

# **Passivierung und Charakterisierung von Defekten in Siliziumsolarzellen**

## **Dissertation**

Zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Ingenieurwissenschaften  
(Dr. Ing.)  
der Technischen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Vorgelegt von  
**Mohammad Hejjo Al Rifai**  
Kiel 2003

1. Gutachter.....	Prof. Dr. Helmut Föll
2. Gutachter.....	Prof. Dr. Ing. Peter Seegebrecht
Tag der mündlichen Prüfung.....	19.12.2003

# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	1
Einleitung .....	5
Einführung .....	5
Struktur der Arbeit .....	8
1 Theoretische und experimentelle Grundlagen .....	10
1.1 Festkörperphysikalische Grundlagen .....	10
1.1.1 Eigenleitfähigkeit .....	10
1.1.2 Bändermodell des Festkörpers .....	10
1.1.3 Silizium als Halbleiter .....	11
1.1.4 Silizium-Kristall .....	12
1.1.5 Leitung von Elektronen und Löchern im Halbleiter .....	13
1.1.6 Leitungsmechanismen in Halbleitern .....	14
1.1.7 Fermi-Niveau .....	14
1.1.8 Dotierte Halbleiter .....	16
1.1.9 Gleichungen für die Stromdichte im Halbleiter .....	18
1.1.10 Einfluss von Licht auf Halbleiter .....	19
1.1.11 Rekombination in Halbleitern .....	20
1.2 Halbleiterkontakte .....	24
1.2.1 pn-Übergang .....	24
1.2.2 IV-Kennlinie einer Diode .....	25
1.3 Silizium-Metall-Kontakt .....	28

1.3.1	Schottky-Kontakt.....	28
1.4	Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt .....	29
1.4.1	Die Struktur der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche.....	31
1.4.2	Ladungstransfer über dem Elektrolyt-Halbleiter-Kontakt .....	34
1.4.3	Silizium-HF-Kontakt.....	35
1.4.4	Silizium-Essigsäure-Kontakt.....	37
1.4.5	Silizium-Kaliumhydroxid-Kontakt .....	40
1.5	Photovoltaik .....	42
1.5.1	Prinzip der Photovoltaik.....	42
1.5.2	Die Geschichte der Solarzellen .....	42
1.6	Siliziumsolarzellen .....	43
1.6.1	Struktur der Siliziumsolarzelle.....	43
1.6.2	Die IV-Kennlinien und das Ersatzschaltbild der Solarzelle.....	44
1.6.3	Leckstrom in idealen Siliziumsolarzellen .....	47
1.6.4	Lokale elektrische Verluste in Siliziumsolarzellen.....	48
1.6.5	Temperaturabhängigkeit der Siliziumsolarzellenparameter.....	56
2	Messtechnik.....	58
2.1	Vier-Punkt-Messmethode.....	58
2.1.1	Potentiostatische Messung .....	58
2.1.2	Galvanostatische Messung .....	59
2.1.3	Elektrochemische Zelle .....	61
2.1.4	Elektrochemische Ätzung und Oxidation von Silizium.....	61
2.2	IV-Kennlinien von Solarzellen.....	63
2.3	Lokale Charakterisierung der Solarzelle mit CELLO.....	64
2.4	Weitere Messverfahren.....	68
2.4.1	Mikroskopie.....	68

3 Prinzip der Si-Passivierung.....	69
3.1 Vereinzeln von verschiedenen Bereichen auf Siliziumsolarzellen.....	69
3.1.1 Abtrennen lokaler Bereiche auf einer Solarzelle .....	71
3.1.2 Verfahren zur Herstellung und Passivierung einer Trennfuge .....	71
3.1.3 Bestimmung des Einflusses eines schlechten Bereiches auf den Wirkungsgrad..	72
3.2 Passivierung der Rand-"Shunts" in Siliziumsolarzellen.....	73
4 Lokale Charakterisierung von Siliziumsolarzellen.....	75
4.1 Einführung .....	75
4.2 Passivierung von Trennfugen in n-Si.....	75
4.2.1 Methode .....	75
4.2.2 Ergebnisse .....	76
4.2.3 Diskussion der Ergebnisse von n-Si .....	82
4.3 Passivierung von Trennfugen in p-Si.....	82
4.3.1 Methode .....	82
4.3.2 Ergebnisse .....	83
4.3.3 Diskussion der Ergebnisse für p-Si.....	86
4.4 Zusammenfassung der Trennfugenpassivierung in n- und p-Si .....	86
4.5 Passivierung einer Trennfuge auf einer Siliziumsolarzellen .....	86
4.6 Methode für die Passivierung einer Trennfuge auf einer Siliziumsolarzelle.....	89
4.7 Ergebnisse .....	91
4.7.1 Elektrochemische Passivierung einer Trennfuge mit Essigsäure .....	91
4.7.2 Elektrochemische Passivierung einer Trennfuge mit KOH.....	93
4.7.3 Isolierung und lokale Charakterisierung einer Ecke einer Siliziumsolarzelle .....	94
4.7.4 Isolierung eines schlechten Bereiches in Siliziumsolarzellen .....	97
4.8 Zusammenfassung.....	104
5 Rand-Passivierung .....	106

5.1	Einführung.....	106
5.2	Chemische Ätzung von Rand-"Shunts" mit heißer KOH-Lösung .....	108
5.2.1	Die prinzipielle Methode.....	108
5.2.2	Ergebnisse .....	108
5.3	Chemische Ätzung von Rand-"Shunts" mit kalter KOH-Lösung .....	111
5.3.1	Methode.....	111
5.3.2	Ergebnisse .....	112
5.4	Optimale Chemische Passivierung der Rand-"Shunts" in Siliziumsolarzellen.....	114
5.4.1	Das optimierte Verfahren .....	114
5.4.2	Ergebnisse .....	115
5.5	Randpassivierung an verschiedenen Siliziumsolarzellentypen.....	120
5.5.1	Randpassivierung an einer guten monokristallinen Siliziumsolarzelle.....	120
5.5.2	Randpassivierung von guten Siliziumsolarzellen aus EFG Material .....	121
5.6	Temperaturabhängigkeit des Leckstroms bei Solarzellen mit Rand-"Shunts".....	123
5.7	Passivierung von Volumen-"Shunts" .....	131
5.8	Zusammenfassung.....	132
6	Zusammenfassung und Diskussion .....	135
Anhang A	.....	137
Anhang B	.....	138
Anhang C	.....	140
Anhang D	.....	142
Anhang E	.....	144
Verzeichnis wichtiger Symbole	.....	147
Literaturverzeichnis	.....	148

# Einleitung

## Einführung:

Der Bedarf an einer neuen und vernünftigen Energiequelle nimmt stetig zu. Grund dafür ist zum einen das schnelle Bevölkerungswachstum (8 Mrd. Menschen im Jahr 2030 und 11 Mrd. im Jahr 2100 [GUI84]) und zum anderen die Zunahme des Energieverbrauchs für neue tägliche Anwendungen. Für die weltweite Stromerzeugung werden heute folgende Primärenergieträger verwendet [HER98]:

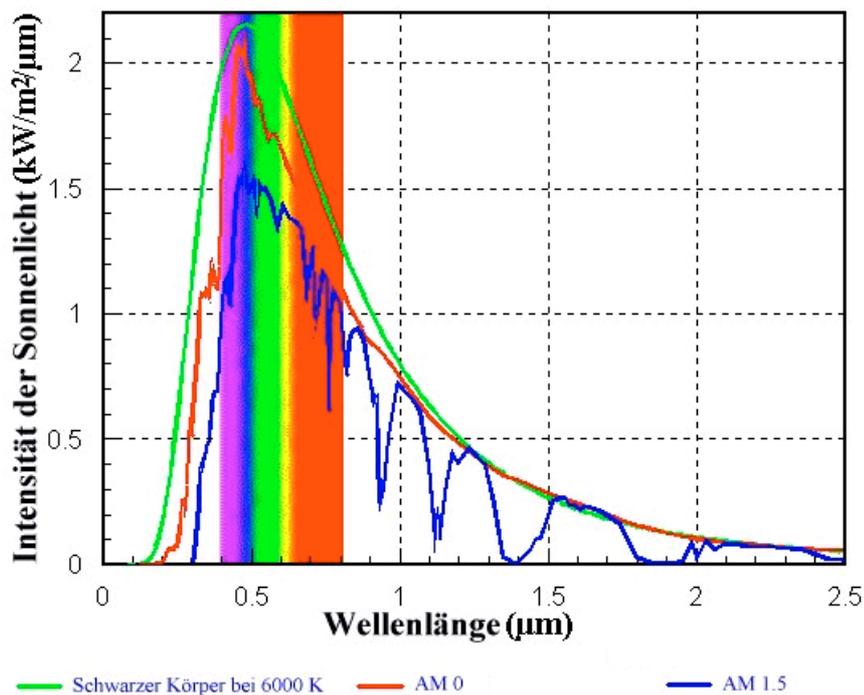
1. Fossile Energieträger
2. Kernenergie
3. Erneuerbare Energie (Wasserkraft, Sonnenenergie, Windenergie.....)

