zunächst in die RLZ diffundieren, bevor sie dort vom elektrischen Feld getrennt werden können. In beiden Fällen addiert sich der generierte Photostrom I_{ph} zu den Diffusions- und Driftströmen, wodurch die Strom(I)-Spannungs(U)-Kennlinie IUK einer beleuchteten idealen Diode bzw. Solarzelle die Form

$$I(U) = I_s \cdot \exp \left[\frac{U}{U_T} - 1 \right] - I_{ph} \quad (2.2a)$$

$$\text{mit } U_T = \frac{k_B T}{q} \quad (2.2b)$$

annimmt. Der Sperrsättigungsstrom I_s ist

$$I_s = A \cdot q n_i^2 \left(\frac{D_e}{L_e N_A} + \frac{D_h}{L_h N_D} \right), \quad (2.2c)$$

wobei A die Diodenfläche darstellt, und D_e , L_e sowie D_h , L_h die Diffusionskonstanten und Diffusionslängen für Elektronen und Löcher sind. Die Größe n_i beschreibt die intrinsische Ladungsträgerdichte gemäß

$$n_i = \sqrt{N_V N_L} \cdot \exp\left[-\frac{E_g}{2k_B T}\right], \quad (2.2d)$$

wobei N_V und N_L die effektiven elektronischen Zustandsdichten im Valenz- bzw. Leitungsband sind.

Unter Berücksichtigung ohmscher Widerstände und Rekombination (Ersatzschaltbild s. Bild 2.1) nimmt die IUK eines *realen* pn -Übergangs unter Beleuchtung und angelegter Spannung die Form

$$I(U) = I_s \cdot \left\{ \exp\left[\frac{U - I R_s}{N_I U_T}\right] - 1 \right\} + \frac{U - I R_s}{R_p} - I_{ph} \quad (2.3)$$

an. Die Größe N_I ist als Idealitätsfaktor der Diode ein Maß für die Rekombination rate freier Ladungsträger in der RLZ. Für c -Si Zellen bedeutet ein $N_I = 1$ keine Rekombination, ein $N_I = 2$ die Beschränkung des Diodenstroms durch Rekombination freier Ladungsträger in der RLZ.

2.2 Der pin Übergang

2.2.1 Diffusion und Drift von Ladungsträgern im pin -Übergang

In c -Si hoher elektronischer Qualität ist die Diffusionslänge freier Ladungsträger ausreichend groß, um den Großteil der in den Dotierschichten optisch generierten Ladungsträger vor deren Rekombination in die RLZ diffundieren zu lassen. In a -Si:H hingegen reduzieren Defekte und Haftstellen mit Energieniveaus in der Bandlücke die Diffusionslänge von Minoritätsladungsträgern so stark, dass nur sehr wenige der außerhalb der RLZ erzeugten freien Ladungsträger vor ihrer Rekombination in die RLZ gelangen. Selbst *in* der RLZ erzeugte freie Ladungsträger würden in a -Si:H pn -Dioden nur mit kleiner Wahrscheinlichkeit im elektrischen Feld getrennt werden, da Dotieratome auch die Driftlänge verringern. Eine pn -Struktur eignet sich demnach nicht für effiziente, auf a -Si:H basierte Solarzellen.

Aus diesem Grund sind a -Si:H Zellen grundsätzlich als pin -Diode realisiert. Zwischen der p - und n -Typ Dotierschicht befindet sich eine undotierte Schicht hoher elektronischer Qualität als Absorber. Die damit erzielte funktionale Trennung zwischen Dotierschichten und Absorber ermöglicht eine Optimierung der einzelnen Schichten auf ihren jeweiligen Zweck. Die optisch inaktiven, elektrisch hoch leitenden Dotierschichten bauen das Potential in der Zelle auf und absorbieren mit einer Dicke von 10-20 nm nur wenig Licht. Der Absorber hat die Aufgabe, möglichst viel des einfallenden Lichts zu absorbieren. Das durch die Dotierschichten aufgebaute elektrische Feld trennt die im Absorber erzeugten Ladungsträgerpaare, die nach ihrer Trennung zu den Kontakten driften. Auf dem Weg dorthin können sie – bevor-

zugt an Defekten im Material – wieder rekombinieren. Im Gegensatz zur *diffusionsbestimmten* *pn*-Solarzelle ist die *pin*-Zelle deshalb *driftbestimmt*. Das mittlere elektrische Feld \bar{E} im Absorber als treibende Kraft für die Ladungsträgerdrift hängt neben dem eingebauten Potential und der von außen angelegten Spannung von der Absorberdicke d_i selbst ab gemäß

$$\bar{E} = \frac{U_D - U}{d_i}, \quad (2.4)$$

d.h. eine geringe Absorberdicke bedeutet neben kürzeren Driftlängen der Photoladungsträger zu den Kontakten auch ein höheres \bar{E} . Der Begriff des *mittleren* elektrischen Feldes vereinfacht die Tatsache, dass aufgrund in Wachstumsrichtung inhomogener Materialeigenschaften sowie unter Beleuchtung das elektrische Feld im Absorber räumlich nicht konstant ist [32].

2.2.2 Physikalische Beschreibung des *pin*-Übergangs

Die Konzentration freier Ladungsträger an jedem Ort x einer *pin*-Diode ist bestimmt durch i) die Anregung freier Ladungsträger mit der Generationsrate G , ii) die durch die Überschussladungsträgerkonzentration $n(x) - n_0(x)$ und deren Lebensdauer t bestimmte Rekombinationsrate, iii) die durch das Konzentrationsgefälle und der Diffusionskonstante D gegebene Diffusion und iv) die vom (in Richtung x als homogen angenommenen) elektrischen Feld E und der Ladungsträgerbeweglichkeit m getriebene Drift gemäß der Kontinuitätsgleichung

$$G - \frac{n(x) - n_0(x)}{t} + D \frac{d^2 n(x)}{dx^2} + mE \frac{dn(x)}{dx} = 0. \quad (2.5)$$

Während bei diffusionsbestimmten *pn*-Übergängen der letzte (Drift-) Term in Gl.(2.5) vernachlässigt werden kann, dominiert dieser Term bei den driftbestimmten *pin*-Übergängen. Um für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten *pin*-Zellen aus Gl.(2.5) die Strom-Spannungskennlinie zu berechnen, müssen folgende Annahmen und Vorgaben gemacht werden: i) Der elektrische Feldverlauf $E(x)$ in der Diode ist bekannt oder wird als konstant angenommen, d.h. $E(x) = E$. ii) Die Generationsrate $G(x)$ ist räumlich konstant ($G(x) = G$) oder in ihrer räumlichen Verteilung bekannt. iii) Die Driftbeweglichkeit m ist bekannt. Die Rechenschritte, die unter diesen drei Vorgaben i)-iii) aus Gl.(2.5) zu einer analytischen Strom-Spannungskennlinie einer *pin*-Zelle führen, übersteigen den Rahmen dieses Kapitels bei weitem, weshalb der interessierte Leser auf [33] verwiesen wird.

Die Annahmen i)-iii) für eine analytische Lösung von Gl.(2.5) gelten für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Zellen aus a-Si:H und pc-Si:H nur eingeschränkt: Da der elektrische Feldverlauf experimentell schwer zugänglich ist und von der Beleuchtung und der angelegten Spannung abhängt, ist man auf die Annahme eines konstanten Feldes ge-

mäß Gl.(2.4) angewiesen. Die geringe Eindringtiefe für kurzwelliges Licht im Sonnenspektrum führt zu einer stark inhomogenen Verteilung der Generationsrate. Eine wellenlängenabhängige Streuung an Grenzflächen (z.B. an texturierten Substraten) und Reflexion am Rückkontakt erschweren eine Bestimmung von $G(x)$. Diese Einschränkungen erlauben keine mit vertretbarem Aufwand durchführbare, für quantitative Analysen hinreichend genaue theoretische Bestimmung der Strom-Spannungskennlinie einer realen a-Si:H oder pc-Si:H Zelle mit inhomogenem Feldverlauf und nicht ausreichend bekannter räumlicher Verteilung der Generationsrate.

Deshalb wird in der vorliegenden Arbeit eine empirische Formel für die Kennlinie von a-Si:H Zellen verwendet, die ohne die oben gemachten Annahmen i)-iii) auskommt und trotzdem eine für die Auswertung von Hellkennlinien ausreichend genaue Näherung der exakten Lösung von Gl.(2.5) darstellt. Für beleuchtete *pin*-Dioden ist in [34] die Kennlinie realer *pn*-Zellen (2.3) um einen Rekombinationsterm zu

$$I(U) = I_s \left\{ \exp \left[\frac{U - I R_s}{U_T} \right] - 1 \right\} + \frac{U - I R_s}{R_p} - I_{ph} + \underbrace{\frac{I_{ph} d_i^2}{mt (U_D - U + I R_s)}}_{\text{Rekombinationsstrom}} \quad (2.6)$$

erweitert. Der Rekombinationsterm enthält das Produkt mt aus Beweglichkeit m und Lebensdauer t der photogenerierten Ladungsträger. Die Größe mt ist in Einzelschichten unter Bedingungen, die hinsichtlich Beleuchtungsstärke und elektrischem Feld den Verhältnissen in a-Si:H und pc-Si:H Zellen entsprechen, mit großer Genauigkeit über Gl.(4.1) bestimmbar und erlaubt somit im Verlauf der vorliegenden Arbeit eine Korrelation zwischen den elektrischen Eigenschaften von Einzelschichten und Kenngrößen von Solarzellen aus amorphem und protokristallinem Silicium vor und nach dem thermischen Ausheilen. Die Gültigkeitskriterien für Gl.(2.6) sind für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Zellen hinreichend erfüllt: Der letzte Term in Gl.(2.6) berücksichtigt nur (in guter Näherung zur Ladungsträgerdichte proportionale [35]) Rekombinationsverluste in der RLZ, da in a-Si:H und pc-Si:H basierten *pin*-Zellen andere Rekombinationsmechanismen an Grenz- und Oberflächen weitgehend vernachlässigbar sind [36]. Eine weitere Bedingung für Gl.(2.6) ist das Vorhandensein hoher elektrischer Felder und damit die Vernachlässigung von Diffusionsvorgängen gegenüber Ladungsträgerdrift im Absorber. Diese Bedingung ist bei den in dieser Arbeit untersuchten sehr dünnen Zellen für Durchlassspannungen bis $U \leq 0.5 \text{ V}$ (entspricht $\bar{E} \approx 10^4 \dots 10^5 \text{ V/cm}$) erfüllt.

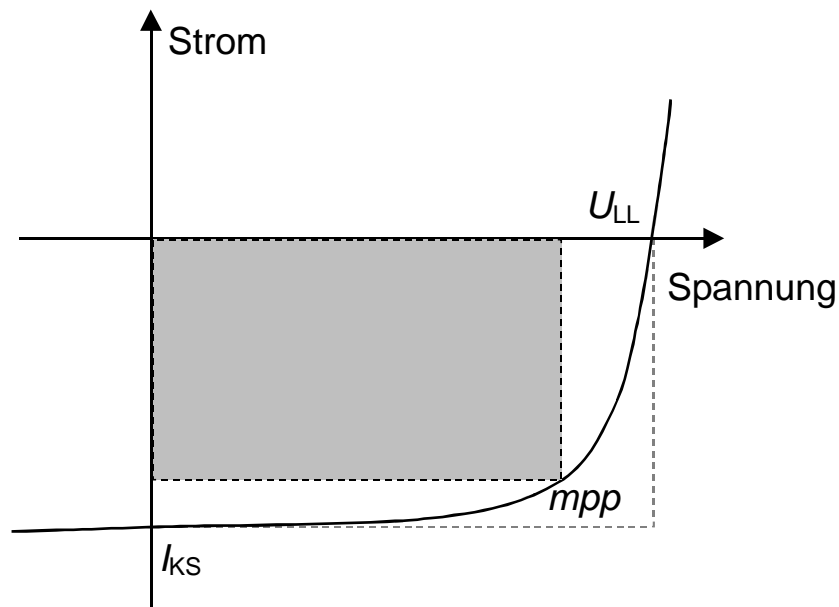


Bild 2.2: Die schematische Strom-Spannungs $I(U)$ -Kennlinie einer Diode unter Beleuchtung. Der hinsichtlich abgegebener elektrischer Leistung optimale Arbeitspunkt mpp (*maximum power point*) definiert sich durch das maximale negative Produkt aus $I U = I_{mpp} U_{mpp}$. Das Verhältnis des dadurch aufgespannten, hier grau schattierten Rechteckes zu der durch I_{ks} und U_{ll} gebildeten Fläche definiert den Füllfaktor.

2.2.3 Der Kenngrößen einer *pin*-Zelle

Bild 2.2 zeigt für *pn*- und *pin*-Zellen die schematische $I(U)$ -Kennlinie unter Beleuchtung als Funktion des Stroms I von der anliegenden äußeren Spannung U . Der Schnittpunkt der Kurve mit der U -Achse bei $I = 0$ ist die Leerlaufspannung U_{ll} , der mit der I -Achse bei $U = 0$ der Kurzschlussstrom I_{ks} . Am maximalen Arbeitspunkt mpp (*maximum power point*) ist das Produkt $U I = U_{mpp} I_{mpp}$ maximal negativ und damit die von der Zelle abgegebene elektrische Leistung bei gegebener Beleuchtung und Zellfläche maximal. Der über

$$FF = \frac{U_{mpp} I_{mpp}}{U_{ll} I_{ks}} \quad (2.7)$$

definierte **Füllfaktor** FF ist für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Zellen eine aussagekräftig Kenngröße. In ihm spiegelt sich gemäß Gl.(2.6) über den Verlauf der Kennlinie das *mt*-Produkt und damit die elektronische Qualität des Niedertemperatur-Siliciums wider, dessen Optimierung und Beschreibung Aufgabe dieser Arbeit ist. In Kapitel 8 und 9 werden mit Hilfe des Zusammenhangs aus *mt* und FF die Kennlinien von Zellen mit amorphem und protokristallinem Absorber vor und nach dem thermischen Ausheilen analysiert und mit den an Einzelschichten gewonnenen Ergebnissen verglichen.

Die **Kurzschluss-Photostromdichte** ist durch optische Verluste wie z.B. Absorption in

den elektrisch inaktiven Dotierschichten oder unzureichende Absorption in zu dünnen Absorbern begrenzt. Lichtstreuung durch optische Diffusoren und Reflexion am Rückkontakt verlängern den optischen Weg des Lichts im Absorber und erhöhen so die Absorption und damit I_{ks} . Typische a-Si:H Einfachzellen erzielen bei einer optischen Bandlücke des Absorbers von 1.75 eV unter AM1.5 Beleuchtung ein $I_{ks} = 12 \dots 15 \text{ mA/cm}^2$.

Die **Leerlaufspannung** U_{ll} hängt neben der elektronischen Qualität des Absorbers und damit korrelierter Rekombinationsverluste auch von der elektrischen Leitfähigkeit der dotierten Kontaktschichten und der Fensterschicht ab. Mit dünnen Absorbern und hoher Beweglichkeitslücke des a-Si:H Absorbers erreichten Yang *et al* [37] ein $U_{ll} = 1.03 \text{ V}$, während auf hohen Wirkungsgrad optimierte Zellen üblicherweise ein $U_{ll} \approx 0.87 \text{ V}$ aufweisen.

2.3 Der Aufbau einer a-Si:H Solarzelle

Im folgenden wird anhand Bild 2.3 der prinzipielle Aufbau einer *pin* a-Si:H Zelle erläutert. In dieser Bild ist durch eine zusätzlich eingezeichnete zweite *pin* Schichtfolge bereits das später in diesem Abschnitt behandelte Prinzip der *pin pin Tandemzelle* vorweggenommen. In Wachstumsrichtung besteht eine a-Si:H Zelle aus folgenden Schichten:

Das **Substrat** ist der dem Licht zugewandte und damit notwendigerweise transparente mechanische Träger der Solarzelle. Neben Glas eignen sich dazu auch transparente Kunststoffe in Scheiben- oder Folienausführung. In der alternativen Superstratkonfiguration bildet z.B. Edelstahl als Träger die *Rückseite* der Zelle.

Der transparente, elektrisch leitende **Frontkontakt** (Transparent Conductive Oxide, *TCO*) ist die dem Licht zugewandte Elektrode der Solarzelle. Neben hoher optischer Transparenz im Absorptionsspektrum der Solarzelle ist eine hohe elektrische Leitfähigkeit notwendig, um den Photostrom lateral mit geringen ohmschen Verlusten abzuleiten. Dazu eignen sich Indium-Zinn-Oxid (*ITO*, Indium Tin Oxide) und Fluor dotiertes Zinkoxid (SnO:F). Eine Strukturierung des TCO bewirkt als Diffusor eine Streuung von Licht, das senkrecht auf die Zelle fällt. Damit vergrößert sich der optische Lichtweg in der Zelle, was vor allem für langwelliges Licht die Absorption im Absorber und damit den Wirkungsgrad der Zelle erhöht.

Die Bor-dotierte **p-Schicht** ist der Plus-Pol der Zelle. Zur Minimierung optischer Verluste in dieser gewöhnlich dem Licht zugewandten Schicht bietet sich die Legierung mit Kohlenstoff zu *p*-Typ a-SiC:H an. Dieses Material hat eine verglichen mit a-Si:H höhere optische Bandlücke und Transparenz im Sichtbaren, jedoch verringert ein zu hoher Kohlenstoffanteil in der Schicht die elektrische Leitfähigkeit. Als Kompromiss zwischen optimierten optischen und elektronischen Eigenschaften wird als Fensterschicht üblicherweise *p*-Typ a-SiC:H mit

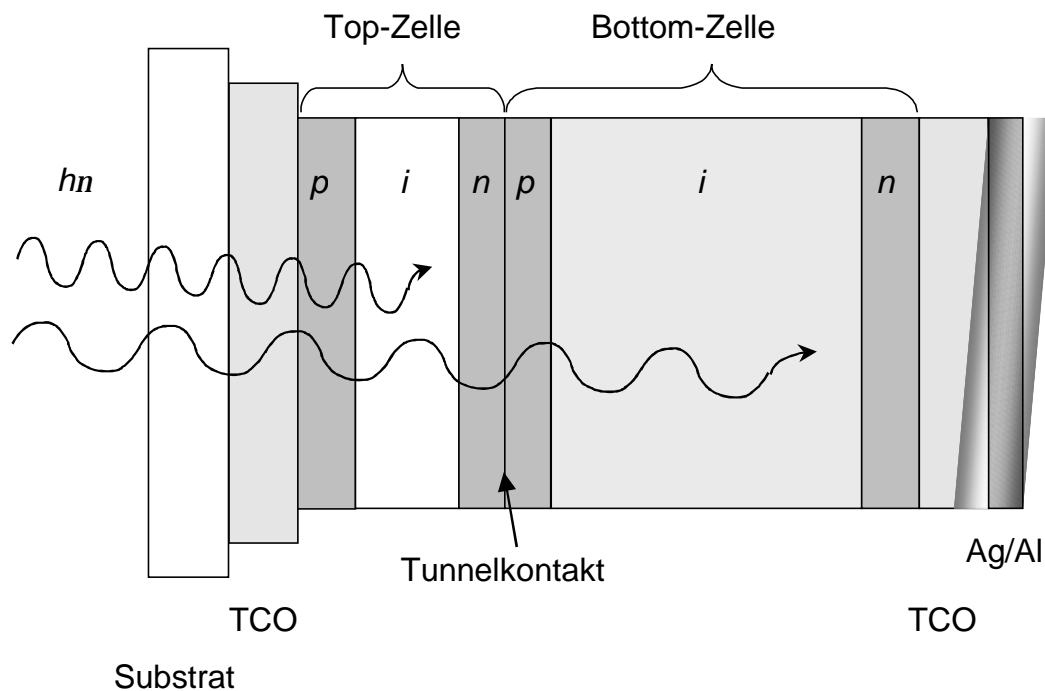


Bild 2.3: Der schematische Aufbau einer a-Si:H Tandemzelle. Das Licht kommt von links durch das transparente Substrat mit ebenfalls transparentem Frontkontakt (TCO). Auf der rechten Seite schließt ein reflektierender Rückkontakt den *pin pin* Aufbau ab.

einer Beweglichkeitslücke von etwa 2.0 eV bei einer Schichtdicke von 10-20 nm eingesetzt. Langwelliges Licht durchdringt diese Schicht fast verlustfrei, blaues Licht mit $\lambda < 400$ nm erleidet dabei optische Verluste von einigen 10 %.

Der Grund für den *in Lichteinfallrichtung* üblichen *pin-* (anstelle einem *nip-*)Aufbau ist folgender: Da gemäß dem Lambert Beer'schen Gesetz das meiste Licht in der Nähe der Fensterschicht absorbiert wird, ist für den *pin*-Aufbau der mittlere Driftweg für die generierten freien Löcher im Absorber zum *p*-Typ Kontakt kleiner als der für Elektronen zum *n*-Typ Kontakt. Da in a-Si:H die Löcherbeweglichkeit ein bis zwei Größenordnungen geringer ist als die der Elektronen, ermöglicht der Aufbau in *pin*-Geometrie eine bessere Sammlung der Photoladungsträger als ein Aufbau in *nip*-Geometrie.

Der **Absorber** soll einerseits einen möglichst großen Teil des Lichtes absorbieren, was große Schichtdicken erfordert. Um z.B. rotes Licht mit einer Wellenlänge $\lambda = 620$ nm zu 75% zu absorbieren, sind - je nach optischer Lücke des a-Si:H - Schichtdicken von 1 μ m und mehr erforderlich. Bei derartigen Schichtdicken steigt aber zum einen die Wachstumszeit auf für die Massenproduktion unverträgliche Werte an. Zum anderen sinkt mit größerer Schichtdicke das eingebaute elektrische Feld und damit die Effizienz der Ladungsträgersammlung. Als Kompromiss aus Lichtabsorption, Wachstumszeit und Ladungsträgertrennung haben sich in der Serienproduktion Absorberdicken von $d_i = 300-500$ nm bewährt.

Die folgende ***n*-Schicht** ist der Minus-Pol der Zelle. Auf der lichtabgewandten Seite ist eine hohe optische Transparenz nicht mehr zwingend notwendig, weshalb für diese Schicht keine Legierung mit Kohlenstoff oder eine besonders dünne Ausführung notwendig ist.

Im Falle einer Einfachzelle schließt ein metallischer **Rückkontakt** die Zelle ab. Um das an dieser Stelle noch nicht absorbierte Licht über Rückreflexion in den Absorber zu nutzen, greift man auf hochreflektierende Metalle wie Silber oder Chrom zurück, die allerdings teurer als das aus diesem Grund üblicherweise verwendete Aluminium sind. Diese Metalle bilden in Kontakt mit Si hochabsorbierende Zwischenschichten, die den Reflexionskoeffizienten auf unter 30% reduzieren [52]. Eine dünne (ca. 50-80 nm) Zwischenschicht aus TCO zwischen a-Si:H und Metall lässt den Reflexionskoeffizienten am Rückkontakt deutlich steigen und erhöht die photovoltaische Umwandlung vor allem von rotem Licht.

2.4 Mehrfachstrukturen aus amorphem Silicium: Tandem und Tripelzellen

Bei *pin*-Strukturen ist die Wahl der Absorberdicke stets ein Kompromiss aus maximaler Lichtabsorption und ausreichender Trennung photogenerierter Ladungsträger. Im Falle des hier behandelten Niedertemperatur a-Si:H mit seiner – verglichen mit bei höheren Substrattemperaturen gewachsenen Standardzellen - relativ hohen optischen Transparenz und verringerten elektronischen Qualität sind die Bedingungen hoher Lichtabsorption *und* Ladungsträgertrennung wesentlich schwieriger in einer einzigen *pin*-Struktur vereinbar. Einen Ausweg bieten sogenannte *Mehrfachstrukturen*, in der statt *eines* dicken Absorbers mehrere dünne, in Richtung des einfallenden Lichtes aufeinander gewachsene *pin*-Übergänge folgen.

Wichtigster Vertreter von Mehrfachstrukturen ist die durch das aufeinander folgende Wachstum zweier *pin*-Strukturen realisierte *Tandemzelle* (siehe Bild 2.3). Die dem Licht zugewandte *pin*-Zelle bezeichnet man als *Topzelle*, die darunter liegende als *Bottomzelle*. Wegen der elektrischen Serienschaltung beider Zellen sind die beiden Absorberdicken dabei so zu wählen, dass bei gegebener Beleuchtung in beiden Absorbern der gleiche Photostrom generiert wird. Nur dann können die in der Topzelle photogenerierten Elektronen mit den Löchern aus der Bottomzelle am inneren *pn*-Kontakt rekombinieren. Gemäß den Kirchhoff'schen Regeln ist die Spannung einer solchen, aus zwei beim Wachstum in Serie geschalteten Einzelzellen bestehenden Tandemzelle doppelt so hoch wie die einer Einfachzelle. Der Photostrom halbiert sich, da jedem Absorber nur die Hälfte des einfallenden Lichtes zur Verfügung steht. Die abgegebene Leistung $P = UI$ ist damit prinzipiell mit der einer Einfachzelle vergleichbar. In der Praxis weichen Photostrom und –spannung von dieser Idealvorstellung ab: Der innere *pn*-Kontakt erhöht die optischen Verluste. Andererseits ist bei ausreichender

Gesamtdicke beider Absorber durch die effizientere Ladungsträgertrennung in den dünneren Teilabsorbern der Photostrom einer Tandemzelle deutlich größer als die Hälfte des Stroms einer Einfachzelle mit nur einem dicken Absorber. Die geringere Rekombinationsrate verringert darüber hinaus den Einfluss der lichtinduzierten Degradation und erhöht somit die Stabilität der Kenngrößen unter Beleuchtung.

Unter Berücksichtigung dieser Eigenschaften stellt die Tandemzelle trotz der größeren Anzahl der Herstellungsschritte eine Alternative zur Einfachzelle mit deutlich gesteigertem Wirkungsgrad dar. Die überwiegenden Vorteile von Mehrfachzellen spiegeln sich in kommerziell erwerbbaaren Tandem- und *pin pin pin* Tripelzellen in a-Si:H Modulen wider.

Bei der Verwendung von gleichen Materialien für die Absorber der Top- und Bottomzelle wird das einfallende Licht in der Topzelle am stärksten absorbiert. Für eine Stromanpassung muss deren Absorber demnach wesentlich dünner (ca. 100 nm) sein als derjenige der Bottomzelle (300-400 nm). Dadurch wird die Top-Zelle anfällig für elektrische Kurzschlüsse, während die Bottomzelle wegen ihrer großen Dicke sowohl eine geringe Effizienz zur Trennung photogenerierter Ladungsträgerpaare als auch eine höhere Anfälligkeit gegenüber dem Staebler-Wronski-Effekt aufweist. Um aus diesem Grund die Schichtdicken beider Absorber hinsichtlich Kurzschlussfreiheit und Ladungsträgertrennung auf optimale Werte um 200 nm anzunähern, muss die optische Absorption der Topzelle reduziert und/oder die der Bottomzelle erhöht werden. Dazu bieten sich i) ein unterschiedlicher H-Gehalt der Schicht mit entsprechender Änderung der optischen Absorptionseigenschaften [38] oder die Verwendung von amorphem Silicium Germanium (a-SiGe:H) mit erhöhter Absorption v.a. für rotes und nahes IR-Licht an. Statt a-SiGe:H wird auch nanokristallines (nc-Si:H) Silicium erfolgreich als Absorbermaterial in der Bottomzelle einer sog. Mikromorphen Zelle [39] verwendet.

In der vorliegenden Arbeit ermöglicht das in Abschnitt 8.7 eingeführte und in Kapitel 10 auf PET Folien umgesetzte *protomorphe* Zellkonzept in verschiedenen Mehrfachstrukturen eine optimale Abstimmung der optischen und elektronischen Eigenschaften beider Absorber.

Weltrekordhalter für auf dem System a-Si:H basierenden Solarzellen ist zur Zeit die Firma United Solar Systems Corporation USSC mit einer *pin pin pin* Tripel-Struktur: Mit Hilfe des optimierten Einsatzes von a-Si:H und a-SiGe:H verschiedenen Ge-Gehaltes erreichen Yang *et al* [40] Laborzellen mit $\eta = 14.5\%$ Anfangswirkungsgrad.

3. Wachstum von Dünnschicht-Silicium

Die Abscheidung der in der vorliegenden Arbeit hergestellten Einzelschichten und Solarzellen aus dotiertem und undotiertem a-Si:H, pc-Si:H und nc-Si:H erfolgt in einer in Bild 3.1 schematisch dargestellten 3-Kammer PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*)-Anlage. Die drei Kammern bilden die Ladekammer, eine Depositionskammer für dotiertes und eine für undotiertes Si. Als Substrate dienen für Einzelschichten Corning 7059 Glas und unbeschichtete Kunststofffolien, für Solarzellen Asahi:U Glas mit gesputtertem und texturiertem SnO₂:F oder mit gesputtertem ITO beschichtete Plastikfolien. Die Depositionsgase sind in Wasserstoff (H₂) verdünntes Silan (SiH₄), wahlweise unter Zusatz von Methan (CH₄). Zur n-Typ Dotierung werden 2 % Phosphin (PH₃) verdünnt in SiH₄, zur p-Dotierung 2 % Diboran (B₂H₆) in SiH₄ zugesetzt. **Die H₂-Verdünnung** r_H definiert sich als das Verhältnis der

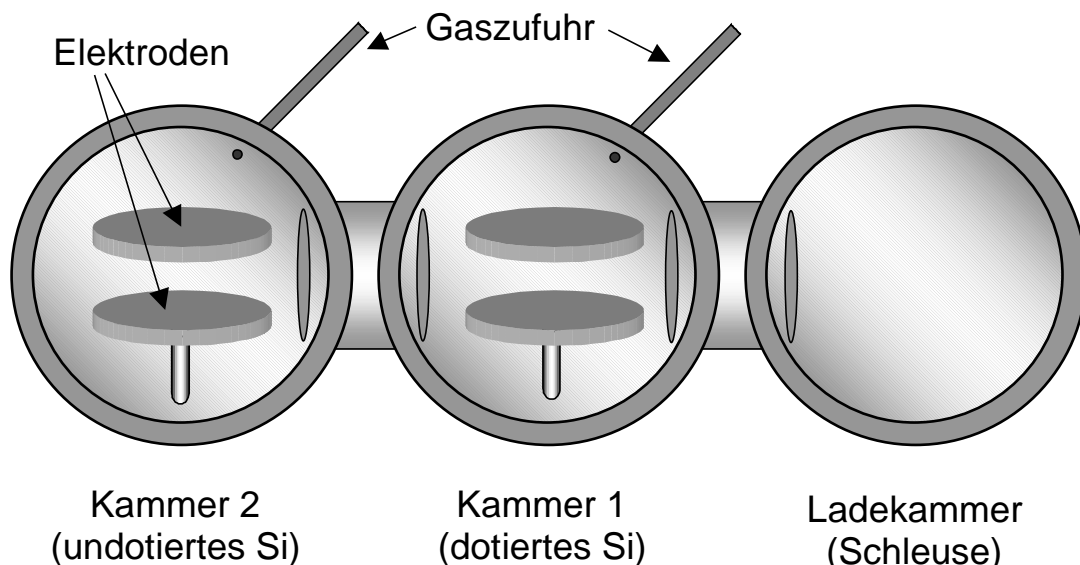


Bild 3.1: Der schematische Aufbau der verwendeten 3-Kammer Anlage mit Ladekammer und zwei getrennten Depositionskammern für undotiertes und dotiertes Material.

Summe aller Gasflüsse zur Summe aller Gasflüsse außer H₂ zu

$$r_H = \frac{[H_2] + [SiH_4] \{ + [CH_4] + [B_2H_6] + [PH_3] + \dots \}}{[SiH_4] \{ + [CH_4] + [B_2H_6] + [PH_3] + \dots \}} \geq 1 \quad (3.1)$$

Der Gasfluss ist wie üblich in sccm (*standard ccm per minute*) angegeben. Die Plasmafrequenz bei der Abscheidung der im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten Schichten ist $f = 13.56$ MHz für die dotierten und $f = 54.24$ MHz für die undotierten Schichten. Diese relativ hohe Frequenz ist nötig, um bei hohen H₂-Verdünnungen für protokristalli-

nes Silicium (pc-Si:H) eine für späteren hohen Durchsatz ausreichend hohe Wachstumsrate $r_d > 1 \text{ \AA/s}$ zu gewährleisten. Die Gasdrücke bei der Abscheidung bewegen sich zwischen $p = 150$ und 450 \mu bar , die Leistungsdichten im Plasma zwischen $P = 15$ und 100 mW/cm^3 . Die Substrattemperatur T_s ist in der vorliegenden Arbeit aus bereits genannten Gründen für Solarzellen zu $T_s = 75^\circ\text{C}$ gewählt. Zur Untersuchung von dotierten und undotierten Niedertemperatur-Einzelschichten kommen $T_s = 30 \dots 180^\circ\text{C}$ zur Anwendung.

Die **Metallkontakte** aus Cr, Ag oder Al zur elektrischen Charakterisierung von Einzelschichten und Solarzellen werden entweder *vor* der Si-Abscheidung direkt auf das Substrat oder *nach* der Abscheidung auf die Si-Schicht durch thermisches Verdampfen der entsprechenden Metalle in der gewünschten Geometrie durch eine Metallmaske aufgebracht

Über das **Wachstum** von a-Si:H gibt es sehr viele Veröffentlichungen mit detaillierten Modellen der dabei auftretenden atomaren und molekularen chemischen und physikalischen Vorgänge im Plasma [41] und auf der Wachstumsoberfläche [42]. Das genaue Verständnis dieser Vorgänge ist nicht Thema der vorliegenden Arbeit und soll hier zur Verdeutlichung der Grundlagen der PECVD-Abscheidung von Si in aller Kürze zusammengefasst werden.

Das Hochfrequenzfeld zwischen zwei flächigen Elektroden beschleunigt freie Elektronen, welche die Moleküle der Prozessgase aufbrechen. Für SiH_4 als Prozessgas entstehen vorwiegend die Radikale SiH , SiH_2 und SiH_3 in von den Wachstumsparametern abhängigen Anteilen [41], während bei sehr hohen Depositionsdrücken und Leistungen im Plasma höhere Si_xH_y -Verbindungen polymerisieren [43]. Die erzeugten Radikale treffen auf die Oberfläche der wachsenden Schicht und werden dort zuerst physikalisch gebunden. Abhängig von den Bedingungen auf der Wachstumsoberfläche wie atomarer Rauigkeit und Absättigung mit H, der Substrattemperatur und der Art der Radikale diffundieren diese auf der Oberfläche zu energetisch günstigen Gitterplätzen, wo sie eine chemische Si-Si Bindung ausbilden. Über thermische Aktivierung und H-Atome, die die oberen Wachstumslagen durchdringen, führen Verknüpfungsreaktionen in diesen Schichten zu einem durchgehenden a-Si:H Netzwerk. Zwei Beispiele solcher Reaktionen sind: $\text{SiH} + \text{SiH} \rightarrow \text{Si-Si} + \text{H}_2\uparrow$ oder unter Beteiligung von im Plasma gebildeten H-Atomen: $\text{SiH} + \text{Si}^- + \text{H} \rightarrow \text{Si-Si} + \text{H}_2\uparrow$. Weiterhin kann Wasserstoff auch über die Reaktion $\text{Si-Si} + \text{H} + \text{H} \rightarrow \text{SiH} + \text{SiH}$ bevorzugt schwache Si-Si Bindungen aufbrechen und anschließend passivieren. Über diese Reaktionen spielt Wasserstoff beim Wachstum von a-Si:H über die Katalyse der Verknüpfung zu einem Netzwerk mit hoher Nahordnung, als auch bei der Beseitigung verspannter Bindungen eine große Rolle.

4. Analysemethoden für Schichten und Zellen

4.1 Optische Transmissions-Spektroskopie

Die Optische Transmissions-Spektroskopie (OTS) liefert für Schichten neben der Dicke d die optischen und strukturellen Parameter optische Bandlücke E_T , Brechungsindex $n(I)$, Absorptionskoeffizient $a(I)$ und die Urbach Energie E_U . Diese Größen werden über die gemessene Transmission T_{opt} der Proben im Sichtbaren (VIS), Infraroten (IR) und Ultraviolett (UV) im maximalen Wellenlängenbereich $I = 200 \dots 3000 \text{ nm}$ mit dem Auswerteprogramm *diplot* [44] bestimmt. Die Messung der optischen Transmission $T_{\text{opt}}(I)$ erfolgt nach Bild 4.1 in einem kommerziell erhältlichen Spektrometer (Cary-5). Das Licht einer Halogenlampe bzw.

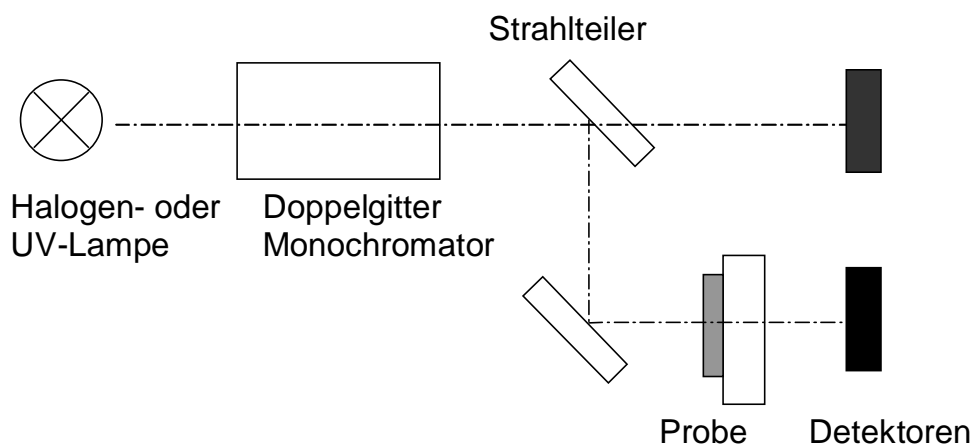


Bild 4.1: Der schematische Aufbau der optischen Transmissions-Spektroskopie

Hg-UV-Lampe (für den UV-Bereich) wird nach der spektralen Zerlegung in einem Doppelgitter Monochromator in zwei Teilstrahlen aufgespalten. Ein Strahl wird nach dem Durchgang durch die Probe als eigentliches Messsignal detektiert, der andere dient als Referenz zur Aufnahme der spektralen Lichtintensität. Die in *diplot* zur Modellierung für a-Si:H zugrunde gelegten physikalischen Zusammenhänge sind für eine Auswertung der Transmissionskurven von nc-Si:H nicht geeignet: Die Lichtstreuung an der rauen Oberfläche von nc-Si:H, die geringe Absorption nahe der optischen Bandlücke und sein räumlicher Aufbau aus kristallinen Bereichen und amorpher Matrix lassen sich mit dem in Bild 4.1 gezeigten Aufbau nicht erfassen und in *diplot* implementieren.

Die Untergrenze der zuverlässig messbaren Transmission liegt je nach Wellenlänge und verwendeter Blende zwischen $T_{\text{opt}} = 10^{-5}$ und 10^{-4} , was die Bestimmung von a dünner ($d < 300 \text{ nm}$) a-Si:H Schichten bis über 1 eV über deren optischer Lücke erlaubt. Wesentlich

schwieriger sind geringe Absorptionen ($T_{\text{opt}} \rightarrow 1$) zu messen und eindeutig von Interferenzerscheinungen und Absorption im Substrat zu trennen. Bei hinreichend dicken Schichten $d \approx 1 \mu\text{m}$ lässt sich für a-Si:H und pc-Si:H $\alpha(I)$ bis herunter zur optischen Bandlücke bestimmen.

4.2 Dunkel- und Photoleitfähigkeit

Die Bestimmung der Leitfähigkeit von Einzelschichten mit und ohne Beleuchtung erfolgt über metallische koplanare Kontakte (s. Bild 4.2) mit der Länge $L = 0.5 \text{ cm}$ und dem Kontaktabstand $D = 0.5 \text{ mm}$. Die Metalle Silber (Ag) oder Aluminium (Al) werden durch thermisches Verdampfen durch eine Schattenmaske auf die Si-Schicht aufgebracht, Chrom

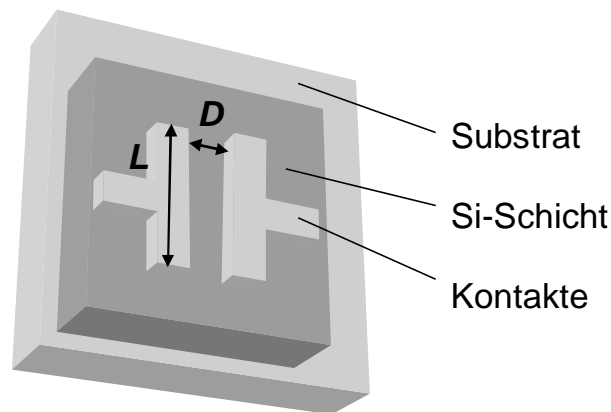


Bild 4.2: Die Geometrie der koplanaren Kontakte auf der Probe.

(Cr) vor dem Si-Wachstum auf das Substrat. Zur Messung des Photostroms leuchtet monochromatisches Licht den Kontaktzwischenraum (s. Bild 4.2) homogen aus. Die Messung (hell und dunkel) erfolgt bei Raumtemperatur an Luft. Da Adsorbate an der Oberfläche der Proben die Messergebnisse beeinflussen können, empfiehlt sich grundsätzlich ein Ausheizen der Proben vor der Messung im Vakuum, als auch eine im Vakuum durchgeführte Messung. Ein Ausheizschritt bei 100°C zur Entfernung von Wasseradsorbaten beeinflusst jedoch nachweislich (s. Kapitel 9) die elektronischen Eigenschaften der bei niedrigen Substrattemperaturen hergestellten Proben sehr stark und kann deshalb nicht angewandt werden. Auf Standardmessungen unter Schutzgas oder im Vakuum ohne vorheriges Ausheizen konnte aus folgenden Gründen verzichtet werden: In Kooperation mit dem Prager *Institute of Physics* der *Academy of Sciences of the Czech Republic* zu Vergleichszwecken im Vakuum durchgeführte Messungen ergaben keine signifikanten Unterschiede zu den am *ipe* an Atmosphäre gewonnenen Messergebnissen. Auch eine 'umgekehrte' Probenstruktur mit Kontakten in der Glas-Si Grenzfläche ohne Kontakt zur Umgebungsluft sowie eine zu Testzwecken zusätzlich aufgewachsene Deckschicht aus elektronisch inaktivem a-SiC:H auf der Probe ließen die Messergebnisse nahezu unverändert.

4.3 Die 'Konstante Photostrom Methode' (CPM)

Diese Messmethode liefert die spektrale optische Absorption einer Einzelschicht oder Zelle durch Auswertung des unter monochromatischer Beleuchtung generierten Photostrom [45, 46]. Der in [47] im Detail beschriebenen Messaufbau erlaubt Messungen im Bereich $\lambda = 350 \dots 2400$ nm. Der Begriff 'Constant Photocurrent' rührt daher, dass bei der Messung für alle Wellenlängen (bzw. innerhalb weniger Intervalle) der Photostrom I_{ph} über die Regelung der Photonenflussdichte F konstant gehalten wird. Damit bleibt auch die Lage des Quasiferminiveaus und somit die Lebensdauer der erzeugten Ladungsträger für alle Wellenlängen konstant. Mit der Annahme einer konstanten Lebensdauer lässt sich mit der Probengeometrie nach Bild 4.2 über

$$I_{ph} = konst. = \frac{L U R h_{hv}}{d} \Phi mt (1 - e^{-ad}) \stackrel{ad \ll 1}{\approx} \Phi mt a \Rightarrow a \propto \frac{1}{\Phi} \quad (4.1)$$

der *relative* Verlauf des optischen Absorptionskoeffizienten a bestimmen. Das Verhältnis h_{hv} der pro absorbiertem Photon angeregte freie Ladungsträger, der Reflexionskoeffizient R sowie mt werden dabei näherungsweise für alle Wellenlängen als konstant angenommen. Die *quantitative* Bestimmung von $a(\lambda)$ erfolgt über eine Anpassung der relativen $a(\lambda)$ -Werte an die aus OTS bestimmten Werte für den Absorptionskoeffizienten.