Die dominierenden Energiequellen wie die fossilen Energieträger (Kohle, Erdöl, Erdgas) und die Atomenergie haben negative Einflüsse auf die Umwelt. Die Belastung der Umwelt ist entweder durch Klimaerwärmung (Treibhauseffekt) und Luft- und Wasserverschmutzung (als Grund der Emission der Schadstoffe besonders CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> ....) oder durch ein Bestrahlungsrisiko gegeben [HER98]. Andererseits sind die Vorräte an fossilen Energiequellen beschränkt [HEI97]. Am Ende dieses Jahrhunderts wird der kumulative Energieverbrauch die derzeit verfügbaren Energieressourcen übersteigen. Eine Energiekrise ist die einzig mögliche Konsequenz daraus.

Die Notwendigkeit der Erschließung alternativer Energiequellen ist damit offensichtlich. Optimal wäre eine Energiequelle, die die folgenden Eigenschaften aufweist:

1. sauber (d. h. kein negativer Einfluss auf die Umwelt)
2. erneuerbar und unendlich.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Sonne als alternative zukünftige Energiequelle eine wichtige Rolle spielen wird. Die Sonne strahlt die Energie als sichtbare und unsichtbare elektromagnetische Wellen (Lichtenergie) ab. Auf jeden Quadratmeter der Erdoberfläche fällt Sekunde für Sekunde 1 kJ Energie [KHA97]. Die sogenannte "Solarkonstante"  $\sigma$  beträgt 1 kWm<sup>-2</sup>, d. h. von der Sonne trifft im Jahr eine Energiemenge von  $3.9 \cdot 10^{24} \text{ J} = 1.08 \cdot 10^{18} \text{ kWh}$  auf die Erdoberfläche auf. Dies entspricht in etwa dem 10000fachen des Weltprimärenergiebedarfs und damit weit mehr als alle derzeit verfügbaren Energiereserven [PLA78, MAR00]. Abbildung 1 zeigt die spektrale Verteilung der Sonnenstrahlungsflussdichte im Vergleich zum Spektrum des Schwarzen Körpers bei 6000 K.



**Abbildung 1:** Spektrale Verteilung der Sonnenstrahlungsflussdichte im Vergleich zum Spektrum des Schwarzen Körpers bei 6000 K.

Dabei sind AM0<sup>1</sup> und AM1.5<sup>2</sup> Definitionen für spezielle Strahlungszustände (AM von "Air Mass").

Außerdem erfüllt die Sonnenenergie die vorher genannten Voraussetzungen für neue alternative Energiequellen, weil sie sauber ist, d. h. keine Umweltverschmutzung hervorruft. Sie ist unerschöpflich, erneuerbar (zumindest solange es Leben auf der Erde gibt) und es gibt verschiedene Möglichkeiten, um die Sonnenenergie auszunutzen, z.B. direkte Umwandlung (Solarzellen, thermische Wassererwärmung) und indirekte Umwandlung (Stromerzeugung über solarthermische Verdampfung von Wasser und Antrieb von Gasturbinen, Biomassenenergie, ...) [QUA99].

Ein großer Teil der heute genutzten erneuerbaren oder regenerativen Energiequellen sind indirekte Sonnenenergiequellen (z.B. die Windenergie, Stauwasser, organische Substanzen [GUI84]). Die erneuerbaren Energiequellen spielen immer noch nicht die Hauptrolle in der Weltenergieversorgung. Etwa 81 % der heutigen weltweiten Stromerzeugung werden durch fossile Energieträger und Kernenergie gedeckt. Die restlichen 19 % werden durch direkte und indirekte Sonnenenergiequellen erzeugt [GUI84].

<sup>1</sup> **AM0:** die extraterrestrische Strahlung, wie sie z.B. im Weltraum vorkommt.

<sup>2</sup> **AM1.5:** die Strahlung, wenn die Sonne unter einem Winkel von 41,8 ° über dem Horizont steht (844 Wm<sup>-2</sup>).

Die wichtigste Anwendung, die Sonnenlichtenergie direkt in Strom umwandeln kann, ist die Solarzelle. In den letzten Jahren hat die sogenannte Photovoltaik-Herstellung (Solarzellenherstellung) weltweit ein starkes Wachstum erreicht. Im Jahr 2000 wurden Module mit einer Gesamtleistung von 300 MWp hergestellt. Wegen der schnellen Entwicklung im Bereich der Siliziumtechnologie und der Wafer-Herstellung stellen die Siliziumsolarzellen den größten Teil des Solarzellen-Marktes (etwa 96 % [MAR00]). Damit wurde der Preis der generierten elektrischen Energie, die durch ein Photovoltaikmodul (PV-Modul) erzeugt wurde, auf 2.1 \$/W gesenkt [SAR02]. Durch eine deutliche Verbesserung des Wirkungsgrades heutiger Solarzellen sollte der Preis weiter auf etwa 0.5 \$/W gesenkt werden können.

In dieser Arbeit wurde die direkte Sonnenenergieumwandlung oder die sogenannte "Photovoltaic Conversion" des Lichts in Strom durch die Siliziumsolarzelle untersucht. Der beste Wirkungsgrad einer Siliziumsolarzelle ist etwa 25 % und wurde an einer Laborzelle gemessen. Solche Solarzellen sind aber sehr teuer und werden nur in bestimmten Anwendungen benutzt (z.B. Satelliten). Kommerzielle Siliziumsolarzellen haben einen Wirkungsgrad von etwa 15 % [MAR00]. Dieser große Unterschied (ungefähr 45 %) kommt dadurch zustande, dass die kommerziell hergestellten Siliziumsolarzellen viele Defekte ("Shunts", Kratzer, Volumendefekte,...) haben, die den Wirkungsgrad drastisch senken können.

Um den Wirkungsgrad von Siliziumsolarzellen zu verbessern, ist die Arbeit in verschiedene Richtungen wichtig, z.B.:

- die lokale Charakterisierung der Solarzelle und die Bestimmung der Einflüsse der lokalen Defekte auf den Wirkungsgrad der Solarzelle [CAR00] und
- die Passivierung von lokalen elektrischen Defekten, z.B. die Kurzschlüsse der Diode ("Shunts") [HOV75]

Diese Arbeit ist ein Schritt in Richtung der Leistungsverbesserung der heutigen angewandten Siliziumsolarzelle und besteht aus zwei Teilen. Das Ziel des ersten Teils ist: **Die elektrochemische Passivierung einer Trennfuge, die einen vordefinierten defekten Bereich in einer Siliziumsolarzelle umgibt, um den Einfluss der inhomogenen Verteilung der Diffusionslänge auf den Wirkungsgrad von Solarzellen zu untersuchen.**

Die lokal schlechten Bereiche auf den Solarzellen wurden durch eine neue Technologie (CELLO) lokalisiert. Bei der Passivierung einer Trennfuge, die einen schlechten Bereich einer kommerziell erhältlichen Siliziumsolarzelle umgibt, wurde eine Verbesserung des relativen Wirkungsgrades der Siliziumsolarzelle um bis zu 35 % erreicht.

Das Ziel des zweiten Teils der Arbeit ist: **Die Entwicklung einer neuen Methode zum Passivieren der ohmschen Rand-"Shunts" in Siliziumsolarzellen, um den Wirkungsgrad zu verbessern.**

Die sogenannten "Shunts", die aus verschiedenen Gründen entstehen können, sind als sehr wichtige Art von Defekten identifiziert worden und können einen dramatischen Einfluss auf die Strom-Spannungs-Kennlinie (IV-Kennlinie) haben und den Gesamtwirkungsgrad bei gleichzeitiger Erhöhung des Leckstroms stark verringern. "Shunts" treten häufig am Rande der Solarzelle auf, da hier der pn-Übergang entweder freiliegt oder der Emitterbereich sich

sogar über die Kante bis zum Rückseitenkontakt erstreckt. Selbst wenn die "Shunts" den Wirkungsgrad einer einzelnen Solarzelle nicht merklich reduzieren, kann in einer Reihenschaltung vieler Solarzellen in einem Solarzellenmodul ein "Shunt" das gesamte Modul zerstören: Aufgrund der hohen Spannung in der Reihenschaltung kann unter "open circuit"-Bedingungen auch ein schwacher "Shunt" durchbrechen, sich lokal sehr stark erwärmen und so zur Zerstörung des gesamten Moduls führen.

Ein neuentwickeltes Verfahren, das in dieser Arbeit beschrieben wird, kann standardmäßig als Teil des Produktionsprozesses (prophylaktisch) für alle Solarzellen (mono- und multikristalline) verwendet werden oder gezielt nur für aussortierte Zellen mit Randdefekten. Letztere könnten dadurch identifiziert werden, dass der Leckstrom bei Solarzellen, die "Shunts" haben, ein überraschendes, hier erstmals dokumentiertes Verhalten mit der Temperatur zeigt. Das Randpassivierungsverfahren kann bei verschiedenen Produktionsschritten eingesetzt werden, z.B.:

- nach Abschluss des eigentlichen Herstellungsprozesses als letzter Schritt,
- nach der Diffusion des Emitters,
- nach der Metallisierung oder
- nach dem Aufdampfen der AR-Schicht (Antirefektionsschicht).

## Struktur der Arbeit

Die vorliegende Arbeit ist in sechs Kapitel und fünf Anhänge eingeteilt. Im ersten Kapitel werden die physikalischen Grundbegriffe der Halbleiter, die Halbleiter-Elektrolyt-Kontakte und der pn-Übergang eingeführt. Ebenso werden die chemische und die elektrochemische Ätzung und Oxidation des Siliziums und der Defekte in Silizium mit HF, KOH, CH<sub>3</sub>COOH in diesem Kapitel diskutiert. Am Ende des ersten Kapitels werden die Themen Siliziumsolarzellen, Solarzellenphysik und der Einfluss der Defekte auf den Wirkungsgrad der Siliziumsolarzelle eingeführt. Im zweiten Kapitel werden zunächst die Grundlagen der Vier-Punkt-Messmethode und die potentiostatischen und galvanostatischen Messungen erläutert. Die experimentellen Messverfahren, die zum Passivieren einer Trennfuge auf Siliziumsolarzellen (erst für n-Si und dann für p-Si) entwickelt wurden werden in Kapitel 2 erläutert. Außerdem befasst sich dieses Kapitel mit der Darstellung der Messverfahren zum Aufnehmen der globalen Kennlinien einer Solarzelle sowie mit dem Prinzip der CELLO-Technik. In Kapitel 3 werden die Fragestellung der Arbeit sowie die Ziele der Arbeit erläutert. Nach der Behandlung der Grundlagen und der praktischen Verfahren werden im Kapitel 4 die Ergebnisse der Passivierung von Kratzern und Trennfugen auf n-Si, p-Si und Siliziumsolarzellen gezeigt. Auch die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode zur Passivierung von Trennfugen, um damit den Wirkungsgrad der gesamten Siliziumsolarzelle zu verbessern, wird in diesem Kapitel beschrieben. Außerdem wird hier die Charakterisierung anhand von CELLO-Maps der gemessenen Siliziumsolarzellen gezeigt, die die Verbesserung der IV-Kennlinien bzw. der Solarzelle belegen. In Kapitel 5 wird eine neue Passivierungsmethode der ohmschen Rand-"Shunts" in Siliziumsolarzellen dargestellt. Die Ergebnisse der Randpassivierung der Siliziumsolarzelle werden anhand von IV-Kurven gezeigt und die zugehörigen CELLO-Maps der Proben abgebildet. Auch wird der Einfluss der Temperatur auf die IV-Kennlinie der Siliziumsolarzelle vor und nach der Passivierung des Randgebietes in diesem Kapitel diskutiert. Nach dem Vergleich der IV-Kennlinien und der CELLO-Maps werden die Ergebnisse auch in Kapitel 5 interpretiert und diskutiert. Zudem

wird ein modifiziertes Ersatzschaltbild der Siliziumsolarzelle zur Interpretation der Fittergebnisse vorgeschlagen. Die Zusammenfassung mit weiteren Entwicklungsvorschlägen liefert das sechste Kapitel.

In Anhang A werden die wichtigsten Daten und Konstanten des Siliziums gezeigt. Die Grundlage und das mathematische Modell für die anodische Oxidation des Siliziums werden in Anhang B erläutert. In Anhang C werden REM-Aufnahmen von Siliziumsolarzellen dargestellt. Ergebnisse über die Randpassivierung der Siliziumsolarzellen mit HF-HNO<sub>3</sub>-Mischung werden in Anhang D gezeigt. Am Ende wird in Anhang E das mathematische Modell des modifizierten vorgeschlagenen Ersatzschaltbilds von Siliziumsolarzellen ausführlich geklärt.

## Kapitel 1

# Theoretische und experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden wichtige Grundlagen der Festkörperphysik von Halbleitern im allgemeinen und Silizium im Speziellen erläutert. Die Grundlagen des pn-Übergangs, der Schottky- und der Halbleiter-Elektrolyt-Kontakte werden erläutert. Die Photovoltaik, die Physik der Siliziumsolarzellen und die Leistungsverluste durch induzierte Kratzer, der parallele und der serielle Widerstand, sowie der Einfluss der "Shunts" auf die gesamte Solarzellenparameter werden ausführlich beschrieben. Am Ende wird das Verhalten der IV-Kennlinien einer normalen Siliziumsolarzelle mit der Temperatur durch das Zweiodenmodell des Ersatzschaltbilds geklärt.

### 1.1 Festkörperphysikalische Grundlagen

#### 1.1.1 Eigenleitfähigkeit

Festkörper unterscheiden sich in ihrer Fähigkeit, elektrischen Strom zu transportieren. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  ( $\Omega \text{ cm}$ )<sup>-1</sup> bzw. der spezifische Widerstand  $\rho$  [ $\Omega \text{ cm}$ ] werden als ein Leitungskriterium für Festkörper verwendet. Die Festkörper werden im allgemeinen in drei verschiedene Gruppen eingeteilt, diese sind [GOE98c]:

1. Isolatoren ( $\rho > 10^8 \Omega \text{ cm}$ ),
2. Halbleiter ( $10^8 > \rho > 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ),
3. Leiter (Metalle) ( $\rho < 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ).

Das Interesse an Halbleitern als primäres Material der Bauelemente ist darin begründet, dass die Leitfähigkeit eines Halbleiters stark von Temperatur, Beleuchtung und Dotierung abhängig ist, und damit gezielt in starkem Maße verändert werden kann.

#### 1.1.2 Bändermodell des Festkörpers

Um die elektrischen Eigenschaften eines Festkörpers zu beschreiben, benutzt man häufig das Bändermodell. Die Energiebänder entstehen durch Wechselwirkung von atomaren

Energieniveaus, wenn Atome einander nahe gebracht werden. Bei kovalenter Bindung überlagern sich die Wellenfunktionen der äußeren Elektronen. Schon in einem Molekül erhält man so einen bindenden und einen antibindenden Zustand. Wenn man mehrere Atome hinzufügt, nimmt die Aufspaltung der Energieniveaus zu. Als Folge davon spalten sich die Orbitale der einzelnen Atome auf und es entsteht ein kontinuierliches Energiespektrum (Band), bei dem jedes Elektron ( $e^-$ ) dem gesamten Festkörper und nicht einer einzelnen chemischen Bindung zuzuschreiben ist (siehe Abbildung (1-1)). Die wichtigsten Bänder sind das letzte besetzte Band, das Valenzband heißt, und das nächste Band nach dem Valenzband, das man Leitungsband nennt. Innerhalb dieses Energiespektrums treten Bereiche auf, in denen keine erlaubten Zustände existieren, sogenannte Energielücken zwischen dem oberen Rand des gefüllten Valenzbandes  $E_V$  und der unteren Kante des leeren Leitungsbandes  $E_L$ . Die Größe der Energielücken bestimmt die Leitfähigkeit bzw. die Art des Materials (Isolator, Halbleiter oder Metall). Die Bandlücke  $E_G$  ist bei einem Halbleiter durch einen Wert von  $0.3\text{eV} \leq E_G \leq 2.5\text{eV}$  definiert. Bei Isolatoren ist  $E_G > 2.5\text{ eV}$  und bei Leitern  $E_G < 0.3\text{ eV}$  [KIT91, VOG95]. Abbildung (1-1) zeigt die Entstehung der Bänder und die Energielücken im Festkörper.

### 1.1.3 Silizium als Halbleiter

Silizium ist ein Halbleiter. Es ist ein Element der Gruppe *IVa* des Periodensystems. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Siliziums, wie aller Halbleiter, hängt von vielen Parametern ab. Die Energielücke  $E_G$  des Siliziums bei Raumtemperatur beträgt 1.124 eV.