Der Vorteil von CPM gegenüber optischer Transmissionsspektroskopie (4.1) ist die hohe Empfindlichkeit zur Absorptionsbestimmung bei Photonenenergien deutlich unterhalb der optischen Bandlücke bis hinab zu 0.5 eV. Der bei diesen geringen Energien spektral hochaufgelösten Nachweis von Übergängen in bzw. aus Bandausläufern und Defektniveaus nahe der Mitte der Beweglichkeitslücke ermöglicht die Bestimmung der exponentiellen Steigung von a unterhalb der optischen Bandlücke. Die mit dieser Steigung korrelierte *Urbach Energie* E_U [48] ist ein Maß für die Nahordnung im a-Si:H, der Absorptionskoeffizient bei $h\nu < 1.5$ eV ist über die Korrelation $N_{db} \approx a(1.2 \text{ eV}) \times 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [49] ein Maß für die Defektdichte in der Probe.

Neben den strukturellen Größen E_U und N_{db} lässt sich mit CPM bei bekanntem F und a die Größe mt quantitativ bestimmen. Für rotes Licht, das wegen seiner großen Eindringtiefe die untersuchten Proben homogen ausleuchtet, spielt $mt(2.0 \text{ eV})$ in Kapitel 6 bei der Charakterisierung von Einzelschichten eine große Rolle. Das Produkt aus Beweglichkeit und Lebensdauer photogenerierter Ladungsträger dient dabei der Bestimmung der elektronischen Qualität der untersuchten Schichten. Die oft verwendete Photoleitfähigkeit s_{ph} hingegen hängt

auch von den optischen Absorptionseigenschaften der Probe ab, ihre Angabe würde die elektronische Qualität niedrig absorbierender pc-Si:H Schichten gegenüber a-Si:H unterschätzen.

Die verglichen mit optischer Transmissionsspektroskopie hohe Empfindlichkeit der CPM-Messung für sehr schwache Absorptionen erlaubt auch Absorptionsmessungen an nc-Si:H für geringe Photonenenergien. Allerdings verhindert die Überlagerung der amorphen und kristallinen Anteile in nc-Si:H zum CPM-Spektrum und eine wellenlängenabhängige optische Streuung an der rauen Oberfläche von nc-Si:H eine eindeutige Bestimmung der Größen Defektdichte und Urbachenergie.

4.4 Temperaturabhängige Dunkelleitfähigkeit

Diese Messmethode erlaubt für Einzelschichten die Bestimmung der Aktivierungsenergie E_a für die thermische Anregung freier Ladungsträger. Die bei gegebener Temperatur gemessene Dunkelleitfähigkeit hängt von E_a gemäß

$$s_d = s_0 \cdot \exp\left[-\frac{q E_a}{k_B T}\right] \quad (4.2)$$

ab. Die Größe E_a entspricht dem Abstand der Fermienergie E_F von der Leitungsbandkante E_{LB} (undotierte und n -Typ Schichten) bzw. Valenzbandkante E_{VB} (p -Typ Schichten), der Vorfaktor s_0 die Leitfähigkeit für Temperaturen $T \rightarrow \infty$. Trägt man $\log(s_d)$ über $1/T$ auf (Arrhenius-Darstellung), ergibt sich aus der Steigung der Messgeraden der Wert für E_a .

Für undotierte Proben ist E_a ein Maß für die Materialqualität: Ohne Verunreinigungen oder Defekte liegt das Fermienergielevel nahe der Mitte der Beweglichkeitslücke, es gilt also $E_a \cong E_g/2$. Für dotierte Proben ist die Minimierung der Aktivierungsenergie Voraussetzung für ei-

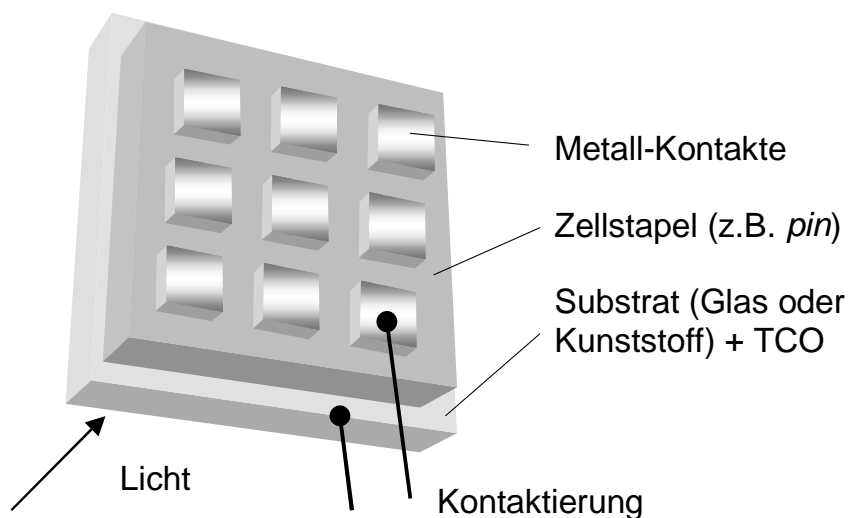


Bild 4.3: Der Messaufbau für eine durch das Substrat beleuchtete Solarzelle

ne hohe elektrische Leitfähigkeit. Bei einer genauen Auswertung nach Gl. (4.2) ist die Temperaturabhängigkeit von E_a selbst zu berücksichtigen: Die annähernd linearen Abhängigkeiten $E_{LB}(T)$ und $E_{VB}(T)$ bewegen die Bandkanten über den bei den Messungen verwendeten Temperaturbereich nach [50] um ca. 60 meV aufeinander zu, während sich der Abstand zwischen E_F und der näherliegenden Bandkante dabei um einige 10 meV verringert [51]. Für Betrachtungen grundlegender Trends in E_a bei unterschiedlichen Wachstumsparametern bleiben im Rahmen der vorliegenden Arbeit derartige Einflüsse unberücksichtigt.

4.5 Hellkennlinienmessung

Die Messung der Hellkennlinien von Solarzellen erfolgt unter AM1.5-Licht, das in Intensität und spektraler Verteilung durch die Kombination zweier Halogenlampen und einer Metaldampflampe sehr gut angenähert ist [52]. Zur Kühlung auf Raumtemperatur und zur Filterung des Infrarotanteiles des Lichts liegt die Zelle auf einer mit Wasser durchspülten Glasküvette. Zur Photostrommessung über den gewünschten Spannungsbereich werden zwei Kontaktstifte von oben auf den metallischen Rückkontakt der Zelle und das transparente TCO gesetzt, während die Beleuchtung von der gegenüberliegenden Seite aus durch das Substrat erfolgt. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit an relativ kleinen und dünnen a-Si:H und pc-Si:H Zellen gemessenen Photoströme liegen wegen der hohen optischen Bandlücke des Absorbermaterials bei wenigen mA. Die kleinen Ströme und die hohe Photospannung von a-Si:H Zellen erübrigen eine 4-Draht Messung [53]. Die Bestimmung der Kenngrößen der Zellen (Leerlaufspannung, Kurzschlussstromdichte, Füllfaktor und Wirkungsgrad) wird mit Hilfe selbst geschriebener Auswerteroutinen in Origin[®], einem Programm zur grafischen Darstellung und Auswertung von Datensätzen, durchgeführt und aufgetragen.

4.6 Ramanmessungen

Ramanmessungen ermöglichen über die von Raman und Krishnan [54] erstmals 1928 nachgewiesene inelastische Streuung von Licht die Bestimmung des kristallinen Volumenaanteils X_c von Si-Schichten [55, 56]. Für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen wird der Strahl eines Argon-Lasers ($\lambda = 514.5$ nm) auf die Probe fokussiert. Anregungsfrequenz f_A und Gitterschwingungen (mit um Größenordnungen geringerer Frequenz f_i) überlagern zum Teil nicht-linear, so dass sich das Schwingungsspektrum des Kristallgitters als Nebenlinien $f_A \pm f_i$ um die Anregungsfrequenz des Lasers im Sichtbaren spektroskopieren lässt. Zur Bestimmung von X_c in nc-Si:H wird das Ramanspektrum gemäß

$$\Phi_{Raman}(f) = \sum_{k=1}^3 I_k \cdot \exp\left[-\left(\frac{f - f_k}{2\Delta f_k}\right)^2\right] \quad (4.3)$$

in drei Gauß-verbreiterte Linien erlegt. Dabei sind I_k , f_k und Δf_k die Intensitäten, Grundfrequenzen und entsprechenden Verbreiterungen der amorphen Si-Si Schwingung ($f_1 = 480 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta f_1 = 60 \text{ cm}^{-1}$), der kristallinen Si-Si Schwingung ($f_2 = 522 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta f_2 = 3.5 \text{ cm}^{-1}$), und der Si-Si Oberflächenschwingung ($f_3 = 497 \text{ cm}^{-1}$) der an der Oberfläche von Kristalliten gebundenen Si-Atome. Sind A_1 , A_2 und A_3 die Integrale der jeweiligen Gauß-Kurven, definiert

$$X_c = \frac{A_2}{A_1 + A_2 + A_3} \quad (4.4)$$

den kristallinen Volumenanteil X_c im Material. Bei der Bestimmung nach Gl.(4.4) sind folgende Fehlerquellen zu berücksichtigen: Durch die begrenzte Eindringtiefe des anregenden Lichts tragen in der gewählten Messanordnung (Substrat ist dem einfallenden Laserstrahl abgewandt) vor allem die zuletzt gewachsenen Si-Schichten mit prinzipiell höherer Kristallinität zum Ramanspektrum bei. Die räumliche Verteilung der Kristallite beeinflusst selbst bei homogener Ausleuchtung einer Probe mit gegebenem kristallinen Anteil das Ramansignal und den daraus berechneten Wert für X_c . Die Lage des kristallinen Peaks verschiebt sich bei sehr kleinen Kristalliten bis $f_2 = 510 \text{ cm}^{-1}$. Damit sind die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Werte für X_c mit Fehlern behaftet und dienen lediglich als Abschätzung zur Untersuchung des ersten Auftretens und dem Verlauf kristalliner Volumenanteile an der Phasengrenze amorph/nanokristallin.

4.7 Rasterkraftmikroskopie

Diese in [57] eingehend beschriebene Messmethode (AFM, atomic force microscopy) liefert die räumlich hochaufgelöste Oberflächentopologie von Schichten. Über die gemessene Ablenkung einer sehr feinen Messspitze, die über die Probe bewegt wird, lässt sich die Oberfläche von Schichten mit einer lateralen und transversalen Auflösung von einigen nm auflösen. In der vorliegenden Arbeit konnte damit in Zusammenarbeit mit dem Prager *Institute of Physics* der *Academy of Sciences of the Czech Republic* die Verteilung amorpher und kristalliner Bereiche auf und in den Schichten bestimmt werden [58].

B Ergebnisse

5. Eigenschaften von Niedertemperatur a-Si:H

Bei hohen Substrattemperaturen T_s weist auf hohe Materialqualität optimiertes a-Si:H folgende Werte für die Größen auf, die seine strukturellen und elektronischen Eigenschaften beschreiben: Hegedus *et al.* [59] berichten von einer Urbach Energie von $E_U < 50$ meV für bei $T_s = 440$ °C hergestelltem a-Si:H, die Defektdichte liegt dabei unter 10^{-17} cm⁻³. Beck *et al.* [60] messen an bei $T_s = 260$ °C deponiertem a-Si:H ein mt -Produkt von $mt = 3.6 \times 10^{-7}$ cm²/V.

Bei geringeren Substrattemperaturen sind die strukturellen Besonderheiten in a-Si:H, welche die elektronische Qualität verringern, stärker ausgeprägt [61]. Sowohl die Störung der Nahordnung [62] als auch die Konzentration offener Si-Bindungen [63] nehmen für $T_s < 200$ °C zu. Das Auftreten solcher Materialverschlechterungen als auch die Möglichkeit, die Materialverschlechterungen bei geringen Substrattemperaturen mittels H₂-Verdünnung beim Wachstum teilweise zu kompensieren [61] ist hinreichend bekannt. Deshalb soll hier ein zusammenfassender Überblick über das Verhalten struktureller, optischer und elektronischer Eigenschaften von im Rahmen der vorliegenden Arbeit bei unterschiedlichen Substrattemperaturen T_s und gemäß (3.1) definierten H₂-Verdünnungen r_H auf Glas hergestellten Schichten gegeben werden. Die Bezeichnung 'H₂-verdünnt' bedeutet in allen Fällen ein $r_H = 20$. Bei als *unverdünnt* bezeichneten Schichten wurde dem Prozessgas kein H₂ beigefügt. Die Plasmafre-

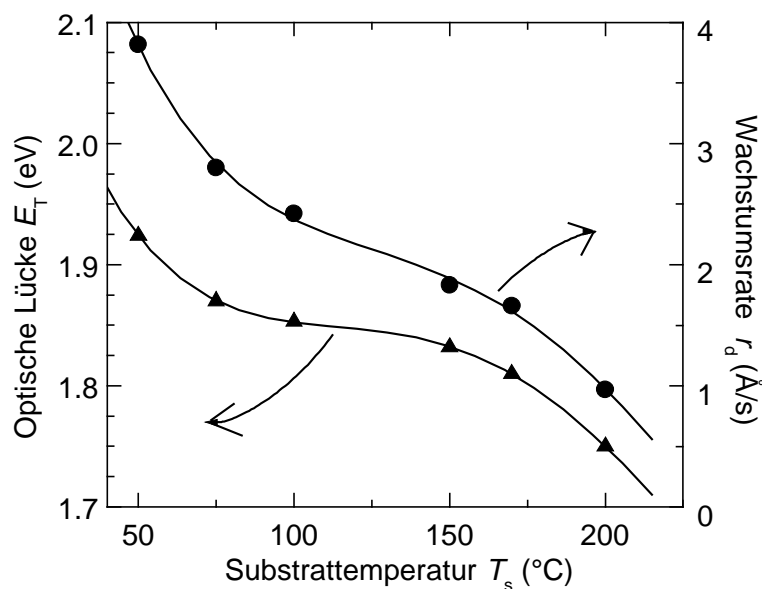


Bild 5.1: Sowohl die Wachstumsrate als auch die optische Bandlücke im Rahmen der vorliegenden Arbeit ohne H₂-Verdünnung hergestellter a-Si:H Schichten steigen zu geringen T_s hin bei sonst konstanten Wachstumsbedingungen stark an.

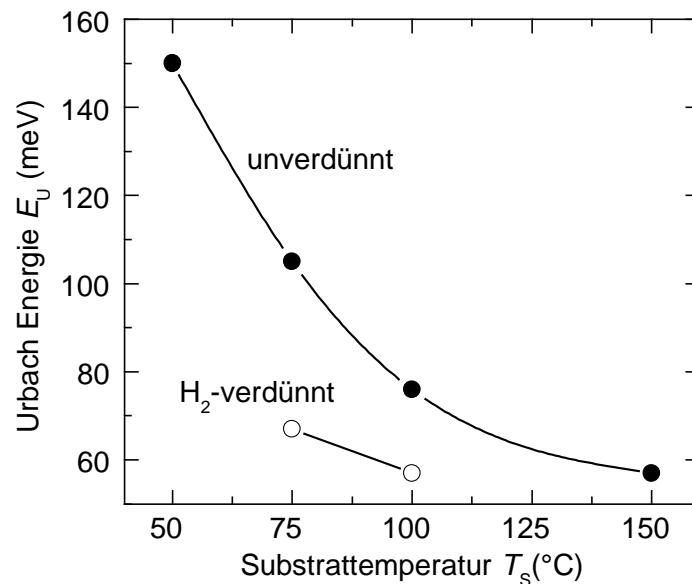


Bild 5.2: Die zu geringen T_s stark ansteigende Urbachenergie spiegelt strukturelle Verschlechterungen unverdünnt hergestellter (volle Kreise) a-Si:H Schichten wider, was mit H_2 -Verdünnung (offene Kreise) zum Teil kompensiert werden kann.

quenz lag in allen Fällen bei $f = 13.56$ MHz. Plasmaleistungen und Depositionsdrücke wurden innerhalb einzelner Probenserien konstant gehalten.

Bild 5.1 zeigt die optische Bandlücke und die Wachstumsrate von bei $T_s = 50 \dots 200^\circ\text{C}$ unverdünnt hergestellten a-Si:H Schichten. Der starke Anstieg beider Größen zu geringen Substrattemperaturen hin spiegelt die bei geringem T_s fehlende Beweglichkeit der Atome und Atomgruppen auf und in der wachsenden Schicht wider: Ein dadurch erhöhter Haftkoeffizient von SiH_n -Gruppen auf der Wachstumsoberfläche fördert den chemischen Einbau der zunächst nur schwach physikalisch gebundenen Gruppen, was die Wachstumsrate entsprechend erhöht. Damit fehlt den Atomen die Möglichkeit, über Oberflächendiffusion optimale Gitterplätze für eine hohe Nahordnung zu finden und einzunehmen. Gleichzeitig ist bei geringen T_s die thermisch angeregte Verknüpfung der SiH_n -Gruppen unter H-Abspaltung an der Wachstumsoberfläche eingeschränkt. Der erhöhte Einbau von an SiH_n -Gruppen gebundenem Wasserstoff erhöht die optische Bandlücke des Materials.

Die Abnahme der atomaren Nahordnung in der Schicht korreliert mit einer steigenden Urbach Energie. Bild 5.2 zeigt einen Anstieg von $E_U \cong 60$ meV bei $T_s = 150^\circ\text{C}$ bis auf 150 meV bei $T_s = 50^\circ\text{C}$. H_2 -Verdünnung beim Wachstum verbessert die Nahordnung vor allem bei niedrigerem T_s und verringert E_U um über 40 meV (offene Kreise in Bild 5.2).

Auch die Defektdichte von a-Si:H steigt mit abnehmender Substrattemperatur und lässt sich über H_2 -Verdünnung der Prozessgase beim Wachstum verringern. In Bild 5.3 steigt die mit der Defektdichte korrelierte Absorption bei 1.2 eV (s. Abschnitt 4.3) bei einer Verringerung der Substrattemperatur von $T_s = 150^\circ\text{C}$ auf 50°C um zwei Größenordnungen.

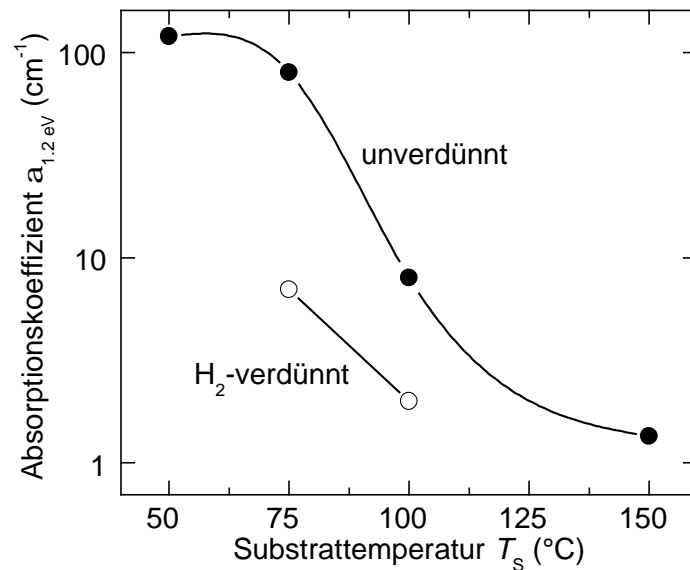


Bild 5.3: Analog zum Verhalten der Urbach Energie steigt die mit der Defektabsorption bei $hn = 1.2 \text{ eV}$ korrelierte Defektkonzentration bei geringen Substrattemperaturen stark an. Dieser Anstieg lässt sich durch H $_2$ -Verdünnung um etwa eine Größenordnung reduzieren.

gerung der Substrattemperatur von $T_s = 150^\circ\text{C}$ auf 50°C um zwei Größenordnungen. Mit H $_2$ -Verdünnung ist das Ausmaß des Anstiegs der Defektabsorption um etwa eine Größenordnung geringer.

Für die Kenngrößen der in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Niedertemperaturzellen ist die mit den strukturellen Verschlechterungen einhergehende verringerte *elektronische* Qualität der Schichten von Bedeutung. Bild 5.4 zeigt das aus CPM-Messungen (s. Abschnitt 4.3) bestimmte Produkt aus Beweglichkeit und Lebensdauer mt für unter rotem (2.0 eV) Licht erzeugte Photoladungsträger. Ohne H $_2$ -Verdünnung beim Wachstum fällt bei geringen T_s die Größe mt von $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}$ um fünf Größenordnungen auf $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{V}$ ab. Nach Gl.(2.6) lässt sich mit Absorbern derart schlechter elektronischer Qualität unterhalb $T_s = 100^\circ\text{C}$ keine Zelle mit nennenswertem Wirkungsgrad realisieren. Die in Bild 5.2 gezeigten strukturellen Verbesserungen H $_2$ -verdünnt hergestellter Schichten wirken sich mit einer vergleichbaren Abhängigkeit von der Substrattemperatur auch auf die elektronische Qualität aus: Bei $T_s = 100^\circ\text{C}$ steigt mt durch H $_2$ -Verdünnung um etwa eine, bei 75°C um fast zwei Größenordnungen.

Diese Messungen an eigenen Schichten spiegeln die beiden bereits aus der Literatur bekannten Phänomene von Niedertemperatur a-Si:H wieder: Ein starker Rückgang der strukturellen und elektronischen Qualität, welcher über den Parameter H $_2$ -Verdünnung zum Teil kompensiert werden kann. Die Ergebnisse zeigen aber auch, dass selbst ein hohes $r_H = 20$ bei geringen Substrattemperaturen nicht für a-Si:H hoher elektronischer Qualität ausreicht. Bei T_s

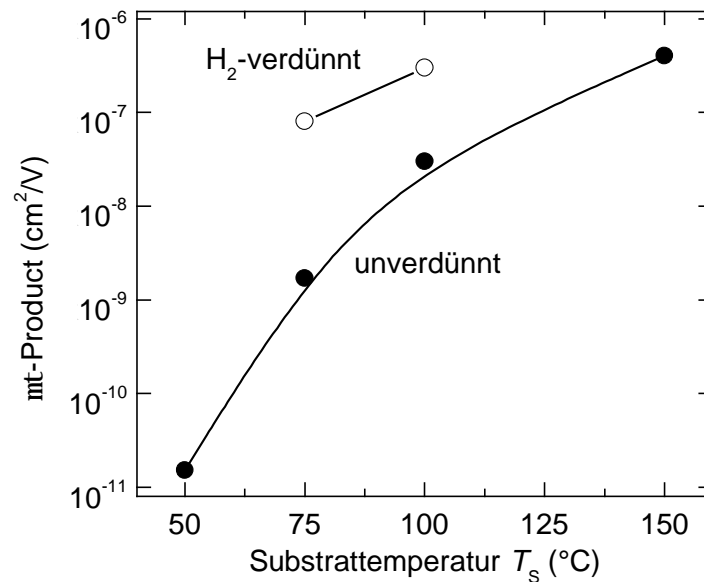


Bild 5.4: Die bei geringen Substrattemperaturen verschlechterten und mit H₂-Verdünnung verbesserten strukturellen Eigenschaften (vgl. Bild 5.2 und Bild 5.3) übertragen sich in die elektronischen Eigenschaften. Gerade bei kleinem T_s steigt das mt -Produkt der H₂-verdünnt gewachsenen a-Si:H Schichten gegenüber den unverdünnt gewachsenen Proben um Größenordnungen.

= 75°C ist die Defektabsorption H₂-verdünnt hergestellter Schichten eine Größenordnung über der von ‚device-quality‘ a-Si:H, das mt -Produkt eine Größenordnung darunter, und die Urbach Energie mit fast 70 meV deutlich über den 50 meV von strukturell gutem a-Si:H. Solarzellen mit hohen Wirkungsgraden sind mit Material derart geringer struktureller und elektronischer Qualität nicht realisierbar.

Im folgenden Kapitel werden die Größen E_U , mt und $a_{1,2eV}$ bei der Optimierung von Niedertemperatur Si-Schichten für den Einsatz in effizienten Solarzellen maßgebend sein. Für die Werte dieser Größen werden hierbei eine Urbach Energie $E_U < 60$ meV, ein $mt > 10^{-8}$ cm²/V, und eine Defektabsorption $a_{1,2eV} < 10$ cm⁻¹ angestrebt, was den Werten von unter Standardbedingungen (d.h. Substrattemperaturen $T_s > 150^\circ\text{C}$) hergestellten Silicium Schichten entspricht. Die Bewertung der elektronischen Qualität erfolgt über die Fotoempfindlichkeit mt/s_d . Dabei wird sich protokristallines Silicium als ein Material herausstellen, das nach oben genannten Kriterien auch bei geringen Substrattemperaturen für den Einsatz in effizienten Solarzellen geeignet ist.

6. Auftreten und Eigenschaften protokristallinen Siliciums

6.1 Vorbemerkung

Kapitel 5 hat gezeigt, dass die elektronische Qualität von Niedertemperatur a-Si:H für einen Einsatz in effizienten Solarzellen zu gering ist. Um trotz einer für das Wachstum auf PET Folie gegebenen Maximaltemperatur von 80°C Zellen mit hohem Wirkungsgrad zu realisieren, untersucht dieses Kapitel *protokristallines* Silicium (pc-Si:H), das in der vorliegenden Arbeit Silicium bezeichnet, welches an der Grenze der amorph/nanokristallinen Phase wächst.

In den letzten Jahren haben mehrere Arbeitsgruppen pc-Si:H im Hinblick auf einen Einsatz in Solarzellen mit – verglichen mit a-Si:H Zellen – deutlich verbesserten Kenngrößen untersucht. Als kritische Wachstumsparameter für den Phasenübergang a-Si:H/nc-Si:H wurden dabei die Substrattemperatur [61, 64], die Wachstumsrate und die Zusammensetzung der Prozessgase [61], sowie die Dicke der gewachsenen Schicht [65, 66] gefunden: In diesen durchweg bei höheren Substrattemperaturen > 150°C durchgeführten Untersuchungen förderten hohe Werte für die Substrattemperatur, Wasserstoffverdünnung von Silan, und die Schichtdicke, sowie eine geringe Wachstumsrate in jeweils starker Abhängigkeit der übrigen Parameter den Übergang von amorphem zu nanokristallinem Wachstum: Eine hohe Substrattemperatur unterstützt über die gesteigerte kinetische Energie der Atome deren Verknüpfung zum kristallinen Gitter. Eine hohe Konzentration an Wasserstoffatomen und -Ionen bricht selektiv vor allem die mit einem amorphen Netzwerk korrelierten verspannten, schwachen Si-Si Bindungen. Der Übergang von der amorphen zur nanokristallinen Phase bei großen Schichtdicken begründet sich auf die Tatsache, dass auf der Wachstumsoberfläche Bereiche mit hoher atomarer Ordnung der amorphen Phase, als auch Silicium-Kristallite eine Saatschicht für nachfolgend gewachsenes nc-Si:H bilden. Geringe Wachstumsraten fördern die Verbesserung der Nahordnung der Schicht, indem so den Atomen an der Wachstumsoberfläche vor ihrem Einbau in das Volumen mehr Zeit verbleibt, energetisch günstige Gitterplätze zu finden.

Protokristallines Silicium, das am Phasenübergang amorph/nanokristallin wächst, weist eine hinsichtlich struktureller und elektronischer Eigenschaften eine Materialqualität auf, die a-Si:H als auch nc-Si:H deutlich überlegen ist. So zeigen die Messungen von Alpium *et al.* [61] eine gesteigerte Fotoempfindlichkeit von pc-Si:H, die mit einer gegenüber a-Si:H um ein bis zwei Größenordnungen reduzierten Defektdichte korreliert. Für die vorliegende Arbeit entscheidend sind die über eine erhöhte Materialqualität verbesserten Kenngrößen von Solarzellen aus pc-Si:H. So halten Yang *et al.* [40] derzeit mit einem Wirkungsgrad von $\eta = 14.5\%$ einer Tripelzelle aus protokristallinem a-Si:H und a-SiGe:H den Wirkungsgrad-Weltrekord

für Solarzellen aus diesem Materialsystem. Später gelang der gleichen Arbeitsgruppe die Realisierung einer pc-Si:H Tandemzelle mit einer hohen Leerlaufspannung von 2.018 V [67].

Dieses Kapitel widmet sich deshalb der Frage, ob und wie pc-Si:H auch bei geringen Substrattemperaturen realisierbar ist. Für diese Untersuchungen ist das Substratmaterial aller in diesem Kapitel vorgestellten Schichten Glas, was sich in den vorhandenen Depositionsanlagen problemlos prozessieren lässt als Kunststofffolien. Neben der Schichtherstellung sind die Eigenschaften von Niedertemperatur pc-Si:H und insbesondere seine Eignung in Niedertemperatur-Solarzellen Gegenstand der Untersuchung. Die für eine spätere kommerzielle Abscheidung auf PET vorgegebenen Rahmenbedingungen beim Wachstum der Si-Schichten sind eine Substrattemperatur unter 80°C, eine Wachstumsrate über 1 Å/s und Schichtdicken kleiner 500 nm. Als freier Parameter für das Wachstum von pc-Si:H an der amorph/nanokristallinen Phasengrenze bleibt die H₂-Verdünnung des Prozessgases Silan. Eine elektronische, optische und strukturelle Charakterisierung der a-Si:H und pc-Si:H Schichten, welche die herausragenden Eigenschaften von pc-Si:H als Absorbermaterial für Niedertemperatur-Solarzellen herausstellt, schließt mit einer Analyse des Wachstumsstarts von nc-Si:H.

6.2 Wachstum von protokristallinen Silicium bei 40°C und 75°C

Protokristallines Silicium wächst an der Phasengrenze a-Si:H/nc-Si:H [68]. Der starke Anstieg in der Dunkelleitfähigkeit [69] beim Übergang von a-Si:H ($s_d \approx 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) nach nc-Si:H ($s_d \approx 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [61]) um mehrere Größenordnungen erlaubt eine Bestimmung des Phasenübergangs. Der starke Anstieg in s_d ist vor allem auf eine reduzierte Beweglichkeitslücke zurückzuführen, die für nc-Si:H mit 1.1 eV [70] deutlich unter derjenigen von a-Si:H liegt. Ein weiterer Hinweis für das Überschreiten der Phasengrenze ist ein Ramansignal der kristallinen Phase in nc-Si:H Schichten [69]. Ein solches Signal ist jedoch erst ab einem kristallinen Volumenanteil von einigen Prozent messbar und erlaubt damit keine Bestimmung der ersten Kristallitbildung in der Schicht. Röntgenbeugung als Analysemethode erfordert für eine Bestimmung sehr geringer kristalliner Volumenanteile Schichtdicken von einigen μm und ist deshalb ebenfalls keine geeignete Messmethode zur Bestimmung kleiner Kristallite: Bei derart großen Schichtdicken würde jedoch – wie zum Schluss des Kapitels gezeigt – das Signal von nachfolgend wachsendem nc-Si:H das der ersten Kristallitbildung überlagern [71].

6.2.1 Substrattemperatur und Phasenübergang

Zur Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher PET-kompatibler geringer Substrattemperaturen $T_s < 80^\circ\text{C}$ auf das Auftreten von pc-Si:H dient im Folgenden ein Vergleich

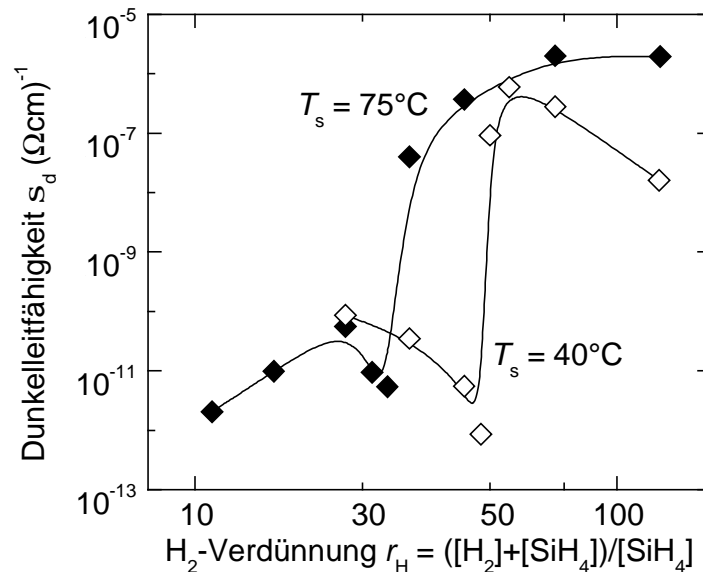


Bild 6.1: Bei einer bestimmten H_2 -Verdünnung r_H beim Wachstum steigt die Dunkelleitfähigkeit s_d von ca. 600 – 900 nm dicken Si-Schichten auf Glas sprunghaft um etwa fünf Größenordnungen an. Dieser Anstieg korreliert mit dem Übergang von a-Si:H zu nc-Si:H und erfolgt bei geringeren Substrattemperaturen T_s bei höherem r_H .

zweier bei verschiedenen T_s gewachsenen H_2 -Verdünnungsserien. Depositionsdruck und Plasmaleistung steigen bei beiden Serien mit r_H . Dadurch ist für alle Schichten $r_d \approx 1 \text{ \AA/s}$, was Auswirkungen besonders geringer Wachstumsraten auf die Schichteigenschaften ausschließt.

Bild 6.1 zeigt die Dunkelleitfähigkeit s_d von bei $T_s = 75^\circ\text{C}$ und 40°C abgeschiedenen Si-Schichten. Der plötzliche Anstieg von $s_d = 10^{-12} - 10^{-11} (\Omega\text{cm})^{-1}$ auf über $10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$ bei einer kritischen H_2 -Verdünnung kennzeichnet den Phasenübergang a-Si:H/nc-Si:H. Die Auswertung der (hier nicht gezeigten) Ramanspektren beider Schichtserien bestätigt den Phasenübergang: Der aus Gl.(4.4) abgeleitete kristalline Volumenanteil X_c der Schichten (Bild 6.2) wird ab einer bestimmten Mindest- H_2 -Verdünnung nachweisbar und steigt zu höheren r_H weiter an. Für beide Substrattemperaturen korreliert ein $X_c > 0$ mit Dunkelleitfähigkeiten über $10^{-7} (\Omega\text{cm})^{-1}$. Das daraus abgeleitete nanokristalline Wachstum setzt bei geringeren Substrattemperaturen erst ab einer höheren kritischen H_2 -Verdünnung ein, die für die $T_s = 75^\circ\text{C}$ Schichten $r_H \approx 30$, und für die $T_s = 40^\circ\text{C}$ Schichten $r_H \approx 46$ beträgt. Diese Temperaturabhängigkeit ist für höhere Substrattemperaturen hinreichend bekannt und auf eine durch fehlende thermische Aktivierung unterdrückte Nukleation von Si-Kristalliten auf der Wachstumsoberfläche der Schicht zurückzuführen. So messen Kamei *et al* [72] aus Ramanspektren an $T_s = 200^\circ\text{C}$ Proben einen kristallinen Anteil bereits bei $r_H = 11$. Die hier gezeigten Ergebnisse zeigen die Möglichkeit auf, selbst bei sehr geringen Substrattemperaturen von 40°C bei Wachstumsraten $r_d > 1 \text{ \AA/s}$ protokristallines Silicium zu realisieren.

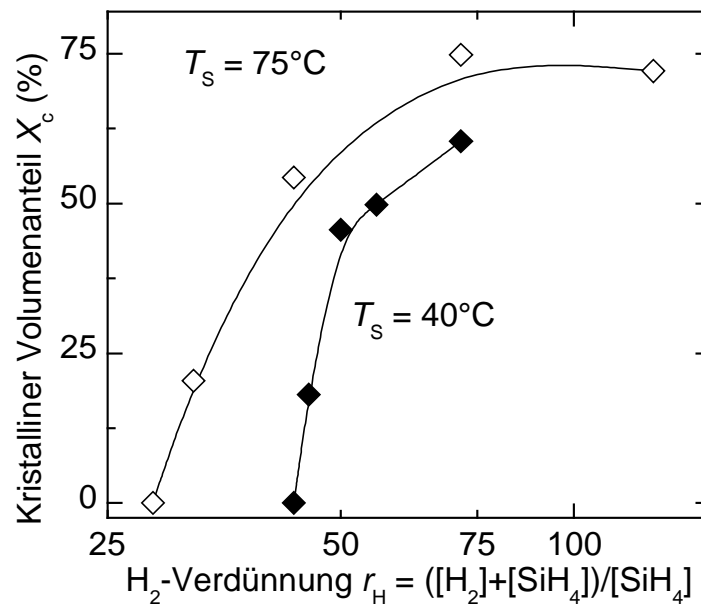


Bild 6.2: Der kristalline Volumenanteil X_c der ca. 600-900 nm dicken, bei 75°C und 40°C auf Glas deponierten Si-Schichten wird bei einer bestimmten Mindest- H_2 -Verdünnung r_H aus Ramanspektren erkennbar und steigt zu höheren r_H weiter an. Das mit X_c korrelierte nanokristalline Wachstum setzt bei geringeren Substrattemperaturen später ein.

6.2.2 Der Einfluss der Schichtdicke

Neben der Substrattemperatur als ein bestimmender Parameter für die für pc-Si:H kritische H_2 -Verdünnung spielt auch die *Schichtdicke* für den Übergang a-Si:H/nc-Si:H eine entscheidende Rolle [65, 66]. Bei geeignet gewähltem r_H vollzieht sich unter konstanten Wachstumsbedingungen der Übergang von amorphem zu nanokristallinem Wachstum bei einer bestimmten Dicke der wachsenden Schicht. Bei zu geringem r_H bleibt die Schicht auch für große Dicken amorph, während bei großem r_H sehr frühzeitig nanokristallines Wachstum einsetzt und die Eigenschaften der Schicht dominiert.

Für ein r_H , das zu pc-Si:H führt, ist die Schichtdickenabhängigkeit der Si-Phase für die Anwendung in Bauteilen besonders kritisch: In diesem Fall erfolgt der Start nanokristallinen Wachstums bei Schichtdicken, die denen von später realisierten pc-Si:H Absorbern in Solarzellen entsprechen. Deshalb ist für pc-Si:H Schichten und Zellen die Kenntnis darüber Voraussetzung, wie die kritische H_2 -Verdünnung für das Wachstum von pc-Si:H und dem Übergang zu nc-Si:H von der Schichtdicke selbst abhängt. Als charakteristische Messgröße dient wiederum der Anstieg in der Dunkelleitfähigkeit s_d , der - wie gezeigt - mit dem Start nanokristallinen Wachstums korreliert. Bild 6.3 zeigt $s_d(r_H)$ von $d = 200$ und 600 nm dicken, bei 75°C gewachsenen Proben. Während bei der dickeren Schichtserie der Übergang a-Si:H/nc-Si:H bei $r_H \approx 30$ erfolgt, beträgt die kritische H_2 -Verdünnung für die $d = 200$ nm Proben $r_H \approx 45$. Demnach sind zur Realisierung dünner pc-Si:H Schichten, die in den später vor-

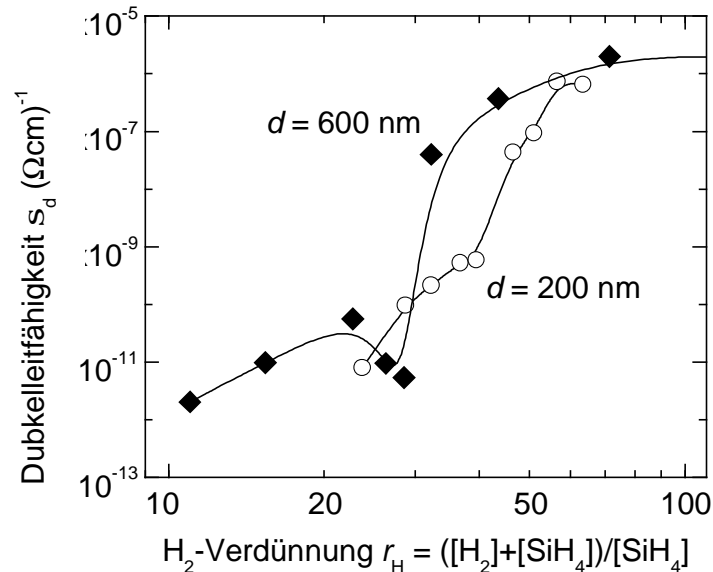


Bild 6.3: Der Sprung in der Dunkelleitfähigkeit bei einer bestimmten H_2 -Verdünnung kennzeichnet den Phasenübergang a-Si:H/nc-Si:H bei 75°C Substrattemperatur. Bei geringen Schichtdicken ist das kritische r_H für diesen Übergang zu größeren Werten hin verschoben.

gestellten protomorphen Solarzellen als Absorber eingesetzt werden, höhere H_2 -Verdünnungen zu wählen. Wenn andererseits die Wachstumsparameter aus Untersuchungen an dünnen Schichten für das Wachstum dickerer Schichten übernommen werden, verhindert der Start nanokristallinen Wachstums pc-Si:H Schichten hoher elektronischer Qualität.

Bild 6.4 fasst die hier vorgestellten Ergebnisse zum Einfluss der Größen Substrattemperatur T_s , H_2 -Verdünnung r_H und Schichtdicke d auf die erzielte Wachstumsphase von Silicium schematisch zusammen. Der durch diese drei Größen aufgespannte Parameterraum untergliedert sich in die amorphe (kleine Werte für T_s , r_H und d) und die nanokristalline (große Werte für T_s , r_H und d) Phase von Si. An der Grenze beider Phasen wächst pc-Si:H.

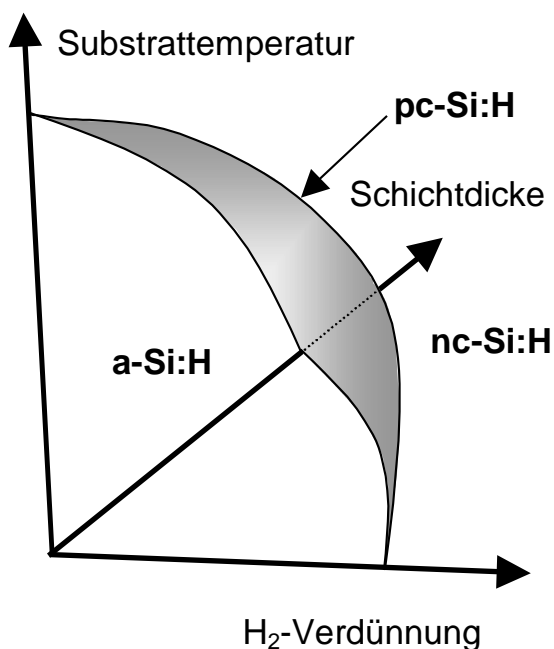


Bild 6.4: Der Parameterraum für das Wachstum von Silicium ist in diesem Schema durch die Größen Substrattemperatur, H_2 -Verdünnung und Schichtdicke aufgespannt. Bei kleinen Werten dieser Größen (= innerhalb der eingezeichneten aufgespannten Fläche) wächst Silicium amorph, bei großen Werten (= außerhalb der Fläche) nanokristallin. In einem schmalen Grenzbereich zwischen beiden Phasen wächst protokristallines Silicium mit besonderen strukturellen, optischen und elektronischen Eigenschaften, die im Text vorgestellt werden. Eine quantitative Ausführung dieser qualitativen Darstellung zeigt Tabelle 6-I.

Tabelle 6-I: Die für protokristallines Wachstum von Silicium erforderliche (*kritische*) H_2 -Verdünnung r_H in Abhängigkeit ausgewählter Wachstumsparameter, wie sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit anhand unterschiedlicher Probenserien bestimmt wurden. Die Serien a) und b) sind in Bild 6.6, Serien b) und c) in Bild 6.3 gegenübergestellt. Die Serien d) und f) werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht explizit vorgestellt.