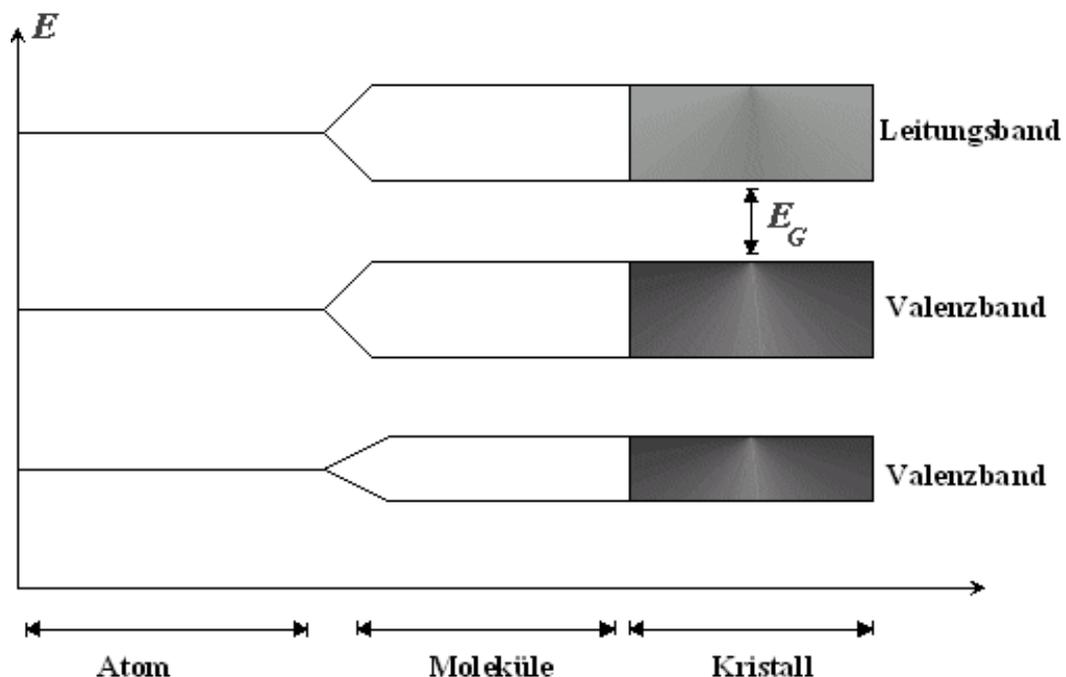


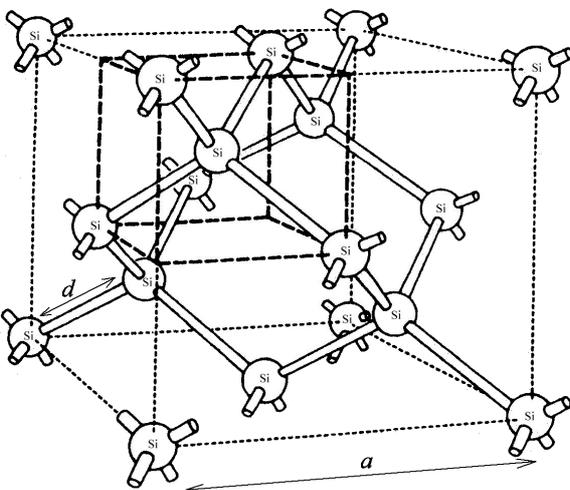
Abbildung (1-1): Die Entstehung der Energiebänder im Kristall aus diskreten Energieniveaus.

Das Silizium ist das wichtigste Element der Halbleiterindustrie (Mikroprozessoren, Speicherchips, Solarzellen, usw.) [GUI84, BEC62, MAD50, HIL96, PRA98, CHR98]. Seine Bedeutung ergibt sich aus folgenden Gründen:

- Silizium steht nahezu unbegrenzt zur Verfügung (60 % der Erdoberfläche besteht aus Sand, oder Silikat  $\text{SiO}_2$ ).
- Es gibt kein reines Silizium in der Natur, aber es ist möglich, bei den Reinigungsverfahren nahezu 100 % reines Silizium zu bekommen
- Silizium verbindet sich bereits bei Raumtemperatur mit Sauerstoff zu  $\text{SiO}_2$ , dem Siliziumdioxid.  $\text{SiO}_2$  ist ein hochwertiger, mechanisch und elektrisch stabiler Isolator, der sich durch Temperaturbehandlungen gezielt auf den Halbleiter aufbringen lässt. Dieses Oxid lässt sich während der Herstellung integrierter Schaltungen besonders vorteilhaft zur Isolation und zur lokalen Maskierung nutzen.

#### 1.1.4 Silizium-Kristall

Silizium kristallisiert in seiner festen Phase in einem kubisch flächenzentrierten Gitter mit einer zweiatomigen Basis. Das zweite Basisatom befindet sich gegenüber dem ersten in einer um ein Viertel der Gitterkonstanten in alle drei Raumrichtungen verschobenen Position [SZE85b]. Diese Anordnung bezeichnet man auch als Diamantstruktur (Abbildung (1-2)). Als Element der vierten Hauptgruppe des Periodensystems ist die Elektronenkonfiguration durch vier Valenzelektronen gekennzeichnet (Silizium hat die Ordnungszahl 14:  $1s^2 2s^2 2p^2 3s^2 3p^2$ ). Im Kristall liegt durch die ( $sp^3$ )-Hybridisierung der Valenzelektronen eine gerichtete kovalente Bindung vor. Für diese Art der Bindung ist eine hohe Bindungsenergie charakteristisch, so dass bei niedrigen Temperaturen nur sehr wenige Bindungen aufgebrochen werden und daher wenige Elektronen im Kristallgitter frei beweglich sind, was eine geringe spezifische Leitfähigkeit zur Folge hat. Um ein Valenzelektron aus seiner Bindung herauszubrechen, ist die Energie  $E_G = 1.124 \text{ eV}$  (die Breite der Energielücke bei Silizium) erforderlich.



**Abbildung (1-2):** Kristallgitter von Diamant bzw. Silizium (kubisch flächenzentriert mit zwei-atomiger Basis).

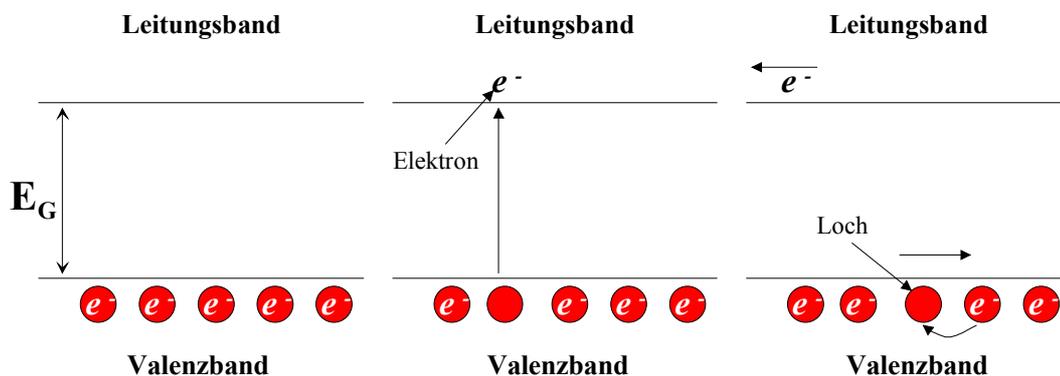
Die Gitterkonstante  $a$  des Siliziums beträgt  $5.3 \text{ \AA}$  und der Abstand zwischen zwei Atomen einer Basis ist:

$$d = \sqrt{\left(\frac{a}{4}\right)^2 + \left(\frac{a}{4}\right)^2 + \left(\frac{a}{4}\right)^2} = 2.53 \text{ \AA} \quad (1-1)$$

Anhang A fasst die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von Silizium bei 300 K zusammen [GRE92, GOE98c].

### 1.1.5 Leitung von Elektronen und Löchern im Halbleiter

Wie vorher beschrieben wurde, sind Halbleiter bei  $T = 0 \text{ K}$  Isolatoren und mit steigender Temperatur nimmt die Zahl der beweglichen Ladungsträger zu. Dies bezeichnet man als Eigenleitung des Halbleiters. Zum Transport tragen nicht nur die Elektronen im Leitungsband bei. Auch im Valenzband tritt durch die angelegte Spannung oder bei höherer Temperatur eine Änderung der Elektronenverteilung ein, da dort die ins Leitungsband gehobenen Elektronen genau so viele freie und besetzbare Zustände im Valenzband zurücklassen, welche man Löcher (positive Ladungsträger) nennt. Dieser Vorgang wird als thermische Generation von Elektron-Loch-Paaren bezeichnet. Den umgekehrten Fall, den Übergang eines Leitungsband-Elektrons in ein Valenzband-Loch, bezeichnet man als Rekombination eines Elektron-Loch-Paares. Bei angelegter Spannung bewegen sich im Leitungsband die Elektronen zum Pluspol der Spannungsquelle durch die elektrostatische Coulomb-Kraft. Gleichzeitig können sich im Valenzband Elektronen zum Pluspol bewegen, indem jedes Elektron ein Loch besetzt und dabei ein neues Loch hinterlässt. Relativ zu den Elektronen entspricht dieser Vorgang einer gerichteten Wanderung der Löcher. Dadurch werden Löcher als positive Ladungsträger dargestellt (siehe Abbildung (1-3)) [FÖL00b], d. h. die Eigenleitung des Halbleiters besteht aus einem negativen Strom (Elektronenstrom) im Leitungsband und aus einem positiven Strom (Löcherstrom) im Valenzband. Die Masse eines Loches ist näherungsweise gleich der Masse eines Elektrons.



**Abbildung (1-3):** Die Generierung eines Elektron-Loch-Paares, das für die Leitfähigkeit im Halbleiter verantwortlich ist.