	Substrattemperatur T_s (°C)	Plasmafrequenz f (10^6 s^{-1})	Schichtdicke d (nm)	Wachstumsrate r_d (Å/s)	Kritische H_2 - Verdünnung r_H
a)	40	54.24	600 .. 900	1.5	50
b)	75	54.24	600 .. 900	1.5	30
c)	75	54.24	200 .. 250	1.5	45
d)	75	54.24	200 .. 250	1.0	39
e)	75	54.24	800 .. 1000	1.0	32
f)	75	54.24	500 .. 750	0.8	36

Dieses Schema bietet allerdings keinen genauen quantitativen Zusammenhang zwischen Parametern und erzielter Si-Phase, noch ist es bezüglich der aufgeführten Wachstumsparameter vollständig. Sowohl Art und Beschaffenheit des Substrats als auch die Wachstumsrate haben sich in den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen an Niedertemperatur-Schichten auf die erzielte Phase von Si ausgewirkt (hier nicht explizit gezeigt): Die Verwendung von c-Si Substraten anstelle von Glas oder Kunststoffen, sowie geringe Wachstumsraten unter 1 Å/s begünstigen das Wachstum von nc-Si:H. Als Übersicht zeigt Tabelle 6-I unterschiedliche Gruppen von Wachstumsparametern, wie sie in eigenen Studien zu protokristallinem Wachstum von Silicium auf Glas geführt haben.

6.3 Elektronische Eigenschaften

Die Ergebnisse aus strukturellen Untersuchungen der vorangegangenen Abschnitte zeigen die Möglichkeit, sowohl bei sehr geringen Substrattemperaturen als auch in sehr dünnen Schichten pc-Si:H zu realisieren. Dieser Abschnitt behandelt die Frage, in welchem Ausmaß die elektronische Qualität von pc-Si:H im Vergleich zu a-Si:H erhöht ist. Als Maß für die bei höheren Substrattemperaturen bekannte [61] Qualitätssteigerung dient das mt/s_d -Verhältnis nach dem Wachstum sowie die Stabilität von mt/s_d gegenüber lichtinduzierter Degradation.

Bild 6.5 zeigt die Fotoempfindlichkeit mt/s_d als Funktion der H_2 -Verdünnung r_H von bei $T_s = 75^\circ\text{C}$ gewachsenen a-Si:H, pc-Si:H und nc-Si:H Schichten mit Schichtdicken zwischen 600 und 900 nm in den Zuständen initial (a), für 16 Stunden bei 110°C im Vakuum getempert (b) und für 100 Stunden unter AM1.5 Beleuchtung an Luft degradiert (c). Durch das bereits in Bild 6.1 gezeigte lokale Minimum in s_d für Si am Phasenübergang a-Si:H/nc-Si:H

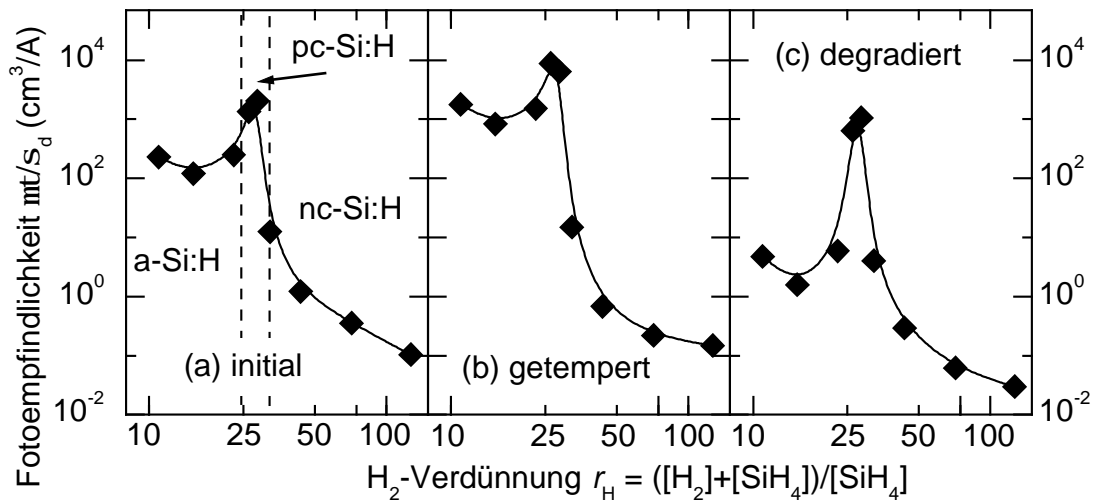


Bild 6.5: Die Fotoempfindlichkeit mt/s_d von Si-Schichten nach dem Wachstum (a) zeigt bei einer bestimmten H_2 -Verdünnung $r_H \approx 30$ ein deutliches Maximum zwischen amorphem ($r_H < 25$) und nanokristallinem ($r_H > 32$) Wachstum. Gegenüber Tempern bei 110°C für 16 Stunden (b) und Degradieren bei AM1.5 Beleuchtung für 100 Stunden (c) ist mt/s_d von pc-Si:H Schichten deutlich stabiler als von amorphem Silicium.

zeigt sich für die Schichten ein scharfes Maximum in mt/s_d . Dort ist im Zustand initial (a) die Fotoempfindlichkeit von pc-Si:H im Vergleich zu a-Si:H um ein bis zwei, im Vergleich zu nc-Si:H um über vier Größenordnungen erhöht, was die herausragende elektronische Qualität von pc-Si:H belegt. Die Stabilität von pc-Si:H zeigt sich im nachfolgenden Tempern und Degradieren: Beides wirkt sich auf die Fotoempfindlichkeit von a-Si:H deutlich stärker als auf diejenige von pc-Si:H aus, so dass im degradierten Zustand mt/s_d für pc-Si:H um drei Größenordnungen über der von a-Si:H liegt.

Bei einer weiteren Senkung der Substrattemperatur auf $T_s = 40^\circ\text{C}$ lässt sich ebenfalls, wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, pc-Si:H realisieren. Jedoch zeigt Bild 6.6 im Vergleich zur $T_s = 75^\circ\text{C}$ Serie deutliche Unterschiede in der elektronischen Qualität der ebenfalls $d = 600 \dots 900$ nm dicken $T_s = 40^\circ\text{C}$ Schichten. Gegenübergestellt ist hier die Fotoempfindlichkeit mt/s_d von a-Si:H, pc-Si:H und nc-Si:H in den Zuständen initial (a), getempert (b) und degradiert (c) von $T_s = 75^\circ\text{C}$ und $T_s = 40^\circ\text{C}$ Silicium. Die Prozessparameter für Tempern und Degradieren sind für beide Substrattemperaturen die gleichen.

Die Fotoempfindlichkeit der $T_s = 40^\circ\text{C}$ Schichten ist an der Phasengrenze drei Größenordnungen unter derjenigen der $T_s = 75^\circ\text{C}$ Schichten. Die kritische H_2 -Verdünnung für den Übergang a-Si:H/nc-Si:H verschiebt sich - wie bereits in Abschnitt 6.2 gezeigt - mit der Substrattemperatur. Nachfolgendes Tempern bei 110°C hat auf die Zunahme der Fotoempfindlichkeit der $T_s = 40^\circ\text{C}$ Schichten einen viel größeren Einfluss als auf die $T_s = 75^\circ\text{C}$ Schichten, während die $T_s = 40^\circ\text{C}$ Proben wesentlich stabiler gegenüber lichtinduzierter Degradation

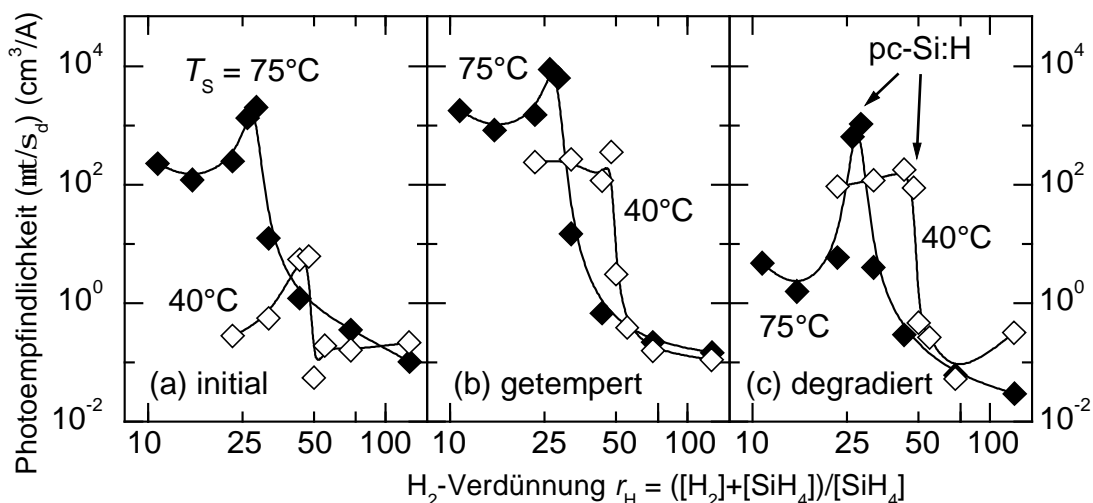


Bild 6.6: Das Maximum in mt/s_d bei der H_2 -Verdünnung r_H , die die amorphe und nanokristalline Phase von Si trennt, liegt bei geringerer Substrattemperatur T_s bei höherem r_H . Nach dem Wachstum (a) unterscheiden sich die Maxima in mt/s_d für beide T_s um drei Größenordnungen und nähern sich nach dem Tempern (b) und Degradieren (c) einander an.

sind. Damit liegt nach beiden Prozessen (c) die Fotoempfindlichkeit der $T_s = 40^\circ\text{C}$ Proben nur noch eine Größenordnung unter derjenigen der $T_s = 75^\circ\text{C}$ Serie.

Im Gegensatz zur $T_s = 75^\circ\text{C}$ Serie ist bei $T_s = 40^\circ\text{C}$ im Endzustand die Fotoempfindlichkeit mt/s_d von pc-Si:H und a-Si:H Schichten vergleichbar. Entweder ist das für die Untersuchung gewählte Raster in r_H zu grob gewählt, um auch für $T_s = 40^\circ\text{C}$ das Maximum in der Fotoempfindlichkeit zu lokalisieren. Oder die elektronischen Eigenschaften von pc-Si:H Schichten verhalten sich bei sehr geringen Substrattemperaturen gegenüber a-Si:H prinzipiell

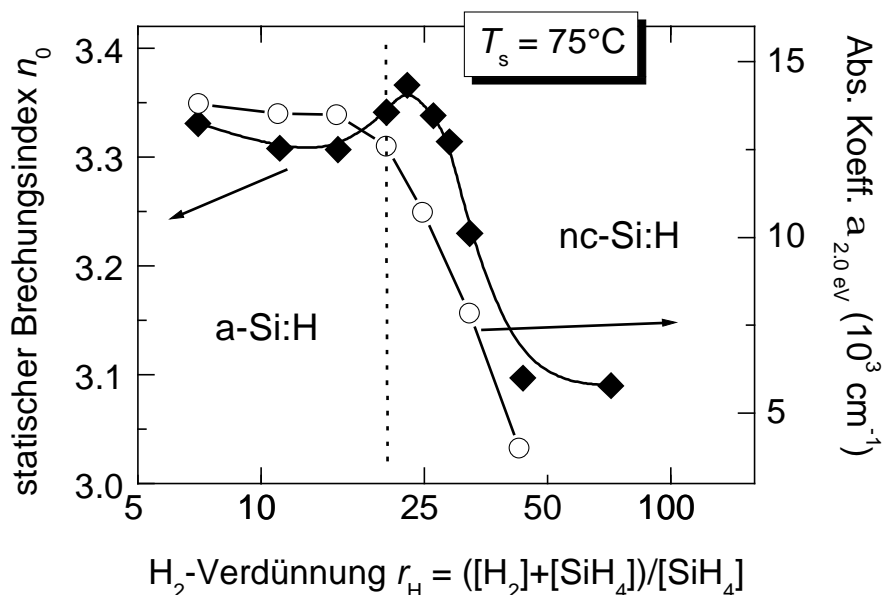


Bild 6.7: Der statische Brechungsindex n_0 ist in der Nähe des Phasenübergangs a-Si:H/nc-Si:H maximal. Der Absorptionskoeffizient für rotes Licht $a_{2.0\text{eV}}$ sinkt bereits für amorphe Schichten mit zunehmendem r_H und ist an der Phasengrenze um ca. 50% abgefallen.

anders. Für die in dieser Arbeit geforderte Substrattemperatur von 75°C zeigt sich pc-Si:H jedoch in seinen elektronischen Eigenschaften und seiner Langzeitstabilität gegenüber lichtinduzierter Degradation als geeignetes Absorbermaterial für Solarzellen auf PET.

6.4 Optische Eigenschaften

Neben den in den letzten Abschnitten behandelten elektronischen Eigenschaften sind die optischen Eigenschaften von Niedertemperatur-Silicium für eine Anwendung als Solarzellenabsorber von großer Bedeutung. Für bei höheren Substrattemperaturen abgeschiedenem a-Si:H [73] und seiner Mischverbindungen a-SiGe:H [74] und a-SiC:H [75] ist der optische Absorptionskoeffizient hinreichend bekannt und bestimmt den Aufbau unterschiedlicher Zelltypen aus diesen Materialsystemen. Für das Design von Niedertemperaturzellen aus a-Si:H, pc-Si:H und seiner in Abschnitt 8.7 behandelten Kombination zur protomorphen Zelle behandelt dieser Abschnitt nun die optischen Eigenschaften von Niedertemperatur-Silicium mit besonderem Schwerpunkt auf pc-Si:H mit seinen herausragenden elektronischen Eigenschaften.

Bild 6.7 zeigt den statischen Brechungsindex n_0 sowie den Absorptionskoeffizient $\alpha_{2.0\text{eV}}$ bei einer Photonenenergie $hn = 2.0\text{ eV}$, beide aus optischer Transmissionsspektroskopie (Abschnitt 4.1) bestimmt, als Funktion der Wasserstoffverdünnung r_{H} . Die Proben sind identisch mit den in Abschnitt 6.3 für die Bestimmung der elektronischen Eigenschaften verwendeten Schichten. Der aus dem Verlauf der Dunkelleitfähigkeit und Ramanmessungen bestimmte Phasenübergang a-Si:H/nc-Si:H ist als Linie eingezeichnet.

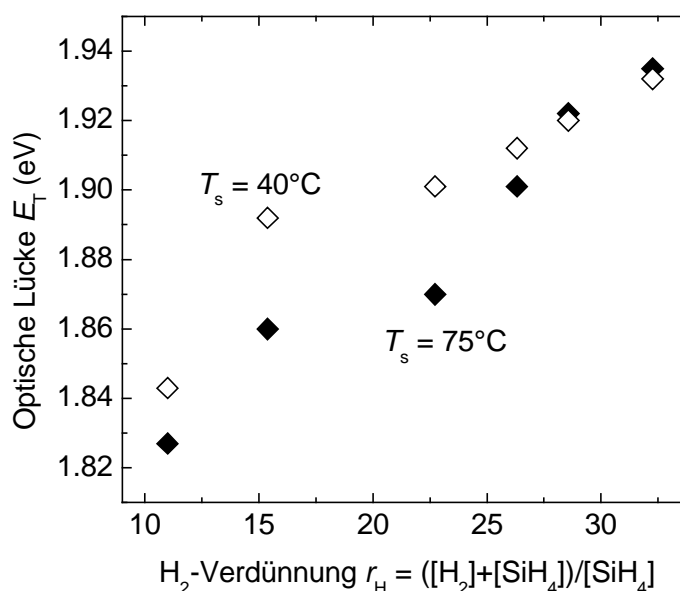


Bild 6.8: Die optische Lücke nach Tauc steigt mit zunehmender H_2 -Verdünnung für die Substrattemperaturen $T_{\text{s}} = 40^\circ\text{C}$ und 75°C stetig an. Bei geringerem T_{s} ist E_{T} vor allem bei kleinen Werten für r_{H} höher als bei $T_{\text{s}} = 75^\circ\text{C}$.

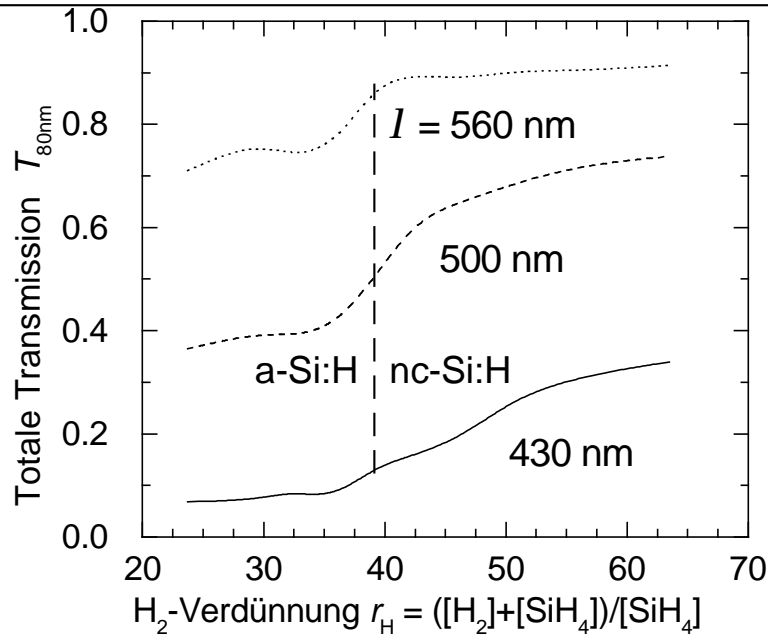


Bild 6.9: Die aus optischen Messungen abgeleitete Transmission $T_{80\text{nm}}$ eines 80 nm dicken Absorbers steigt mit der H_2 -Verdünnung am Phasenübergang für $I = 430 \text{ nm}$ (blaues Licht), $I = 500 \text{ nm}$ (grünes Licht) und $\lambda = 560 \text{ nm}$ (gelbes Licht) deutlich unterschiedlich an.

Der statische Brechungsindex n_0 hat in der Nähe des Phasenübergangs ein Maximum. Innerhalb eines Materialsystems erlaubt dieses Maximum Rückschlüsse auf dessen Dichte. So ist bekannt, dass in porösem Silicium Poren mit Abmessungen von sehr vielen Atomabständen den Brechungsindex herabsetzen [76]. In a-Si:H reduzieren Poren im nm-Bereich über deren Konzentration und Größe den statischen Brechungsindex [77]. Somit weist das hier gefundene Maximum in n_0 für pc-Si:H auf ein - verglichen mit a-Si:H - strukturell sehr dichtes Netzwerk hin. Das Moss'sche Gesetz [78], nach dem gemäß $n_0 \propto E_g^{-4}$ der Brechungsindex von Halbleitern mit der vierten Potenz der Bandlücke fällt, hat in dem in Bild 6.7 gezeigten a-Si:H/nc-Si:H Materialsystem keine Gültigkeit. Wie Bild 6.8 anhand bei $T_s = 40^\circ\text{C}$ und 75°C hergestellten a-Si:H und pc-Si:H Proben zeigt, steigt die optische Lücke mit n_0 von kleinen zu großen H_2 -Verdünnungen. Der Grund für den Anstieg $E_{\text{T}}(r_{\text{H}})$ ist vermutlich ein unterschiedlicher H-Gehalt und unterschiedliche H-Bindungsverhältnisse. Zur Klärung der $E_{\text{T}}(r_{\text{H}})$ Abhängigkeit bieten sich weiterführende Studien z.B. mittels IR-Spektroskopie an.

Sonnenlicht enthält einen hohen Anteil an rotem Licht um $h\nu = 2.0 \text{ eV}$ [79], welches zum größten Teil die dotierte Fensterschicht und das TCO einer Solarzelle durchdringt und daher dem Absorber ohne große optische Verluste zur photovoltaischen Umwandlung zur Verfügung steht. Während der Absorptionskoeffizient $a_{2.0\text{eV}}$ von Niedertemperaturschichten (Bild 6.7) bei $h\nu = 2.0 \text{ eV}$ bei geringeren H_2 -Verdünnungen einen für a-Si:H typisch hohen Wert [80] von $a_{2.0\text{eV}} \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ aufweist, beginnt $a_{2.0\text{eV}}$ bereits vor dem Phasenübergang stark abzufallen (Kreise in Bild 6.7). Dieses Verhalten verringert die Effizienz einer *pin*-Solarzelle

mit pc-Si:H Absorber deutlich. Jedoch wurde in Kapitel 3 erläutert, dass eine Transmission im langwelligen Bereich des Sonnenspektrums für effiziente Topzellen in Mehrfachstrukturen aus Niedertemperatur-Silicium Voraussetzung ist, um der Bottomzelle genug Licht für eine Stromanpassung beider Zellen zur Verfügung zu stellen. Darüber hinaus besitzt der ideale Topzellenabsorber eine hohe Absorption für kurzwelliges Licht, um im darunter liegenden inneren pn -Kontakt optische Absorptionsverluste zu minimieren. Wie die folgenden Überlegungen zeigen, sind beide Bedingungen für Niedertemperatur pc-Si:H in idealer Weise erfüllt: Bild 6.9 zeigt die aus gemessenen $a(I)$ abgeleitete absolute optische Transmission für verschiedene Wellenlängen eines 80 nm dicken Absorbers als Funktion von r_H . Die optischen Parameter sind aus optischer Transmissionsspektroskopie an 200 nm dicken Schichten bestimmt, der als Linie eingezeichnete Phasenübergang bei $r_H = 39$ aus Ramanmessungen. Für $I = 430$ nm (blaues Licht), $I = 500$ nm (grünes Licht) und $\lambda = 560$ nm (gelbes Licht) steigt $T_{80\text{nm}}$ mit r_H . Der für die verschiedenen I unterschiedliche Anstieg führt dazu, dass pc-Si:H eine gegenüber a-Si:H fast unverminderte Absorptionsfähigkeit für blaues Licht besitzt, während langwelligeres Licht deutlich besser transmittiert wird. Dieser steile Anstieg des Absorptionskoeffizienten von pc-Si:H oberhalb seiner optischen Bandlücke zeichnet pc-Si:H gegenüber a-Si:H somit für die Anwendung als Absorber in Topzellen von Mehrfachstrukturen aus. Auf diesen optischen Studien basiert das später in Kapitel 10 in verschiedenen Zellstrukturen realisierte *protomorphe* Konzept für Niedertemperatur-Solarzellen.

6.5 Strukturelle Eigenschaften

Die in den vorangegangenen Abschnitten untersuchten elektronischen und optischen Eigenschaften von Si am Phasenübergang a-Si:H/nc-Si:H sind für die Effizienz einer daraus aufgebauten Solarzelle entscheidend. Zur Untersuchung, warum die elektronische Qualität von pc-Si:H so gut ist, bietet sich eine strukturelle Analyse mittels CPM und Raman-Spektroskopie an.

Bild 6.10 stellt die aus CPM-Messungen bestimmte Urbach-Energie E_U dem aus Ramanpektren bestimmten kristallinen Volumenanteil X_c als Funktion der H_2 -Verdünnung r_H gegenüber. Mit zunehmendem r_H sinkt für a-Si:H die Urbach Energie und erreicht für pc-Si:H ($r_H \approx 30$) ein Minimum von $E_U = 72$ meV. (Dieser im Vergleich zu Hochtemperatur a-Si:H relativ hohe Wert konnte an eigenen, hier nicht explizit vorgestellten $T_s = 75^\circ\text{C}$ pc-Si:H Schichten durch geringere Wachstumsraten auf $E_U = 55$ meV gesenkt werden.) Bei noch höheren Werten für r_H ist die nur für a-Si:H und pc-Si:H definierte Urbach Energie nicht bestimmbar. Die Defektdichte N_{db} (die mit der in Bild 9.2 exemplarisch an zwei Absorbern ge-

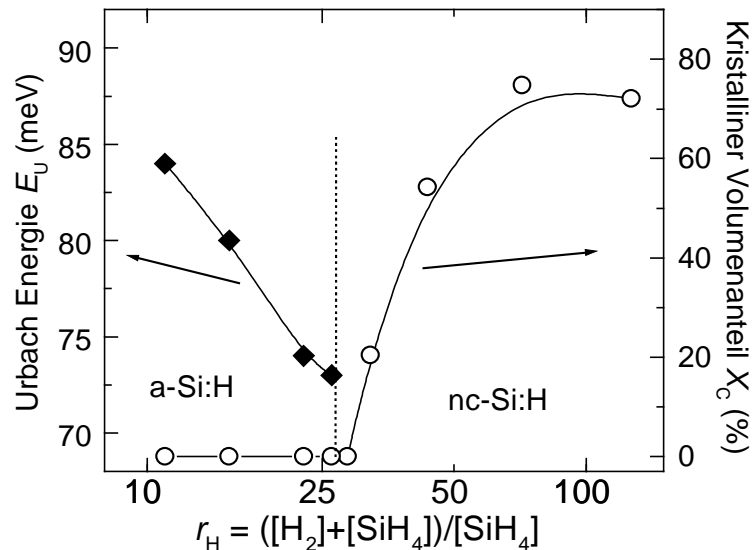


Bild 6.10: Das Minimum in der Urbach Energie E_U liegt für bei $T_s = 75^\circ\text{C}$ gewachsene Si-Schichten der Dicke 600 .. 900 nm bei einer H_2 -Verdünnung $r_H \approx 30$, für die aus dem Raman-signal gerade noch kein kristalliner Volumenanteil X_c nachweisbar ist.

zeigten Defektabsorption korreliert) sinkt mit zunehmendem r_H ebenfalls und liegt für pc-Si:H über eine Größenordnung unter der von niedrig ($r_H < 20$) H_2 -verdünnt gewachsenem a-Si:H. Steigt r_H weiter, beginnt nanokristallines Wachstum, wofür E_U und N_{db} nicht mehr über CPM bestimmbar sind. Für diese hoch H_2 -verdünnt gewachsenen Schichten wird ein $X_c > 0$ nachweisbar, das zu höherem r_H weiter ansteigt und bei $X_c \approx 0.7$ sättigt.

Bei 75°C gewachsenes pc-Si:H besitzt demnach einen amorphen, defektarmen Aufbau mit hoher Nahordnung. Seine strukturelle und die damit korrelierte elektronische Qualität ist der von Niedertemperatur a-Si:H deutlich überlegen und mit der von sogenanntem 'Standard' a-Si:H Schichten vergleichbar, die für kommerzielle Anwendungen in der Fotovoltaik um $T_s \approx 200^\circ\text{C}$ hergestellt werden. Die Empfindlichkeit der Ramanmessungen erlaubt jedoch keinen Nachweis eines sehr geringen ($< 5\%$) Volumenanteils aus kleinen Kristalliten oder kristallinen linearen und planaren Strukturen, wie es andere Gruppen mit aufwendigen TEM-Analysen an pc-Si:H gefunden haben [68]. Ob derartige Nano-Strukturen im Niedertemperatur pc-Si:H auftreten, wie sie gegebenenfalls räumlich angeordnet sind und ob und wie sie sich auf die elektronischen Eigenschaften auswirken, geht über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinaus und bietet Grundlage für weiterführende Untersuchungen.

6.6 Übergang zu nanokristallinem Wachstum

Übersteigt die H_2 -Verdünnung den Wert, der zum Wachstum von pc-Si:H führt nur geringfügig, zeigen sowohl ein sprunghafter Anstieg in s_d (Bild 6.3) als auch das Ramansignal (Bild 6.2) den Start von nanokristallinem Wachstum. Dieser Phasenübergang führt bei den im

Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Niedertemperaturschichten zu einem starken Rückgang in mt/s_d und verschlechtert – wie in Abschnitt 8.6 gezeigt werden wird - die Kenngrößen von Solarzellen mit entsprechenden Absorbern drastisch. Die im folgenden durchgeführten Studien dienen zum Verständnis dieses Phasenübergangs und tragen so dazu bei, sein Auftreten in Solarzellenabsorbern kontrolliert zu vermeiden. In Zusammenarbeit mit dem Prager *Institute of Physics* der *Academy of Sciences* konnte an eigenen Niedertemperatur Schichten der Übergang von amorphem zu nanokristallinem Wachstum verfolgt werden [58]. Dazu wurden Schichten unterschiedlicher Dicke unter Bedingungen hergestellt, die nachweislich zu nc-Si:H sehr nahe am Phasenübergang a-Si:H/nc-Si:H führen. AFM-Messungen liefern die Verteilung amorpher und nanokristalliner Bereiche auf der Oberfläche der Schichten. Über diese an der kompletten Dickenserie gewonnenen Bilder lässt sich die Verteilung des kristallinen Anteils im Volumen der Schicht rekonstruieren.

Bild 6.11 zeigt anhand von AFM-Bildern von vier aus der Dickenserie ausgewählten Schichten die Entwicklung der kristallinen Bereiche auf der Probenoberfläche als Erhebungen. Bei der dünnsten Schicht ((a), $d = 78$ nm) zeigen sich bereits ≈ 20 -40 nm große Kristallite auf der Oberfläche, deren Durchmesser mit der Schichtdicke annähernd linear auf $\varnothing \approx 80$ nm (b) und $\varnothing \approx 200$ nm (c) anwächst bis schließlich bei $d = 2230$ nm die kristallinen Bereiche zu einer geschlossenen Schicht auf der Oberfläche zusammenwachsen (d). Die Projektion der kristallinen Bereiche auf die Probenoberfläche ist annähernd kreisförmig. Dort, wo sich Kristallite bei ihrem Wachstum berühren, entstehen lineare Grenzbereiche (gut sichtbar in Bild 6.11 (c)), die mit zunehmender Schichtdicke bestehen bleiben (d). Die (hier nicht gezeigte) Dunkelleitfähigkeit ist für die dünnste Schicht mit $s_d \approx 10^{-9} (\Omega\text{cm})^{-1}$ mit der amorphen Schichten vergleichbar, und steigt für zunehmende Schichtdicken schnell auf Werte über $10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$ an.

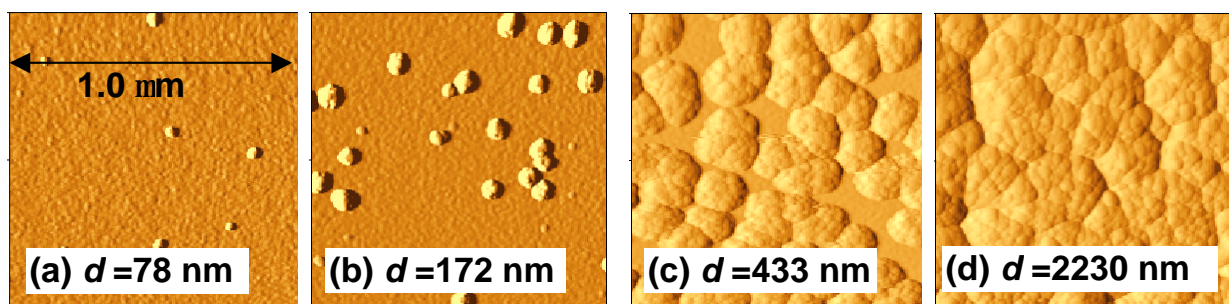


Bild 6.11: AFM-Messungen an einer unter konstanten Bedingungen gewachsenen Schichtfolge zeigen das erste Auftreten von Kristalliten (a), deren Wachstum (b), und Zusammenwachsen (c) zu einer geschlossenen nc-Si:H Oberfläche (d).

Diese Ergebnisse aus räumlich hochaufgelöster strukturellen Charakterisierung zeigen, dass schon bei einer H_2 -Verdünnung, die nur knapp über dem für pc-Si:H nötigen Wert liegt, bereits beim oder kurz nach dem Wachstumsstart punktförmige Inseln aus nc-Si:H entstehen. Bild 6.12 zeigt die Struktur der Schichten schematisch: Mit dem weiteren Wachstum bilden sich aus den Si-Kristallkeimen in Wachstumsrichtung geöffnete Kegel mit konstantem Öffnungswinkel. Diese Kegel verschmelzen an ihren Berührungspunkten nicht miteinander sondern bilden annähernd ebene Grenzflächen, die auch bei großen Schichtdicken sichtbar bleiben. Erst wenn eine durchgehende Oberfläche aus nc-Si:H entstanden ist, steigt die laterale Dunkelleitfähigkeit auf Werte über $s_d = 10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$ an, wie sie für sehr hoch H_2 -verdünnt gewachsene Niedertemperatur nc-Si:H Schichten gemessen wurde. Vorher existiert kein laterales elektrisch hochleitendes Strompfad und s_d ist hauptsächlich durch die schlecht leitende nicht-kristalline Matrix bestimmt, in der die nc-Si:H Kegel eingebettet sind.

Für die reproduzierbare Realisierung rein protokristalliner Absorber ist damit folgendes zu beachten: Durch den anisotropen Wachstumsstart von nc-Si:H ist die *lateral* gemessene Dunkelleitfähigkeit bis zum Zusammenwachsen der kristallinen Bereiche mit der von a-Si:H vergleichbar. In Solarzellen jedoch fließt der Driftstrom parallel zu diesen Strukturen, die den ganzen oder einen Teil des Absorbers *in Wachstumsrichtung* überbrücken. In Abschnitt 8.4 wird gezeigt werden, dass für effiziente Solarzellen das Auftreten kristalliner Bereiche unterdrückt werden muss, obwohl die in lateraler Geometrie gemessenen elektronischen Eigenschaften nach den in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnissen noch keine Verschlechterung der elektronischen Qualität erwarten lassen.

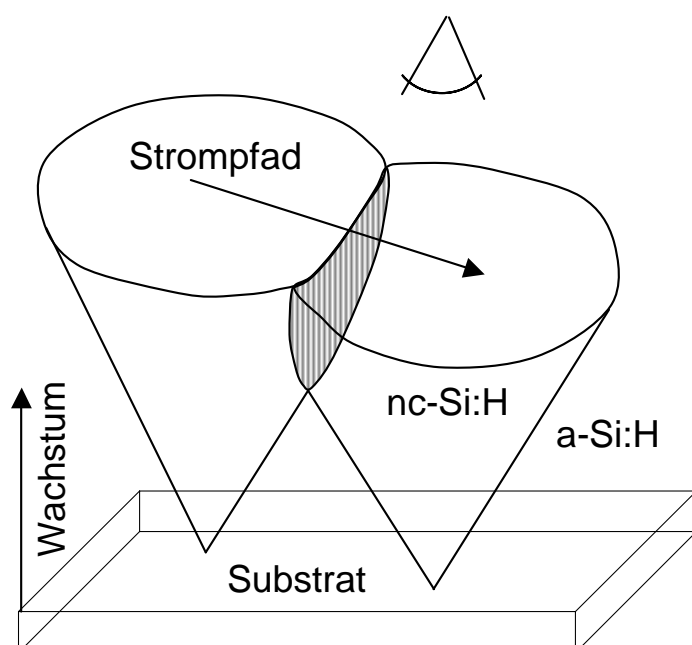


Bild 6.12: Dieses Schema zeigt die aus AFM Aufnahmen (Bild 6.11) abgeleitete Struktur von Si-Schichten, bei denen der Phasenübergang zu nc-Si:H bereits erfolgt ist. In Wachstumsrichtung geöffnete Kegel aus nc-Si:H sind in eine Matrix aus a-Si:H eingebettet. Treffen sich benachbarte Kegel, bilden sich ebene Berührungsflächen und ein durchgängiger elektrisch hochleitender Strompfad entsteht.

7. Dotierung von amorphem Niedertemperatur-Silicium

7.1 Überblick

Kapitel 6 hat die verglichen mit a-Si:H herausragende strukturelle Qualität und Fotoempfindlichkeit von pc-Si:H als angestrebtes Absorbermaterial in Niedertemperatur-Solarzellen gezeigt. Für die nun untersuchten Dotierschichten ist eine *möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit* entscheidend für Solarzellen mit hohem Wirkungsgrad.

Es ist jedoch bekannt, dass die Dotiereffizienz und damit die elektrische Leitfähigkeit sowohl von *p*- als auch von *n*-Typ a-Si:H bei geringen Substrattemperaturen deutlich zurückgeht [81]. Als Folge sinken bei einem Einsatz nicht ausreichend optimierter Dotierschichten in Solarzellen die Kenngrößen Füllfaktor und Leerlaufspannung [82, 83]. Auch die optischen Eigenschaften der Dotierschichten ändern sich mit der Substrattemperatur T_s . Analog zu undotierten Schichten (vgl. Bild 5.1) variiert für dotiertes a-Si:H die optische Bandlücke mit dem H-Gehalt der Schicht, der mit T_s und der Wasserstoffverdünnung r_H verknüpft ist. In der Fensterschicht oder im inneren *pn*-Kontakt von Mehrfachstrukturen erhöht eine zu geringe Transparenz optische Absorptionsverluste und bewirkt einen Rückgang im Photostrom [84].

Dieses Kapitel widmet sich der Frage, unter welchen Wachstumsbedingungen und Nachbehandlungen sowohl die elektrischen als auch die optischen Eigenschaften von Niedertemperatur a-Si:H Dotierschichten optimale Werte für einen späteren Einsatz in Solarzellen aufweisen. Es wird untersucht, welche unterschiedlichen Mechanismen auf atomarer Ebene für den beobachteten Rückgang der Dotiereffizienz von *p*- und *n*-Typ a-Si:H verantwortlich sind, und wie sich daraus die starken Verbesserungen der elektrischen Leitfähigkeit unter angepassten Wachstumsbedingungen und thermischem Ausheilen als Nachbehandlung ableiten lassen.

Zu diesem Zweck werden im Folgenden unter verschiedenen Bedingungen gewachsene Schichtserien im Zustand initial, getempert und nach lichtinduzierter Degradation elektrisch und optisch charakterisiert. Daraus gewonnene Ergebnisse erlauben mit Hilfe von temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen die Identifizierung der gesuchten Mechanismen, die bei geringen Substrattemperaturen die Eigenschaften von a-Si:H Dotierschichten bestimmen.

7.2 Präparative und experimentelle Grundlagen

Die Konzentration der Dotiergase beim Wachstum der dotierten a-Si:H Schichten ist 0.25 % B_2H_6 bzw. 1.0 % PH_3 in SiH_4 , beide sind zur Dotierung von a-Si:H für Solarzellen typische Werte. Die *p*-Typ Schichten werden dabei nicht - wie in Fensterschichten in *pin* a-Si:H Zellen üblich - mit C legiert. Dadurch wird vermieden, dass sich über die Wachstumsparamete-

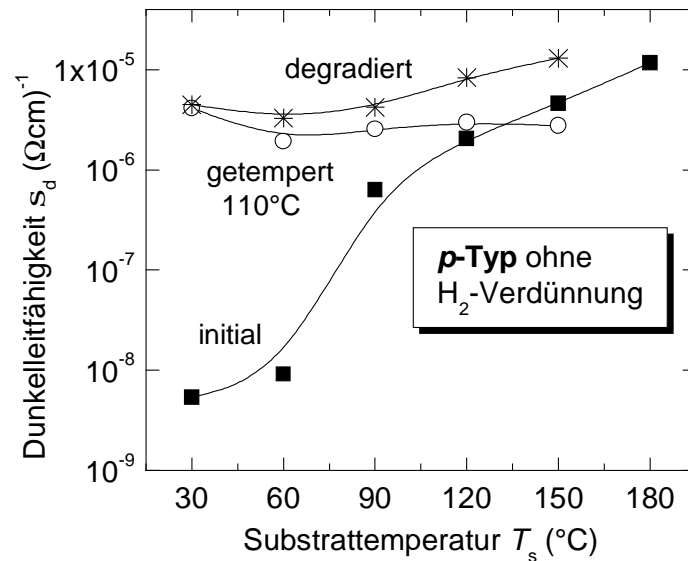


Bild 7.1: Die Dunkelleitfähigkeit s_d von unverdünnt gewachsenen, 250-450 nm dicken p -Typ a-Si:H Schichten sinkt mit T_s um über drei Größenordnungen. Tempern bei 110°C erhöht s_d unabhängig von T_s auf die Werte der bei 150°C hergestellten Schichten. Nachfolgendes Degradieren unter AM1.5 Beleuchtung bewirkt eine weitere leichte Steigerung in s_d v.a. für bei hohem T_s abgeschiedenen Schichten.

ter variierende C-Konzentrationen im a-SiC:H stark auf s_d auswirken und über andere Einflussgrößen dominieren. Die Größe $r_H = ([\text{SiH}_4] + [\text{H}_2] + [\text{Dotiergas}]) / ([\text{SiH}_4] + [\text{Dotiergas}]) \cong ([\text{SiH}_4] + [\text{H}_2]) / [\text{SiH}_4]$ definiert die H_2 -Verdünnung der Prozessgase. Die Plasmafrequenz beträgt 13.56 MHz, Depositionsdruck und Plasmaleistung sind so gewählt, dass die Wachstumsrate 1 \AA/s nicht unterschreitet. Als Substrat dient für alle in diesem Kapitel untersuchten Proben Corning Glas.

Tabelle 7-I gibt eine Übersicht über die Wachstumsparameter der vier Probenreihen, die für die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen hergestellt wurden. In jeder Serie variiert jeweils Substrattemperatur *oder* H_2 -Verdünnung über den angegebenen Bereich. Die Schichtdicken bewegen sich zwischen 250 und 450 nm, die Kontaktierung erfolgt über Cr-Rückseitenkontakte. Eine derartige Geometrie verhindert die Erwärmung der Proben durch das *nachträgliche* Aufdampfen des Metallkontaktes, was kurzzeitigem Tempern bei nicht definierter Temperatur entspricht und die Probeneigenschaften vor allem der nahe Raumtemperatur gewachsenen Proben stark beeinflussen würde. Die Bestimmung der Dunkelleitfähigkeit s_d erfolgt an Luft bei Raumtemperatur, die der optischen Bandlücke aus optischer Transmissionsspektroskopie. Als Nachbehandlung kommen 16-stündiges Tempern bei 110°C (*getempert*) und AM1.5 Beleuchtung für 50 Stunden an Raumtemperatur (*degradiert*), zur Anwendung.

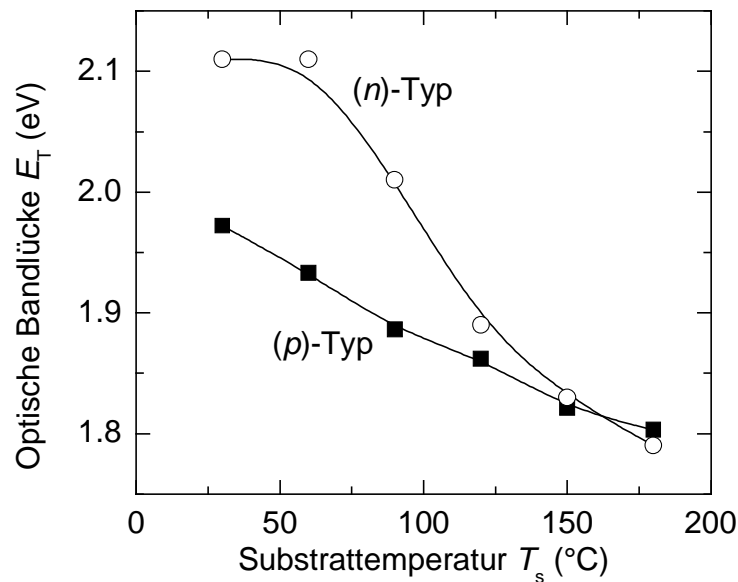


Bild 7.2: Die optische Bandlücke von unverdünnt gewachsenen Dotierschichten steigt zu geringeren Substrattemperaturen T_s deutlich an. Für p -Typ Schichten steigt E_T von 1.80 eV auf 1.97 eV, für n -Typ Schichten auf über 2.10 eV.

Tabelle 7-I: Ein Überblick über die vier Serien von Dotierschichten, bei denen jeweils nur ein Wachstumsparameter (Substrattemperatur oder H_2 -Verdünnung) variiert wurde

Bezeichnung	Dotierart	Wachstumsparameter (variabel)	Wachstumsparameter (konstant)
P-T	p -Typ	Substrattemperatur = 30 .. 180°C	H_2 -Verdünnung = 1
N-T	n -Typ	Substrattemperatur = 30 .. 180°C	H_2 -Verdünnung = 1
P-H	p -Typ	H_2 -Verdünnung = 1 .. 9	Substrattemperatur = 30 °C
N-H	n -Typ	H_2 -Verdünnung = 1 .. 9	Substrattemperatur = 30 °C

Bei den Messungen zur Bestimmung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit läuft die Temperaturrampe für die Proben im initial-Zustand aufwärts von $T = -100^\circ\text{C} \dots 30^\circ\text{C}$. Damit bleibt die Temperatur unterhalb der Substrattemperatur beim Wachstum, was Einflüsse auf die Probeneigenschaften durch thermisches Ausheilen *während* der Messung ausschließt. Für die bei 110°C getemperten Proben läuft die Temperaturrampe abwärts von $T = 110^\circ\text{C} \dots 20^\circ\text{C}$. Die Höchsttemperatur von 110°C liegt vor *Beginn* der Messung für ca. 12 Stunden an, wodurch thermisch induzierte Materialänderungen in den Schichten abgeschlossen und bei der Messung selbst ausgeschlossen werden.

7.3 Der Einflüsse von Substrattemperatur und H_2 -Verdünnung

Die Serie **P-T** unverdünnt bei $T_s = 30 \dots 180^\circ\text{C}$ hergestellter p -Typ Schichten zeigt die Auswirkung geringer Substrattemperaturen auf die optische Absorption und elektrische Leitfähigkeit von dotiertem a-Si:H. Bild 7.1 zeigt einen starken Abfall in s_d mit der Substrattemperatur. Bei $T_s = 180^\circ\text{C}$ ist $s_d > 10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$, was für p -Typ a-Si:H einen hohen Wert dar-

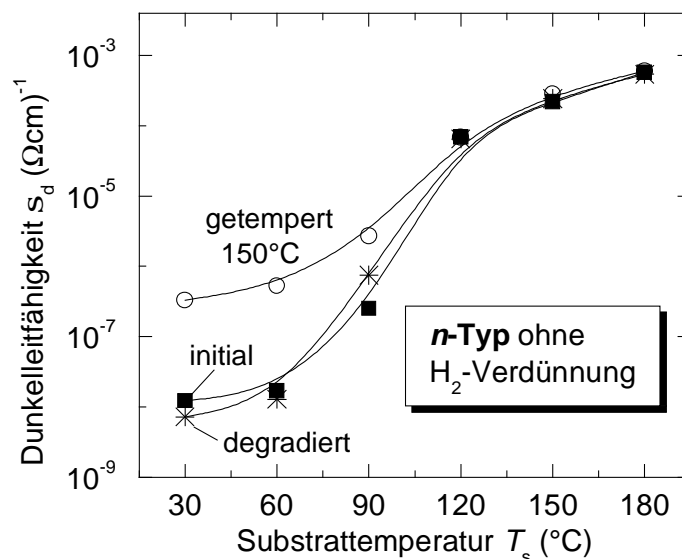


Bild 7.3: Die Dunkelleitfähigkeit s_d von unverdünnt gewachsenen, 250–450 nm dicken n -Typ a-Si:H Schichten fällt mit der Substrattemperatur T_s um fünf Größenordnungen ab. Tempern bei 110°C erhöht s_d vor allem für die bei geringem T_s hergestellten Proben deutlich. Nachfolgendes Degradieren senkt s_d zurück auf die Anfangswerte.

stellt. Bei $T_s = 30^\circ\text{C}$ ist die Leitfähigkeit mit $s_d < 10^{-8} (\Omega\text{cm})^{-1}$ für einen Einsatz in effizienten Solarzellen zu gering. Mit dem starken Rückgang in s_d verbunden ist die in Bild 7.2 gezeigte Zunahme der optischen Bandlücke von $E_T = 1.80$ auf 1.97 eV.

Bei n -Typ a-Si:H (Serie **N-T**) sind die Änderungen der elektronischen und optischen Eigenschaften bei geringen Substrattemperaturen noch stärker ausgeprägt. Die elektrische Leitfähigkeit (Bild 7.3) sinkt für $T_s = 180^\circ\text{C} \dots 30^\circ\text{C}$ um fünf Größenordnungen, die optische Bandlücke (Bild 7.2) steigt dabei von 1.78 eV auf über 2.10 eV.

Für undotiertes Niedertemperatur a-Si:H hat sich eine H_2 -Verdünnung beim Wachstum als Möglichkeit erwiesen, die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von a-Si:H trotz geringen Substrattemperaturen zu erhalten. Es ist zu erwarten, dass dies auch für dotierte Schichten gilt. Zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen H_2 -Verdünnung und elektrischer Leitfähigkeit variiert in den Serien **N-H** und **P-H** die H_2 -Verdünnung zwischen $r_H = 1$ (kein H_2) und $r_H = 9$. Bei der mit $T_s = 30^\circ\text{C}$ sehr niedrig gewählten Substrattemperatur (d.h. sehr geringes s_d) aller Schichten zeigt sich gemäß den Untersuchungen an undotiertem a-Si:H der Einfluss der H_2 -Verdünnung am deutlichsten.

Im Gegensatz zur Leitfähigkeit $s_d(T_s)$ der Serien **N-T** und **P-T**, die für beide Dotierarten einen ähnlichen Verlauf aufweist, ist die Auswirkung der H_2 -Verdünnung auf die elektrische Leitfähigkeit für n - und p -Typ a-Si:H konträr: Während s_d von p -Typ a-Si:H der Serie **P-H** (Bild 7.4) mit zunehmendem r_H um fast eine Größenordnung *fällt*, verbessert sich s_d für n -Typ a-Si:H der Serie **N-H** (Bild 7.5) um zwei Größenordnungen. Die optische Bandlücke

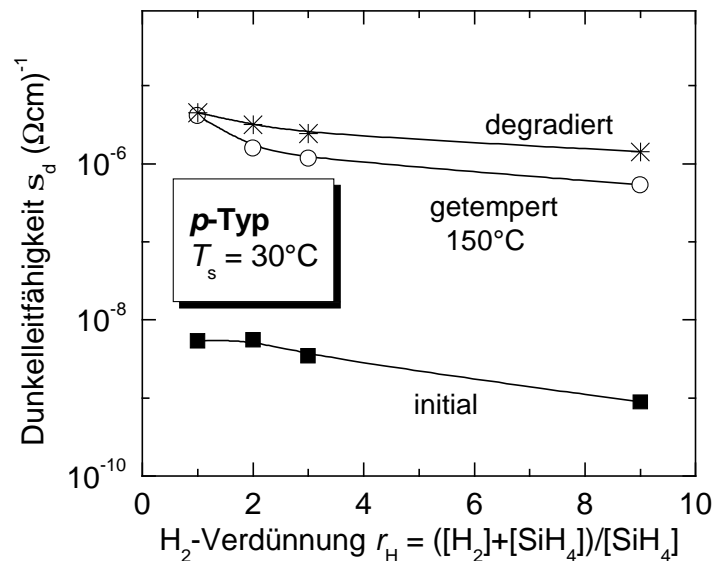


Bild 7.4: Die Dunkelleitfähigkeit s_d von bei $T_s = 30^\circ\text{C}$ gewachsenen p -Typ Schichten fällt mit steigender H_2 -Verdünnung r_H um etwa eine Größenordnung. Tempern bei 110°C erhöht s_d unabhängig von r_H um drei Größenordnungen. Nachfolgendes Degradieren bewirkt eine weitere leichte Steigerung in s_d vor allem für hoch H_2 -verdünnt hergestellte Proben.

(Bild 7.6) verhält sich in beiden Fällen ähnlich und sinkt für hohes r_H auf Werte, die mit unverdünnt gewachsenen $T_s = 180^\circ\text{C}$ Schichten vergleichbar sind.

7.4 Thermische Nachbehandlung und Degradation

Wie in Bild Bild 7.1 und 7-3 (offene Kreise) zu sehen ist, erhöht **Tempern** die elektrische Leitfähigkeit s_d besonders stark bei den Proben, die bei geringem T_s hergestellt wurden. Für n -Typ a-Si:H steigt s_d um ein bis zwei, für p -Typ a-Si:H sogar um drei Größenordnungen. Für die bei 180°C deutlich über der Ausheiltemperatur gewachsenen Schichten steigt s_d durch Tempern jedoch kaum. Hoch verdünnt ($r_H = 9$) abgeschiedene Schichten zeigen durch Tempern einen ähnlichen Anstieg in s_d wie die unverdünnt gewachsenen Proben.

Degradation unter AM 1.5 Beleuchtung wirkt sich für s_d beider Leitungstypen qualitativ unterschiedlich aus. Dabei steigt die Leitfähigkeit von p -Typ a-Si:H besonders für hohe Substrattemperaturen und H_2 -Verdünnungen (Kreuze in Bild 7.1 und Bild 7.4) etwas über die Werte im getemperten Zustand, während s_d von n -Typ a-Si:H (Kreuze in Bild 7.3 und Bild 7.5) durch Degradation abfällt. Dieser Abfall ist für unverdünnt hergestellte Proben besonders stark. Hier ist das degradierte s_d gleich dem im Zustand initial, während höher H_2 -verdünnt gewachsene Schichten nach Beleuchtung in s_d zwar unter dem Wert der getemperten, aber deutlich über dem im initial-Zustand liegen.

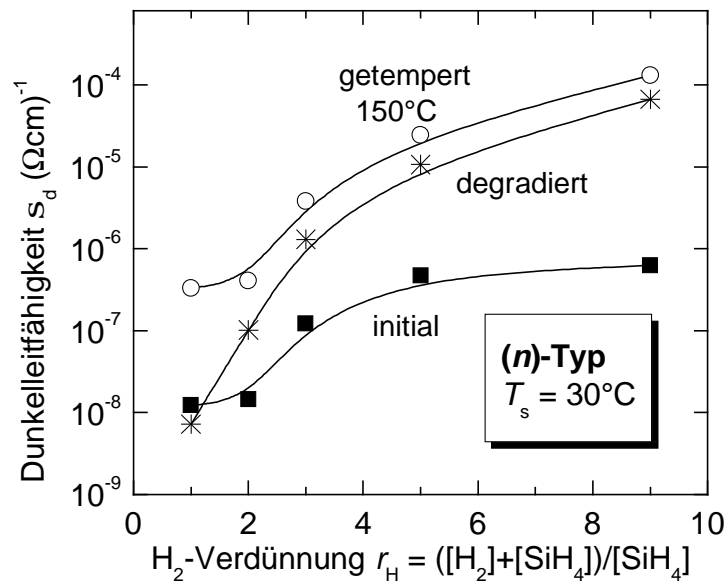


Bild 7.5: Die Dunkelleitfähigkeit s_d von bei $T_s = 30^\circ\text{C}$ gewachsenen p -Typ Schichten fällt mit steigender H_2 -Verdünnung r_H um etwa eine Größenordnung. Tempern bei 110°C erhöht die Leitfähigkeit unabhängig von r_H um drei Größenordnungen. Nachfolgendes Degradieren bewirkt eine weitere leichte Steigerung in s_d v.a. bei hohen H_2 -Verdünnungen.

7.5 Temperaturabhängige Leitfähigkeitsuntersuchungen

Die an eigenen Dotierschichten durchgeführten Messungen zur temperaturabhängigen Leitfähigkeit $s_d(T)$ ermöglichen die Abschätzung (siehe Abschnitt 4.4) der Aktivierungsenergie E_a der eingebauten Dotier-Atome. Die daraus abgeleiteten Zahlenwerte für E_a erlauben Einblick in die mikroskopischen Ursachen der Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit mit den Wachstumsbedingungen H_2 -Verdünnung r_H und Substrattemperatur T_s . In diesem Abschnitt wird der Zusammenhang $E_a(r_H, T_s)$ anhand Niedertemperatur-Dotierschichten beider Leitungstypen untersucht. Da sich für die $T_s = 30^\circ\text{C}$ Proben die H_2 -Verdünnung am stärksten auf die elektrische Leitfähigkeit ausgewirkt hat, werden die Messungen der temperaturabhängigen Leitfähigkeit an solchen Proben durchgeführt.

Bild 7.7 zeigt die Arrhenius-Darstellung der **unverdünnt** bei 30°C hergestellten Proben im initial-Zustand. Für die p -Typ Schichten ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $E_a = 560$ meV, für die n -Typ Proben ein $E_a = 520$ meV. Beide Größen liegen über den Werten, die an Si-Schichten gemessen werden, die bei höheren Substrattemperaturen optimiert wurden. Die hohen Aktivierungsenergien reflektieren für beide Leitungstypen die durch die sehr niedrige Substrattemperatur reduzierte elektrische Leitfähigkeit der Dotierschichten.

Bei den n -Typ Proben ist aus Bild 7.7 bei Temperaturen unter 220 K der Übergang in einen Leitfähigkeitsmechanismus mit geringerer Aktivierungsenergie zu erkennen. Die elektrische Leitfähigkeit ist hier nicht mehr durch die thermische Anregung freier Ladungsträger aus

dem Donator-Niveau begrenzt, sondern von Barrieren für den freien Ladungsträgertransport bestimmt.

Die mit hoher **H₂-Verdünnung** $r_H = 9$ gewachsenen $T_s = 30^\circ\text{C}$ Proben zeigen in der temperaturabhängigen Leitfähigkeit (Bild 7.8) deutliche Unterschiede zwischen n - und p -Typ a-Si:H. Während die Aktivierungsenergie der n -Typ Probe bezogen auf die unverdünnt gewachsene Schicht auf $E_a = 500$ meV sinkt, zeigt die p -Typ Probe eine ungewöhnlich hohe Aktivierungsenergie von $E_a = 725$ meV. Dadurch liegen die auf Raumtemperatur extrapolierten Leitfähigkeiten beider Proben um etwa vier Größenordnungen auseinander.

7.6 Die Mikrostruktur von dotiertem a-Si:H

Die in den vorherigen Abschnitten gewonnenen Ergebnisse aus optischer und elektronischer Charakterisierung ermöglichen eine Bestimmung der Ursachen für die stark verringerte elektrische Leitfähigkeit von Niedertemperatur Dotierschichten. Voraussetzung für das Verständnis der identifizierten Mechanismen ist die Kenntnis bereits bekannter struktureller Besonderheiten von p - und n -Typ a-Si:H, die im folgenden in knapper Form vermittelt wird. Bild 7.9 zeigt die mittels *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR) bestimmten [85] Bindungsverhältnisse von Wasserstoff in dotiertem a-Si:H schematisch. In Bor-dotierten p -Typ Schichten findet man Wasserstoff meist in (-Si-B-H)-Anordnung direkt an die Bor-Atome gebunden vor, die dabei elektrisch passiviert werden und nicht mehr als Akzeptoren fungieren können. Im mit Phosphor dotiertem n -Typ a-Si:H hingegen sind die Donatoren meist – wie für hohe

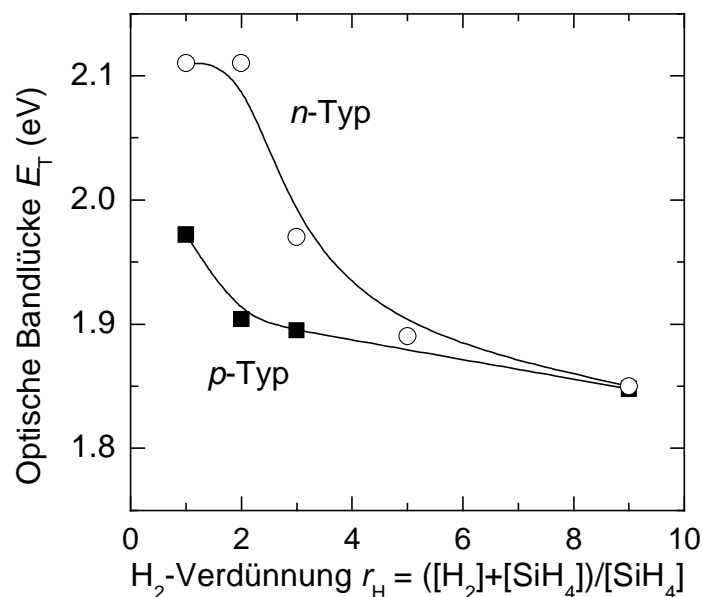


Bild 7.6: Die optische Bandlücke E_T von bei $T_s = 30^\circ\text{C}$ deponierten Dotierschichten steigt zu geringeren H₂-Verdünnungen r_H deutlich an. Für p -Typ Schichten erfolgt der Anstieg von 1.85 eV auf 1.97 eV, bei n -Typ Schichten bis auf über 2.10 eV.

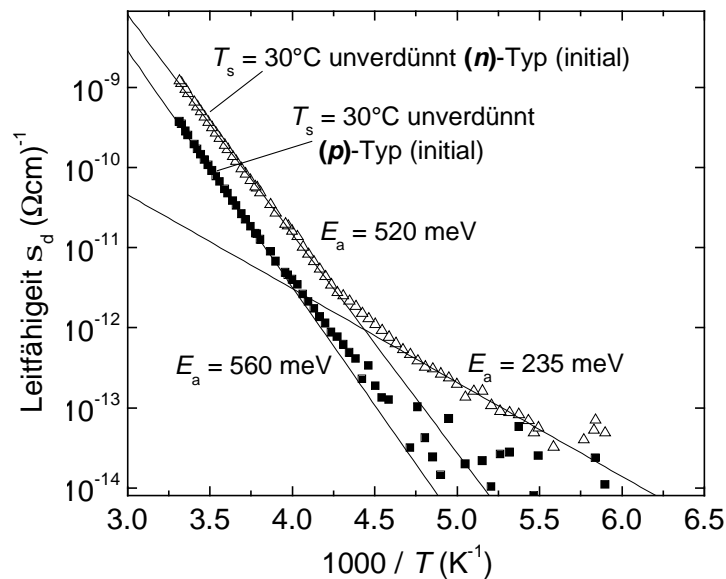


Bild 7.7: Die temperaturabhängige Leitfähigkeit $s_d(T)$ von bei 30°C unverdünnt abgeschiedenen p -Typ und n -Typ a-Si:H Dotierschichten im initial-Zustand. Die Aktivierungsenergie der n -Typ Schicht ist etwas kleiner und zeigt bei geringen Temperaturen den Übergang in einen Leitfähigkeitsmechanismus mit noch kleinerer Aktivierungsenergie.

Dotiereffizienz gewünscht - tetraedrisch an vier Si-Atomen gebunden. Die nächsten Si-Nachbarn binden ihrerseits jedoch – verglichen mit Si-Atomen im a-Si:H, die keinen Phosphor als Bindungsnachbarn haben - überdurchschnittlich häufig Wasserstoff. Verglichen mit der direkten Passivierung der Bor-Akzeptoren ist die Dotier-Effizienz der Donatoren in der (-Si-P-Si-H)-Konfiguration nicht eingeschränkt. Deshalb ist eine effektive n -Typ Dotierung in a-Si:H weniger problematisch als die p -Typ Dotierung.

7.7 Dotiertes Niedertemperatur a-Si:H - Diskussion

Mit dem kurzen Einblick in die bekannte prinzipielle atomare Struktur von dotiertem a-Si:H lässt sich mit den eigenen, in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnissen erklären, wie unterschiedliche Wachstumsparameter und Nachbehandlungen die Dotiereffizienz von Niedertemperatur Dotierschichten beeinflussen. Die Hauptrolle spielt dabei Wasserstoff, der auch in undotiertem a-Si:H sowohl beim Wachstum (vgl. Kapitel 5) als auch beim thermischen Ausheilen (vgl. Kapitel 9) strukturelle, optische und elektronische Eigenschaften und deren Änderungen beim Tempern mitbestimmt.

7.7.1 Vorgänge in p -Typ a-Si:H

Vor einer Identifizierung der Mechanismen, welche die Eigenschaften von Bor-dotiertem Niedertemperatur a-Si:H bestimmen, sollen die anhand optischer und elektrischer Charakterisierung ermittelten Phänomene noch einmal in Kürze zusammengefasst werden. Es

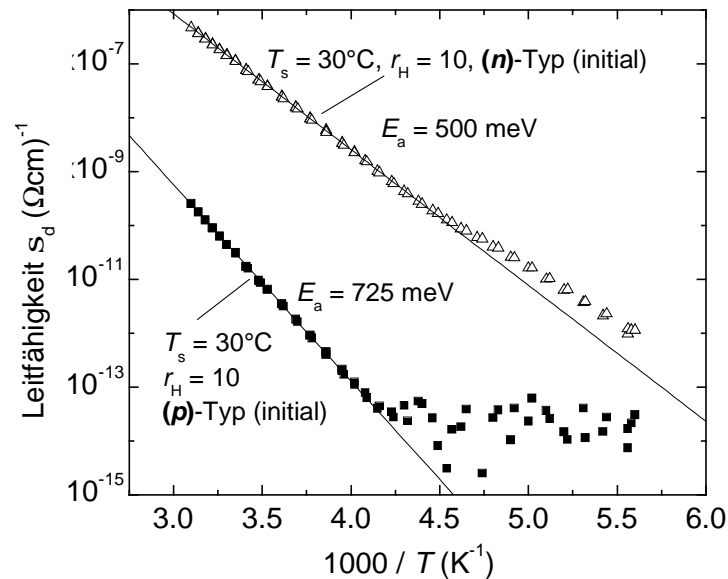


Bild 7.8: Die temperaturabhängige Leitfähigkeit $s_d(T)$ von bei 30°C hoch H_2 -verdünnt abgeschiedenen p - und n -Typ $a\text{-Si:H}$ Dotierschichten im initial-Zustand. Die Aktivierungsenergie der p -Typ Schicht ist deutlich höher als die der n -Typ Schicht.

zeigt sich i) ein Rückgang in s_d mit der Substrattemperatur T_s um viele Größenordnungen, ii) eine Erhöhung von s_d um bis zu drei Größenordnungen beim Tempern vor allem für geringe T_s , iii) eine Abnahme von s_d - verbunden mit einer starken Zunahme in E_a - bei H_2 -Verdünnung beim Wachstum, sowie iv) ein leichter Anstieg in s_d nach Beleuchtung.

Die vier Phänomene i)-iv) lassen sich in einem konsistenten Modell wie folgt deuten: Bei abnehmender **Substrattemperatur** erhöht sich die H-Konzentration in der Schicht, wie es auch für undotierte $a\text{-Si:H}$ Schichten (vgl. Kapitel 5) der Fall ist. In beiden Fällen steigt damit die optische Bandlücke. Ebenfalls mit zunehmendem H-Gehalt in der Schicht steigt in Dotierschichten die Wahrscheinlichkeit, Wasserstoff direkt an Bor gebunden vorzufinden, was den Akzeptor elektrisch passiviert und so die elektrische Leitfähigkeit verringert.

Tempern bewirkt, dass ein Teil des an Bor gebundenen Wasserstoffs thermisch aktiviert mobilisiert [86] und an anderer Stelle im $a\text{-Si:H}$ wieder eingefangen wird. Die damit verbundene Aktivierung der Bor-Akzeptoren erhöht wie beobachtet s_d . In Kapitel 9 wird gezeigt, dass die hier angewandten Temperaturen um 100°C ausreichen, um im Zeitraum von wenigen Stunden mit Aktivierungsenergien um 1.0 eV verknüpfte H-Bindungen in einer Größenordnung von 10^{18} cm^{-3} aufzubrechen. Diese Zahlenwerte sind sowohl mit der Aktivierungsenergie für das Aufbrechen von B-H Bindungen, als auch der notwendigen Konzentration durch Tempern aktivierter Bor-Akzeptoren in Übereinstimmung: Für Standard p -Typ $a\text{-Si:H}$ mit einer Leitfähigkeit, wie es die hier untersuchten Schichten nach dem Tempern aufweisen, liegt die Dotiereffizienz unter 1 %. Bei einer (über die beim Wachstum verwendeten Gasflüsse abgeschätzten) Gesamt-Bor-Konzentration im $a\text{-Si:H}$ mit ebenfalls unter 1 % bedeutet das eine

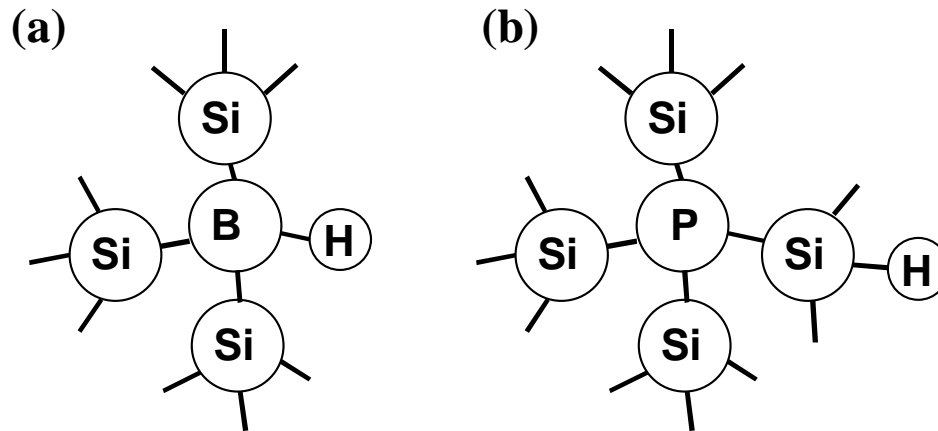


Bild 7.9: Während Wasserstoff in *p*-Typ a-Si:H bevorzugt direkt an Bor bindet und den Akzeptor damit elektrisch passiviert (a), ist im *n*-Typ a-Si:H Wasserstoff meist nicht direkter, sondern übernächster Nachbar elektrisch weiterhin aktiver Phosphor-Donatoren (b).

Konzentration von etwa 10^{18} cm^{-3} durch Tempern aktivierter Bor-Akzeptoren.

Erhöht sich durch **H₂-Verdünnung** beim Wachstum die H-Konzentration im Plasma und den oberen Atomlagen im wachsenden a-Si:H, steigt damit die Konzentration von B-H Komplexen in der Schicht. Die daraus folgende elektronische Passivierung der Bor-Atome erhöht die Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit und verringert s_d .

Der mit steigendem r_H korrelierte Rückgang der optischen Bandlücke ist für eine Plasmafrequenz von 13.56 MHz auch an eigenen *undotierten* Niedertemperatur a-Si:H Schichten festgestellt worden (hier nicht gezeigt). Die kleinere optische Bandlücke beruht sowohl auf einem allgemeinen Rückgang von an Si gebundenem Wasserstoff in a-Si:H als auch auf einer Verlagerung der dominierenden H-Bindungskonfigurationen von SiH₂ auf SiH bei gleichbleibendem Gesamt-H-Gehalt der Schicht, was ebenfalls die optische Bandlücke reduziert.

Die beobachtete Erhöhung von s_d für *p*-Typ a-Si:H nach starker **Beleuchtung** lässt sich mit dem H-Kollisions-Modell [87] erklären. In diesem Modell steht zu Beginn der den Staebler-Wronski-Effekt auslösenden Reaktionskette das Aufbrechen einer schwachen (-Si-H)-Bindung. Werden im Fall von *p*-Typ a-Si:H (-B-H)-Komplexe aufgebrochen, folgt daraus die elektrische Aktivierung der entsprechenden Bor-Atome. Eine lichtinduzierte Aktivierung passivierter Bor-Atome haben auch Yang *et al* [88] an $T_s = 100^\circ\text{C}$ Schichten gefunden.

7.7.2 Vorgänge im *n*-Typ a-Si:H

Analog zum Bor-dotierten a-Si:H zeigt sich auch für Phosphor-dotiertes a-Si:H i) ein Rückgang in s_d mit sinkendem T_s um mehrere Größenordnungen, sowie ii) eine starke Erhöhung in s_d getemperter Niedertemperatur-Schichten. Starke prinzipielle Unterschiede zum *p*-

Typ a-Si:H zeigen sich in den Auswirkungen hoher Werten für r_H sowie nach Beleuchtung. H₂-verdünnt gewachsenes *n*-Typ a-Si:H weist (iii) ein um Größenordnungen erhöhtes s_d (bedingt durch eine Abnahme in E_a) auf, das durch (iv) Beleuchtung auf initial-Werte zurückfällt.

Da im *n*-Typ a-Si:H nur wenige passivierende (-P-H) Komplexe sondern vorwiegend elektrisch aktive (Si-P-Si-H) vorliegen, spielt bezüglich der Punkte (i) – (iv) Wasserstoff als *Passivator* von P-Atomen keine dominierende Rolle. Vielmehr sind die Auswirkungen von H auf das a-Si:H Netzwerk beim Wachstum, Tempern und unter Beleuchtung verantwortlich für die entsprechenden Änderungen in der elektrischen Leitfähigkeit:

Aus Untersuchungen an undotierten Schichten (vgl. Kapitel 5) zeigt sich in Übereinstimmung mit zahlreichen anderen dort genannten Arbeitsgruppen, dass eine geringe Substrattemperatur die Nahordnung verringert. Beleuchtung lässt ebenfalls als lichtinduzierte Degradation die Konzentration offener Si-Bindungen steigen. Beides verringert die Beweglichkeit der Ladungsträger und reduziert die elektrische Leitfähigkeit der Schichten.

H₂-Verdünnung erhöht – wie in Kapitel 5 anhand der Urbach Energie undotierter Schichten gezeigt - die Nahordnung. Eine hohe Nahordnung steigert zum einen die Konzentration tetraedrisch an vier Si-Atome gebundenen P als elektrisch aktiven Donator. Zum anderen steigt die Beweglichkeit der von den aktiven Donatoren emittierten Elektronen. Beides trägt zu der beobachteten Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit bei.

Tempern lässt (wie für undotiertes a-Si:H in Kapitel 9 gezeigt) die Konzentration offener Si-Bindungen sinken, was die Beweglichkeit freier Ladungsträger und damit s_d steigert. Über lichtinduzierte Degradation brechen die Si-Si Bindungen nach **Beleuchtung** wieder auf, was die elektrische Leitfähigkeit der *n*-Typ Schichten auf Anfangswerte verringert.

7.8 Dotierschichten für Niedertemperatur-Solarzellen

Für Dotierschichten in effizienten Solarzellen sind eine hohe elektrische Leitfähigkeit sowie eine geringe optische Absorption der dem Licht zugewandten Dotierschicht wichtig. Niedrig H₂-verdünnt gewachsenes *p*- und hoch H₂-verdünnt gewachsenes *n*-Typ a-Si:H erfüllen beide Voraussetzungen bei den geforderten geringen Substrattemperaturen von 75°C. Eine thermische Nachbehandlung der Zellen ist bezüglich der weiteren Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit der Dotierschichten unerlässlich.

8. Protokristallines Silicium in Solarzellen

8.1 Überblick

Kapitel 6 stellt Niedertemperatur pc-Si:H als ein Material vor, das in seiner strukturellen und elektronischen Qualität selbst hoch H₂-verdünnt gewachsenem a-Si:H überlegen ist und pc-Si:H für den Einsatz als Absorber in Solarzellen mit hohem Wirkungsgrad auszeichnet. Dieses Kapitel untersucht nun die Auswirkung der Eigenschaften von Si-Schichten am Phasenübergang a-Si:H/nc-Si:H auf die Kenndaten von *Solarzellen* mit entsprechenden Absorbieren. Dabei ist für das Auftreten von pc-Si:H neben Wachstumsparametern wie der H₂-Verdünnung auch die Schichtdicke entscheidend. Während pc-Si:H Zellen starke Verbesserungen in ihren Kenngrößen zeigen, kann der Wachstumsstart von nc-Si:H im Absorber die Kenngrößen der Zellen auf charakteristische Art und Weise verschlechtern. Deshalb untersucht dieses Kapitel neben dem Übergang von amorphen zu protokristallinen Zellen auch den Wachstumsstart von nc-Si:H in Abhängigkeit der Wachstums- und Zellparameter und erklärt die damit verbundenen Änderungen der Kenngrößen mit einem einfachen Modell.

Die unterschiedlichen optischen Eigenschaften von a-Si:H und pc-Si:H sprechen für sogenannte *protomorphe* Mehrfachzellen mit einem oder mehreren pc-Si:H und einem a-Si:H Absorber, wie sie als Konzept bereits in Kapitel 6 eingeführt wurden. Kapitel 8 schließt mit der Vorstellung und Charakterisierung einer protomorphen Tandemzelle mit pc-Si:H Topzellen-Absorber und a-Si:H Bottomzellen-Absorber.

8.2 Experimentelle Grundlagen

Die in diesem Kapitel behandelten Zellen sind auf Asahi:U Glas gewachsene, mit Ag Rückkontakt versehene *pin* und *pin pin* Strukturen. Der variable Wachstumsparameter der Absorber ist die H₂-Verdünnung r_H . Über Depositionsdruck und Plasmaleistung wird die Wachstumsrate auf $r_d \approx 1 \text{ \AA/s}$ konstant halten. Die Wachstumsparameter der Dotierschichten sind für *p*- und *n*-Typ a-Si:H jeweils für alle Zellstrukturen gleich und gemäß den in Kapitel 7 gewonnenen Ergebnissen bezüglich hoher elektrischer Leitfähigkeit und optischer Transmission gewählt. Das sind für *p*-Typ a-Si:H eine H₂-Verdünnung von $r_H = 4$ bei einer optischen Bandlücke von 2.0 eV und einer Schichtdicke von 10-15 nm, sowie für *n*-Typ a-Si:H ein $r_H = 25$ bei Schichtdicken von 10 nm im inneren *pn*-Kontakt der Tandemzelle bzw. 20 nm am Rückkontakt von Einfach- und Tandemzellen. Untersucht wurden durch die Rückkontakte definierte Zellflächen zwischen $A = 0.10$ und 1.00 cm^2 . Wenn nicht anders angegeben, sind die Flächen der in diesem Kapitel vorgestellten Zellen $A = 0.25 \text{ cm}^2$.

8.3 Kenndaten bei sehr geringen H_2 -Verdünnungen

Eine mäßige ($r_H < 20$) H_2 -Verdünnung verbessert die Eigenschaften von Niedertemperatur a-Si:H Einzelschichten, ohne zu protokristallinem Wachstum zu führen. Bild 8.1 zeigt diese Materialverbesserungen anhand des Füllfaktors FF von Solarzellen mit entsprechend hergestellten Absorbern der Dicke $d_i = 200$ nm. Für $r_H = 5 \dots 20$ steigt FF um 16 % absolut und sättigt zunächst für größere $r_H = 20 \dots 30$ bei $FF \approx 48$. Leerlaufspannung und Wirkungsgrad (beides hier nicht gezeigt) der Zellen zeigen einen ähnlichen Verlauf.

Während die Materialverbesserungen bei *Einzelschichten* nur als über die Schichtdicke gemittelte Größen zugänglich sind, erlauben Untersuchungen an *Zellen* eine räumliche Auflösung der elektronischen Qualität des Absorbers in Wachstumsrichtung. So lässt sich nachweisen, ob die durch zunehmendes r_H verbesserten Kenndaten der Zellen auf eine über den Absorber gleichmäßig oder in Wachstumsrichtung variable elektronische Qualität zurückzuführen ist. Ein experimenteller Zugang zur Beantwortung dieser Fragestellung ist die Quantenausbeute $h_{\text{ext}}(I)$ bei unterschiedlichen Wellenlängen. Die Absorption von kurzwelligem Licht findet vorwiegend auf der beleuchteten Seite der Zelle, d.h. bei den hier behandelten *pin*-Zellen (vgl. Bild 4.3) in den zuerst gewachsenen Schichten statt, während langwelliges Licht gleichmäßig über die Absorbertiefe freie Ladungsträgerpaare generiert. In Bild 8.2 ist die gemessene Quantenausbeute $h_{\text{ext}}(I)$ für $I = 400$ und 500 nm über r_H aufgetragen (Symbole). Die Quantenausbeute für $I = 400$ nm zeigt eine deutlich stärkere Abhängigkeit von der H_2 -Verdünnung als $h_{\text{ext}}(I = 500 \text{ nm})$: Für blaues Licht, das nur einige 10 nm in den Absorber eindringt, ist h_{ext} für geringe r_H kaum nachweisbar, steigt aber für $r_H = 20$ auf $h_{\text{ext}} = 0.2$ an. Für grünes Licht mit einigen 100 nm Eindringtiefe verdoppelt sich mit zunehmendem r_H die Quantenausbeute 'nur' von 0.2 auf 0.4. Eine einfache Modellierung korreliert diesen Verlauf mit einem bestimmten Tiefenprofil der elektronischen Qualität des Absorbers: Nimmt man auf der lichtzugewandten Seite des Absorbers eine elektrisch inaktive Schicht (interne Quantenausbeute $h_{\text{int}}(I) = 0$) der Dicke $d \sim (r_H)^{-1}$ an, ergibt sich unter Berücksichtigung von Absorptionsverlusten in der *p*-Typ Dotierschicht und unter der Annahme $h_{\text{int}}(I) = 1$ für den aktiven Teil des Absorbers die in Bild 8.2 als Linien eingezeichnete, simulierte Quantenausbeute. Die angenommene $d \sim (r_H)^{-1}$ Abhängigkeit ist eine vereinfachende Darstellung der mittels kurzwelligem Licht abgeschätzten elektronischen Qualität der Schicht in Substratnähe: (Hier nicht gezeigte) Messungen des *mt*-Produktes mit $I = 360$ nm Licht, das nur einige 10 nm in die Schicht auf der jeweils beleuchteten Seite eindringt, weisen auf ein wie oben angenommenes Tiefenprofil hin.

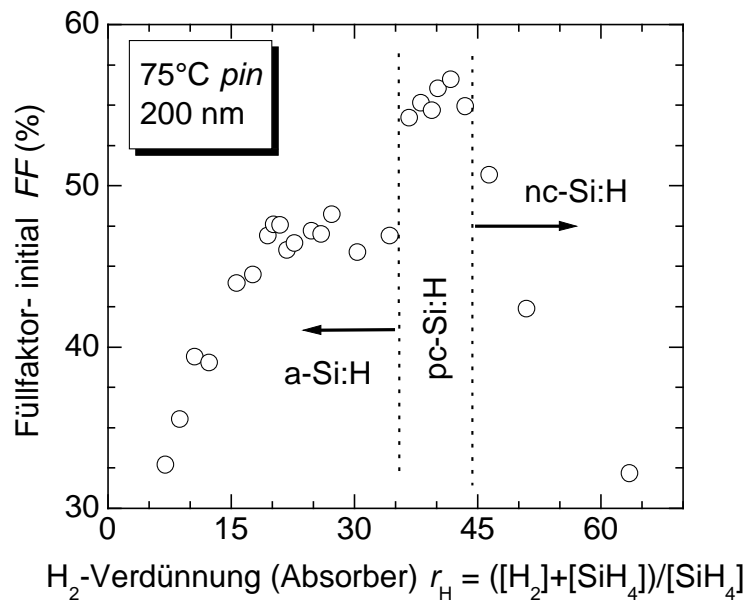


Bild 8.1: Ein ausgeprägtes Maximum im Füllfaktor von Solarzellen mit 200 nm dicken Absorbern an der Phasengrenze a-Si:H/nc-Si:H kennzeichnet die hohe elektronische Qualität von protokristallinen Absorbern.

Die gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Modellierung spricht für einen strukturell schlechten, elektronisch inaktiven Wachstumsstart im Absorber, dessen Ausdehnung bei zunehmender H_2 -Verdünnung zurückgeht. Kapitel 10 stellt eine *pin*-Struktur mit zweistufig gewachsenem Absorber vor, bei der eine anfangs hohe H_2 -Verdünnung das Auftreten einer substratnahen Schicht mit schlechter Materialqualität verhindert.

8.4 Kenngrößen am Phasenübergang amorph/nanokristallin

Für höhere r_H zeigt Bild 8.1 deutlich die Auswirkung protokristalliner $d_i = 200$ nm Absorber auf den Füllfaktor von Solarzellen. Für die hier untersuchten Zellen steigt FF nach einer Sättigung bei $r_H = 35$ sprunghaft um über 10% absolut an. Ähnlich verhält sich die Leerlaufspannung (hier nicht gezeigt). Der entsprechende Bereich in r_H wurde in Kapitel 6 für 200 nm dicke Schichten als pc-Si:H identifiziert, womit die Steigerung in den Kenngrößen mit dem Auftreten von pc-Si und seiner gesteigerten elektronischen Qualität korreliert.

Die verringerte optische Absorption von pc-Si:H gerade im langwelligen Bereich des Sonnenspektrums (s. Abschnitt 6.4) führt allerdings zu geringen Photostromdichten (hier an diesen Zellen nicht gezeigt). Dadurch ist trotz der hohen elektronischen Qualität von pc-Si:H der Wirkungsgrad von Zellen mit daraus hergestelltem Absorber gegenüber a-Si:H Zellen nur geringfügig verbessert. Diese optischen Eigenschaften sind für dünne Topzellenabsorber in Mehrfachstrukturen jedoch Voraussetzung für die bereits in Kapitel 6 vorgeschlagenen *protomorphen* Zellen. Ob und wie die elektronischen und optischen Eigenschaften von pc-Si:H

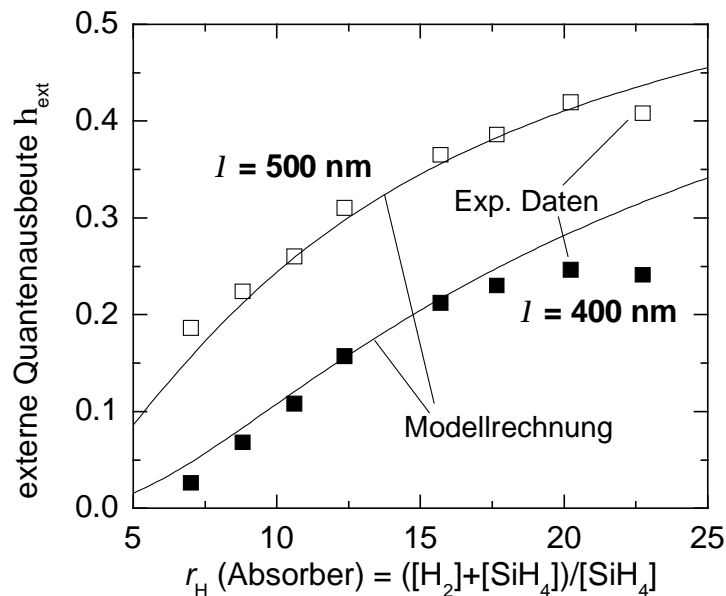


Bild 8.2: Die externe Quantenausbeute von *pin*-Zellen bei den Wellenlängen $I = 400$ und 500 nm steigt mit der H_2 -Verdünnung r_H des Absorbers verschieden stark an. Dieses Verhalten lässt sich mit einem einfachen Modell (Linien) einer optisch inaktiven Schicht zu Beginn des Absorberwachstums erklären, deren Dicke umgekehrt proportional zu r_H ist.

die Kenngrößen und deren Stabilität unter Beleuchtung von Solarzellen mit entsprechenden Absorbern beeinflussen, wird deshalb im folgenden an sehr dünnen *pin*-Strukturen, wie sie als Topzellen in protomorphen Mehrfachstrukturen Verwendung finden werden, untersucht. Bild 8.3 stellt die Charakterisierung von dünnen ($d_i = 80$ nm) Zellen, für deren Absorberwachstum die H_2 -Verdünnung über einen weiten Bereich $r_H = 23 \dots 64$ variiert, in ihren Kenngrößen U_{II} (a), FF (b), j_{ks} (c) und h (d) gegenüber. Die vollen Quadrate markieren den Zustand nach der Abscheidung (*initial*), die offenen Rauten den nach 16 Stunden thermischer Nachbehandlung bei $110^\circ C$ (*getempert*), und die Kreuze den stabilen Zustand nach lichtindizierter Degradation bei 1.5 Sonnen für 100 Stunden (*degradiert*). Bild 8.3 (b) zeigt ein Maximum in FF für Zellen mit pc-Si:H Absorbern. Um $r_H = 40$ liegt sein Wert für Zellen nach dem Wachstum (*initial*) bei 55%, während er zu höheren und geringeren r_H stark abfällt. Die Stabilität der Fotoempfindlichkeit protokristalliner Einzelschichten (vgl. Bild 6.5) spiegelt sich im Verhalten des Füllfaktors der Zellen nach dem Tempern und der lichtinduzierten Degradation wider. Tempern erhöht am stärksten den Füllfaktor amorpher Zellen, Zellen mit pc-Si:H Absorbern profitieren von dieser Nachbehandlung kaum. Nach Beleuchtung behalten letztere jedoch den durch Tempern erzielten Gewinn in FF annähernd bei, während bei geringerem r_H die Beleuchtung den Füllfaktor auf *initial*-Werte zurückfallen lässt.