### 1.1.6 Leitungsmechanismen in Halbleitern

Zwei Leitungsmechanismen für Elektronen und Löcher im Halbleiter sind für diese Arbeit relevant:

- (a) Leitung durch die Beweglichkeit der Ladungsträger unter Einwirkung eines elektrischen Feldes; man spricht in diesem Zusammenhang vom "Drift" und
- (b) Leitung durch Diffusion der Ladungsträger in einem Konzentrationsgradienten.

Die elektrische Leitfähigkeit eines Halbleiters wird durch die folgende Gleichung berechnet:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (1-2)$$

Wobei:

$n$  die Elektronenkonzentration ist,

$p$  die Löcherkonzentration ist,

$e$  die Elementarladung ist und

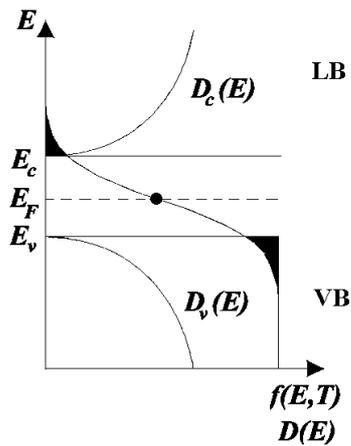
$\mu_n, \mu_p$  die Beweglichkeit der Elektronen und der Löcher (nicht identisch) darstellen.

### 1.1.7 Fermi-Niveaus

Die energetische Lage des Fermi-Niveaus der Elektronen ist eine wichtige Eigenschaft von Festkörpern. Das Fermi-Niveau ist eine thermodynamische Größe. Gegeben sei ein einfaches System, bestehend aus einem einzigen quantenmechanischen Zustand der Energie  $E$ , der von einem Teilchen besetzt werden kann. Die Elektronen sind quantenmechanische Teilchen und sie besetzen die Energiezustände unter Einhaltung des Pauli-Verbots, d. h., dass ein quantenmechanischer Zustand nur von einem Elektron besetzt werden darf [KIT91, PRA98]. Das System steht im thermischen und diffusen Kontakt mit einem großen Wärme- und Teilchenreservoir mit der Temperatur  $T$ . Das bedeutet, dass das System mit dem Reservoir sowohl Wärme als auch Teilchen austauschen kann. Gefragt ist nach der Besetzungsanzahl der Zustände  $N(E, T)$  als Funktion der Temperatur  $T$  und der Energie  $E$ . Dieses Problem wurde von E. Fermi und P. A. M. Dirac gelöst. Die Lösung wird durch die Gleichung (3-1) gegeben.

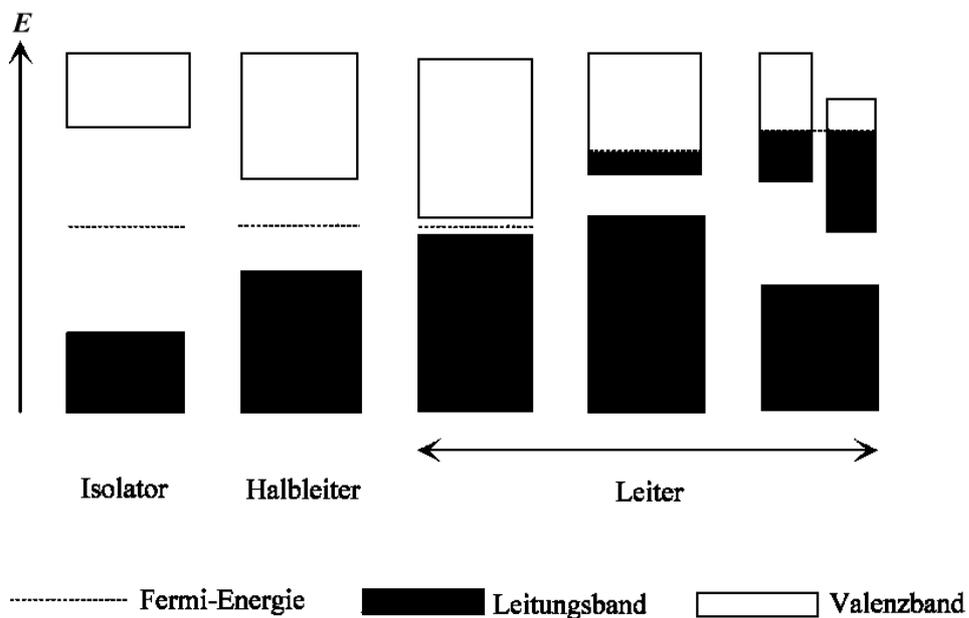
$$N(E, T) = f(E, T) D(E) dE = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{K_B T}\right) + 1} D(E) dE \quad (1-3)$$

Hierin ist  $f(E, T)$  die Fermiverteilung,  $D(E)$  ist die Zustandsdichte,  $K_B$  ist die Boltzmann-Konstante und  $E_F$  bezeichnet die Fermi-Energie oder das chemische Potential. Die Fermi-Energie  $E_F$  ist die Energie, bei der die Wahrscheinlichkeit der Besetzung durch ein Elektron  $1/2$  ist (in Gleichung (1-3) bei  $E = E_F$  ist  $f(E, T) = 1/2$  siehe Abbildung (1-4)).



**Abbildung (1-4):** Fermi-Verteilung und die Zustandsdichte der Elektronen im Leitungsband  $D_c(E)$  sowie die Zustandsdichte der Löcher im Valenzband  $D_v(E)$  (intrinsischer Halbleiter bei  $T > 0$ ). Die schraffierten Flächen sind gleich [FÖL00b].

Am Prozeß der elektrischen Leitung können nur Ladungsträger teilnehmen, welche Energien in der Nähe des Fermi-Niveaus besitzen. Bei  $T = 0$  K ist das Fermi-Niveau das höchste besetzte Energieniveau und stellt die Energiegrenze zwischen den besetzten und den unbesetzten Energiezuständen dar. Bei  $T > 0$  K ist diese Grenze nicht mehr scharf, sondern innerhalb von einem Energieintervall um  $E_F$  vollzieht sich ein Übergang von besetzten zu unbesetzten Zuständen [MÜL91]. Bei Halbleitern und Isolatoren liegt das Fermi-Niveau in der Bandlücke. Die Abbildung (1-5) zeigt den Unterschied im Bandschema für Isolatoren, Halbleiter und Metalle.



**Abbildung (1-5):** Klassifizierung der Festkörper (elektrische Eigenschaften) anhand der Bandstruktur und der Fermi-Energie. Die Isolatoren haben eine große Bandlücke und die Metalle haben entweder eine kleine Bandlücke, die Bänder überlappen oder das Fermi-Niveau liegt in einem Band. Die Halbleiter liegen zwischen den Isolatoren und den Metallen.

Bei einem intrinsischen Halbleiter muss die Dichte der Löcher im Valenzband  $p_0$  und die Dichte der Elektronen im Leitungsband  $n_0$  gleich sein [BEC62, FÖL00b, GEI69].

$$n_i = n_0 = p_0 \quad (1-4)$$

Wobei  $n_i$  die intrinsische Ladungsträgerkonzentration ist. Die Elektronendichte erhält man durch Integration des Produkts der erlaubten Energiezustände  $N(E)$  mit der Fermi-Verteilungsfunktion  $F(E)$ . Die Gleichgewichtskonzentrationen von Elektronen und Löchern ergeben sich danach wie folgt:

$$n_0 = N_L \exp\left(\frac{E_F - E_L}{K_B T}\right) \quad (1-5)$$

$$p_0 = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_F}{K_B T}\right) \quad (1-6)$$

Hierin sind  $N_L$  bzw.  $N_V$  die effektiven Zustandsdichten an den Bandkanten. Es gilt für die Unterkante des Leitungsbandes:

$$N_L = 2 \left(2\pi m_e K_B T / h^2\right)^{3/2} \quad (1-7)$$

Für die Oberkante des Valenzbandes gilt:

$$N_V = 2 \left(2\pi m_h K_B T / h^2\right)^{3/2} \quad (1-8)$$

Wobei  $m_e$  und  $m_h$  die effektiven Massen von Elektronen bzw. Löchern sind. Die Lage des Fermi-Niveaus im intrinsischen Halbleiter lässt sich aus der Ladungsneutralitätsbedingung ( $n_0 = p_0$ ) bestimmen, es liegt ungefähr in der Mitte der Bandlücke.