Auch die **Leerlaufspannung** der $d_i = 80$ nm Zellen (Bild 8.3 (a)) im Zustand *initial* zeigt für pc-Si:H Absorber bei $r_H = 40$ ein Maximum von $U_{II} = 850$ mV. Verglichen mit $U_{II} < 800$ mV bei geringerem r_H ist eine hohe Leerlaufspannung ein deutlicher Hinweis auf eine

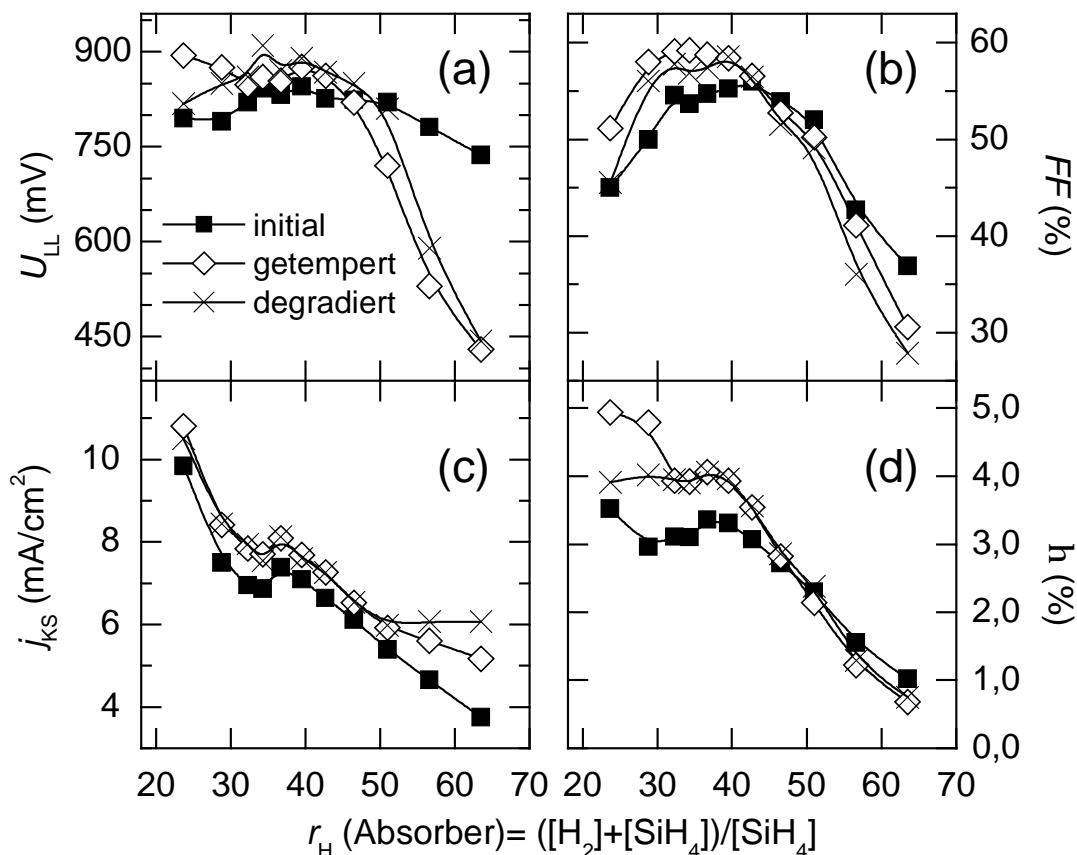


Bild 8.3: Die Kenngrößen Leerlaufspannung U_{ll} (a), Füllfaktor FF (b), Kurzschlussstromdichte j_{ks} (c) und der Wirkungsgrad h (d) der $d_i = 80$ nm Zellen als Funktion der H₂-Verdünnung r_H des Absorbers vor dem Tempern (Quadrate), nach dem Tempern (offene Raute) und der anschließenden Degradation (Kreuze).

verbesserte elektronische Qualität der pc-Si:H Absorber. Ähnlich dem Verhalten des Füllfaktors steigt durch Tempern die Leerlaufspannung von Zellen mit a-Si:H Absorbern am stärksten. Da Zellen mit pc-Si:H Absorbern hinsichtlich U_{ll} gegenüber lichtinduzierter Degradation wesentlich stabiler sind, weisen diese Zellen im stabilen Zustand ein deutlich höheres U_{ll} auf als die Zellen mit unter geringerem r_H gewachsenen Absorbern.

Die **Kurzschluss-Photostromdichte** unter Beleuchtung (Bild 8.3(c)) der Zellen spiegelt die im Vergleich mit a-Si:H Absorbern verringerte optische Absorption von pc-Si:H Absorbern vor allem im roten (und damit im Sonnenlicht stark vertretenen) Spektralbereich wider. Von sehr kleinen r_H kommend sinkt j_{ks} (initial) von 10 mA/cm² auf 7.5 mA/cm² für pc-Si:H Absorber mit $r_H = 40$. Die hohe Effizienz der Ladungsträgertrennung in pc-Si:H Absorbern kann die geringe optische Absorption jedoch überkompensieren und bewirkt ein lokales Maximum in j_{ks} bei den untersuchten Zellen.

In dem in Bild 8.3 (d) gezeigten **Wirkungsgrad** der Zellen als Funktion von r_H gehen sowohl die für pc-Si:H Absorber erhöhten und unter Beleuchtung stabileren Größen Leerlaufspannung und Füllfaktor, als auch die zu größerem r_H verringerte Photostromdichte ein. Beide

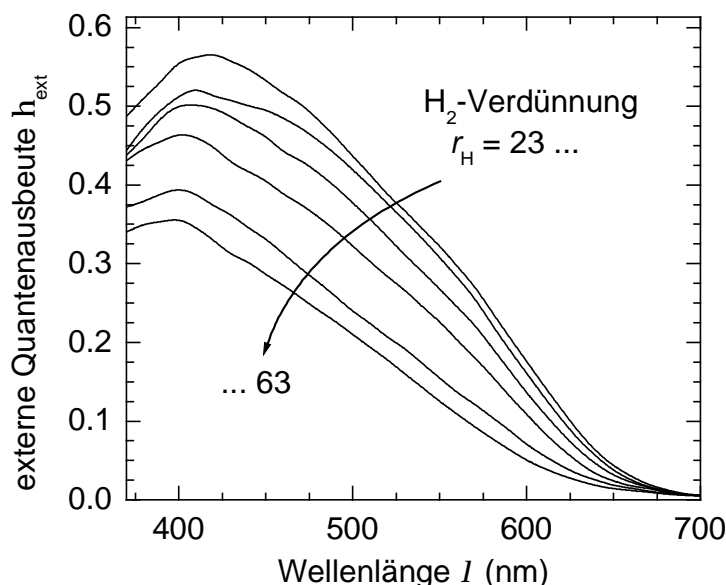


Bild 8.4: Die externe Quantenausbeute h_{ext} für die $d_1 = 80$ nm *pin*-Zellen fällt mit steigender H_2 -Verdünnung r_{H} . Dieser Rückgang ist für längerwelliges Licht deutlich stärker ausgeprägt als für kurze Wellenlängen.

Einflüsse bewirken ein lokales Maximum des Wirkungsgrades von Zellen mit pc-Si:H Absorber im initial-Zustand. Die im Vergleich mit pc-Si:H Absorbern für a-Si:H Absorber deutlicher ausgeprägten Änderungen der Kenngrößen durch Tempern und Degradation ergeben im Bereich $r_{\text{H}} < 40$ einen nahezu konstanten stabilen Wirkungsgrad von 4.0 %.

Das Plateau $h(r_{\text{H}})$ im Wirkungsgrad von pc-Si:H Zellen wirft erneut die Frage auf, nach welchen Kriterien pc-Si:H Zellen im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelt und charakterisiert werden. Nach Bild 8.2 genügt ein $r_{\text{H}} = 20$ für *amorphe* Zellen zur Vermeidung eines defektreichen Wachstumsstarts. Für einen Einsatz als Topzellen in *protomorphen* Zellen ist jedoch neben dem Wirkungsgrad eine ausreichend hohe optische Transmission der Zelle für langwelliges Licht entscheidend. Nur dann steht der in Lichteinfallrichtung darunter liegenden Bottomzelle genügend Licht zur photovoltaischen Umwandlung und zur Photostromanpassung der gesamten Zelle zur Verfügung. Kurzwelliges Licht hingegen sollte möglichst vollständig im Topzellen-Absorber photovoltaisch umgewandelt und nicht im darauf folgenden elektrisch inaktiven inneren *pn*-Kontakt absorbiert werden.

8.4.1 Die Quantenausbeute

Die externe Quantenausbeute (Bild 8.4) der Zellen zeigt, dass die im letzten Abschnitt diskutierten pc-Si:H Zellen beide oben gestellten Anforderungen an die optischen Transmissionseigenschaften erfüllen. Der Wert für h_{ext} fällt mit steigender H_2 -Verdünnung $r_{\text{H}} = 23 \dots 63$ zwar für alle Wellenlängen ab, jedoch ist dieser Rückgang für langwelliges Licht deutlich stärker ausgeprägt als für kurzwelliges Licht. Während $h_{\text{ext}}(l = 600 \text{ nm})$ für Zellen mit gering

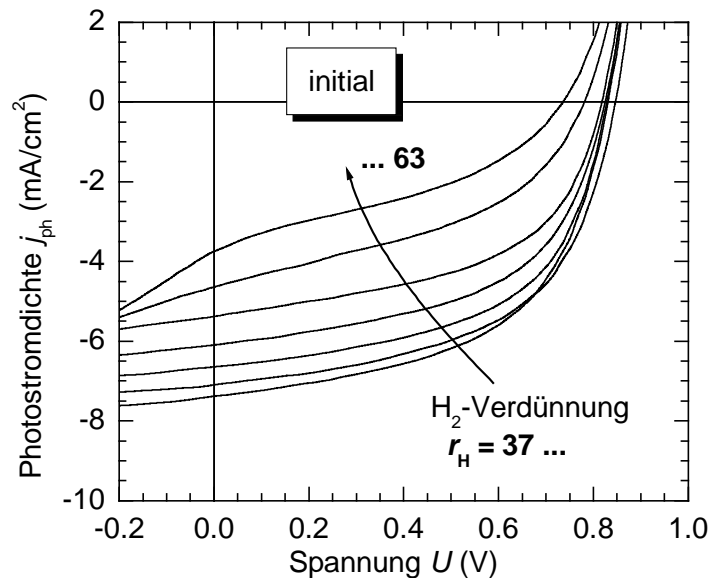


Bild 8.5: Die $j_{\text{ph}}(U)$ -Kennlinien der $d_i = 80$ nm *pin*-Zellen zeigen zu höheren H_2 -Verdünnungen des Absorbers eine stark abfallende Photostromdichte. Bei sehr hohen Werten für r_{H} wird die Kennlinie zunehmend S-förmig.

H_2 -verdünnt gewachsenen ($r_{\text{H}} = 23$) a-Si:H Absorbern in Richtung zunehmendem r_{H} um einen Faktor 3-4 fällt, beträgt die Abnahme in $h_{\text{ext}}(l = 400 \text{ nm})$ in diesem Bereich nur etwa ein Drittel. Dass der in Bild 8.3 (d) gezeigte Wirkungsgrad von pc-Si:H Zellen im stabilen Zustand *trotz* der deutlich geringeren optischen Absorption mit dem von a-Si:H Zellen vergleichbar ist, zeigt die herausragende elektronische Qualität der pc-Si:H Absorber.

8.4.2 Absorberdicke und die Phasengrenze

Die für das protomorphe Zellkonzept vorausgesetzten optischen Transmissionseigenschaften und die elektronische Qualität von pc-Si:H gehen beim Überschreiten der Phasengrenze zu nc-Si:H verloren. Ein Rückgang der Absorption für kurzwelliges Licht (Bild 6.9) und ein Abfall der Fotoempfindlichkeit um mehrere Größenordnungen (Bild 6.5) belegen, wie wichtig die Vermeidung des Wachstumsstarts von nc-Si:H für pc-Si:H Solarzellen ist. Abschnitt 8.6 wird zeigen, wie der Phasenübergang die Kenngrößen von Solarzellen verschlechtert. Der in Bild 6.3 gezeigte schichtdickenabhängige Start von nanokristallinem Wachstum wird im folgenden untersucht, um pc-Si:H Absorber unterschiedlicher Dicke für protomorphe Zellen verschiedener Ausführungen reproduzierbar realisieren zu können.

In den angestrebten Einfach- und Mehrfachzellen werden Absorberdicken zwischen 80 und 250 nm zum Einsatz kommen. Deshalb erfolgt in diesem Abschnitt ein Vergleich der $d_i = 80$ und 200 nm *pin*-Strukturen bezüglich der für protokristallines Wachstum (und der Vermeidung nanokristallinen Wachstums) erforderlichen Parameter. Bild 8.1 und Bild 8.3 b) zeigen die Füllfaktoren der $d_i = 200$ nm und 80 nm Zellen im Zustand initial unter AM1.5 Be-

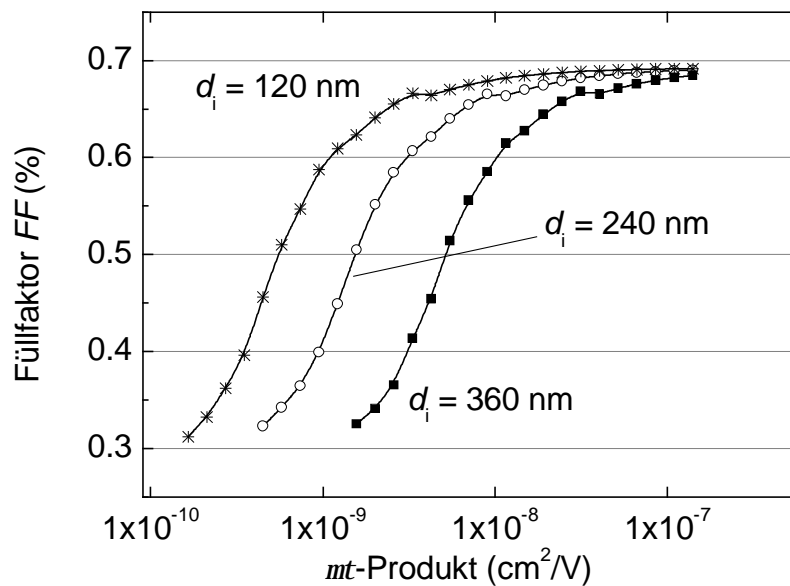


Bild 8.6: Aus den mit (2.6) simulierten Kennlinien lassen sich die bei gegebener Absorberdicke d_i und mt erzielbaren Bereiche der Füllfaktoren ableiten. Diesen Berechnungen ist in (2.6) eine Sperrsättigungsstromdichte von $j_s = 4 \cdot 10^{-7}$ mA/cm², eine Photostromdichte von $j_{ph} = 8.0$ mA/cm² und eine Diffusionsspannung von $U_D = 1.0$ V zugrunde gelegt.

leuchtung. Der maximale Wert für den Füllfaktor ist in beiden Fällen für Zellen mit pc-Si:H Absorber nahezu identisch. Der entsprechende Wert für r_H ist bei den Zellen mit 200 nm Absorbern etwas kleiner als der für die $d_i = 80$ nm pc-Si:H Absorber. Diese Schichtdickenabhängigkeit steht im Einklang mit den an Einzelschichten gewonnenen Ergebnissen (vgl. Bild 6.3), wo Schichten mit $d = 600$ und 200 nm verglichen wurden. Allerdings ist für die hier untersuchten Zellen der Unterschied in den kritischen r_H für pc-Si:H Absorber sehr klein und nahezu identisch mit dem Wert, der in Bild 6.3 für 200 nm dicke Einzelschichten dem Übergang a-Si:H/nc-Si:H zugeordnet wurde. Demnach scheint bei den im Rahmen dieser Untersuchungen verwendeten Wachstumsparameter der Einfluss der Schichtdicke auf das Wachstum von pc-Si:H und den Wachstumsstart von nc-Si:H erst bei größeren Schichtdicken $d_i > 200$ nm bedeutsam zu werden. Für die Realisierung von dünnen pc-Si:H Absorber für protomorphe Zellen ist diese geringe Schichtdickenabhängigkeit ein aus technologischer Sicht erfreuliches Ergebnis.

8.5 Analyse der Kennlinien

Die in Kapitel 6 und in diesem Kapitel durchgeführten Studien zeigen, dass eine hohe H₂-Verdünnung beim Wachstum von a-Si:H und in größerem Masse für pc-Si:H die strukturelle und elektronische Qualität von Einzelschichten und die Kenngrößen von Zellen mit entsprechenden Absorbern deutlich verbessert. In diesem Abschnitt wird untersucht, ob der Rückgang der Defektdichte und die damit verbesserten elektronischen Transporteigenschaften

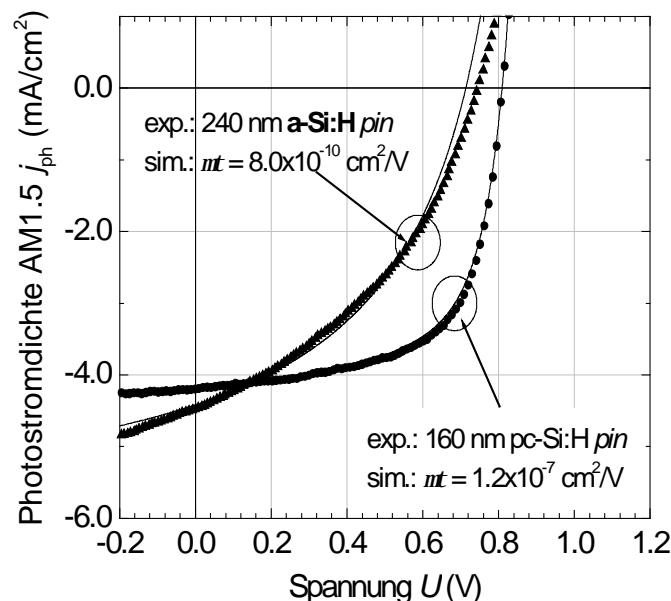


Bild 8.7: Mit (2.6) lassen sich allein über Variationen des Photostroms und mt die gemessenen Kennlinien von Zellen mit a-Si:H und pc-Si:H Absorber gegebener Dicken gut anpassen. Die in (2.6) eingesetzte Sperrsättigungsstromdichte beträgt in beiden Fällen $j_s = 4 \cdot 10^{-7}$ mA/cm², die Photostromdichte $j_{ph} = 4.5$ mA/cm² (160 nm Zelle) bzw. $j_{ph} = 5.8$ mA/cm² (240 nm Zelle) und die Diffusionsspannung $U_D = 1.0$ V.

in a-Si:H und pc-Si:H genügen, um die beobachteten Änderungen der Zellkenngrößen zu bewirken. Dabei bietet sich die Größe mt an, deren Verlauf als Funktion von r_H bereits in Kapitel 6 untersucht wurde. Für $T_s = 75^\circ\text{C}$ Schichten im Zustand initial steigt mt von schwach ($r_H \approx 10$) zu hoch H₂-verdünnt ($r_H \approx 30$) gewachsenen a-Si:H Schichten von $mt \approx 5 \cdot 10^{-10}$ auf $mt \approx 2 \cdot 10^{-8}$ cm²/V an. Über (2.6) lässt sich abschätzen, ob diese Änderungen in mt genügen, die Kenngrößen von Zellen mit entsprechend gewachsenen Absorbern so zu beeinflussen, wie es die Messungen gezeigt haben. Als Näherung gilt $R_s \rightarrow 0$ und $R_p \rightarrow \infty$, was wie folgt begründet ist: Die relativ geringen Photostromdichten der untersuchten Zellen von $j_{ph} < 10$ mA/cm² bewirken bei Zellflächen von einigen mm² und hinsichtlich elektrischer Leitfähigkeit für dünne a-Si:H und pc-Si:H Zellen optimiertem ($R < 30 \Omega\text{cm}^2$) TCO keinen für diese Untersuchungen relevanten Spannungsabfall. Der Wert für den Parallelwiderstand ist durch eine entsprechende Auswahl bei den untersuchten Einzelzellen $R_p > 10 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ und damit für die folgenden Untersuchungen der Hellkennlinien ebenfalls nicht bedeutsam.

Bild 8.6 zeigt die mit Gl.(2.6) berechneten Füllfaktoren von Zellen als Funktion von mt und der Absorberdicke d_i . Gerade in dem Bereich $mt = 10^{-10} \dots 10^{-8}$ cm²/Vs, der den Werten für mt von schwach bis stark H₂-verdünnt gewachsenen a-Si:H und pc-Si:H Einzelschichten entspricht, ist die Abhängigkeit $FF(mt)$ besonders ausgeprägt. Um die in Bild 8.1 gezeigte Änderung in $FF = 30 \dots 58 \%$ von $d_i = 200$ nm Zellen zu bewirken, genügt nach Bild 8.6 eine Stei-

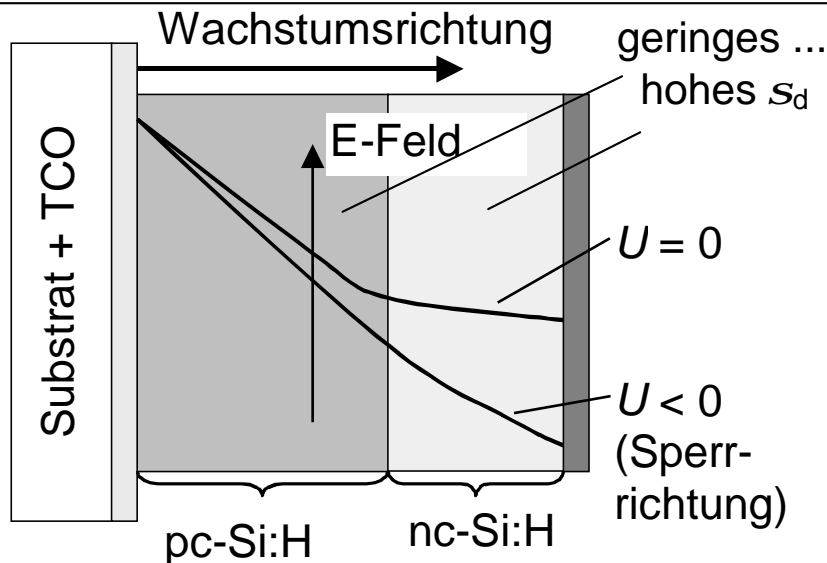


Bild 8.8: Erfolgt der Phasenübergang pc-Si:H (grau) → nc-Si:H (heller Bereich rechts davon anschließend) im Absorber, führt der unterschiedliche Verlauf des elektrischen Feldes (Linien, schematisch) im Kurzschluss und unter Sperrspannung zu der beobachteten und im Text erläuterten S-Form der Kennlinie der Solarzelle.

gerung von $mt = 5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{V}$ um etwa eine Größenordnung, was nach den in Kapitel 6 durchgeführten Untersuchungen durch zunehmende H_2 -Verdünnung beim Wachstum problemlos zu erzielen ist.

Bild 8.7 zeigt den Vergleich gemessener mit den mittels Gl.(2.6) berechneten Strom-Spannungskennlinien. Als Messkurven (Symbole) sind eine *pin*-Zelle mit einem $d_i = 240 \text{ nm}$ amorphem ($r_H = 10$) Absorber und eine dünnere protokristalline Zelle ($d_i = 160 \text{ nm}$, $r_H = 30$) eingetragen. Nur über die Variation von mt zwischen 8.0×10^{-10} und $1.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V}$ lassen sich beide Kennlinien sehr gut mit der genäherten ($R_s = 0$, $R_p = \infty$) Gl.(2.6) anpassen. Lediglich für Spannungen nahe U_{II} , wo Gl.(2.6) nur noch eingeschränkt gilt, weichen die Messwerte der a-Si:H Zelle von der simulierten Kurve deutlich ab. Diese Simulationsergebnisse bestätigen, dass die hohe elektronische Qualität von pc-Si:H ausreichend und Voraussetzung für effiziente Niedertemperatur-Solarzellen mit hohem Füllfaktor und damit Wirkungsgrad ist.

8.6 Der Start nanokristallinen Wachstums

Bei Einzelschichten bewirkt der Übergang zu nanokristallinem Wachstum einen starken Anstieg der Dunkelleitfähigkeit. Ein derartiger Phasenübergang *innerhalb* einer Schicht ist vor allem dann zu erwarten, wenn die Wachstumsbedingungen für das Wachstum von pc-Si:H gewählt werden. Zwar hat sich bei Substrattemperaturen über 150°C hergestelltes nc-Si:H als photovoltaisch aktives Material mit seiner hohen Absorption für langwelliges Licht und seiner hohen Stabilität gegenüber lichtinduzierter Degradation in Absorbern von Dün-

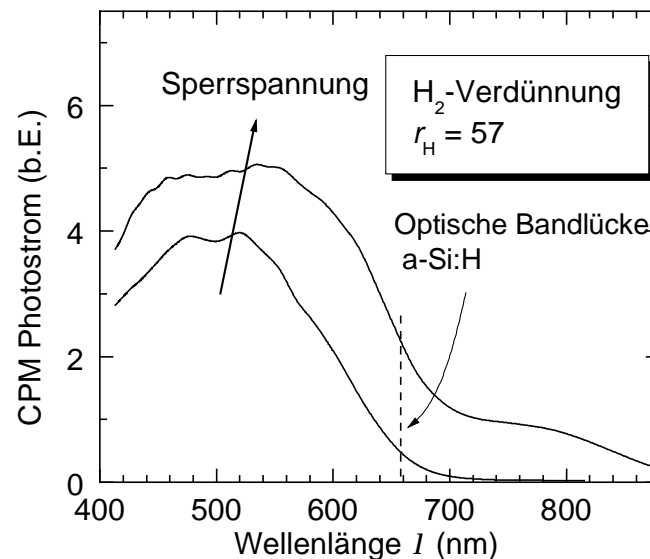


Bild 8.9: Die mit CPM gemessene Spektralempfindlichkeit einer *pin* Zelle mit einem sehr hoch ($r_H = 57$) H₂-verdünnt gewachsenen Absorber und einer S-förmigen IUK (Bild 8.5) nimmt unter Sperrspannung ($U = -0.25$ V) am stärksten für Wellenlängen zu, die nicht von a-Si:H oder pc-Si:H, jedoch von nc-Si:H absorbiert werden.

schichtsolarzellen bereits bewährt. Die in den letzten Abschnitten behandelten $T_s = 75^\circ\text{C}$ Zellen zeigen jedoch auf der 'nanokristallinen Seite' des Phasenübergangs a-Si:H/nc-Si:H eine deutliche Verschlechterung in ihren Kenngrößen, wie es in Bild 8.1 und Bild 8.3 b) in einem für $r_H > 40$ stark abfallenden Füllfaktor deutlich wird. Die folgenden Abschnitte behandeln die Auswirkungen des Phasenübergangs a-Si:H/nc-Si:H *innerhalb* eines Absorbers auf die Kennlinie und erläutern die Ursachen anhand einer einfachen Überlegung.

8.6.1 Auswirkungen auf die Kennlinie

Bild 8.5 zeigt die $j(U)$ -Kennlinien IUK der in Bild 8.3 in ihren Kenngrößen dargestellten $d_i = 80$ nm *pin*-Zellen. Neben dem Rückgang der Photostromdichte fällt für die beiden Zellen mit dem am höchsten H₂-verdünnt gewachsenen Absorber die S-Form in den Kennlinien auf. Der dadurch bedingte Rückgang des Füllfaktors (und damit des Wirkungsgrades) der Zellen zeigt sich in Bild 8.1 und Bild 8.3 b) für diejenigen Zellen, die – aufgetragen über r_H – ‚rechts‘ vom Phasenübergang a-Si:H/nc-Si:H liegen.

8.6.2 Modellierung und Interpretation

Ursache für die Ausbildung der S-Form der IUK von Zellen mit sehr hoch H₂-verdünnt hergestelltem Absorber ist die Bildung von nc-Si:H im Absorber. In einem einfachen Modell mit einem räumlich getrennten Phasenübergang bestehen die entsprechenden Absorber aus einer Schicht pc-Si:H, in Wachstumsrichtung gefolgt von nc-Si:H. Bild 8.8 skizziert dieses Modell schematisch. Eingezeichnet ist der prinzipielle elektrische Feldverlauf im Absorber.

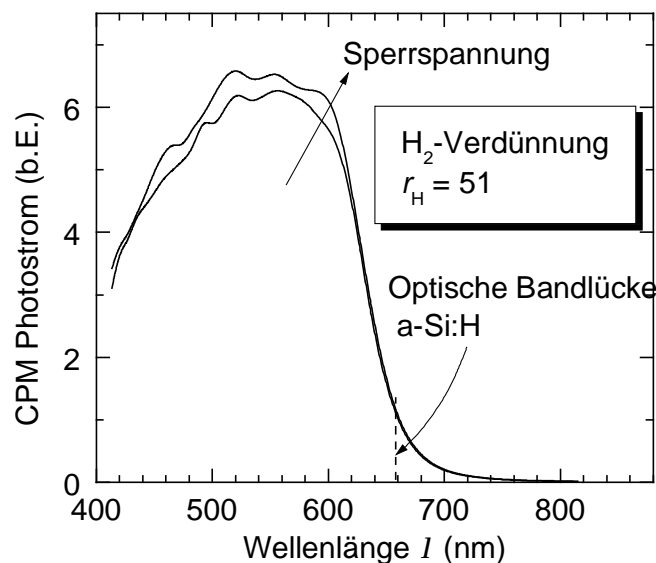


Bild 8.10: Die mit CPM gemessene spektrale Empfindlichkeit einer *pin* Zelle mit einem hoch ($r_H = 51$) H_2 -verdünnt gewachsenen Absorber ändert sich nur sehr wenig unter angelegter Sperrspannung ($U = -0.25$ V). Die entsprechende $j(U)$ -Kennlinie (vgl. Bild 8.5) zeigt noch keine S-Form.

Aufgrund der (verglichen mit *nc-Si:H*) viel geringeren elektrischen Leitfähigkeit von *pc-Si:H* fällt die Spannung vorwiegend im protokristallinen Bereich des Absorbers ab. Ohne zusätzlich angelegte Spannung ($U = 0$) bzw. bei Polung in Durchlassrichtung ($U > 0$) ist das elektrische Feld im *nc-Si:H* zu klein, um die dort photogenerierten Ladungsträgerpaare zu trennen. Unter Sperrspannung ($U < 0$) steigt das elektrische Feld auch im *nc-Si:H*, welches dadurch elektrisch aktiv wird und so zum Photostrom der Zelle beiträgt. Durch die optische Bandlücke von *nc-Si:H* von 1.1 eV zeigt sich der zusätzliche Anteil im Photostrom in der Quantenausbeute vorwiegend in dem Bereich $I = 650 \dots 800$ nm, der unterhalb der optischen Bandlücke von *pc-Si:H* liegt, jedoch von einer dünnen *nc-Si:H* Schicht absorbiert wird.

Bild 8.9 zeigt die mit CPM gemessene Spektralempfindlichkeit $S(I)$ der *pin*-Zelle, die mit einem sehr hoch ($r_H = 57$) H_2 -verdünnt gewachsenen Absorber eine S-förmige IUK zeigt. Unter Sperrspannung von $U = -0.25$ V, was einem zusätzlichen mittleren elektrischen Feld von ca. 30 kV/cm entspricht, steigt $S(I)$. Der Anstieg der Spektralempfindlichkeit ist bei Wellenlängen $I > 650$ nm am stärksten ausgeprägt, wo im Kurzschluss das CPM-Signal sehr schwach ist. In diesem Teil des Spektrums sind *a-Si:H* und *pc-Si:H* optisch transparent, während *nc-Si:H* dort absorbiert und unter Sperrspannung zum CPM-Signal beiträgt. Bild 8.10 zeigt dieselben Messungen an der $r_H = 51$ Zelle, deren IUK keine S-Form aufweist. Unter Sperrspannung ist ein sehr leichter Anstieg in $S(I)$ vorwiegend für die Photonenenergien, die oberhalb der optischen Bandlücke von *a-Si:H* bzw. *pc-Si:H* liegen, erkennbar. Demnach hat für diese Zelle durch die etwas geringere H_2 -Verdünnung beim Absorberwachstum der Start

von nanokristallinem Wachstum noch nicht begonnen.

8.7 Die protomorphe Zelle

Den Abschluss dieses Kapitels bildet die Realisierung einer protomorphen Zelle bei $T_s = 75^\circ\text{C}$. Die optischen und elektronischen Eigenschaften amorpher und protokristalliner Einzelschichten (Kapitel 6) und die Kenngrößen von Solarzellen mit entsprechenden Absorbern postulieren einen Aufbau einer protomorphen Tandemzelle mit hohem Wirkungsgrad wie folgt:

8.7.1 Aufbau der protomorphen Zelle

Der 85 nm dicke Absorber der Topzelle ist mit $r_H = 40$ hochverdünnt gewachsenes pc-Si:H. Damit ist protokristallines Wachstum bereits zu Beginn des Absorbers gegeben, ohne gleichzeitig einen für die Kenngrößen der Zelle nachteiligen Übergang zu nanokristallinem Wachstum zu verursachen. Wie in Bild 6.9 dargestellt, absorbiert ein solcher Absorber nahezu 90% des blauen Lichts mit $\lambda = 430$ nm, transmittiert aber gleichzeitig etwa 90% des langwelligeren gelben Lichts ($\lambda = 560$ nm). Dieser Anteil des Sonnenspektrums wird von der Bottomzelle mit einem mit $r_H = 20$ schwach H_2 -verdünnt gewachsenen a-Si:H Absorber der Dicke $d_i = 200$ nm aufgrund dessen hoher optischer Absorption stark absorbiert. Als Substrat dient für diese Zelle Asahi:U Glas. Während die protomorphe Topzelle schon im Zustand initial gute Kenngrößen aufweist (Bild 8.3), erfordert die a-Si:H Bottomzelle für einen

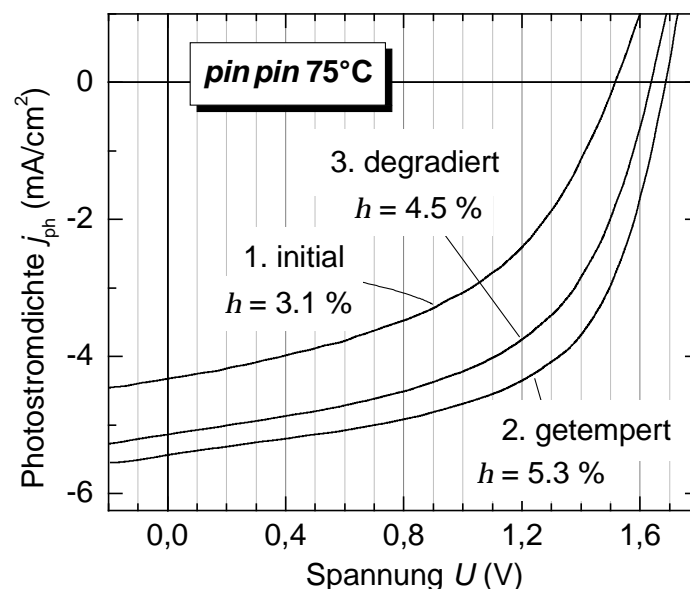


Bild 8.11: Die $j_{ph}(U)$ -Kennlinien einer protomorphen Tandemzelle in den Zuständen initial, getempert und degradiert (erläutert in Abschnitt 8.2). Die hohe Photostromdichte spricht für eine gute Anpassung der beiden Absorber, die hohe Leerlaufspannung $U_{11} = 1.69$ V der getemperten Zelle für einen elektronisch verlustarmen p/n Tunnelkontakt

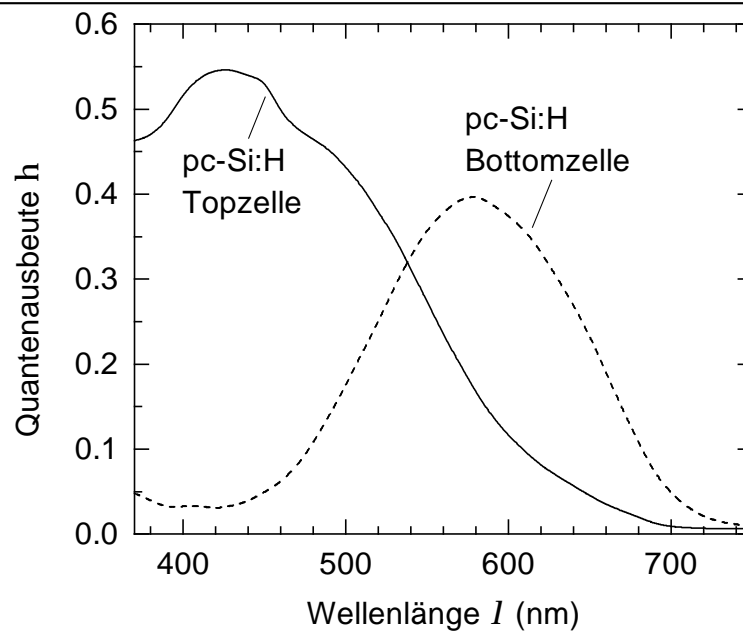


Bild 8.12: Die gemessenen externen Quantenausbeuten der Top- und der Bottomzelle der protomorphen Tandemzelle zeigen sehr deutlich die unterschiedlichen spektralen Bereiche, die von dem pc-Si:H und dem a-Si:H Absorber photovoltaisch umgewandelt werden.

hohen Wirkungsgrad der gesamten protomorphen Zellen einen Temperschnitt.

8.7.2 Kennlinien und Quantenausbeute der protomorphen Zelle

In Bild 8.11 sind die Kennlinien der protomorphen Zelle in den Zuständen initial, getempert (110°C für 16 Stunden) und degradiert (AM1.5 für 100 Stunden) gezeigt. Die hohe Kurzschlussstromdichte von $j_{ks} = 5.5 \text{ mA/cm}^2$ bestätigt die optimale Photostromanpassung beider Absorber. Die Leerlaufspannung von $U_{ll} = 1.69 \text{ V}$ im getemperten Zustand ist geringer als die Summe der Spannungen vergleichbarer Einzelzellen und fordert weitere Optimierung des inneren pn -Übergangs. Degradieren reduziert den Wirkungsgrad nach dem Tempern um 15 % relativ auf $h = 4.5 \%$, was über dem der besten $T_s = 75^\circ\text{C}$ Einzelzellen liegt.

Die in Bild 8.12 gezeigten Quantenausbeuten bestätigen die durch das protomorphen Zellkonzept erwarteten unterschiedlichen Spektralbereiche, die von der pc-Si:H Topzelle und der a-Si:H Bottomzelle absorbiert und photovoltaisch umgewandelt werden. Das Maximum in $h_{\text{ext}}(I)$ der Topzelle liegt bei $I = 410 \text{ nm}$ im tief blauen Spektralbereich, selbst an der Grenze zum nahen UV ($I = 380 \text{ nm}$) ist $h_{\text{ext}} = 0.45$. Diese hohe Quantenausbeute bei kleinen Wellenlängen bestätigt den auf optische Transparenz optimierten p -Typ Frontkontakt, als auch die optische Aktivität der ersten $\approx 20 \text{ nm}$ des Absorbers durch einen defektarmen Wachstumsstart (\rightarrow Abschnitt 8.3) durch hohe H_2 -Verdünnung. Die Bottomzelle hat ihr Maximum in $h(I)$ bei $I = 590 \text{ nm}$ und wandelt auch tiefrotes Licht mit hoher Ausbeute um. Die Ergebnisse dieses Abschnittes bestätigen das protomorphen Zellkonzept. Eine ausführliche Vorstellung und Dis-

kussion dieses Zelltyps unterschiedlicher Bauarten auf PET-Folie erfolgt in Kapitel 10.

9. Thermisch induzierte Relaxation von Defekten

9.1 Überblick

Bei PET beträgt die Differenz zwischen Glasübergangstemperatur ($\approx 80^\circ\text{C}$), bis zu der Zellen *hergestellt* werden können und dem Erweichungspunkt ($\approx 120^\circ\text{C}$), bis auf den Zellen *nach* der Fertigung erwärmt werden können, ca. 40°C . Diese geringe Spanne zwischen Wachstum und thermischem Ausheilen bewirkt eine deutliche Verbesserung der elektronischen Qualität von undotierten (Kapitel 6) und dotierten (Kapitel 7) Einzelschichten und Kenngrößen von Zellen (Kapitel 8). Es ist bekannt, dass sich Tempern oberhalb der Wachstumstemperatur positiv auf die elektronischen Eigenschaften von a-Si:H auswirkt [89, 90, 91]. In diesen Arbeiten ist die Temperaturdifferenz allerdings deutlich größer als bei der im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewandten Temperaturdifferenz zwischen Wachstum und Ausheilen von nur 40°C . Dieses Kapitel untersucht, welche thermisch aktivierten Vorgänge beim Tempern von Niedertemperatur a-Si:H bei PET-verträglichen Temperaturen die beobachtete Steigerung der Fotoempfindlichkeit um ein bis zwei Größenordnungen und eine Verdopplung des Wirkungsgrades von Solarzellen erlauben.

Es erfolgt zunächst ein Überblick über mögliche mikroskopischen Ausheil-Vorgänge in a-Si:H auf atomarer Ebene mit theoretisch abgeleiteten und experimentell bestimmten Aktivierungsenergien. Eine analytische Beschreibung mit Hilfe der sogenannten Kohlrausch-William-Watts Relation ist nur unter bestimmten Annahmen gültig, die für das Tempern des hier behandelten Niedertemperatur a-Si:H unzureichend erfüllt sind. Eine numerische Behandlung hingegen erlaubt quantitative Aussagen über den zeitlichen Verlauf thermisch aktivierter Vorgänge. Damit lassen sich Messergebnisse an eigenen Niedertemperaturschichten auf PET bei verschiedenen Ausheiltemperaturen modellieren und die Verteilung der Aktivierungsenergien bestimmen. Diese Ergebnisse erlauben die Identifizierung des Mechanismus, der im Niedertemperatur a-Si:H für die beobachteten Materialverbesserungen durch Tempern verantwortlich ist.

9.2 Phänomenologie des Temporns von Niedertemperatur a-Si:H

In Kapitel 6 sind die Auswirkungen von Tempern auf die Fotoempfindlichkeit mt/s_d von a-Si:H und pc-Si:H (Bild 6.6) gezeigt. Eine Lagerung der Proben bei 110°C für 12 Stunden im Vakuum erhöht mt/s_d für das bei 75°C gewachsene, niedrig H_2 -verdünnten a-Si:H um bis zu zwei Größenordnungen und für pc-Si:H um etwa einen Faktor drei. Bei $T_s = 40^\circ\text{C}$ steigt

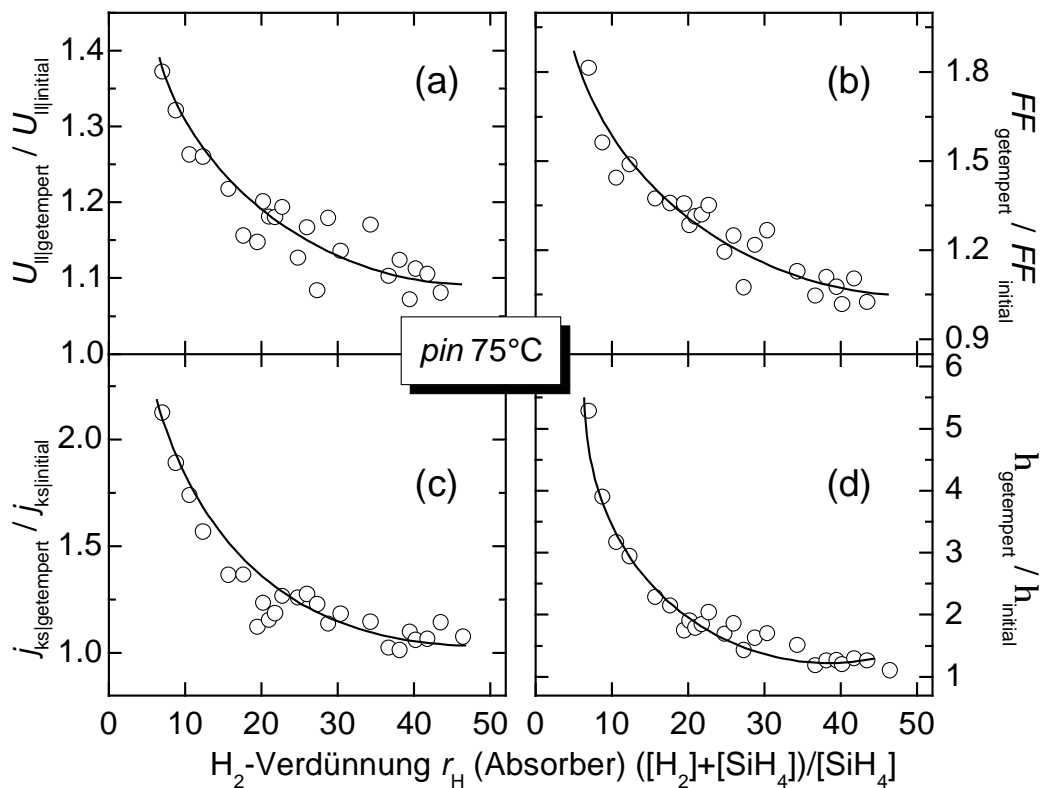


Bild 9.1: Die Kenngrößen von *pin* Strukturen mit 200 nm Absorbern - Leerlaufspannung U_{II} (a), Füllfaktor FF (b), Kurzschluss Photostromdichte j_{ks} (c) und der Wirkungsgrad h (d) - verbessern sich nach dem Tempern am stärksten für kleine H_2 -Verdünnungen r_H des Absorbers. Dargestellt sind jeweils die relativen Veränderungen nach dem Tempern.

mt/s_d sogar um drei (a-Si:H) bzw. anderthalb (pc-Si:H) Größenordnungen.

Die Zunahme der Fotoempfindlichkeit der Einzelschichten durch Tempern verbessert die Kenngrößen von Solarzellen mit a-Si:H und pc-Si:H Absorbern. Zusammenfassend sind in Bild 9.1 die Leerlaufspannung U_{II} (a), der Füllfaktor FF (b), die Kurzschluss-Photostromdichte j_{ks} (c) und der Wirkungsgrad h (d) von $T_s = 75^\circ\text{C}$ *pin* Zellen in den jeweiligen Verhältnissen getempert/initial als Funktion der H_2 -Verdünnung r_H dargestellt. Ähnlich der Steigerung in mt/s_d von Einzelschichten verbessern sich die Solarzellen mit unter sehr geringem ($r_H < 10$) hergestellten a-Si:H Absorbern besonders stark. So steigt U_{II} um 40%, FF um 80% und j_{ks} um mehr als einen Faktor zwei, womit sich h verfünffacht. Bei Solarzellen mit höherer H_2 -Verdünnung während des Wachstums des pc-Si:H Absorber hingegen sind die Änderungen der Kenngrößen durch Tempern vergleichsweise schwach ausgeprägt. Hier ist die Steigerung des Wirkungsgrades um 10-20% (relativ) fast ausschließlich über die Zunahme der Leerlaufspannung bedingt.

Diese unterschiedlichen Verbesserungen der Kenngrößen deuten bereits darauf hin, dass es sich bei den thermisch aktivierten strukturellen Änderungen um einen Rückgang der Konzentration von Defekten in Form offener Si-Bindungen handelt. Diese 'dangling bonds' treten

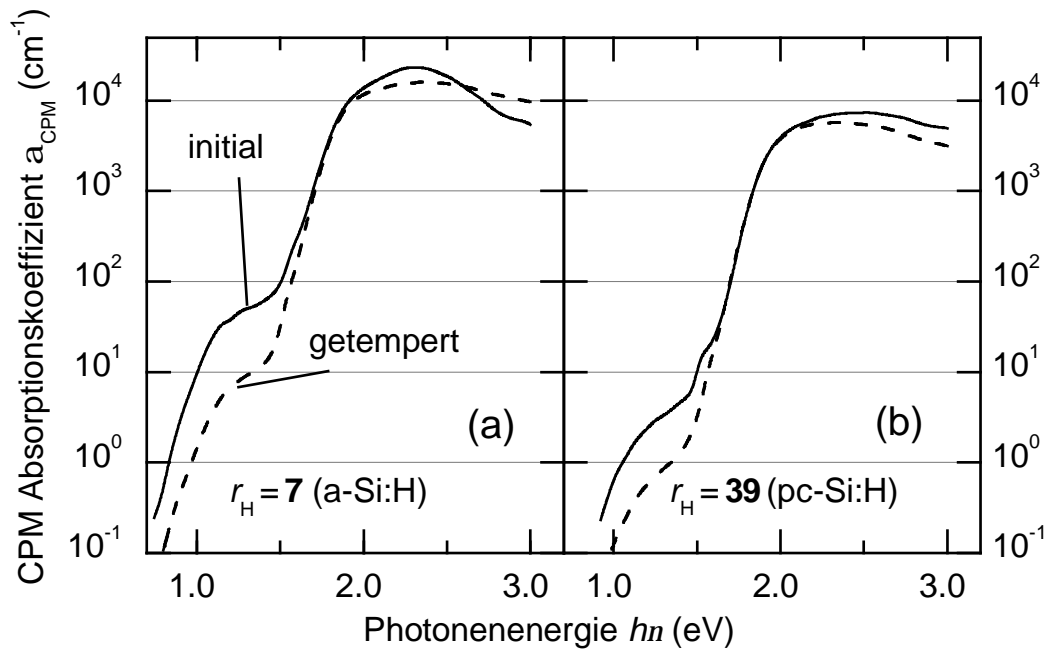


Bild 9.2: Der an *pin* Strukturen aus CPM-Spektren bestimmte Absorptionskoeffizient von a-Si:H ($r_H = 7$, (a)) und pc-Si:H ($r_H = 39$, (b)) Absorbern vor und nach dem Tempern. Während die *relativen* Änderungen in der Defektabsorption etwa gleich sind, unterscheiden sich die *absoluten* Werte deutlich.

bei geringen Substrattemperaturen oder/und geringer H_2 -Verdünnung beim Wachstum (Kapitel 5) in höherer Konzentration auf und ermöglichen so ein (absolut) größeres Ausmaß ihres thermisch induzierten Rückgangs. Mit vor und nach dem Tempern durchgeführten CPM-Messungen unterschiedlich H_2 -verdünnt hergestellter Einzelschichten ließe sich der absolute und relative Rückgang der Defektdichte untersuchen. Leider erlauben die geringen Photostrome gering H_2 -verdünnt hergestellter a-Si:H Schichten im Zustand 'initial' keine spektral ausreichend aufgelösten CPM-Messungen für kleine Photonenergien $hn < 1.0$ eV. Deshalb erfolgen zur Analyse der Änderungen in der Defektabsorption CPM-Messungen an 75°C *pin*-Strukturen mit unter entsprechenden Bedingungen gewachsenen Absorbern. Die Trennung der Photoladungsträger im elektrischen Feld des Absorbers erlaubt sehr stabile CPM-Messungen für den zur Bestimmung der Defektdichte notwendigen Wellenlängenbereich.

Bild 9.2 zeigt den mit CPM bestimmten Verlauf des Absorptionskoeffizienten $a(I)$ einer Zelle mit einem sehr niedrig H_2 -verdünnt ($r_H = 7$, (a)) gewachsenem a-Si:H Absorber und einem $r_H = 39$ (b) pc-Si:H Absorber vor und nach dem Tempern. In beiden Fällen sinkt durch Tempern $a_{1.2\text{ eV}}$ als Maß für die Defektdichte um etwa eine Größenordnung. Jedoch ist der absolute Rückgang in beiden Fällen deutlich unterschiedlich: Die mit $a_{1.2\text{ eV}}$ korrelierte Reduktion der Defektdichte ist für den a-Si:H Absorber (a) $\Delta N_{\text{db}} \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, für den pc-Si:H Absorber (b) nur $\Delta N_{\text{db}} \approx 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

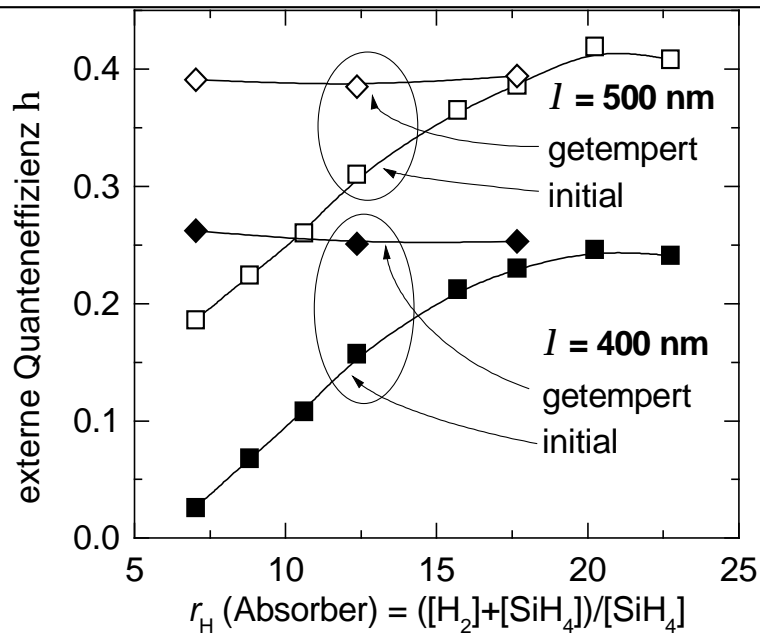


Bild 9.3: Die externe Quantenausbeute h_{ext} von *pin* Strukturen für zwei Wellenlängen vor und nach dem Tempern als Funktion der H_2 -Verdünnung r_H des Absorbers. Die relative Verbesserung ist für $I = 400$ nm Licht deutlich stärker ausgeprägt als bei $I = 500$ nm.

Diese Werte für den Rückgang der Defektkonzentration sind lediglich Mittelungen über die gesamte Schicht. Aus eigenen Untersuchungen (hier nicht gezeigt) zur Photoleitfähigkeit von Einzelschichten unter kurzwelligem Licht sehr kleiner Eindringtiefe lässt sich jedoch ableiten, dass die Defektkonzentration in Wachstumsrichtung inhomogen verteilt und in den zuerst gewachsenen Schichten konzentriert ist. Dieser strukturell 'schlechte' Wachstumsstart betrifft bei *pin*-Strukturen den dem *p*-Typ Kontakt folgenden, dem einfallenden Licht zugewandten Absorberbereich. Eine räumliche Auflösung der Defektdichte und deren thermisch induzierten Rückgangs in Wachstumsrichtung ist über die unterschiedlichen Eindringtiefen von Licht verschiedener Wellenlänge möglich. Blaues Licht ($I = 400$ nm) wird vorwiegend in den ersten 50 nm des Absorbers absorbiert, während grünes Licht ($I = 500$ nm) die ersten 200 nm ausleuchtet. Die externe Quantenausbeute h_{ext} bei entsprechenden Wellenlängen ist somit ein Maß für die Defektkonzentration im Bereich der jeweiligen Eindringtiefe.

Bild 9.3 zeigt h_{ext} als Funktion von r_H für die beiden Wellenlängen $I = 400$ und 500 nm vor und nach dem Tempern. Für die Zelle mit dem unter geringster H_2 -Verdünnung ($r_H = 7$) gewachsenen Absorber ändert sich h_{ext} ($I = 400$ nm) um mehr als eine Größenordnung, während sich h_{ext} ($I = 500$ nm) 'nur' verdoppelt. Für die stärker H_2 -verdünnte Zelle ($r_H = 18$), was etwa dem halben für protokristallines Wachstum notwendigen r_H entspricht, erhöht sich nach dem Tempern h_{ext} ($I = 400$ nm) nur sehr wenig, h_{ext} ($I = 500$ nm) gar nicht. Hier ist r_H bereits ausreichend groß, um einen defektreichen Wachstumsstart von a-Si:H soweit zu unterdrücken, dass er nicht mehr über die Größe h_{ext} bestimmbar ist.

Diese bei unterschiedlichen Wellenlängen unterschiedlich starken Veränderungen der Kenngrößen Ergebnisse erlauben folgenden Schluss: Tempern unter den hier gegebenen Bedingungen bewirkt einen relativen Rückgang der Defektdichte. Unter Wachstumsbedingungen wie einer geringen Substrattemperatur oder H_2 -Verdünnung, oder während des Wachstumsstarts, die alle zu einer hohen Defektkonzentration führen, ist deren Rückgang somit absolut stärker ausgeprägt. Entsprechend stärker ändern sich die damit korrelierten elektronischen Eigenschaften mt/s_d und h_{ext} .

9.3 Mögliche atomare Vorgänge beim Tempern

In diesem Abschnitt werden mögliche Mechanismen diskutiert, welche für den beobachteten Rückgang der Defektdichte im a-Si:H durch thermisch induzierte Vorgänge in Frage kommen. Bei den im folgenden erläuterten Mechanismen (i) und (ii) sind offene Si-Bindungen unbeteiligt, während sich Mechanismus (iii) auf den dadurch gebildeten Defekt und die Änderungen seiner Konzentration im a-Si:H konzentriert.

(i) Durch **Verunreinigungen** mit Fremdatomen wie Sauerstoff gebildete Defekte beeinflussen die elektronische Qualität von a-Si:H erst ab Konzentrationen, wie sie in gewarteten UHV-Depositionssystemen nicht vorkommen. Des weiteren ist es nicht ersichtlich, warum Verunreinigungen in pc-Si:H weitaus seltener vorkommen sollte als in a-Si:H, dessen höhere Wachstumsrate den Einbau externer Verunreinigungen beim Wachstum sogar unterdrückt. Ein bevorzugt in a-Si:H nachträglicher Einbau von Sauerstoff ist bei Einzelschichten denkbar, kann jedoch für Absorber in Solarzellen ausgeschlossen werden, da der Absorber zwischen Substrat und Metall-Rückkontakt von der Umgebungsluft abgeschlossen vorliegt.

(ii) Auch die Bindungskonfiguration von Wasserstoff im a-Si:H beeinflusst dessen elektronische Eigenschaften. Der Zusammenhang zwischen der **SiH₂-Konzentration** im a-Si:H und dessen Photoleitfähigkeit ist in [92, 93] experimentell nachgewiesen. Die SiH₂-Gruppen bilden eine starke Störung der Nahordnung im a-Si:H und dienen als Rekombinationszentren für freie Ladungsträger. Ein auf den Gesamt-Wasserstoffgehalt im a-Si:H bezogenes dominierendes Auftreten von SiH₂ Bindungen korreliert mit geringer elektronischer Qualität, während a-Si:H mit vorwiegend in SiH gebundenem Wasserstoff eine hohe Fotoempfindlichkeit aufweist [94]. Die von Panwar *et al.* [95] aus IR-Spektren abgeleitete Abnahme der SiH₂- und Zunahme der SiH Konzentration durch Tempern spricht für eine Beteiligung dieser Vorgänge an den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Auswirkungen thermischer Nachbehandlung von Si-Schichten. Jedoch ist die in [95] eingesetzte Ausheiltemperatur höher als 300°C und reicht somit aus, um einen großen Anteil des zu etwa $10^{21} \dots 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ als SiH₂ gebundenen Wasserstoffs mit einer Aktivierungsenergie

Wasserstoffs mit einer Aktivierungsenergie von ungefähr 1.4 eV [96] zu mobilisieren und neue Bindungsverhältnisse eingehen zu lassen. Bei 120°C hingegen läuft die entsprechende Reaktion gemäß der Rate $\exp(-1.4 \text{ eV} / k_B T_a)$ um einen Faktor $\approx 10^5$ langsamer ab. Optische Untersuchungen sprechen ebenfalls gegen eine merkliche Änderung der SiH₂/SiH- Bindungsverhältnisse im Niedertemperatur a-Si:H. Nach dem Tempern der hier vorgestellten $T_s = 75^\circ\text{C}$ Schichten ließ sich weder die von Panwar *et al* [97] beobachtete Abnahme der optischen Bandlücke, noch eine Änderung der SiH₂- und SiH-Konzentration aus IR-Spektren (hier nicht gezeigt) erkennen.

(iii) Die in CPM-Spektren (Bild 9.2) erkennbare Änderung der Defektabsorption spricht für die thermisch induzierte Reduzierung der Konzentration von **offenen Si-Bindungen** (Dangling Bonds, DBs) als hauptverantwortlichen Mechanismus für die Änderungen der elektronischen Eigenschaften von Einzelschichten und Zellen. Die DBs bilden Zustände nahe der Mitte der Beweglichkeitslücke und stellen als Rekombinationszentren für freie Ladungsträger die den elektronischen Transport in a-Si:H dominierenden Defekte dar [98]. Die thermisch induzierte Reduzierung der Defektkonzentration N_{db} ist mit experimentellen Methoden mehrfach nachgewiesen. Zum Beispiel liefern (nicht an eigenen Schichten durchgeführte) ESR-Messungen [99] den direkten Nachweis für einen Rückgang in N_{db} durch thermische Nachbehandlung von a-Si:H-Schichten [100].

In a-Si:H sind für den Rückgang der Defektdichte unterschiedliche Vorgänge auf atomarer Ebene denkbar. Die Schließung einer offenen Bindung durch ein H-Atom (*Passivierung*) oder ein weiteres Si-Atom durch einen oder eine Folge thermisch aktivierter (Teil-)Schritte wird von nun an als *Defektrelaxation* bezeichnet, die dafür zu überwindende energetische Barriere als *Relaxationsenergie*.

Bild 9.4 fasst die prinzipiell möglichen Prozesse bzw. deren Teilschritte, die in a-Si:H offene Si-Bindungen schließen, schematisch zusammen:

i) Bild 9.4a zeigt als einfachsten Fall die paarweise Schließung zweier direkt benachbarter DBs zu einer Si-Si Bindung **ohne** Beteiligung von **Wasserstoff**. Über die dazu notwendige Aktivierungsenergie fehlen Angaben aus der Literatur. Gegen ein Auftreten von Mechanismus i) beim Tempern spricht, dass ESR-Spektren an Proben vor und nach einer Änderung der Dichte offener Si-Bindungen keinen Hinweis auf eine Änderung der Konzentration *benachbarter* DBs zeigen. Es wäre jedoch denkbar, dass anfangs räumlich getrennte offene Si-Bindungen thermisch aktiviert durch das a-Si:H diffundieren und paarweise zu einer Si-Si Bindung relaxieren. Für die Diffusion ist auf theoretischem Weg eine Aktivierungsenergie von 1.5 eV [101, 102] vorhergesagt, aber noch nicht experimentell bestätigt worden.

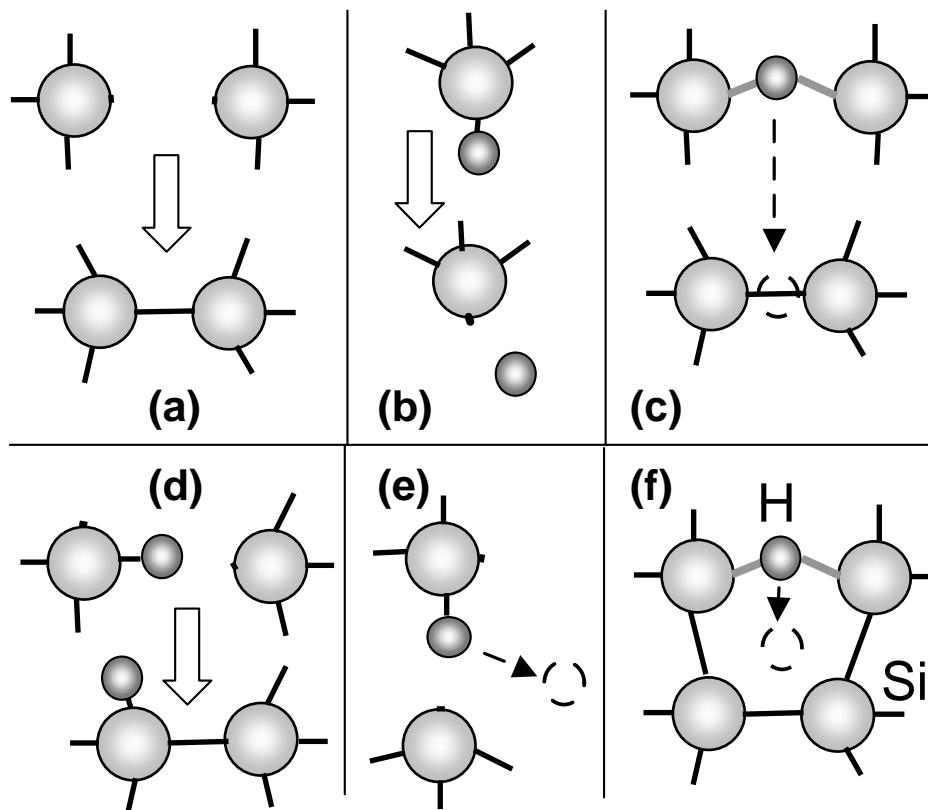


Bild 9.4: Verschiedene, in a-Si:H durch thermische Aktivierung prinzipiell mögliche Vorgänge und Teilschritte bei der Relaxation von durch offene Si-Si Bindungen gebildeten Defekten. Relaxation (a) erfolgt ohne Beteiligung von Wasserstoff (H), Teilschritt (b) kennzeichnet die Abspaltung von H aus einer Si-H Bindung, (c) zeigt die Bewegung von H zwischen benachbarten Si-H-Si Bindungen, in (d) und (e) bricht eine Si-H Bindung auf und ermöglicht damit die Schließung zweier benachbarter offener Si-Bindungen. Teilschritt (f) schließlich beschreibt die Mobilisierung von H aus einer Si-H-Si Bindungskonfiguration.

ii) Bei der Passivierung von DBs durch **Wasserstoff** sind grundsätzlich die Teilschritte Mobilisierung, Diffusion und Anlagerung an ein DB zu berücksichtigen. Bild 9.4 b) zeigt das Aufbrechen einer Si-H Bindung als eine Möglichkeit, ein H-Atom zu mobilisieren. Die dazu notwendige Aktivierungsenergie liegt in undotiertem a-Si:H zwischen 1.4 eV [89] und 1.5 eV [103] und ist in dotiertem a-Si:H mit 1.2 - 1.3 eV [109] etwas geringer. Dabei entsteht jedoch ein neues DB, so dass nach der Anlagerung des mobilisierten Wasserstoffs an ein anderes DB die Konzentration N_{db} konstant bleibt.

iii) Ist hingegen die Si-H Gruppe, aus der H mobilisiert wird, einem DB benachbart (Bild 9.4 e) kann – wie in Bild 9.4 a) skizziert – eine Si-Si Bindung gebildet und die DB-Anzahl damit um eins oder – wenn das freigewordene H-Atom ein weiteres DB passiviert - um zwei reduziert werden.

iv) In den beiden Fällen ii) und iii) sind thermisch aktivierte Diffusionsvorgänge des H im a-Si:H beteiligt. Bild 9.4 c) zeigt einen Diffusionsschritt atomaren Wasserstoffs zwischen

zwei Zuständen im Bindungszentrum je zwei benachbarter Si-Atome. Die für diesen Diffusionsschritt auf experimentellem Weg bestimmte Aktivierungsenergie ist 0.5 eV [104], während theoretische Studien einen Wert von nur 0.2 eV [105] vorhersagen.

v) Ist der Endzustand bei einem Diffusionsschritt von H kein weiteres Bindungszentrum, sondern (Bild 9.4 f) ein im a-Si:H ‚frei bewegliches‘ H-Atom (z.B. Diffusion in sog. *Microvoids*, d.h. nm-großen Hohlräumen im a-Si:H), steigt die für die Mobilisierung eines H aus einem Bindungszentrum notwendige Aktivierungsenergie auf 0.9..1.1 eV. Dieser Wertebereich folgt aus theoretischen Überlegungen von Tuttle *et al.* [106] zu den energetischen Lagen verschiedener H-Konfigurationen in a-Si:H.

vi) Bild 9.4d zeigt eine Möglichkeit zur Defektrelaxation durch H-Passivierung *ohne* H-Diffusion. Durch einen **Umklappprozess** werden dabei über eine neu gebildete Si-H und Si-Si Bindung zwei DBs gleichzeitig geschlossen. Die dafür notwendige Größe Aktivierungsenergie ist in der Literatur noch nicht auf theoretischem Weg bestimmt, lässt sich jedoch nach oben hin eingrenzen: Da das gebundene H-Atom nicht seinen Bindungspartner sondern nur seine Bindungsstelle wechselt, bewegt sich die hierfür notwendige Aktivierungsenergie unterhalb des Wertes von 1.5 eV, der für das *Aufbrechen* einer Si-H Bindung genannt wird.

Die Werte bzw. Wertebereiche für die Aktivierungsenergien der in i) bis vi) vorgestellten Relaxationsvorgänge ermöglichen eine Identifizierung des Mechanismus, der beim hier behandelten Niedertemperatur a-Si:H für den starken Rückgang der Defektkonzentration durch Tempern verantwortlich ist. Dazu muss ein mathematischer Ansatz entwickelt und geprüft werden, der es erlaubt, anhand eigener Experimente Aktivierungsenergien abzuleiten und schließlich mit den oben genannten Werten aus der Literatur zu vergleichen

9.4 Mathematische Grundlagen der Modellierung

Dieser Abschnitt stellt eine mathematische Behandlung der thermisch aktivierten Relaxation von Defekten auf vorerst numerischem Weg vor. Die dabei auftretenden Gleichungen lassen sich unter bestimmten Annahmen in eine im Anschluss daran vorgestellte analytische Form, die sog. *Kohlrausch-William-Watts Relation* (KWW-Relation) überführen.

Ohne explizite Annahmen über die physikalische Natur des Defektes oder seines Relaxations-Prozesses gibt $N_{\text{db}}(E_a)$ die Konzentrationsverteilung der Defekte als Funktion der Aktivierungsenergie E_a an, die beim Tempern zur Beseitigung des Defektes überwunden werden muss. Unter der Annahme nur eines dominierenden Relaxationsprozesses, dessen Aktivierungsenergie E_a im a-Si:H Netzwert durch die fehlende Fernordnung energetisch verbreitert ist, bietet sich für $N_{\text{db}}(E_a)$ eine um E_0 zentrierte Gauß-Verteilung der $1/e$ Breite ΔE an:

$$N_{db}(E_a) \propto \exp\left[-\left(\frac{E_a - E_0}{2\Delta E}\right)^2\right] \quad (9.1)$$

Die Verteilung (9.1) kann auf die integrale Defektkonzentration = 1 normiert werden, um verschiedene $N_{db}(E_a)$ -Verteilungen unter der Annahme gleicher absoluter Defektanzahl miteinander und mit den experimentellen Ergebnissen zu vergleichen. Die zeitliche Änderung der Defektkonzentration durch über E_a thermisch aktivierte Vorgänge bei einer Temperatur T_a nach der Ausheilzeit t_a wird angenommen als:

$$dN_{db}(E_a, T_a, t_a) = [N_{db}(E_a, T_a, t_a) - N_{db, \min}(E_a, T_a)] \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T_a}\right] \cdot \text{const}_{therm} \cdot dt_a \quad , \quad (9.2)$$

wobei const_{therm} ein temperaturunabhängiger Faktor ist. Die Größe $N_{db, \min}(E_a, T_a)$ gibt eine Untergrenze für die Defektkonzentration vor. Aus thermodynamischen Gründen ist es nicht möglich, die Defektkonzentration auf null gehen zu lassen, da sich bei gegebener Temperatur und Aktivierungsenergie immer ein Gleichgewicht aus Defektgeneration und –rekombination einstellt. Zu einer Zeit t_a nach Beginn des Temprens ist die integrale Defektkonzentration

$$N_{db}(T_a, t_a) = \int_{E_a=0}^{\infty} N_{db}(E_a, T_a, t_a) \cdot dE_a \quad , \quad (9.3)$$

wobei für die numerische Behandlung die Integrationsobergrenze durch den Wert d definiert ist, bei dem – bei gegebenen Werten für ΔE und E_0 – die Defektkonzentration N_{db} auf vernachlässigbare Werte abgefallen ist. Das mt -Produkt der Schicht als experimentell zugängliche Größe ist als umgekehrt proportional zur integralen Defektkonzentration angenommen [60] gemäß

$$mt(T_a, t_a) = \text{const}_{mt} / N_{db}(T_a, t_a). \quad (9.4)$$

Durch Einsetzen von Gl.(9.1) in Gl.(9.2) erhält man zunächst

$$N_{db}(T_a, t_a) = N_{db, \min}(T_a) + \int_{E_a=0}^{\infty} [N_{db}(E_a, t_a = 0) - N_{db, \min}(T_a, t_a)] \cdot \exp\left[-\left(\frac{t_a}{t_R(E_a)}\right)\right] \cdot dE_a \quad (9.5)$$

mit der charakteristischen Relaxationszeit (Vorfaktor t_0)

$$t_R = t_0 \cdot \exp\left[\frac{E_a}{k_B T_a}\right]. \quad (9.6)$$

Unter im folgenden genannten Voraussetzungen lässt sich Gl.(9.5) in die sog. William-Watts [107] oder Kohlrausch-Relation [108] zu

$$N_{db}(t_a, T_a) \cong N_{db, \min}(T_a) + N_{db}(E_a, t_a = 0) \cdot \exp\left[-\left(\frac{t_a}{t_R}\right)^b\right] \quad (9.7)$$

umformen. Diese Relation (hier KWW-Relation für Kohlrausch-William-Watts Relation genannt) wird in verschiedenen Disziplinen der Materialwissenschaft verwendet, um thermisch induzierte Relaxationsprozesse in nicht-kristallinen Festkörpern wie Gläsern und Kunststoffen, oder im amorphen Silicium zu beschreiben [109]. Statt einer gegebenen Verteilung der Aktivierungsenergien gilt für die KWW-Relation ein $E_a = \text{const.}$ Die Breite der Verteilung der Aktivierungsenergien für die Relaxation ist über die Größe b beschrieben. In einkristallinen Stoffen mit einem diskreten angeregten Niveau ist $b \approx 1$, bei amorphen Festkörpern und Flüssigkeiten mit großer energetischer Verbreiterung der Aktivierungsenergien ist $b < 1$.

Die KWW-Relation stellt dann eine gute Näherung dar, wenn erstens die Breite der Verteilung der Relaxationsenergien klein gegenüber deren absoluter Lage ist, also

$$\Delta E \ll E_0 \quad (9.8)$$

und wenn zweitens die Auslenkung vom Gleichgewichtszustand groß gegenüber dem Sättigungsniveau $N_{db, \min}$ ist, also

$$N_{db} - N_{db, \min} \gg N_{db, \min} \quad (9.9)$$

Um die Gültigkeit und Genauigkeit der KWW-Relation (9.7) unter verschiedenen Bedingungen bzgl. der beiden Näherungen (9.8) und (9.9) zu testen, wird sie im folgenden unter drei unterschiedlichen Szenarien in ihrer quantitativen Übereinstimmung mit der numerischen Methode nach Gl.(9.2) verglichen. Das sind 1) eine singuläre Relaxations-Aktivierungsenergie $N_{db}(E_a, t_a=0) = d(E_a - E_0)$, 2) eine mit ΔE um E_0 verbreiterte Verteilung, die der Bedingung nach Gl.(9.8) nur eingeschränkt genügt und 3) zusätzlich einem von null verschiedenen Wert für die Sättigungs-Defektkonzentration $N_{db, \min}$, so dass bei entsprechend gewählten Werten für die Ausheilzeit und -temperatur auch die Bedingung (9.9) verletzt ist. Für die drei Fälle 1)-3) wird mit Gl.(9.2) numerisch der Verlauf $N_{db}(T_a, t_a)$ für die drei Temperaturen $T_a = 75^\circ\text{C}$, 105°C und 120°C berechnet und mit der KWW-Relation gefittet. Die daraus bestimmten Werte für die charakteristischen Relaxationszeiten $t_R(T_a)$ nach Gl.(9.6) ergeben in Arrhenius-Darstellung einen Wert für E_0 . Die Übereinstimmung von E_0 mit dem Schwerpunkt der für die numerische Behandlung verwendeten $N_{db}(E_a, t_a=0)$ -Verteilung ist ein Maß für die Gültigkeit der KWW-Relation unter den gemachten Näherungen. Denn nur dann erlaubt die Anwendung

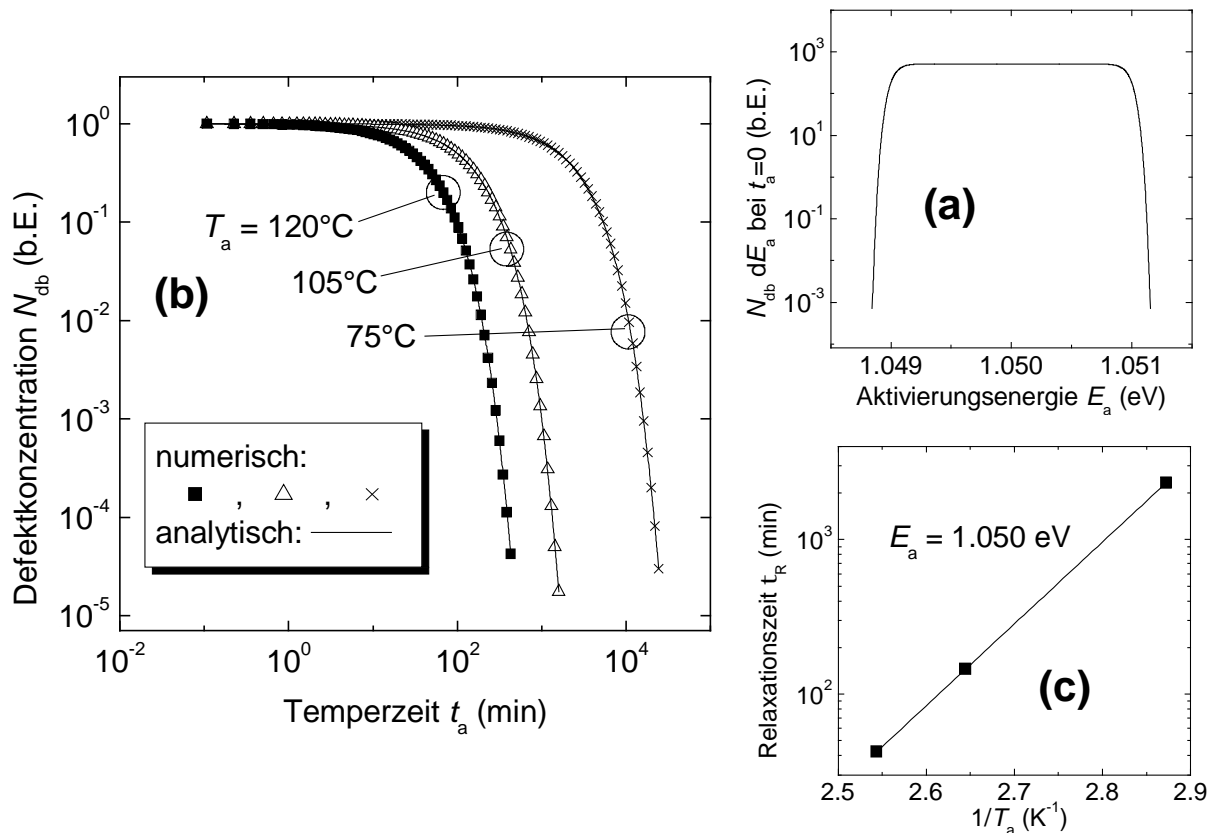


Bild 9.5: Bei einer singulären, um $E_0 = 1.05$ eV zentrierten Verteilung der Aktivierungsenergien $N_{db}(E_a)$ (a) erlaubt die KWW-Relation ((b), Linien) eine perfekte Anpassung an die Ergebnisse der numerischen Behandlung ((b), Symbole) für alle drei Ausheiltemperaturen. Das aus der KWW-Relation bestimmte $E_a = 1.050$ eV (c) ist identisch mit E_0 .

der KWW-Relation eine Bestimmung der zur Ausheilung der Defekte notwendigen Aktivierungsenergie, was die geforderte Bestimmung des Relaxationsmechanismus selbst ermöglicht.

In Bild 9.5 ist für den Fall (i) einer in (a) gezeigten annähernd singulären ($\Delta E < 0.01$ eV) Verteilung der Aktivierungsenergien (Bedingung (9.8)) und einem $N_{db,\min} = 0$ (Bedingung (9.9)) eine sehr gute Übereinstimmung zwischen KWW-Relation und numerischer Behandlung des zeitlichen Verlaufes von $N_{db}(T_a, t_a)$ (b) zu sehen. Der Fittparameter $b = 1.000$ spiegelt die schmale Verteilung von $N_{db}(E_a)$ wider. Die Fittparameter t_R für die drei verschiedenen Ausheiltemperaturen ergeben – in (c) als Arrhenius-Plot aufgetragen – eine Aktivierungsenergie von $E_a = 1.05$ eV, in perfekter Übereinstimmung mit der für die numerische Behandlung verwendeten Verteilungsfunktion der Aktivierungsenergien.

Ist für Fall (ii) über eine Halbwertsbreite der Verteilung der Aktivierungsenergien $\Delta E = 0.1$ eV (Bild 9.6 (a)) die Bedingung (9.8) verletzt, weicht die KWW-Relation ((b), Linien) für $t_a > 10^3$ min von den aus der numerischen Berechnung bestimmten Werten

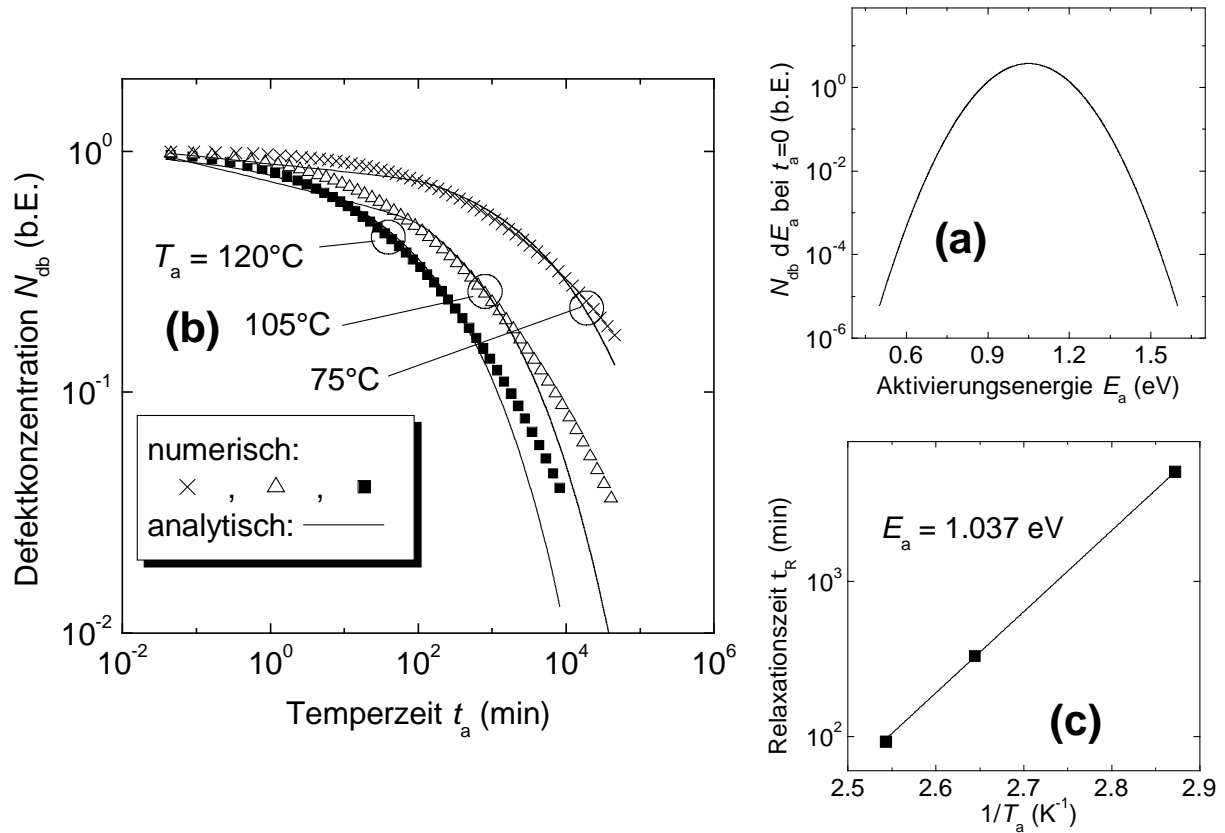


Bild 9.6: Bei einer mit $\Delta E = 0.1$ eV verbreiterten, um $E_0 = 1.05$ eV zentrierten Verteilung der Aktivierungsenergien (a) lässt sich in (b) die KWW-Relation (Linien) nur für kleine Ausheilzeiten $t_a < 10^3$ min an den aus der numerischen Behandlung bestimmten Verlauf (Symbole) anpassen. Eine Beschränkung des Fit auf $t_a < 10^3$ min ergibt in (c) ein $E_a = 1.037$.

(Symbole) ab. Nur bei einer Beschränkung des Fit auf den Bereich $t_a < 10^3$ min liegt der Fittparameter der KWW-Relation mit $E_a = 1.037$ sehr nahe an dem Wert von $E_0 = 1.050$, der für die numerische Behandlung den Schwerpunkt der Verteilung $N_{db}(E_a, t_a=0)$ bildet. Für größere t_a verlangsamen die in der Verteilung enthaltenden Defekte mit höheren Aktivierungsenergien den Ausheilprozess.

Ist für Fall (iii) bei gleichem ΔE zusätzlich mit $N_{db, \min} > 0$ die Bedingung (9.9) verletzt (Bild 9.7 a), so ist der Bereich, in dem sich die numerische Behandlung (Symbole in (b)) mit der KWW-Relation (Linien) fitten lässt, auf sehr kleine Ausheilzeiten $t_a < 10 \dots 100$ min beschränkt. Ab $t_a = 10$ min verlangsamt sich die Abnahme der Defektkonzentration, da der Anteil an Defekten mit höheren Aktivierungsenergien ($E_a > 0.85$ eV) wächst. Für noch größere t_a tritt schließlich durch fast vollständige Relaxation eine Sättigung in N_{db} ein. Nur bei einer Beschränkung des Fit mit der KWW-Relation auf den Beginn des Ausheilprozesses ($t_a < 10$ min) folgt für E_a ein Wert von 0.850 eV, was dem für die numerische Behandlung angenommenen $E_0 = 0.853$ eV sehr nahe kommt.

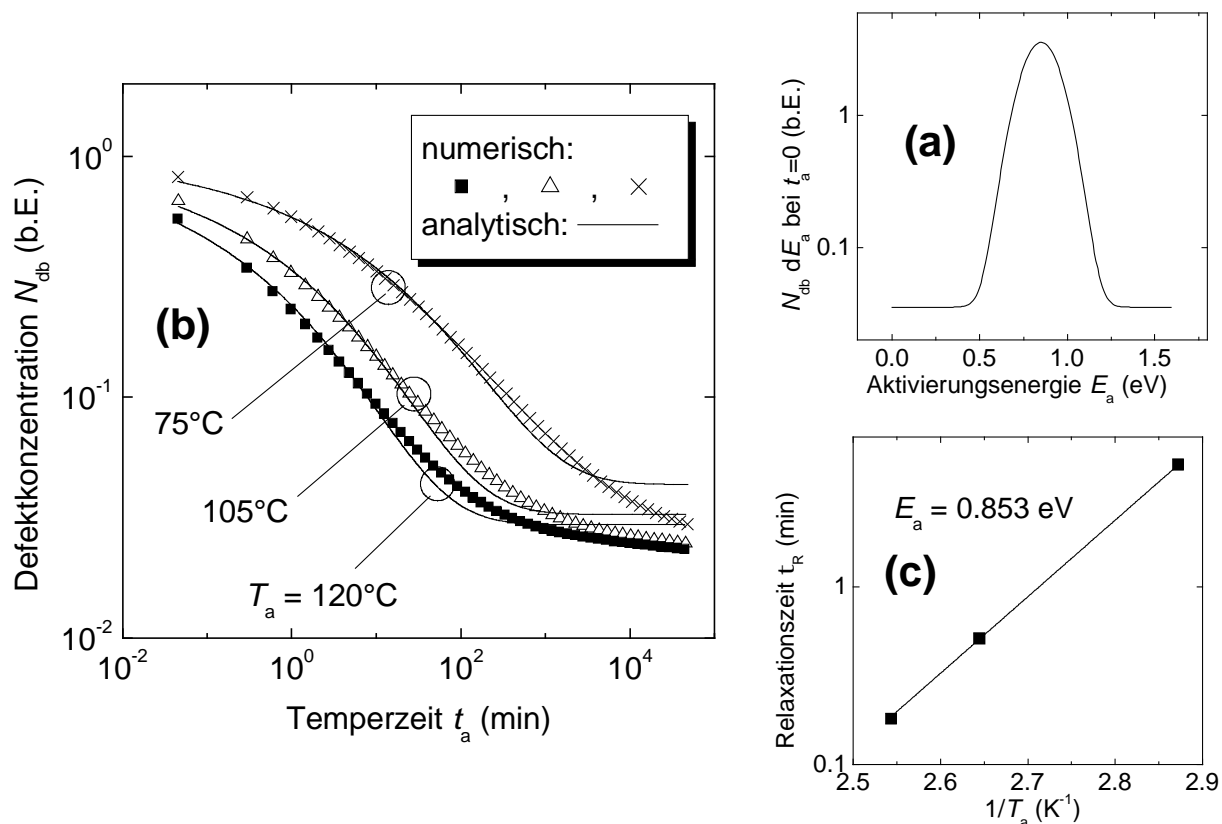


Bild 9.7: Bei einer mit $\Delta E = 0.1$ eV verbreiterten, um $E_0 = 0.85$ eV zentrierten Verteilung der Aktivierungsenergien (a) und einem $N_{db, \min} > 0$ lässt sich in (b) die KWW-Relation (Linien) nur noch für sehr kleine Ausheilzeiten t_a mit den aus der numerischen Behandlung bestimmten Werten (Symbole) anpassen. Nur für $t_a < 10$ min ist das daraus bestimmte $E_a = 0.853$ (c) mit dem für die numerische Behandlung angenommenen Wert vergleichbar.