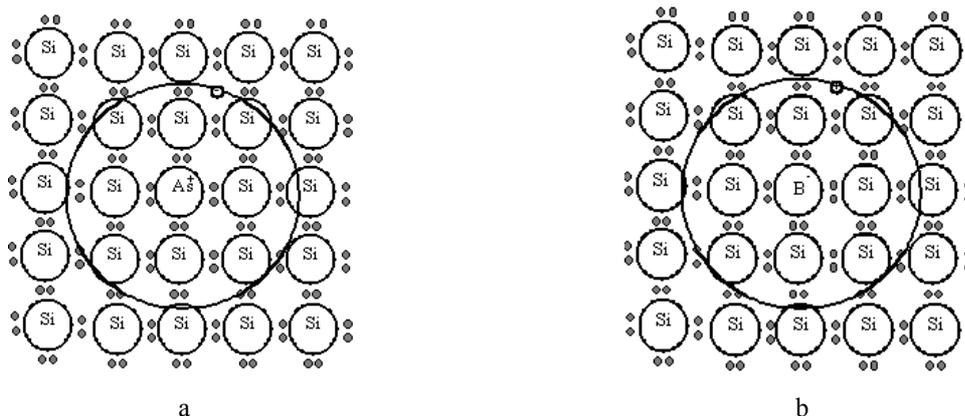
$$n_0 p_0 = n_i^2 = N_L N_V \exp\left(-\frac{E_G}{K_B T}\right) \quad (1-9)$$

mit:

$$E_G = E_L - E_V \quad (1-10)$$

### 1.1.8 Dotierte Halbleiter

Wie zuvor beschrieben, sind die intrinsischen Halbleiter bei Raumtemperatur Isolatoren. Um die Leitfähigkeit des Halbleiters zu erhöhen, ist es erforderlich, die Anzahl der freien Ladungsträger (Elektronen bzw. Löcher) zu vergrößern. Dieses Ziel wird durch einen sogenannten Dotierungsprozess des Halbleiters erreicht. Dotierung von Halbleitern bedeutet, dass Fremdatome in das Kristallgitter des Halbleiters eingebaut werden. Je nachdem, ob die Anzahl der Valenzelektronen des Fremdatoms größer oder kleiner als die Anzahl der



**Abbildung (1-6):** Schematische Darstellungen von n-Typ Silizium mit fünfwertigem Element (Arsen) (a) und p-Typ Silizium mit dreiwertigem Element (Bor).

Valenzelektronen des Kristallatoms ist, entstehen dotierte Halbleiter vom n-Typ bzw. vom p-Typ. Bei einer Dotierung von Silizium mit fünfwertigen Elementen wie Phosphor P oder Arsen As bleibt dann ein Elektron des Dotierungsatoms bei den Bindungen mit den umgebenden Siliziumatomen unberücksichtigt. Dieses Elektron kann sich bereits bei geringer (thermischer) Energie wie ein freies Elektron im Ionengitter bewegen. Dotierung mit fünfwertigen Atomen erhöht also die Elektronenkonzentration im Leitungsband des Si. Auf diese Weise dotiertes Si wird auch als n-Typ Si bezeichnet und die fünfwertigen Verunreinigungsatome werden Donatoren genannt (siehe Abbildung (1-6a)). Die Elektronen der Donatoratome können sich bei Raumtemperatur im Halbleiter bewegen. Sie befinden sich in einem Niveau in der Nähe der Leitungsbandkante. Bei der Dotierung von Si mit dreiwertigen Elementen (z. B. Bor B) bleibt eine Bindung der umgebenden Siliziumatome ungesättigt. Dort entsteht ein Loch, d. h. eine Erhöhung der Löcherkonzentration im Valenzband des Siliziums. Auf diese Weise dotiertes Silizium wird als p-Typ Si bezeichnet (siehe Abbildung (1-6b)). Die Lage sowohl des Donator-Niveaus als auch des Akzeptor-Niveaus hängt von der Sorte des Dotierungsmaterials ab. Abbildung (1-7) zeigt eine schematische Darstellung der Energiediagramme für n-, p- und intrinsische Halbleiter.

In einem dotierten Halbleiter ist das Produkt  $n_0 p_0$  bei einer definierten Temperatur eine Konstante. Im Fall eines n-Halbleiters ist daher die Konzentration der Elektronen sehr viel größer als die Konzentration der Löcher ( $n_0 \cong N_D \gg p_0$ ) ( $N_D$  ist die Konzentration der Donatoren). Die Elektronen bestimmen praktisch ausschließlich die Leitfähigkeit und werden daher Majoritätsladungsträger genannt, die Löcher heißen Minoritätsladungsträger. Für einen p-Halbleiter ( $p_0 \cong N_A \gg n_0$ ) ( $N_A$  ist die Konzentration der Akzeptoren) gilt umgekehrtes, hier sind die Löcher die Majoritäts- bzw. die Elektronen die Minoritätsladungsträger.

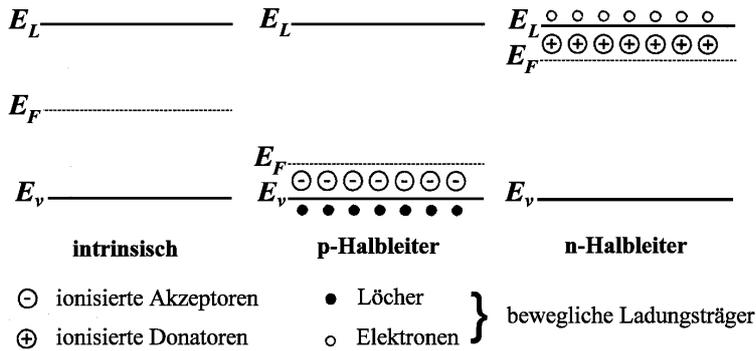


Abbildung (1-7): Schematische Darstellung für n-, p- und intrinsische Halbleiter.

Die Lage des Fermi-Niveaus bei dotierten Halbleitern befindet sich nicht mehr in der Mitte der Bandlücke (siehe Abbildung (1-7)), sondern wird bei dotierten Halbleitern in Richtung der Bandkanten der Majoritätsladungsträger verschoben. In einem n-Typ-Halbleiter liegt es nahe der Leitungsbandkante (Gleichung 1-11) und in einem p-Typ-Halbleiter nahe der Valenzbandkante (Gleichung 1-12).

$$E_F = E_L - K_B T \ln\left(\frac{N_L}{N_D}\right) \tag{1-11}$$

$$E_F = E_V + K_B T \ln\left(\frac{N_V}{N_A}\right) \tag{1-12}$$

### 1.1.9 Gleichungen für die Stromdichte im Halbleiter

Beim Anlegen einer äußeren Spannung auf einen Halbleiter fließt wie zuvor beschrieben ein Feldstrom ("Drift"), der für die Elektronen wie folgt lautet:

$$I_n = n_0 e \mu_n E \tag{1-13}$$

und für die Löcher:

$$I_p = p_0 e \mu_p E \tag{1-14}$$

wobei  $E$  die elektrische Feldstärke ist.

Die Diffusionsströme in Halbleitern werden durch die folgenden Gleichungen berechnet:

Für den Elektronenstrom gilt:

$$I_n = e D_n \frac{dn_0}{dx} \tag{1-15}$$

und für die Löcher:

$$I_p = -eD_p \frac{dp_0}{dx} \quad (1-16)$$

wobei  $D_n$  und  $D_p$  die Diffusionskonstanten der Elektronen bzw. der Löcher im Halbleiter sind. Ein Zusammenhang zwischen Beweglichkeit (und damit elektrischer Leitfähigkeit) und Diffusion ist durch die Einsteinsche Formel gegeben:

$$D = \frac{K_B T}{e} \mu \quad (1-17)$$

Die Zusammenfassung der vier möglichen Komponenten der Ströme in einem Halbleiter liefert für Elektronen:

$$I_n = e \left( n_0 \mu_n E + D_n \frac{dn_0}{dx} \right) \quad (1-18)$$

und für Löcher:

$$I_p = e \left( p_0 \mu_p E - D_p \frac{dp_0}{dx} \right) \quad (1-19)$$

### 1.1.10 Einfluss von Licht auf Halbleiter

Die Halbleiter zeigen ein für sie charakteristisches Absorptionsverhalten von Licht. Wichtigstes Kennzeichen ist die Existenz einer sogenannten Absorptionskonstante. Bei Wellenlängen, bei denen die Photonenergie ( $E = hc/\lambda$ ) ( $c =$  Lichtgeschwindigkeit im Vakuum) größer als die Energie des verbotenen Bandes ist, wird das Licht, je nach der Dicke des Materials, nahezu vollständig absorbiert (für langwelligeres Licht findet wegen der zu geringen Energie fast keine Absorption statt). Der Halbleiter ist in diesem spektralen Gebiet transparent. Bei Silizium liegt diese Bandkante im infraroten Spektralbereich mit  $\lambda \approx 1.11 \mu\text{m}$ . Deshalb eignet sich Silizium ausgezeichnet als Grundmaterial für die Infrarot-Optik [GOE94b]. Durch den Absorptionsprozess von Lichtquanten entstehen freie Ladungsträger (Photogeneration), d. h. es gelangt ein Valenzbandelektron in das Leitungsband und hinterlässt ein Loch im Valenzband (die freien Ladungsträger werden immer als Paar generiert und verursachen im Halbleiter einen Nichtgleichgewichtszustand [SZE85b]). Es gilt immer  $\Delta n = \Delta p$ . Wobei  $\Delta n$  und  $\Delta p$  die Überschussladungsträgerkonzentrationen im Vergleich zum Gleichgewichtszustand  $n_0$  und  $p_0$  sind.

Die Intensität  $I$  des eingestrahlt Lichts wird beim Durchgang durch den Halbleiter nach dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz [VOG95, HEC98] geschwächt; mit  $x$  als Eindringtiefe des Lichts und  $\alpha$  als Absorptionskoeffizient gilt:

$$I = I_0 e^{-x\alpha} \quad (1-20)$$

Der Absorptionskoeffizient hängt von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts und von charakteristischen Eigenschaften des Materials ab. Das Absorptionsverhalten in Halbleitern hängt von der Art des Halbleiters (direkter<sup>3</sup> oder indirekter<sup>4</sup> Halbleiter) ab. In direkten Halbleitern wie GaAs (Galliumarsenid) oder CdS (Cadmiumsulfid) wird die Elektronenenergie ohne Impulsübertragung an dritte Partner verändert. Der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  steigt sehr stark mit zunehmender Energie an und erreicht insgesamt höhere Werte als bei indirekten Halbleitern wie Si (Silizium) oder Ge (Germanium). Dort hat der Absorptionskoeffizient niedrigere Werte und die Steigung von  $\alpha$  mit zunehmender Energie ist weniger stark ausgeprägt [KOP89].

### 1.1.11 Rekombination in Halbleitern

Falls durch Lichtabsorption oder durch andere Einwirkungen in einem Halbleiter "überschüssige" Ladungsträger erzeugt worden sind, d. h. der thermische Gleichgewichtszustand gestört ist, müssen nach "Abschalten" der Generationsquelle diese überschüssigen Ladungsträger wieder vernichtet werden. Dieser Prozess wird als Rekombination bezeichnet.

Es gibt fünf Mechanismen der Rekombination, die hier betrachtet werden:

#### 1.1.11.1 Direkte oder strahlende Rekombination

Unter dieser Art der Rekombination versteht man das Zurückfallen von einem angeregten Elektron direkt vom Leitungsband in das Valenzband. Es rekombiniert mit einem Loch unter Aussendung eines Lichtquants mit der Energie (siehe Abbildung (1-8a)):

$$E_L - E_V = E_G = h\nu = hc / \lambda \quad (1-21)$$

Dieser Prozess ist der inverse Prozess zur Absorption.

Diese Art von Rekombination tritt häufig bei direkten Halbleitern auf und ist unwahrscheinlich bei indirekten Halbleitern, so dass indirekte Halbleiter lange Trägerlebensdauern haben sollten [BON82]. Die direkte Rekombination ist unabhängig von der Dotierungskonzentration für die indirekten Halbleiter (Silizium).

#### 1.1.11.2 Auger-Rekombination

Dieser Rekombinationstyp beruht auf der Wechselwirkung zweier Elektronen im Leitungsband und tritt häufig bei indirekten Halbleitern auf. Beim Auger-Effekt gibt ein Elektron bei der Rekombination mit einem Loch seine überschüssige Energie an ein zweites Elektron im Leitungsband ab und versieht es dadurch mit höherer Energie. Diese Zusatzenergie gibt das jetzt angeregte Elektron durch zahlreiche Stöße mit dem Gitter wieder ab und kehrt so in den energetischen Ausgangszustand zurück (siehe Abbildung 1-8b). Dem

<sup>3</sup> Wenn das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes beim gleichen K-Wert liegen, wird der Halbleiter als direkter Halbleiter definiert z. B. GaAs (Galliumarsenid).

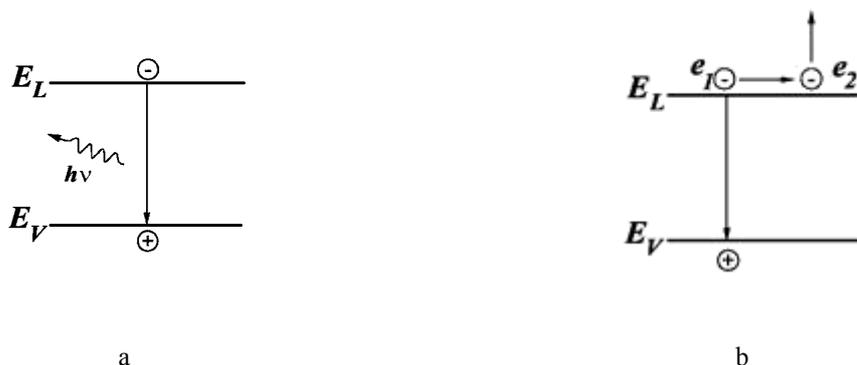
<sup>4</sup> Wenn das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes nicht beim gleichen K-Wert liegen, wird der Halbleiter als indirekter Halbleiter definiert z. B. Si (Silizium).

Auger-Prozess wird eine Lebensdauer zugeordnet. Es ist plausibel, dass diese Rekombination um so wahrscheinlicher ist, je höher die Konzentration von Ladungsträgern ist.

### 1.1.11.3 Störstellenrekombination

In der Halbleiterphysik ist wohlbekannt, dass die Lebensdauer der Ladungsträger in Halbleitern durch das Vorhandensein von Fremdstoffen und Kristallbaufehlern bestimmt wird. Es ist plausibel, dass der Einbau von Atomen, bei denen nicht die Elektronenanordnung eines fünf- bzw. dreiwertigen Dotierstoffs gegeben ist, zu Störniveaus führt, deren Energieniveaus nicht an den Bandkanten angesiedelt sein müssen. Sie können tiefer im verbotenen Band liegen, und man spricht dann von tiefen Störstellen.

Die Störniveaus werden als „Trap-Niveaus“ bezeichnet, weil sie Fallen für Ladungsträger sind und sie bestimmen nun in hohem Maße die Rekombination von Ladungsträgern. Abbildung (1-9) zeigt Störstellenniveaus einiger Stoffe im Silizium. Die Theorie zu diesem Mechanismus haben Shockley, Read und Hall entwickelt [HAL51, SHO52b, SAH57a, SAH70b] (siehe Abbildung (1-10)).



**Abbildung (1-8):** Die direkte Rekombination (a): ein angeregtes Elektron im Leitungsband fällt ins Valenzband zurück und rekombiniert mit einem Loch. Die Restenergie wird als Lichtquant ausgesendet. Die Auger-Rekombination (b): ein Elektron im Leitungsband  $e_1$  rekombiniert mit einem Loch im Valenzband und gibt seine Energie als kinetische Energie an ein weiteres Elektron  $e_2$  im Leitungsband ab. Dieses Elektron relaxiert dann unter Energieabgabe an das Kristallgitter.

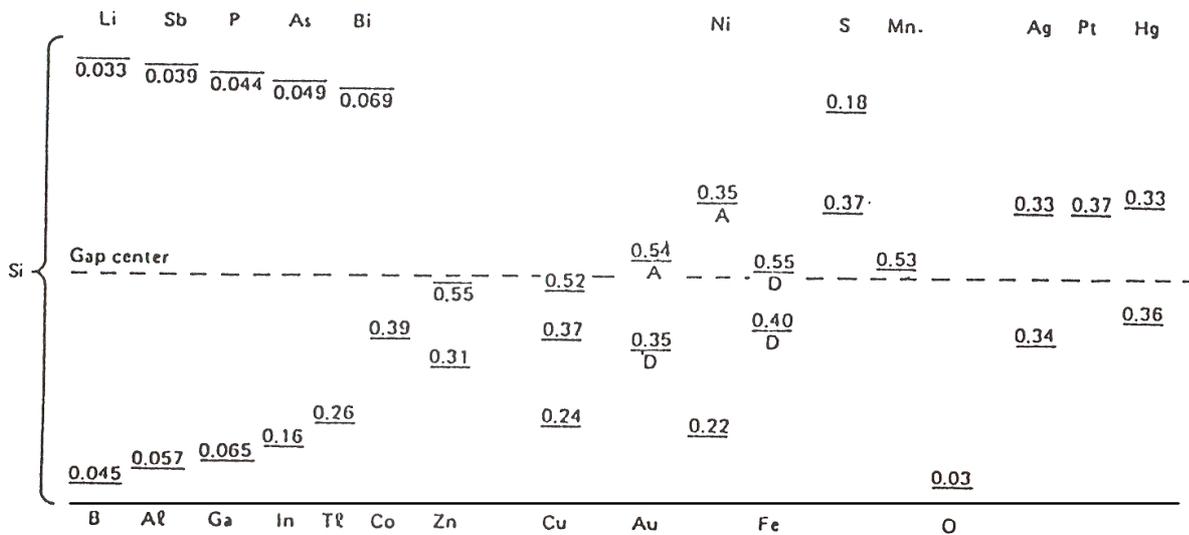


Abbildung (1-9): Störstellen-Niveaus einiger Stoffe in der Bandlücke des Siliziums. Die Niveaus oberhalb der Bandmitte stellen Donator-Niveaus und die unterhalb der Bandmitte Akzeptor-Niveaus dar, wenn nicht durch ein (A) als Akzeptor und durch ein (D) Donator gekennzeichnet.