Die vorangegangenen Studien zeigen, dass die KWW-Relation keine ausreichende Näherung für eine Beschreibung des Relaxationsmechanismus des in der vorliegenden Arbeit untersuchten amorphen Siliciums darstellt. Zum einen sind in amorphen Stoffen wie a-Si:H die Aktivierungsenergien verbreitert, zum anderen ist der Übergang in die Sättigung der Relaxation wesentlicher Bestandteil des Ausheilprozesses der Niedertemperatur-Schichten. Wie die oben diskutierten Fälle (ii) und (iii) gezeigt haben, verletzen die experimentellen Rahmenbedingungen die Bedingungen (9.8) und (9.9). Damit ist keine eindeutige Bestimmung der Aktivierungsenergien möglich, die für die Definition des gesuchten Relaxationsmechanismus notwendig ist. Darüber hinaus hat die KWW-Relation gegenüber der numerischen Behandlung einen weiteren Nachteil: Die Größe b beschreibt die Breite der Verteilung der Relaxations-Aktivierungsenergien nur qualitativ. Erst eine quantitative Bestimmung von $N_{db}(E_a)$, wie sie über die numerische Behandlung möglich ist, erlaubt die geforderte Zuordnung zu einem bestimmten Relaxationsmechanismus.

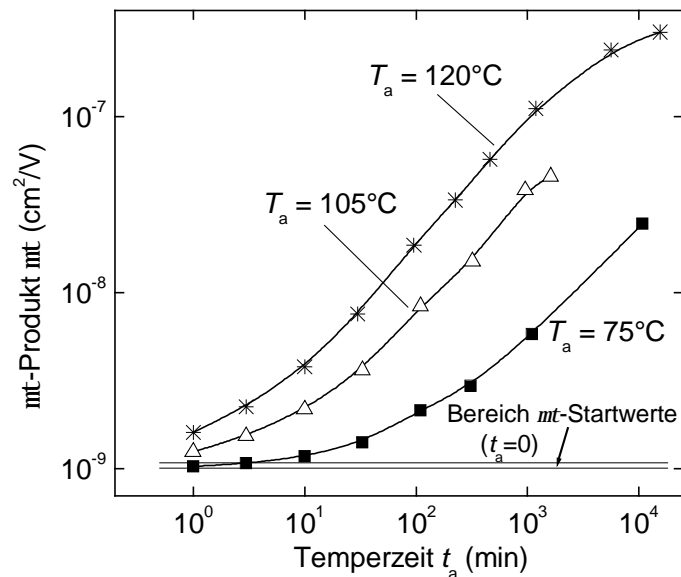


Bild 9.8: Die an a-Si:H Schichten gemessenen mt -Produkte in Abhängigkeit der Temperzeit t_a für die Ausheiltemperaturen $T_a = 75^\circ\text{C}$, 105°C und 120°C wachsen zuerst mit zunehmender Steigung und sättigen für $T_a = 120^\circ\text{C}$ nach mehreren Tagen.

9.5 Modellierung der Defekt-Relaxation in Niedertemperatur a-Si:H

Gleichung (9.4) weist mt als eine experimentell zugängliche Größe aus, um die gesuchte Verteilung $N_{\text{db}}(E_a, t_a = 0)$ zur Identifizierung des gesuchten Relaxationsmechanismus aus der Modellierung abzuleiten. Die beiden unabhängigen Variablen Ausheiltemperatur T_a und Temperzeit t_a erfordern für eine eindeutige Bestimmung zeitabhängige Messung von $mt(T_a, t_a)$ an anfangs identischen Proben bei unterschiedlichen Ausheil-Temperaturen. Dafür werden drei unter identischen Bedingungen gewachsene, ca. 600 nm dicke a-Si:H Schichten bei $T_a = 75^\circ\text{C}$, 105°C und 120°C über einen Zeitraum von einer Minute bis einer Woche getempert. Dabei wird in bestimmten Zeitabständen $mt(T_a, t_a)$ bestimmt. Die Wachstumsbedingungen der Schichten waren eine Substrattemperatur von $T_s = 75^\circ\text{C}$, eine Wasserstoffverdünnung von $r_{\text{H}} = 27$, eine Frequenz von 54.24 MHz und eine Wachstumsrate von $1.5 \text{ \AA}/\text{s}$. Als Substrat diente PET mit koplanaren Cr-Rückkontakten. Die drei die jeweiligen Proben definierenden Kontaktstrukturen wurden in wenigen mm Abstand auf das Substrat aufgebracht, welches in einem Prozess mit a-Si:H beschichtet und erst danach in die drei Proben vereinzelt wurde. Die Messungen der mt -Produkte der drei Proben ergaben nach dem Wachstum relative Abweichungen $< 5\%$, womit die Anforderung nach gleichartigen Proben ausreichend erfüllt ist.

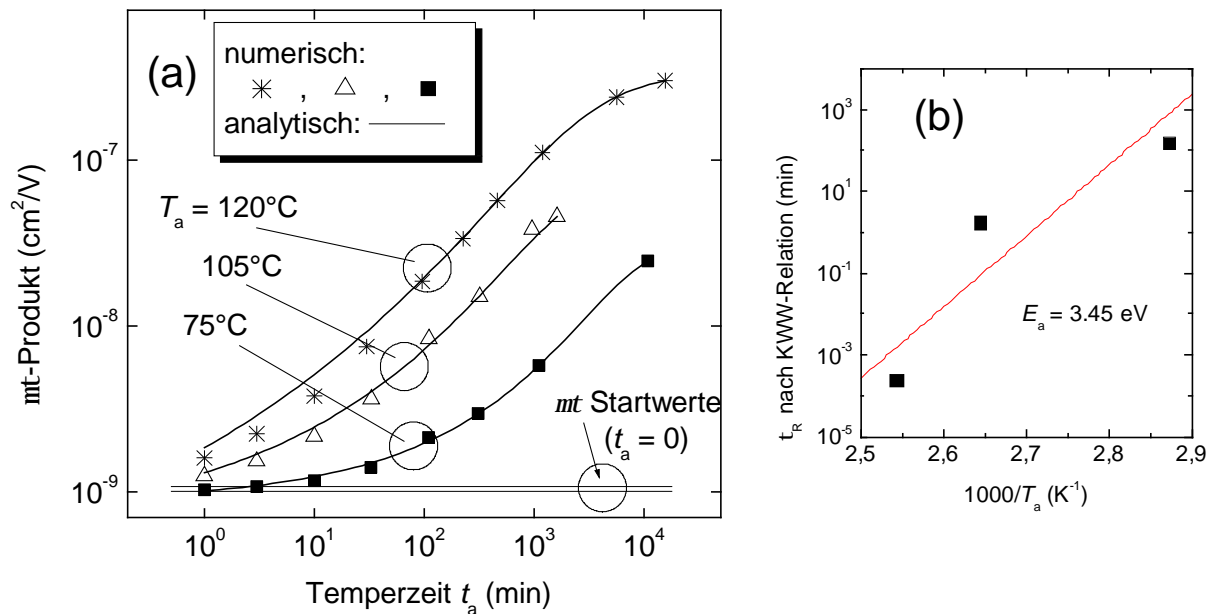


Bild 9.9: Ein auf den ersten Blick guter Fit der experimentell bestimmten $mt(T_a, t_a)$ (Symbole, (a)) mit der KWW-Relation (Linien, (a)) ermöglicht keine eindeutige Bestimmung der Größe E_a aus den Fittparametern (b).

Bild 9.8 zeigt die mt -Produkte der drei bei verschiedenen Temperaturen getemperten Proben als Funktion der Temperzeit. Allen drei Zeitserien ist gemeinsam, dass mt zuerst langsam aber mit zunehmender Steigung wächst. Bei 120°C erkennt man für $t_a > 1000$ min den Beginn einer Sättigung in mt . Da es sich um thermisch aktivierte Prozesse handelt, wächst mt bei höheren Temperaturen schneller. Nach 120 min Tempern ist mt für die $T_a = 75^\circ\text{C}$, 105°C bzw. 120°C um die Faktoren 2, 8 bzw. 20 gestiegen.

9.5.1 Analytische Behandlung mit der KWW-Relation

Bild 9.9 zeigt die Unzulänglichkeiten der KWW-Relation zur mathematischen Beschreibung der Ausheilprozesse des hier behandelten Niedertemperatur a-Si:H. Ein Fit der Messwerte liefert Werte für die Fittparameter $t_R(T_a)$, die stark streuen (a) und keine zuverlässige Bestimmung des Wertes für E_0 erlauben (b). Die eingezeichnete Ausgleichsgerade entspricht einem $E_0 = 3.45 \text{ eV}$, was weit über den höchsten in a-Si:H für Relaxationsprozesse bestimmten Aktivierungsenergien (s. Abschnitt 9.3) liegt. Deshalb erfolgt in den nächsten Abschnitten eine *numerische* Behandlung zur Identifizierung des Relaxationsprozesses, der für den Anstieg $mt(T_a, t_a)$ hauptverantwortlich ist.

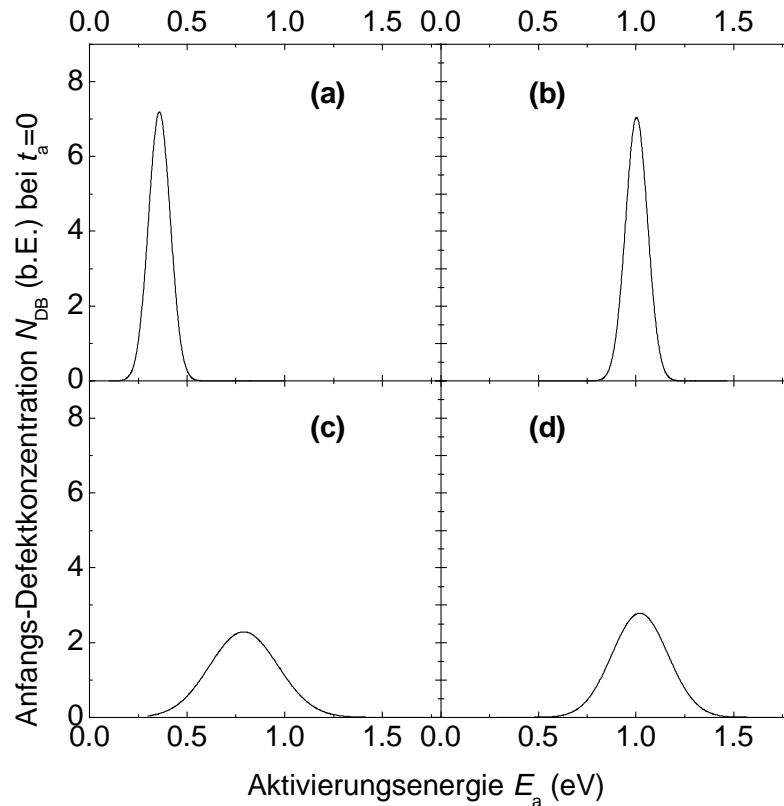


Bild 9.10: Die für die Modellierung verwendeten anfänglichen ($t_a = 0$) Defektkonzentrationen in Abhängigkeit der Aktivierungsenergie werden als Gauß-Verteilung um $E_a = E_0$ der $1/e$ -Breite ΔE beschrieben.

9.5.2 Numerische Behandlung

Zunächst soll der Einfluss der Verteilung der Aktivierungsenergien zu Beginn des Temperns auf den numerisch simulierten Verlauf von $mt(T_a, t_a)$ untersucht werden. Tabelle 9-I zeigt die vier Wertepaare für die Lage E_0 und $1/e$ -Breite ΔE der Verteilungsfunktion, die in die numerische Behandlung eingehen. Dabei variiert E_0 zwischen 0.35 und 1.0 eV über einen Bereich, der (vgl. Abschnitt 9.3) für mögliche Relaxationsprozesse in Frage kommt, und ΔE zwischen 75 und 150 meV. In Bild 9.10 a) - d) sind die entsprechenden $N_{db}(E_a, t_a = 0)$ Verteilungen aufgetragen.

Die Werte für die zwei Proportionalitätskonstanten $const_{therm}$ und $const_{mt}$ sind für jedes Wertepaar ($E_0, \Delta E$) so gewählt, dass eine Übereinstimmung der Ergebnisse aus Experiment

Tabelle 9-I: Die für erste Modellierungen verwendeten Lagen E_0 und Halbwertsbreiten ΔE und der anfänglichen ($t_a = 0$) Verteilungsfunktionen (Bild 9.10) der Relaxationsenergien.

Bild 9.10	(a)	(b)	(c)	(d)
E_0 (eV)	0.35	1.0	0.75	1.0
ΔE (meV)	75	75	150	150

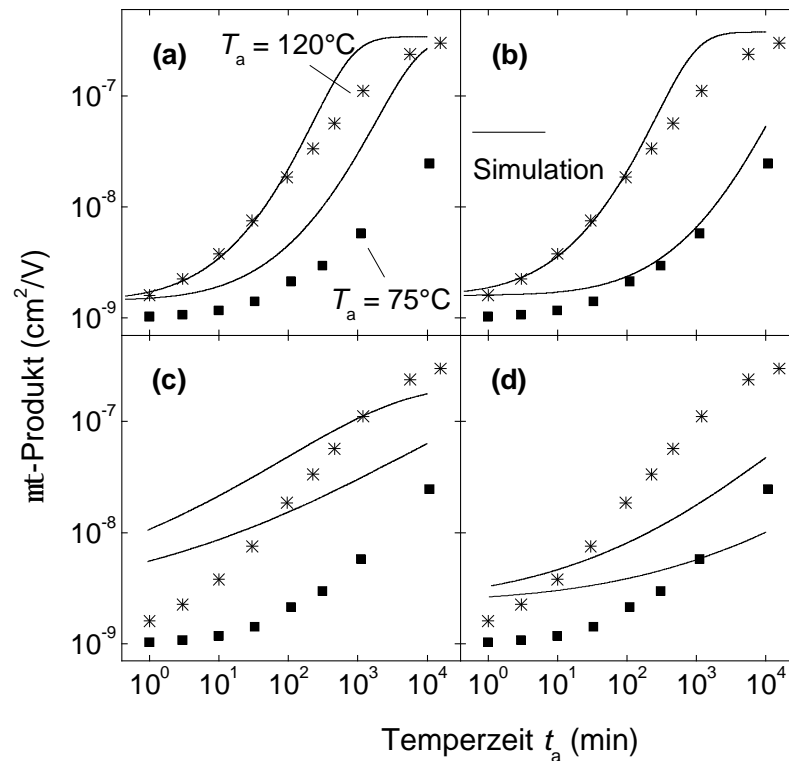


Bild 9.11: Die mit den Defektverteilungen aus Bild 9.10 und Tabelle 9-I simulierten (Linien) und experimentellen (Symbole) zeitlichen Entwicklungen des mt -Produktes für die Ausheil-Temperaturen von 75°C und 120°C . (b) gibt die beste Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation für *beide* Ausheiltemperaturen.

und Simulation für verschiedene Temperaturen möglich ist. Auf die gesuchten Werte für E_0 und ΔE haben sie dabei keinen Einfluss. Die Größe $N_{\text{db,min}}$ erhält einen von null verschiedenen Wert von 0.0065. Dieser Wert entspricht experimentellen Beobachtungen, die einen de rart ausgeprägten Rückgang der Defektkonzentration in niedrig H_2 -verdünnt gewachsenen a-Si:H Schichten durch Tempern bei 120°C für mehrere Tage anzeigen.

Bild 9.11 zeigt die mit den vier $(E_0, \Delta E)$ Wertepaaren aus Tabelle 9-I simulierten $mt(T_a, t_a)$ -Verläufe (Linien) und Messwerte (Symbole) für $T_a = 75^{\circ}\text{C}$ und 120°C . In (a) ist $E_0 = 0.35$ eV und $\Delta E = 75$ meV, womit bei geeigneter Wahl von $const_{\text{therm}}$ und $const_{mt}$ die experimentell bestimmten Werte für $mt(T_a = 120^{\circ}\text{C}, t_a)$ für kleine Temperzeiten in guter Übereinstimmung modelliert werden können. Für $t_a > 100$ min ergibt die Simulation jedoch einen zu schnellen Anstieg in mt .

Bei einem gleichen Wert für ΔE , aber einem größer gewählten $E_0 = 1.0$ eV zeigt Bild 9.11 (b) ebenfalls eine zu schnelle Steigung in mt für größere t_a . Allerdings bewirkt die Erhöhung von E_0 eine bessere Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation für $T_a = 75^{\circ}\text{C}$ und 120°C Ausheiltemperatur.

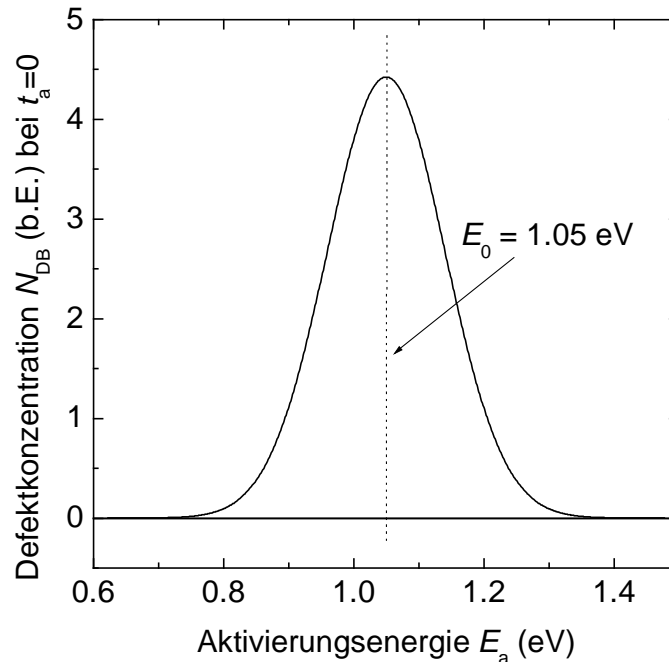


Bild 9.12: Die Anfangs($t_a = 0$)- Defektkonzentration in Abhängigkeit der Aktivierungsenergie, die die beste Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation ergibt. Die Verteilung definiert sich durch eine Gauß-Funktion $E_0 = 1.05$ eV und $\Delta E = 125$ meV.

In (c) folgt aus einer als breiter angenommenen ($\Delta E = 150$ meV) Verteilung der Aktivierungsenergie eine sehr schlechte Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation für beide Ausheil-Temperaturen. Die Steigung von mt ist für alle t_a zu klein. Die in (d) gezeigte Auswirkung der Erhöhung von E_0 auf 1.0 eV erlaubt ebenfalls keine Übereinstimmung zwischen Messwerten und Simulation.

Aus diesen Voruntersuchungen lässt sich der Einfluss der Verteilungsfunktion der Aktivierungsenergien nach Gl.(9.1) wie folgt ableiten:

- (i) Es gibt – unabhängig von ΔE , $const_{therm}$ and $const_{mt}$ nur *einen* Wert für E_0 , mit dem sich die Messwerte für verschiedene Ausheil-Temperaturen über die gesamte Temperatur anpassen lassen.
- (ii) Bei zu großen Werten für E_0 weichen die für verschiedene T_a simulierten Kurven sehr stark voneinander ab, bei zu kleinem E_0 ist der Einfluss der Größe T_a auf die Simulationsergebnisse zu schwach.
- (iii) Die Größe ΔE wirkt sich bei gegebenem T_a auf den zeitlichen Verlauf von mt aus. Ist ΔE zu groß gewählt, liegt ein relativ großer Anteil von Defekten mit Aktivierungsenergien im niederenergetischen Ausläufer der Verteilungsfunktion $N_{db}(E_a, t_a = 0)$. Diese Defekte relaxieren gemäß Gl.(9.2) anfangs sehr schnell und lassen für kleine t_a die Größe mt zu schnell ansteigen.

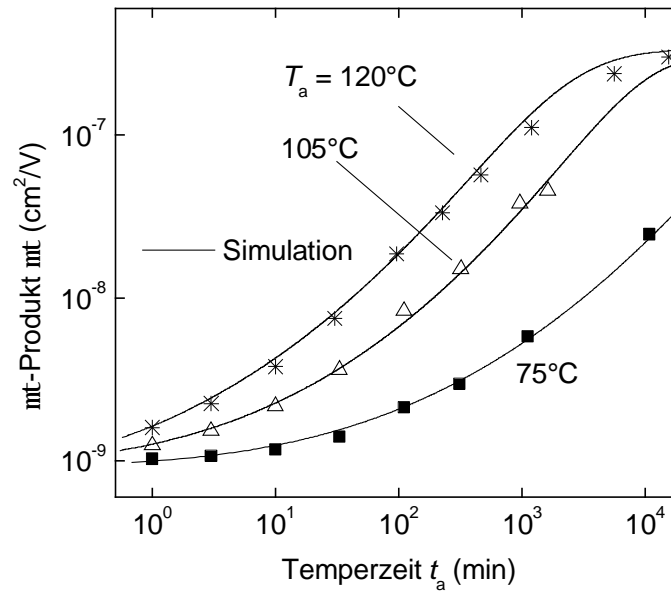


Bild 9.13: Die mit der Defektverteilung aus Bild 9.12 simulierten (Linien) und experimentellen (Symbole) zeitlichen Entwicklungen des mt -Produktes zeigen für alle drei untersuchten Ausheil-Temperaturen von 75°C, 105°C und 120°C eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation.

- (iv) Die Größe $N_{db,min}$ wirkt sich erst dann auf den Verlauf von mt aus, wenn das Ausheilen der Defekte nahezu abgeschlossen ist. Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten $T_s = 75^\circ\text{C}$ Proben tritt diese Sättigung in N_{db} erst nach mehrtägigem Ausheilen bei 120°C ein, was in Bild 9.8 zwei Messwerte betrifft.

9.5.3 Vergleich Experiment – Simulation

In diesem Abschnitt erfolgt die Bestimmung der Werte für ΔE , E_0 und $N_{db,min}$, mit denen die numerische Simulation eine optimale Übereinstimmung mit den Messwerten ergibt. Die numerische Behandlung gemäß Gl.(9.2) wird in einem vom Autor geschriebenen VisualBasic[®] 6.0 Programm durchgeführt. Der durch ΔE , E_0 und $N_{db,min}$ aufgespannte Parameterraum wird dabei in den Bereichen $\Delta E = 75 \dots 150$ meV, $E_0 = 0.5 \dots 1.0$ eV, und $N_{db,min} = 0.003 \dots 0.008$ in den Schrittweiten $d\Delta E = 5$ meV, $dE_0 = 0.05$ eV und $dN_{db,min} = 0.001$ abgerastert. Die Schrittweiten sind so gewählt, dass die Simulationsergebnisse zwischen zwei dadurch definierten Rechenschritten nicht mehr voneinander abweichen als die Messwerte untereinander durch Unsicherheiten bei der Bestimmung von $mt(T_a, t_a)$. Als Maß für die Übereinstimmung von Simulation und Messung gilt die Summe der Verhältnisse Messwert/Simulationsergebnis aller Messwerte aller drei T_a -Serien.

Bild 9.12 zeigt die Verteilung $N_{db}(E_a, t_a = 0)$, mit der die beste Übereinstimmung erzielt wurde. Die entsprechenden Parameter sind $2\Delta E = (125 \pm 5)$ meV, $E_0 = (1.05 \pm 0.05)$ eV und

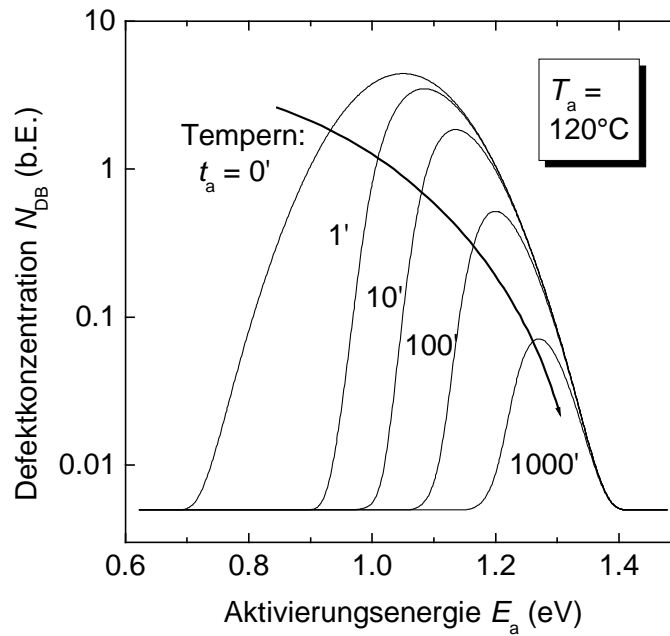


Bild 9.14: Die zeitliche Entwicklung der Defektverteilung beim Tempern bei 120°C zeigt, wie der thermisch aktivierte Relaxationsprozess zuerst Defekte mit geringer Aktivierungsenergie ausheilt. Das Maximum der Verteilung verschiebt sich mit der Ausheilzeit t_a zu größeren Energien.

$N_{db,min} = 0.005$. Letzterer Wert bezieht sich auf eine definierte integrale Defektdichte von 1 zu Beginn des Temperns.

Bild 9.13 zeigt die gemessenen (Symbole) und mit obigen Parameterwerten simulierten (Linien) Ergebnisse der bei 75°C, 105°C und 120°C getemperten Proben. Die Übereinstimmung ist für alle drei Ausheiltemperaturen sehr gut.

Bild 9.14 zeigt die berechnete zeitliche Entwicklung der Verteilung $N_{db}(E_a, t_a)$ für eine Ausheiltemperatur von 120°C. Wie für thermisch aktivierte Prozesse zu erwarten, heilen zuerst die Defekte aus, deren Relaxation mit einer kleinen Aktivierungsenergie erfolgt. Durch diese Auswahl verschiebt sich das Maximum der Verteilungsfunktion zu größeren Energien, während die Fläche darunter als Maß für die integrale Defektkonzentration abnimmt.

9.6 Diskussion der Ergebnisse

Die numerische Modellierung der gemessenen $mt(T_a, t_a)$ Werte unter Annahme thermisch aktivierter Relaxation ergab für eine um $E_0 = 1.05$ eV zentrierte Gaußverteilung der $1/e$ Breite $\Delta E = 62.5$ meV die optimale Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment. In der Literatur finden sich – abhängig von den Wachstumsbedingungen der Schicht und der Messmethode – unterschiedliche Werte beider Größen. Taylor *et al.* [100] finden an undotierten, bei 120°C gewachsenen PECVD a-Si:H Schichten auf ebenfalls numerischem Weg ein $E_0 = 1.10$ eV und ein $\Delta E = 100$ meV für die Relaxation von mittels ESR gemessenen Defek-

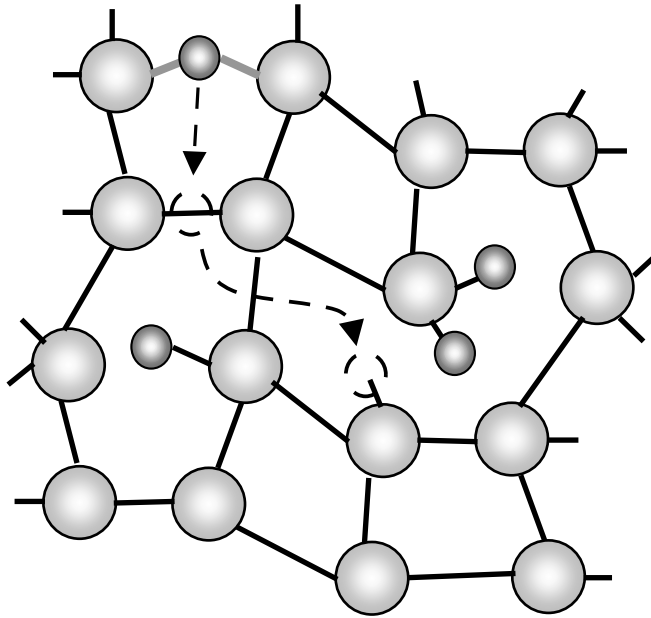


Bild 9.15: Dieses Schema zeigt den Relaxationsmechanismus, der für die beobachteten Änderungen der strukturellen und elektronischen Eigenschaften von a-Si:H beim Tempern identifiziert wurde. Ein H-Atom verlässt thermisch aktiviert seinen Platz in einer Si-H-Si Konfiguration, diffundiert zu einer offenen Si-Bindung, bindet chemisch an das Si und passiviert den durch die offene Si-Bindung gebildeten Defekt.

ten. In [110] ergeben sich an *p*-Typ a-Si:H für zwei unter verschiedenen Bedingungen gewachsenen Serien aus der KWW-Relation abgeleitete Werte von $E_0 = 0.84$ und 1.04 eV. Über die Breite der Verteilung können mit dieser Methode keine quantitativen Angaben gemacht werden. Ebenfalls über die KWW-Relation erhalten Kakalios *et al.* [109] an dotiertem *n*- und *p*-Typ a-Si:H für die Größe E_0 einen Wert von 0.94 eV.

Ein Vergleich der in der vorliegenden Arbeit gefundenen Werte für E_0 und ΔE mit den für verschiedene strukturelle Vorgänge im a-Si:H aus der Literatur bekannten Werte (Abschnitt 9.3) identifiziert den gesuchten Relaxationsmechanismus für die a-Si:H Schichten, die bei $T_s = 75^\circ\text{C}$ hergestellt und bei $T_a \leq 120^\circ\text{C}$ getempert wurden:

Die paarweise Rekombination zweier DBs zu einer Si-Si Bindung (Bild 9.4 a) ist, wie in Abschnitt 9.3 erläutert, nur über die vorherige Diffusion der DBs zueinander möglich. Die für die Diffusion notwendige Aktivierungsenergie von 1.5 eV ist allerdings deutlich höher als die hier gefundenen $E_0 = 1.05$ eV, weshalb die paarweise Rekombination zweier DBs als Hauptmechanismus zur Defektrelaxation ausscheidet.

Aus dem gleichen Grund scheiden auch Relaxationsmodelle, die das Aufbrechen einer SiH Bindung implementieren, für den hier gesuchten Mechanismus aus. Die dazu notwendige Aktivierungsenergie beträgt 1.4 - 1.5 eV. Temperaturen um 100°C genügen nicht, um in den beobachteten Zeitabschnitten ausreichende H zur Passivierung von DBs zu mobilisieren.

Es existiert in a-Si:H jedoch eine Quelle für H zur Passivierung offener Si-Bindungen, deren Aktivierungsenergie dem der hier gefundenen Werte entspricht: Für die Loslösung von **H aus dem Zentrum einer Si-Si Bindung** sind Aktivierungsenergien zwischen 0.2 und 0.5 eV (für den erneuten Endzustand Si-H-Si) bzw. 0.9 .. 1.1 eV für den Endzustand eines im a-Si:H frei beweglichen H-Atoms angegeben. Eine solche (Si-H-Si)-Konfiguration ist in a-Si:H

in verschiedenen Arbeitsgruppen beschrieben. So finden Lanzavechia *et al.* [111] aus einem über *molecular-dynamics simulation* berechneten a-Si:H Netzwerkes eine durchschnittlich 1.3-fache Koordinierung von Wasserstoff an Silicium, was bedeutet, dass 30% des H in Si-Si Bindungszentren gebunden vorliegt. Der Wertebereich für die Mobilisierungsenergie eines H deckt sich gut mit den 1.05 eV, die die in diesem Kapitel durchgeführte Modellierung eigener Niedertemperatur Schichten ergeben hat. Diese Übereinstimmung weist darauf hin, dass beim Tempern der im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten Schichten der aus Si-H-Si Bindungszentren freigesetzte Wasserstoff die Hauptrolle bei der Passivierung von Defekten spielt. Bei der H-Mobilisierung folgenden Diffusionsbewegung durch das a-Si:H sind auch direkte Sprünge zwischen Bindungszentren möglich. Die für direkte Sprünge zwischen Bindungszentren angegebenen Aktivierungsenergien haben Werte von 0.2 .. 0.5 eV und laufen daher gemäß Gl.(9.6) bei Ausheiltemperaturen von 100°C um ca. 7 Größenordnungen schneller ab. Selbst viele aufeinander folgende notwendige Diffusionsschritte verzögern daher die zeitliche Entwicklung des Ausheilvorgangs nicht merklich. Zuletzt erfolgt die Anlagerung des H-Atoms an eine offene Si-Bindung unter Bildung von SiH, wobei die Anzahl der Defekte um jeweils eins zurückgeht. Bild 9.14 zeigt die entsprechenden Teilvorgänge schematisch anhand eines Ausschnittes des a-Si:H Netzwerkes. Neben der Lage der Relaxationsenergie erklärt das der Bild 9.4 zugrunde liegende Relaxationsmodell auch die ermittelte Breite der Verteilung der Relaxationsenergien: Aus den in Bild 6.10 gezeigten strukturellen Eigenschaften der untersuchten Schichten folgt für hoch H₂-verdünnt gewachsene a-Si:H Schichten eine Urbach-Energie von 70-80 meV mit Ursprung in der Längen- und Winkelverteilung der Si-Si Bindungen im a-Si:H. Die energetische Lage eines H-Atoms in einer solchen Bindung ist energetisch ähnlich verbreitert und spiegelt die aus der Simulation hervorgehende der 1/e Breiten für die Aktivierungsenergie von (62.5 ± 2.5) meV wieder. Tuttle *et al.* [106] finden aus ab-initio Rechnungen von H in Si-Si Bindungszentren in a-Si:H Modellkörpern etwas kleinere Werte für ΔE von 50 meV. Die Nahordnung des Modellkörpers bezüglich der Verteilung der Si-Si Bindungswinkel war dort allerdings deutlich größer als die bei Niedertemperatur a-Si:H, was das kleinere ΔE erklärt.

9.7 Analyse der Hellkennlinien

Die in den letzten Abschnitten durchgeführten experimentellen Untersuchungen und Modellierungen haben den atomaren Mechanismus für thermischen Ausheilen identifiziert, der für die starken Verbesserungen der strukturellen und elektronischen Qualität von Einzelschichten verantwortlich ist. Im folgenden wird die Frage beantwortet, ob sich dadurch auch

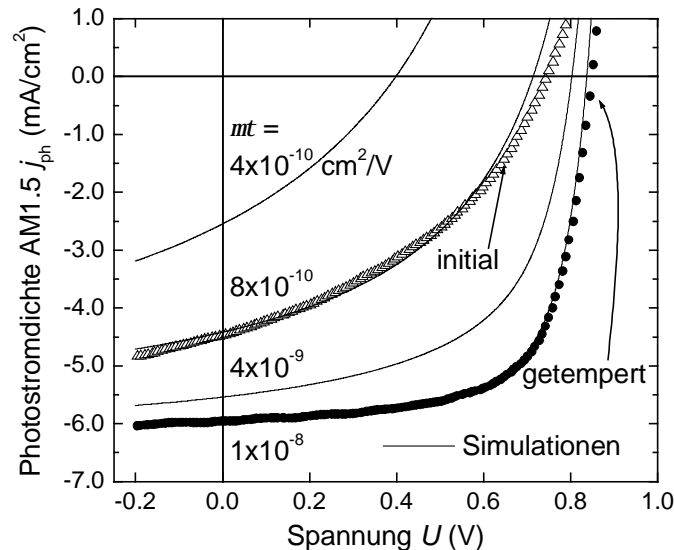


Bild 9.16: Mit (2.6) lassen sich allein über Variationen von mt die unter AM1.5 Beleuchtung bestimmten Hellkennlinien von $A = 9 \text{ mm}^2$ großen pin -Zellen (Symbole) mit amorphem Absorber der Dicke $d_i = 240 \text{ nm}$ vor (offene Dreiecke) und nach dem thermischen Ausheilen (gefüllte Kreise) sehr gut anpassen (Linien).

die starken Verbesserungen der Kenngrößen von Solarzellen erklären lassen.

In Abschnitt 8.5 wurde gezeigt, dass eine Steigerung in mt des Absorbers von $10^{-10} \dots 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{V}$ um 1-2 Größenordnungen ausreicht, um den Unterschied der Hellkennlinien von Zellen mit a-Si:H und pc-Si:H Absorber zu erklären. Bild 9.16 zeigt die gemessenen Hellkennlinien einer pin -Zelle mit einem 240 nm a-Si:H Absorber *vor und nach dem thermischen Ausheilen*. Bei einer in Gl.(2.6) angenommenen Photostromdichte von $j_{\text{ph}} = 6.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ und einer Sperrsättigungsstromdichte von $4 \cdot 10^{-7} \text{ mA}/\text{cm}^2$ für die initiale und getemperte Zelle lässt sich nur über die Variation von mt von 8.0×10^{-10} auf $1.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{V}$ über die genäherte ($R_s \rightarrow 0, R_p \rightarrow \infty$) Gl.(2.6) die Anpassung der gemessenen IUK in beiden Stadien initial und getempert sehr gut durchführen. Die Änderungen in mt liegen in dem Bereich, der durch Tempern von Einzelschichten erzielbar ist (Bild 9.8). Die Verbesserung der Kenngrößen von Zellen mit a-Si:H Absorber beim Tempern ist demnach über verbesserte elektronische Eigenschaften der Absorber ausreichend erklärbar. Voraussetzung hierfür ist der Rückgang der Konzentration offener Si-Bindungen durch Tempern, ohne den keine Niedertemperatur a-Si:H Zellen mit hohen Wirkungsgraden realisierbar wären.

10. Solarzellen auf Polyethylen Terephthalat (PET)

Dieses Kapitel stellt unterschiedliche Umsetzungen des in Kapitel 8 eingeführten protomorphen Zellkonzepts auf PET vor. Einfach-, Tandem- und Vierfach- (*Quadrupel*-)Zellen bestätigen durch ihre Kenngrößen das Konzept einer Kombination der elektronischen und optischen Eigenschaften von amorphem und protokristallinem Silicium in einer Zelle. Beim Übergang von Glassubstraten auf flexible Kunststofffolien mit geringem Erweichungspunkt ergeben sich technologische Fragestellungen, die zu Beginn erläutert werden.

10.1 Der Übergang von Glasscheiben auf Folien

10.1.1 Optische Eigenschaften des PET Substrates mit und ohne Beschichtung

Die optische Absorption einer dünnen PET Folie im sichtbaren Spektralbereich ist der eines 1 mm starken Glassubstrates vergleichbar. Optische Verluste sind fast ausschließlich durch Reflexion des einfallenden Lichts bestimmt, was die Transmission zwischen 380 und 780 nm auf ca. 85-92% begrenzt (s. Bild 10.1). Die optische Transmission kann durch geeignete Antireflexbeschichtungen erhöht werden. Bei der japanischen Firma TOPPAN durchgeführte Versuche erzielen mit gesputterten Schichten aus Silicium-Oxid bewirken eine Erhöhung der Transmission (ohne TCO) auf 93% über einen großen Bereich des sichtbaren Spektrums. Ein verglichen mit der Reflexion am PET größerer optischer Verlust ist durch die Absorptionseigenschaften des ITO bedingt, welches aus Kostengründen für einen späteren Einsatz auf großen Flächen als transparenter Frontkontakt eingesetzt werden soll. Gerade im kurzwelligen Bereich des Sonnenspektrums (blaues und grünes Licht), das von dünnen Niedertemperatur pc-Si:H Topzellen Absorber mit großer Effizienz (vgl. Bild 8.12) photovoltaisch genutzt werden kann, absorbiert ITO stark. Eine Verringerung der Schichtdicke erhöht die Transmission, vergrößert aber auch den elektrischen Serienwiderstand der Zelle. Allerdings tolerieren die kleinen Photostromdichten von Niedertemperatur Mehrfachstrukturen Schichtwiderstände des ITO bis zu $100 \Omega_{\square}$ selbst bei AM1.5-Beleuchtung ohne merkliche Verluste im Wirkungsgrad. Durch Optimierung der Parameter der ITO-Abscheidung, der Schichtdicke sowie durch eine SiO_x Antireflexbeschichtung ergibt sich die in Bild 10.1 gezeigte hohe optische Transparenz des mit ITO beschichteten und elektrisch ausreichend leitfähigen Substrates.

10.1.2 Mechanische Flexibilität und Verspannungen

Verspannt aufgewachsenes ITO oder Silicium erzeugen im Substrat Kräfte, denen

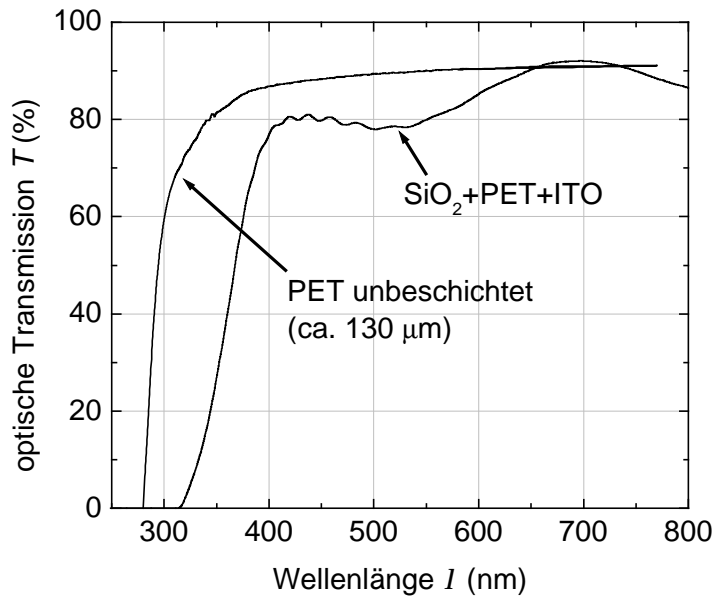


Bild 10.1: Die optische Transmission des verwendeten 130 μm dicken PET-Substrates mit SiO_2 -Antireflex-Schicht und einem ca. 200 nm dickem ITO Frontkontakt, zum Vergleich die unbeschichtete PET Folie.

dünne Kunststofffolien durch mechanische Verformung (Biegung) nachgeben. Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten Zellen auf $5 \times 5 \text{ cm}^2$ Substratflächen waren die entsprechenden Krümmungsradien mit mehreren cm groß genug, um Wachstum und Charakterisierung nicht zu behindern. Beim Tempern zeigte sich der Einfluss von Verspannungen als besonders kritisch, da sich das erweichende PET dadurch sehr stark bog und die Zellen sich mit Krümmungsradien $< 1 \text{ cm}$ aufrollten. Durch eine mechanische Fixierung beim Tempern ließ sich dieses Aufrollen jedoch nicht nur vermeiden, sondern sogar zu dauerhaft ebenen Zellen umkehren.

10.2 Protomorphe Solarzellen

In Kapitel 8 wurde das protomorphe Zellkonzept mit einer ersten protomorphen Tandemzelle auf Glas vorgestellt. In den kommenden Abschnitten folgen verschiedene Ansätze, um die unterschiedlichen optischen und elektronischen Eigenschaften von a-Si:H und pc-Si:H für hohe Wirkungsgrade in einer Zellstruktur auf PET zu vereinen. Bild 10.2 zeigt vier im folgenden realisierte und diskutierte Zelldesigns: Eine Einfachzelle mit rein pc-Si:H Absorber (a), eine Einfachzelle mit zweistufigem Absorber (b), eine Tandemzelle (c) mit pc-Si:H Topzellen-Absorber und a-Si:H Bottomzellen-Absorber, sowie eine Quadrupelzelle mit drei aufeinanderfolgenden *pin*-Strukturen mit pc-Si:H Absorber und einem a-Si:H Bottomzellen-Absorber. Falls nicht anders erwähnt, bedeutet für die folgenden Studien 'degradiert' eine erfolgte Beleuchtung der Zellen der Fläche $A = 9 \text{ mm}^2$ im Leerlauf unter 1.5-facher AM1.5 Be-

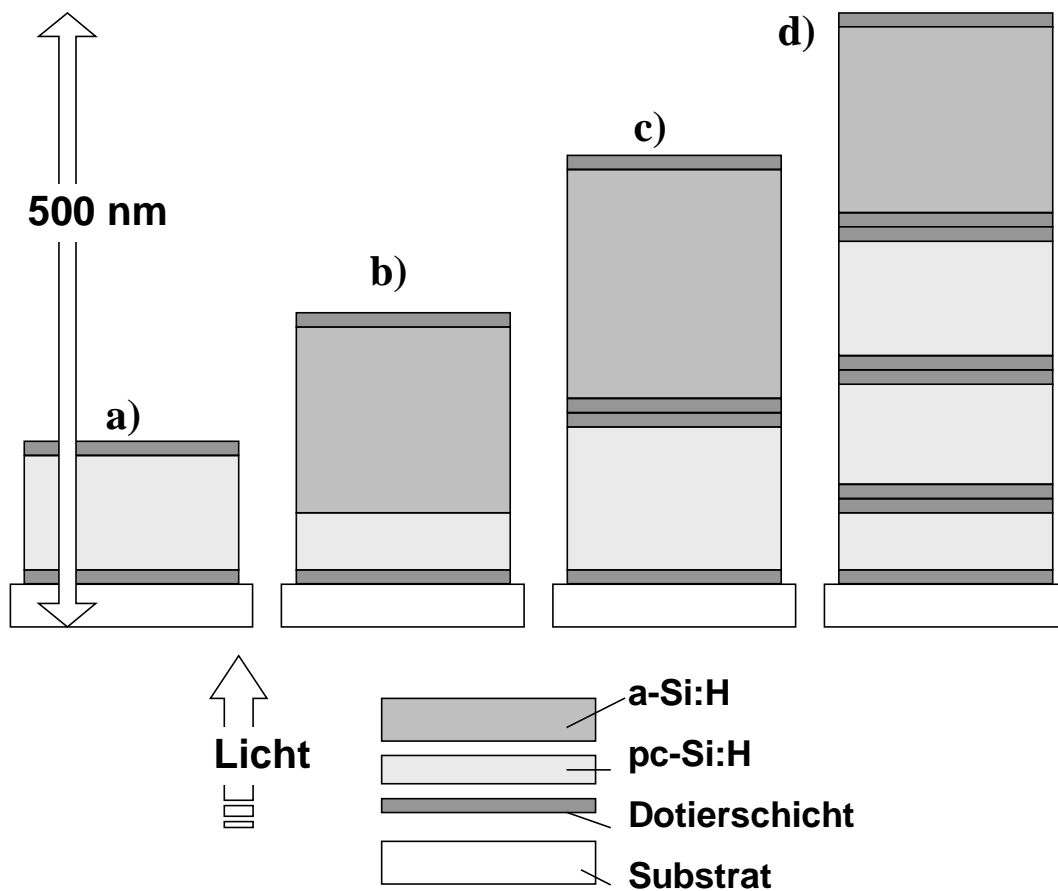


Bild 10.2: Der schematische Aufbau von vier unterschiedlichen, auf PET Kunststofffolien Substrat realisierten Solarzellenstrukturen: a) Eine pc-Si:H *pin* Einzelzelle, b) eine protomorphe $pi_{pc}i_a n$ Zelle mit zweistufigem Absorber, c) eine protomorphe $pi_{pc} n pi_a n$ Tandemzelle und d) eine protomorphe $pi_{pc} n pi_{pc} n pi_{pc} n pi_a n$ Quadrupelzelle.

leuchtung für 100h, 'getempert' ein 12-stündiges Tempern bei 120°C an Luft.

10.2.1 Optische Studien zur Stromanpassung

Eine wichtige Voraussetzung für einen hohen Wirkungsgrad von Mehrfachstrukturen ist die Stromanpassung der einzelnen *pin*-Strukturen untereinander. Bei gegebenen Beleuchtungsverhältnissen und optischen Eigenschaften der Materialien lässt sich die Stromanpassung über eine geeignete Wahl der Schichtdicken der Absorber erzielen. Zur Bestimmung der optimalen Werte dient ein vom Autor in Quickbasic[®] geschriebenes Programm, das unter Berücksichtigung des einfallenden Lichtspektrums (hier verwendet: AM1.5) und der optischen Verluste durch Absorption (gemessen) im Substrat, dem TCO und den Dotierschichten sowie durch Reflexion an der Rückseite die Anzahl der pro Absorber über deren Absorptionskoeffizienten generierten freien Ladungsträgerpaare berechnet. Rekombinationsverluste im Absorber, d.h. interne Quanteneffizienzen < 1 werden hierbei nicht berücksichtigt, sondern in der

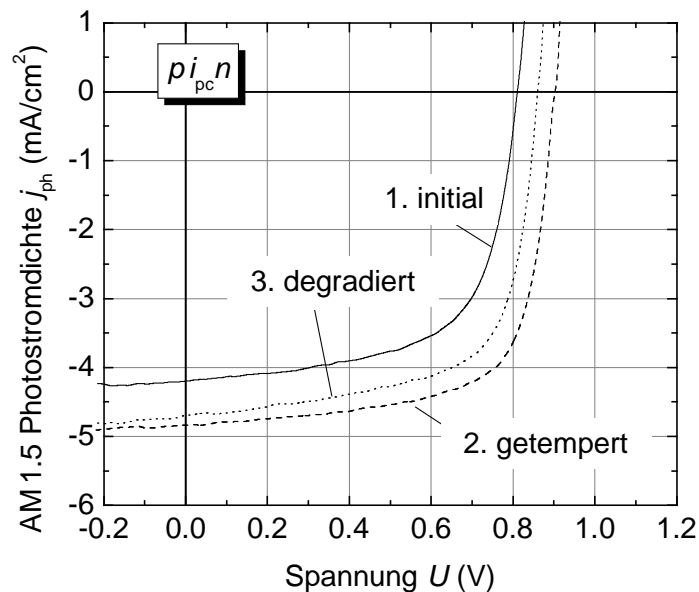


Bild 10.3: Die $j_{\text{ph}}(U)$ -Kennlinien der in Abschnitt 10.2.2 diskutierten, in Bild 10.2 a) skizzierten Einfachstruktur mit rein protokristallinem Absorber der Dicke $d_i = 160$ nm in den Zuständen initial ($h = 2.2\%$), getempert ($h = 3.0\%$) und nach anschließender Degradation ($h = 2.7\%$).

Berechnung als für alle Wellenlängen und Absorber konstant angenommen. Messungen der spektralen Quantenausbeute an Zellen (hier nicht gezeigt) unterschiedlich dicker a-Si:H und pc-Si:H Absorber erlauben notwendige nachfolgende Korrekturen, die in die Planung des Aufbaus der realisierten Mehrfachstrukturen mit eingingen.

10.2.2 Eine protokristalline Einfachzelle

Bei dieser Zelle mit rein protokristallinem Absorber handelt es sich noch nicht um eine protomorphe Zelle. Sie soll lediglich die Vorteile bezüglich elektronischer Qualität und Stabilität von pc-Si:H für protomorphe Zellen veranschaulichen. Bild 10.3 zeigt die $j_{\text{ph}}(U)$ -Hellkennlinie einer $pi_{pc}n$ Einfachzelle mit einem $d_i = 160$ nm dicken Absorber in den Zuständen initial, getempert und degradiert. Eine im getemperten Zustand sehr hohe Leerlaufspannung über 900 mV, ein Füllfaktor von 70% und eine relativ geringe Verschlechterung der Kenngrößen im degradierten Zustand sprechen für die hohe Materialqualität von pc-Si:H, wie sie schon in Kapitel 6 an Einzelschichten und in Kapitel 8 an Solarzellen gezeigt und diskutiert wurde. Typisch für Zellen mit pc-Si:H Absorber ist die geringe Kurzschluss-Photostromdichte $j_{\text{ks}} < 5$ mA/cm², die nur etwa 40% des Wertes erreicht, den kommerziell erhältliche a-Si:H Einfach-Zellen erzielen. Der Grund dafür ist neben der höheren optischen Bandlücke von Niedertemperatur Si-Schichten die für pc-Si:H stark verringerte Absorption für langwelliges Licht, was pc-Si:H für den Einsatz als Absorbermaterial in Topzellen von Mehrfachstrukturen auszeichnet (detailliert erläutert in Abschnitt 8.7).

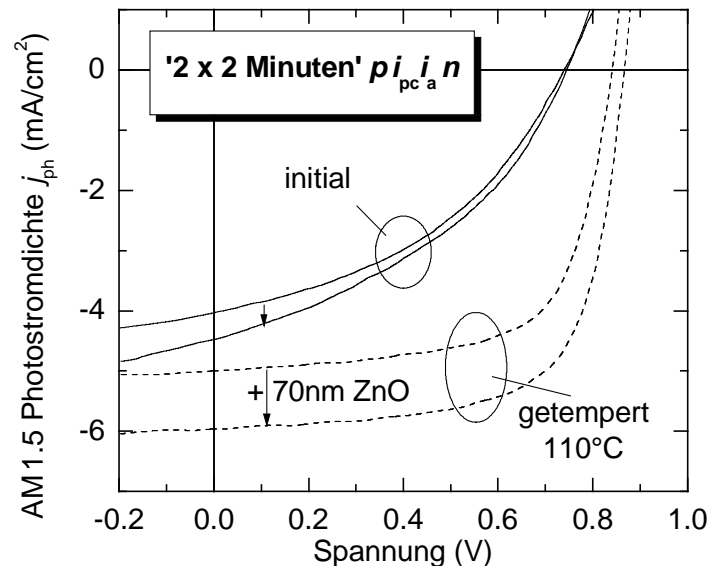


Bild 10.4: Die $j_{\text{ph}}(U)$ -Kennlinien der in Abschnitt 10.2.3 diskutierten, in Bild 10.2 b) skizzierten Einfachstruktur mit Zweistufenabsorber (jeweilige Wachstumszeit der beiden unterschiedlich hoch H_2 -verdünnt gewachsenen Teilabsorber 2 Minuten) in den Zuständen initial und getempert. Die zusätzlich vor den Metall-Rückkontakt eingebrachte ZnO-Schicht erhöht die Photostromdichte deutlich und bewirkt eine Wirkungsgradsteigerung von $h = 2.8\%$ auf 3.5% .

10.2.3 Eine protomorphe Zelle mit zweistufigem Absorber

Ein zweistufiger Absorber in einer $p\text{-}i_{\text{pc}}\text{-}i_{\text{a}}\text{-}n$ -Struktur ist die im Aufbau einfachste Variante des protomorphen Zellkonzepts (Bild 10.2 (b)). Das Absorberwachstum beginnt mit einer relativ dünnen (einige 10 nm) pc-Si:H Schicht. Deren hohe strukturelle Qualität verhindert die für Niedertemperatur a-Si:H bekannte optisch inaktive Startschicht (vgl. Bild 8.2), die zu optischen Verlusten im kurzwelligen Spektralbereich führt. Das anschließend gewachsene a-Si:H , das mit einer Dicke von 150-250 nm den Großteil des Lichts absorbiert, findet mit pc-Si:H eine strukturell sehr gute Saatschicht vor und wächst darauf selbst bei hohen Wachstumsraten mit guter Qualität auf. Die dadurch erwirkte Trennung des Absorberwachstums in eine langsam wachsende Saatschicht und dem eigentlichen optischen Absorber reduziert die Wachstumszeit für den gesamten Absorber auf 4 Minuten (2 min für pc-Si:H , weitere 2 min für a-Si:H).

Bei der hier vorgestellten Zelle besteht der Absorber aus 40 nm pc-Si:H und 160 nm a-Si:H mit optischen Lücken von $E_{\text{T}} = 1.92$ und 1.87 eV. Bei einigen Zellen ist zwischen n -Typ Schicht und Metall-Rückkontakt eine dünne (70 nm) ZnO Schicht aufgebracht, die den Reflexionskoeffizienten am Rückkontakt erhöht. Bild 10.4 zeigt die $j_{\text{ph}}(U)$ -Kennlinie dieser Zelle in den Zuständen initial und getempert. Durch den hauptsächlich durch hochabsorbierendem a-Si:H gebildeten Absorber und den modifizierten Rückkontakt ist die Photostromdichte größer als die der pc-Si:H Einzelzelle. Die Leerlaufspannung im Zustand getempert ist jedoch

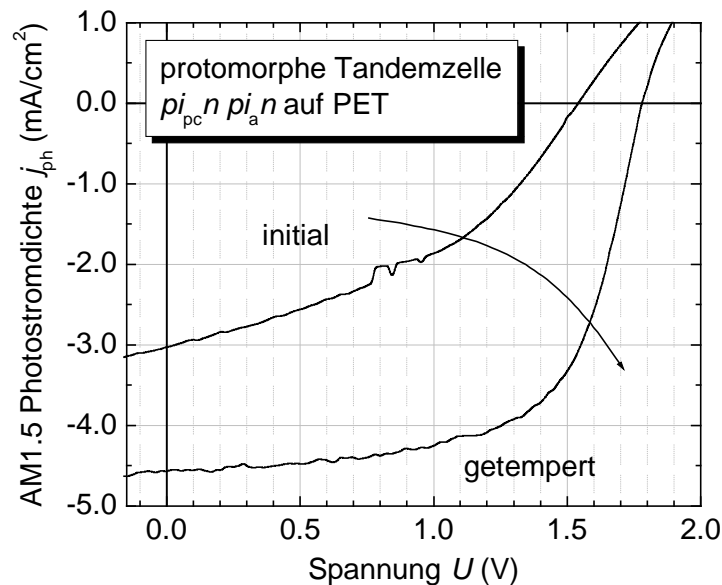


Bild 10.5: Die in Abschnitt 10.2.4 vorgestellte protomorphe Tandemzelle (pc-Si:H Topzellen- und a-Si:H Bottomzellenabsorber gemäß Bild 10.2 c) weist im getemperten Zustand einen Wirkungsgrad von $\eta = 5.0\%$ auf.

mit $V_{LL} = 870$ mV kleiner, was auf eine erhöhte Rekombination im Absorber schließen lässt. Der für eine spätere großflächige Abscheidung entscheidende Vorteil dieser Struktur ist die Wachstumsrate. Jede Stufe des zweistufigen Absorbers lässt sich bei zwei aufeinander folgenden Depositionskammern gleichzeitig in nur 2 Minuten abscheiden, was einen für die geplante Massenproduktion sehr hohen Durchsatz ermöglicht.

10.2.4 Eine protomorphe Tandemzelle

In Abschnitt 8.7 wurde bereits eine auf Glas realisierte protomorphe Tandemzelle vorgestellt und charakterisiert. Durch Optimierung der optischen Transmission von ITO im kurzwelligeren Spektralbereich lässt sich eine protomorphe Tandemzelle auf PET mit entsprechendem transparenten Frontkontakt realisieren. Dabei ist gewährleistet, dass der pc-Si:H Topzelle ($d_i = 160$ nm) unter AM1.5 Beleuchtung genügend blaues und grünes Licht für eine Stromanpassung mit der a-Si:H Bottomzelle ($d_i = 240$ nm) zur Verfügung steht. Die genannten Schichtdicken ergaben sich aus Studien mit dem eingangs erwähnten Programm zur Abschätzung der optischen Absorption in beiden Absorbern.

Bild 10.5 zeigt die $j_{ph}(U)$ -Kennlinie unter AM1.5 Beleuchtung der besten Zelle in den Zuständen initial und getempert. Die hohe Kurzschlussstromdichte von $j_{ks} = 4.5$ mA/cm² bestätigt die sehr gute Stromanpassung beider Teilzellen. Die Leerlaufspannung von $U_{ll} = 1.78$ V entspricht der Summe der besten im Rahmen der vorliegenden Arbeit bei $T_s = 75^\circ\text{C}$ realisierten pc-Si:H und a-Si:H Zelle. Der innere pn-Übergang bewirkt demnach keinen messbaren Spannungsverlust.

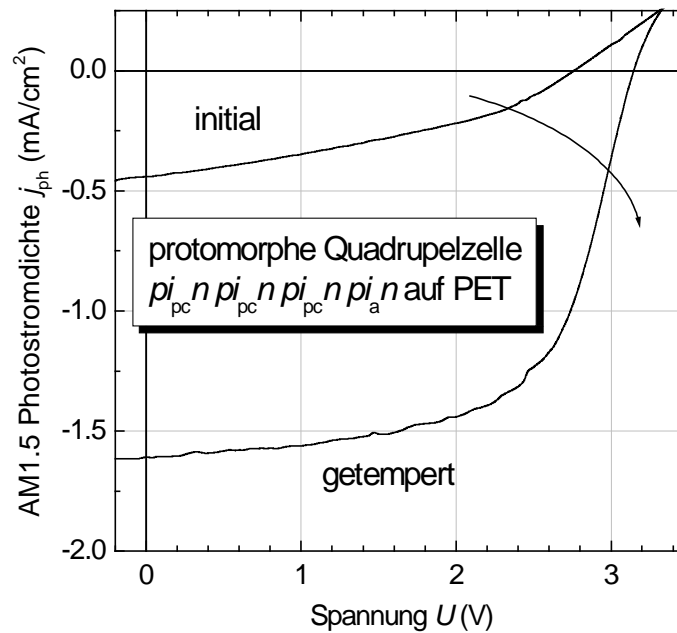


Bild 10.6: Eine protomorphe Quadrupelzelle mit drei pc-Si:H und einem nachfolgenden a-Si:H Absorber gemäß Bild 10.2 d) erzielt unter AM1.5 Beleuchtung im getemperten Zustand eine Leerlaufspannung von 3.16 V und einen Wirkungsgrad von $\eta = 3.1\%$.

10.2.5 Eine protomorphe Quadrupelzelle

Diese Variante des protomorphen Zellkonzeptes ist gemäß Bild 10.2 d) aus drei $pi_{pc}n$ -Strukturen mit pc-Si:H Absorber, gefolgt von einer $pi_a n$ -Struktur mit a-Si:H Absorber aufgebaut. Die prinzipiellen Nachteile eines solchen Zellstapels sind zum einen hohe optische Absorptionsverluste in den drei inneren, optisch inaktiven pn -Übergängen. Zum anderen ist nach dem Durchgang des einfallenden Lichts durch die drei in Lichteinfallrichtung liegenden $pi_{pc}n$ -Strukturen die Intensität für den dem Licht abgewandten, 'untersten' a-Si:H Absorber zu gering für eine optimale Anpassung der Photoströme aller Absorber. Damit sind mit Quadrupelzellen keine hohen Wirkungsgrade möglich. Der große Vorteil von Vielfachstrukturen wie Quadrupelzellen ist die für die elektrische Versorgung von z.B. mobilen Kleingeräten abgegebene hohe Spannung. Wie Bild 10.6 zeigt, ist im getemperten Zustand bei einem Wirkungsgrad von $\eta = 3.1\%$ die Leerlaufspannung $U_{01} = 3.16\text{ V}$, was etwa der Spannung von vier nachträglich serienverschalteten Einfachzellen entspricht.

10.3 Solarzellen auf Kunststofffolien – Abschließende Bemerkungen

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse haben gezeigt, dass sich auf Billigkunststoff-Substraten wie PET effiziente, Si-basierte Dünnschichtsolarzellen herstellen lassen. Mit optimierten Niedertemperatur Dotierschichten, einer eingehenden Analyse des Phasenübergangs a-Si:H/nc-Si:H, und den Auswirkungen thermischen Ausheilens ließ sich eine proto-

morphe Tandemzelle auf PET mit einem Wirkungsgrad von 5.0% im getemperten Zustand realisieren.

Alle eingangs erwähnten technologischen Problemstellungen beim Übergang von Glas auf Kunststofffolien ließen sich lösen. Gesputtertes ITO hat sich als ausreichend transparenter, elektrisch ausreichend leitfähiger Frontkontakt auf Kunststofffolien bewährt. Mechanische Spannungen durch die aufgewachsene Si-Schicht führten bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten $5 \times 5 \text{ cm}^2$ Substraten zu keinen technologisch unzumutbaren Verformungen der Folie. Wie sich PET Folie Material bei der großflächigen Abscheidung verhält, wird zu gegebener Zeit bei TOPPAN untersucht werden. Thermisches Ausheilen bei 110°C nahe dem Erweichungspunkt der Folien wirkt sich in keiner Weise nachteilig auf die fertigen Zellstrukturen aus, sondern verringert über die mechanische Relaxation des erweichenden Kunststoffes mechanische Verspannungen.

Ab Mitte 2002 startet bei TOPPAN die erste großflächige 'roll-to-roll' Abscheidung von Einzelschichten und später auch von Solarzellen auf Plastikfolie. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit im Labormaßstab haben dafür den Grundstein gelegt. Es darf mit Spannung erwartet werden, wie sich die hier entwickelten Wachstumsprozesse auf große Flächen für eine spätere Serienproduktion übertragen lassen.

11. Ausblick

Kernthema der vorliegenden Arbeit war eine Untersuchung der strukturellen, optischen und elektronischen Eigenschaften von **protokristallinen Siliciumschichten**. Die für den Einsatz in Solarzellen herausragende Qualität dieses Materials geht verloren, wenn *beim* Wachstum unter konstanten Bedingungen ab einer bestimmten Schichtdicke der Phasenübergang zu nanokristallinem Silicium erfolgt. Deshalb kommen für Untersuchungen an protokristallinem Silicium sehr nahe am Phasenübergang nur Schichten mit Dicken kleiner 1 μm in Betracht. Dickere protokristalline Schichten erfordern zu amorphem Wachstum verschobene Wachstumsparameter, was die Qualität der zuerst gewachsenen Bereiche der Schicht verringert und so die Eigenschaften der gesamten Probe verändert. Gelingt es in zukünftigen Studien, die Parameter *beim* Wachstum so zu variieren, dass die Schicht stets kurz 'vor' dem Phasenübergang zu nanokristallinem Silicium wächst, wären auch dicke, durchweg protokristalline Si-Schichten realisierbar. Damit wäre zum einen die Bestimmung der bei geringen Substrattemperaturen maximal möglichen Materialqualität möglich. Zum anderen wären Niedertemperatur protokristalline Einzelzellen mit mehreren μm dicken Absorbern, entsprechend hoher optischer Absorption und damit hohem Wirkungsgrad realisierbar.

Die Optimierung von **Niedertemperatur Dotierschichten** führte für *n*-Typ a-Si:H zu einer für den Einsatz in Solarzellen ausreichenden elektrischen Leitfähigkeit. Dagegen ist die elektrische Leitfähigkeit für *p*-Typ a-SiC:H bei geringen Substrattemperaturen noch verbesserungswürdig. Ein Gegenstand weiterer Untersuchungen wäre die Frage, ob der Einsatz von Tri-Methyl-Boran (TMB) anstelle des hier verwendeten Dotiergases B_2H_6 oder die Verwendung von He oder Ar anstelle H_2 über eine Verringerung des H-Gehaltes der *p*-Typ a-SiC:H Schichten die Dotiereffizienz und elektrische Leitfähigkeit erhöht.

Protomorphe Niedertemperaturzellen erzielten dank der – verglichen mit Einfachzellen – gesteigerten photovoltaischen Umwandlung des sichtbaren Sonnenspektrums hohe Wirkungsgrade. Dennoch wird auch von protomorphen Zellen durch i) die hohe optische Bandlücke der Niedertemperatur Schichten und ii) die durch die Materialqualität des a-Si:H notwendigerweise dünnen Absorber das langwellige Licht nur unzureichend genutzt. Vielversprechend erscheinen hier zukünftige Untersuchungen zum Wachstum und den Eigenschaften protokristalliner Schichten aus **Silicium Germanium** mit erhöhter optischer Absorption v.a. im langwelligen Bereich des Sonnenspektrums. Gelingt es, *pc*-SiGe:H an der Phasengrenze a-SiGe:H/*nc*-SiGe:H mit ausreichender elektronischer Qualität auch bei geringen Substrattemperaturen zu wachsen, wären protomorphe Mehrfachzellen mit Wirkungsgraden realisierbar, die deutlich über den in der vorliegenden Arbeit realisierten, nur auf Si basierten Zellen li e-

gen.

Beim geplanten Übergang von Laborzellen zur **großflächigen Produktion** wird in Zusammenarbeit mit TOPPAN untersucht werden müssen, wie sich großflächige, unter mechanischer Spannung stehende PET-Folie bei Wachstumsbedingungen um 75°C mechanisch verhält. Weiter müssen für eine spätere **Kommerzialisierung** geeignete Konzepte zur Serienschaltung der Zellen auf Plastikfolie entwickelt werden. Eine ebenfalls offene Frage ist, wie die mit mehreren Stunden relativ langen, aber notwendigen **Temperzeiten** in eine auf hohen Durchsatz ausgelegte Serienproduktion integrierbar sind.

Sind die materialwissenschaftlichen und technologischen Fragestellungen beantwortet, ist eine sehr interessante Aufgabenstellung die Evaluierung **neuer Einsatzbereiche** der preiswerten Solarzellen auf Plastikfolie. Neben einem durch die günstige Herstellungsweise kostensparenden großflächigen Einsatz erlaubt die mechanische Flexibilität sowie das äußerst geringe Gewicht die Umsetzung innovativer Applikationen: Neben der Stromversorgung von mobilen Kleingeräten (z.B. Notebooks, Handys) durch aus- und aufrollbare Module erscheinen auch in Kleidung integrierte Solarzellen denkbar, mit denen sich Akkus der am Körper getragenen elektronischen Geräte aufladen ließen.

Literaturverzeichnis

- [1] Photon **3**, 26 (1999)
- [2] A. Banerjee, E. Chen, R. Clough, T. Glatfelter, S. Guha, G. Hammond, K. Hoffman, M. Hopson, N. Jackett, M. Lycette, J. Noch, T. Palmer, and K. Parker, in Proc. 23rd Photovolt. Energy Conv. (IEEE, Louisville, 1993), S. 795
- [3] D. Grimmer, F. Jeffrey, S. Martens, M. Thomas, V. Dalal, M. Noack, and H. Shanks, International Journal of Solar Energy **18**, 205 (1996)
- [4] L. Oberbeck and R. B. Bergmann, Vacuum Solutions **6**, 31 (2000)
- [5] L. Oberbeck and R. B. Bergmann, J. Appl. Phys. **88**, 3015 (2000)
- [6] R. Dassow, J. R. Köhler, M. Grauvogl, R. B. Bergmann, and J. H. Werner in *Polycrystalline Semiconductors V - Bulk Materials, Thin Films, and Devices*, edited by J. H. Werner, H. P. Strunk, and H. W. Schock (Scitech Publ., Uettikon am See, Switzerland, 1999), S. 193
- [7] E. Kim, Y. H. Lee, Ch. Cheng, and T. Pang, Phys. Rev. B **59**, 2713 (1999)
- [8] B. Tuttle and J. B. Adams, Phys. Rev. B **57**, 12859 (1998)
- [9] M. G. Duffy, D. S. Boudreaux, and D. E. Polk, J. Non-Cryst. Solids **15**, 435 (1974)
- [10] R. Biswas, C. Z. Wang, C. T. Chan, K. M. Ho, and C. M. Soukoulis, Phys. Rev. Lett. **63**, 1491 (1989)
- [11] D. C. Allan and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **25**, 1065 (1982)
- [12] R. L. C. Vink, G. T. Barkema, and W. F. van der Weg, Phys. Rev. B **63**, 115210 (2001)
- [13] S. Knief, W. von Niessen, and T. Koslowski, Phys. Rev. B **58**, 4459 (1998)
- [14] P. Sladek, P. Stsahel, C. I. Roca, and Morin-P, Phil. Magazine B **77**, 1049 (1998)
- [15] G. Ganguly, H. Nishio, and A. Matsuda, Appl. Phys. Lett. **64**, 3581 (1994)
- [16] B. Alhallani, R. Tews, G. Suchaneck, S. Rohlecke, A. Kottwitz, and K. Schade, J. Non-Cryst. Solids **198-200**, 1063 (1996)
- [17] F. Demichelis, E. Minetti-Mezzetti, A. Tagliaferro, E. Tresso, P. Rava, and N. M. Ravindra, J. Appl. Phys. **59**, 611 (1986)
- [18] S. Hazra, A. R. Middy, and S. Ray, J. Appl. Phys. **78**, 581 (1995)
- [19] W. Futako, K. Yoshino, Ch. M. Fortmann, and I. Shimizu, J. Appl. Phys. **85**, 812 (1999)
- [20] C. M. Fortmann, Phys. Rev. Lett. **81**, 3683 (1998)

- [21] M. Stutzmann, *Phil. Magazine B* **53**, L15 (1986)
- [22] D. I. Staebler and C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* **31** 909 (1977)
- [23] H. M. Branz, *Phys. Rev. B* **59**, 5498 (1999)
- [24] G. Ganguly, A. Suzuki, S. Yamasaki, K. Nomoto, and A. Matsuda, *J. Appl. Phys.* **68** 3738 (1990)
- [25] I. P. Akimchenko, V. S. Vavilov, N. N. Dymova, V. V. Krasnopevtsev, A. A. Rodina, and D. I. Umkin-Édin, *JETP Letters* **33**, 431 (1981)
- [26] H. Dersch, J. Stuke, and J. Beichler, *Appl. Phys. Lett.* **38**, 456 (1981)
- [27] M. Pinarbasi, M. J. Kushner, and J. R. Abelson, *J. Appl. Phys.* **68**, 2255 (1990)
- [28] D. E. Carlson and K. Rajan, *J. Appl. Phys.* **83**, 1726 (1998)
- [29] D. E. Carlson and K. Rajan, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2168 (1997)
- [30] W. Bludau, *Halbleiter-Optoelektronik* (Carl Hanser Verlag, München Wien, 1995), S. 40
- [31] S. M. Sze, *Physics of Semiconducror Devices* (JohnWiley & Sons, New York, 1981), S. 61
- [32] R. Könenkamp, S. Muramatsu, H. Itoh, S. Matsubara, and T. Shimada, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 478 (1990)
- [33] Kurt Taretto, Modeling and characterization of polycrystalline silicon for microelectronics (Dissertation, *ipe*, Universität Stuttgart, unveröffentlicht)
- [34] J. Merten, J. M. Asensi, C. Voz, A. V. Shah, R. Platz, and J. Andreu, *Transaction on Electron Devices* **45**, 423 (1998)
- [35] J. Hubin and A. V. Shah, *Philos. Mag. B* **72**, 589 (1995)
- [36] J. Merten, *Photovoltaics with Amorphous Silicon: Technological, Physical, and Technical Aspects*, (Universitat de Barcelona, Barcelona, Spain, 1996), S 39
- [37] J. Yang, K. Lord, S. Guha, and S. R. Orshinsky, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **609**, A15.4.1 (2000)
- [38] F. B. Ellis, Jr., R. G. Gordon, W. Paul, and B. G. Yacobi, *J. Appl. Phys.* **55**, 4309 (1984)
- [39] H. Keppner, U. Kroll, P. Torres, J. Meier, R. Platz, D. Fischer, N. Beck, S. Dubail, J. A. Anna Selvan, N. Pellaton Vaucher, M. Goerlitzer, Y. Ziegler, R. Tschärner, Ch. Hof, M. Goetz, P. Pernet, N. Wyrsh, J. Vuille, J. Cuperus, and A. Shah, *AIP Conference Proceedings* **394**, 271 (1997)
- [40] J. Yang, A. Banerjee, and S. Guha, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **467**, 693 (1997)

- [41] G. J. Nienhuis, W. J. Goedheer, E. A. G. Hamers, W. G. J. H. M. van Sark, and J. Bezemer, *J. Appl. Phys.* **82**, 2060 (1997)
- [42] S. Ramalingam, S. Sriraman, E. S. Aydil, and D. Maroudas, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2685 (2001)
- [43] W. M. M. Kessels, C. M. Leewis, M. C. M. van de Sanden, and D. C. Schram, *J. Appl. Phys.* **86**, 4029 (1999)
- [44] E. Lotter, Auswertungsprogramm von Transmission, Reflexion und Absorption dünner Schichten, www.diplot.de
- [45] H. G. Grimmeiss and L. A. Lebedo, *J. Appl. Phys.* **46**, 2155 (1975)
- [46] M. Vanecek, J. Kocka, J. Stuchlik, and A. Triska, *Solid State Communications* **39**, 1199 (1981)
- [47] I. Zrinscak, *Defektspektroskopie mittels der Methode des konstanten Photostroms (CPM) zur Anwendung an PIN-Strukturen amorpher Halbleiter* (Diplomarbeit, *ipe*, Universität Stuttgart, 1998)
- [48] F. Urbach, *Phys. Rev.* **92**, 1324 (1953)
- [49] N. Wyrsh, F. Finger, T. J. Mc Mahon, and M. Vanecek, *J. Non-Cryst. Solids* **137&138**, 347 (1991)
- [50] W. Beyer and H. Overhoff, *Semiconductor and Semimetals* **21**, 257 (1984)
- [51] B.-G. Yoon, Ch. Lee, and J. Jang, *J. Appl. Phys.* **60**, 673 (1986)
- [52] H. Brummack, *Optimierung von Driftbestimmten Solarzellen aus amorphem und nanokristallinem Silicium*, (Dissertation, *ipe*, Universität Stuttgart, 2000), S. 127
- [53] Ch. Gemmer, mündliche Mitteilung
- [54] C. V. Raman and K. S. Krishnan, *Indian J. Phys.* **2**, 387 (1928)
- [55] S. Veprek, Z. Iqbal, and F.-A. Sarott, *Phil. Mag. B* **45**, 137 (1982)
- [56] A. T. Voutsas, M. K. Hatalis, J. Boyce, and A. Chiang, *J. Appl. Phys.* **78**, 6999 (1995)
- [57] B. Rezek, J. Stuchlik, A. Fejfar, and J. Kocka, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1475 (1999)
- [58] A. Fejfar, T. Mates, Ch. Koch, B. Rezek, V. Svrcek, P. Fojtik, H. Stuchlikova, J. Stuchlik, and J. Kocka, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **664**, A16.1.1-A16.1.10 (2001)
- [59] S. S. Hegedus, R. E. Rocheleau, J. M. Cebulka, and B. N. Baron, *J. Appl. Phys.* **60**, 1046 (1986)
- [60] N. Beck, N. Wyrsh, Ch. Hof, and A. Shah, *J. Appl. Phys.* **79**, 9361 (1996)
- [61] P. Alpuim, V. Chu, J. P. Conde, *J. Appl. Phys.* **86**, 3812 (1999)
- [62] Yi Tang and R. Braunstein, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 721 (1995)

- [63] J. M. Essick, F. S. Pool and Y. H. Shing, *J. Vac. Sci. Tech. A* **10**, 521 (1992)
- [64] E. G. Lee and J. J. Kim, *Thin Solid Films* **226**, 123 (1993)
- [65] J. Koh, A. S. Ferlauto, P. I. Rovira, C. R. Wronski, and R. W. Collins, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2286 (1999)
- [66] R. J. Koval, J. Koh, Z. Lu, L. Jiao, R. W. Collins, and C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1553 (1999)
- [67] J. Yang, K. Lord, S. Guha, and S. R. Ovshinsky, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **609** (2000)
- [68] D. V. Tsu, B. S. Chao, S. R. Ovshinsky, S. Guha, and J. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1317 (1997)
- [69] S. Hamma and P. Roca i Cabarrocas, *J. Appl. Phys.* **71**, 7282 (1997)
- [70] G. Y. Hu, R. F. O'Connell, Y. L. He, and M. B. Yu, *J. Appl. Phys.* **78**, 3945 (1995)
- [71] Christiane Köhler, mündliche Mitteilung
- [72] T. Kamei, P. Stradins, and A. Matsuda, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1707 (1999)
- [73] T. Globus, G. Ganguly, and P. R. i Cabarrocas, *J. Appl. Phys.* **88**, 1907 (2000)
- [74] M. K. Bhan, L. K. Malhotra, and S. C. Kashyap, *J. Appl. Phys.* **66**, 2528 (1989)
- [75] J. P. Conde, V. Chu, M. F. da Silva, A. Kling, Z. Dai, and J. C. Soares, S. Arekat, A. Fedorov, M. N. Berberan-Santos, F. Giorgis and C. F. Pirri, *J. Appl. Phys.* **85**, 3327 (1999)
- [76] E. V. Astrova and V. A. Tolmachev, *Elsevier. Materials Science & Engineering B* **69-70**, 142 (2000)
- [77] A. I. Mashin, A. V. Ershov, and D. A. Khokhlov, *Semiconductors* **32**, 782 (1998)
- [78] T. S. Moss, *Optical Properties of Semiconductors* (Butterworths, London, 1959), S. 48
- [79] R. J. Matson, K. A. Emery, and R. E. Bird, *Sol. Cells* **11**, 105 (1984)
- [80] C. Summonte, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **258**, 395 (1993)
- [81] P. Roca i Cabarrocas, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1674 (1994)
- [82] M. Isomura, T. Takahama, S. Tsuda, and S. Nakano, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1- Regular Papers Short Notes & Review Papers* **32**, 1902 (1993)
- [83] Y. Kazama, K. Seki, Kim Woo-Yeol Kim, S. Yamanaka, M. Konagai, and Takahashi K, *Jap. J. Appl. Phys. Part 1 - Regular Papers Short Notes & Review Papers* **28**, 1160 (1989)
- [84] W. Luft, *Appl. Phys. Communications* **9**, 329 (1989-1990)
- [85] A. Madan A, M. Thompson, D Adler, and Y. Hamakawa, *Mat. Res. Soc. Symp.*

- Proc. **95**, 153 (1987)
- [86] M. Isomura, M. Tanaka, S. Tsuda, Appl. Phys. Lett. **69**, 1396 (1996)
- [87] H. M. Branz, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **557**, 709 (1999)
- [88] J. Yang, S. Ch. Park, S. Ch. Kim, and Ch. Lee, Appl. Phys. Lett. **51**, 1804 (1987)
- [89] A. S. Abramov, A. I. Kosarev, and Roca i Cabarrocas, J. Non-Cryst. Sol. **266**, 419 (2000)
- [90] S. Nonomura, N. Yoshida, T. Gotoh, T. Sakamoto, M. Kondo, A. Matsuda A, and S. Nitta, J. Non-Cryst. Sol. **266**, 474 (2000)
- [91] F. Wang, and R. Schwarz, J. Appl. Phys. **71**, 791 (1992)
- [92] F. R. Jeffrey, H. R. Shanks, and G. C. Danielson, J. Appl. Phys. **50**, 7034 (1979)
- [93] S. Okamoto, Y. Hishikawa and S. Tsuda, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 26 (1996)
- [94] A. Sazonov, A. Nathan, and D. Striakhilev, J. Non-Cryst. Sol. **266**, 1329 (2000)
- [95] O. S. Panwar, C. Mukherjee, Physics of Semiconductor Devices **1**, 648 (1998)
- [96] H. M. Branz, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **557**, 709 (1999)
- [97] O. S. Panwar, C. Mukherjee, R. Bhattacharyya, Sol. En. Mat. Sol. Cells **57**, 373 (1999)
- [98] R. A. Street, J. Non-Cryst. Sol. **77&78**, 1 (1985)
- [99] T. Umeda, S. Yamasaki, J. Isoya, and K. Tanaka, Phys. Rev. B **59**, 4849 (1999)
- [100] P. C. Taylor, *Characterization of Amorphous Silicon Thin Films and PV Devices*, (NREL/SR-520-27298, 1999), S. 34
- [101] S. Pantelides, Phys. Rev. Lett. **58**, 3479 (1987)
- [102] R. A. Street and K. Winer, Phys. Rev. B **40**, 6236 (1989)
- [103] C. G. Walle and R. A. Street, Phys.Rev.B **51**, 10615 (1995)
- [104] P. V. Santos, and W. B. Jackson, Phys. Rev. B **46**, 4595 (1992)
- [105] C. G. v. d. Walle, P. J. H. Denteneer, Y. Bar-Yam, and S. T. Pantelides, Phys. Rev. B **39**, 10791 (1989)
- [106] B. Tuttle and J. B. Adams, Phys. Rev. B **57**, 12859 (1998)
- [107] G. Williams and D. C. Watts, Trans. Faraday Soc. **66**, 80 (1970)
- [108] R. Kohlrausch, Ann. Phys. **12**, 393 (1847)
- [109] J. Kakalios, R. A. Street, and W. B. Jackson, Phys. Rev. Lett. **59**, 1027 (1987)
- [110] C. v. d. Walle, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **420**, 533 (1996)
- [111] S. Lanzavecchia and L. Colombo, Europhys. Lett. **36**, 295 (1996)

Lebenslauf

Christian Koch

geboren am 2. August 1972 in 92224 Amberg

Schule

1978 - 81	Grundschule in Sulzbach-Rosenberg
1981 - 91	Herzog-Christian-August Gymnasium in Sulzbach-Rosenberg
1991	Abitur

Zivildienst

1991 - 92	Sozialstation Sulzbach-Rosenberg, Caritas
-----------	-------------------------------------------

Studium

1992 - 98	Studium der Physik (Diplom) an der Maximilian-Universität Würzburg
1998	Diplomabschluss (Physik) an der Maximilian-Universität Würzburg

Berufstätigkeit

1999 - 2002	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Physikalische Elektronik, Universität Stuttgart
2001 - 2002	Geschäftsführer bei Fa. MicroChemicals GmbH Ulm

Danksagung

Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. J. H. Werner danke ich für die Möglichkeit, an seinem technologisch und infrastrukturell hervorragend ausgestatteten Institut zu promovieren und für die Übernahme des Hauptberichtes zur vorliegenden Arbeit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Norbert Frühauf möchte ich für die Übernahme des Mitberichts danken.

Herrn Dr. M. B. Schubert danke ich für seine Unterstützung in Form vieler Diskussionen und Ideen beim technologischen als auch inhaltlichen Teil der vorliegenden Arbeit.

Besonders möchte ich mich für die technologische und handwerkliche Unterstützung durch Ch. Köhler, B. Lutz, J. Schirmer, K. Brenner und A. Reiß und seinem Werkstatt-Team bedanken.

Meinem ehemaligen Zimmerkollegen R. Brüggemann danke ich für die Informationen rund um mein Tätigkeitsfeld, was für mich gerade zu Beginn meiner Promotion sehr wichtig war und einen zügigen Start ermöglichte.

Meinem ehemaligen Zimmerkollegen Ch. Gemmer danke ich für die oftmals fruchtbaren, stets jedoch sehr interessanten Diskussionen wissenschaftlicher und nicht-wissenschaftlicher Natur.

M. Ito von Toppan Printing Co. danke ich für die sehr unkomplizierte und freundliche Zusammenarbeit während seiner Zeit in Stuttgart als auch in Japan.

Meinen Eltern und – aus geografischen Gründen bedingt eher seltener – meiner Schwester danke ich für die u.a. kulinarische Unterstützung.

Dank und Bewunderung gilt meiner Freundin Ulrike für ihr Bemühen, mir ein Umfeld und Rückhalt zu schaffen, das es mir erst ermöglicht hat, Beruf und Doktorarbeit (und – prüfungsvorbereitungen) parallel zu managen.

Die vorliegende Arbeit wurde in beträchtlichem Umfang von Toppan Printing Co., Japan finanziell unterstützt, wofür ich mich auch im Namen von M. B. Schubert und J. H. Werner herzlich bedanken möchte.