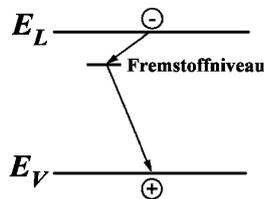


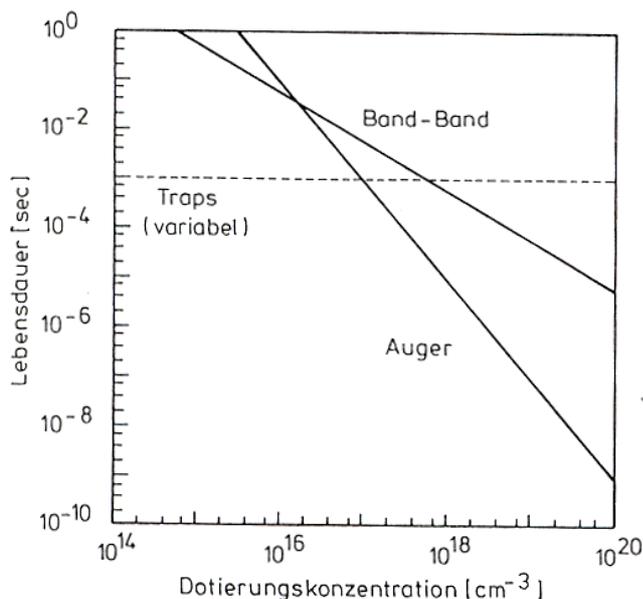
Abbildung (1-10): Störstellenrekombination: ein Elektron wird eingefangen durch ein (Akzeptor-) Rekombinationszentrum und rekombiniert mit einem Loch aus dem Valenzband.

1.1.11.4 Rekombination durch Dotierung

Die sich nach den drei vorgenannten Rekombinationsprozessen einstellende Lebensdauer ergibt sich somit zu:

$$\frac{1}{\tau_{gesamt}} = \frac{1}{\tau_{Strahlung}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{trap}} \tag{1-22}$$

Sie sind alle mehr oder weniger stark von der Dotierungskonzentration abhängig. Die Abbildung (1-11) fasst diese Abhängigkeiten zusammen.



**Abbildung (1-11):** Abhängigkeit der verschiedenen Trägerlebensdauerprozesse von der Dotierung (Silizium).

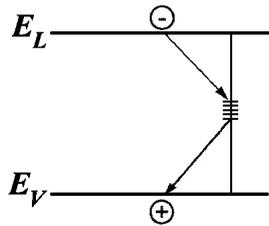
Man sieht, dass:

- bei Dotierungen  $< 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (üblich bei fast allen Si-Bauelementen) die strahlende Rekombination praktisch keine Rolle spielt, sondern die Trägerlebensdauer durch Störniveaus bestimmt wird.
- erst für Dotierungen  $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  die Auger-Rekombination dominant wird.
- sich im Bereich  $10^{16}$  bis  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  jedoch zwischen den theoretischen Überlegungen und den experimentellen Ergebnissen eine erhebliche Diskrepanz ergibt [TAY83, LAN83, BEN84].

#### 1.1.11.5 Rekombination über Oberflächen- oder Grenzflächenzustände

Es gibt zwei unterschiedliche Arten von Grenzflächenzuständen. Intrinsische Oberflächenzustände, die durch den Abbruch der Kristallsymmetrie an der Oberfläche und Umorientierung freierwerdender Bindungen (z. B. "dangling bonds") entstehen und extrinsische Oberflächenzustände, die durch chemische Wechselwirkungen der Oberfläche mit der Umgebung entstehen.

Beide Arten von Grenzflächenzuständen rufen lokalisierte energetische Zustände innerhalb der Bandlücke an der Oberfläche hervor, die als Rekombinationszentren dienen können (Abbildung (1-12)).



**Abbildung (1-12):** Rekombination an Oberflächen oder Grenzflächenzuständen: Die intrinsischen und die extrinsischen Oberflächenzustände bilden lokalisierte energetische Zustände innerhalb der Bandlücke, die als Rekombinationszentren dienen können.

## 1.2 Halbleiterkontakte

Um alle möglichen technologischen Anwendungen der Halbleitertechnologie zu erfüllen, müssen Halbleiter in Kontakt mit verschiedenen Materialien gebracht werden. Die möglichen Halbleiterkontakte sind:

1. n-Halbleiter - p-Halbleiter (pn-Übergang "Homo-Junction")
2. Halbleiter - Isolator
3. Halbleiter A - Halbleiter B ("Hetero-junction")
4. Halbleiter - Vakuum
5. Halbleiter - Metall ( Schottky-Kontakt) bzw. Halbleiter-Elektrolyt.

Für diese Arbeit sind nur zwei Sorten von Halbleiterkontakten relevant: der sogenannte pn-Übergang "Homo-Junction" und der Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt.

### 1.2.1 pn-Übergang

Beim Zusammenbringen eines Halbleiters vom n-Typ und eines Halbleiters vom p-Typ (sowohl gleiches Material als auch verschiedene Materialien) und wegen des extremen Ladungsträgerkonzentrationsgradienten am Kontaktgebiet (unterschiedliche Majoritätsladungsträgerkonzentration) entsteht ein sogenannter pn-Übergang. In einem einfachen Beispiel nehmen wir an, dass im Silizium-pn-Übergang beide Dotierungen gleich hoch sind (symmetrischer pn-Übergang) und abrupt ineinander übergehen. Zum Verständnis der Modelle betrachten wir zunächst den pn-Übergang im thermischen Gleichgewicht, d. h. insbesondere auch ohne äußere angelegte Spannung [BRA90].

Nach der Entstehung des pn-Übergangs und nach der Angleichung der beiden Fermi-Energien (damit das System in Gleichgewicht gebracht wird) entsteht eine sogenannte Raumladungszone (RLZ) und eine Verbiegung der Bänder im Kontaktgebiet. Die Spannung  $U_D$  in der RLZ entsteht durch das elektrische Feld, welches zwischen der negativen RLZ im p-Gebiet und der positiven RLZ im n-Gebiet herrscht (siehe Abbildung (1-13)). Wegen des starken Konzentrationsgradienten von Löchern und Elektronen zwischen n- und p-Gebiet diffundieren die Elektronen aus dem n-Gebiet in das p-Gebiet (und entsprechend die Löcher aus dem p-Gebiet in das n-Gebiet). In diesem Fall gilt weiterhin:

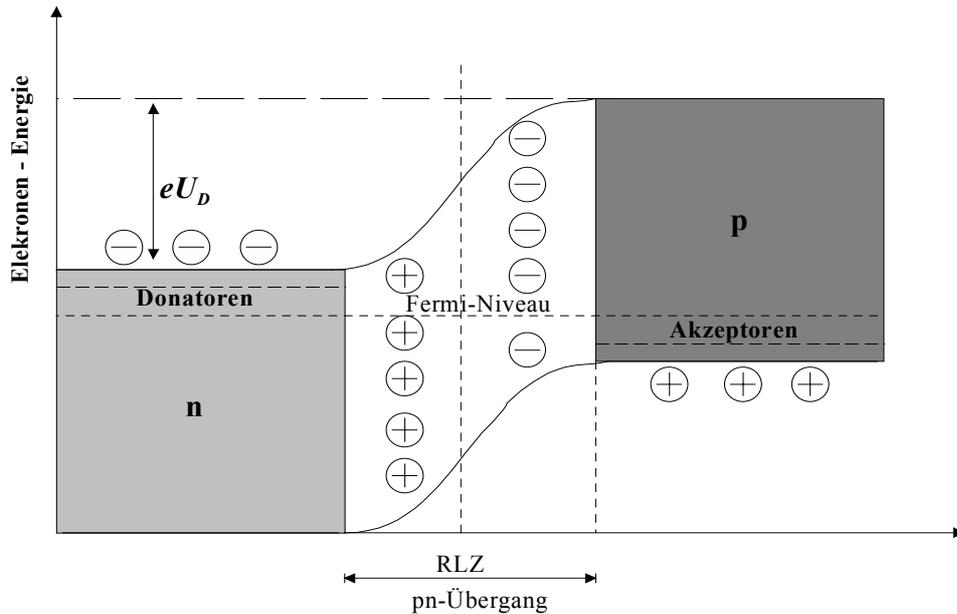


Abbildung (1-13): Schematische Darstellung eines pn-Übergangs im thermodynamischen Gleichgewicht ohne äußere Spannung.

$$n_n p_p = n_i^2 = N_{eff}^2 \exp\left(\frac{-E_G}{K_B T}\right) \quad (1-23)$$

wobei:

$$N_{eff}^2 = 4 \left(\frac{2\pi K_B T}{h^2}\right)^3 (m_e m_h)^{3/2} \quad (1-24)$$

Im Gleichgewicht existieren vier Ströme, für die gilt

$$j_F^e + j_F^h + j_R^e + j_R^h = 0, \quad (1-25)$$

wobei  $j_F^e, j_F^h$  die Diffusionsstromdichten der Elektronen vom n- in das p-Gebiet und der Löcher vom p- in das n-Gebiet (Majoritätsladungsträger) und  $j_R^e, j_R^h$  die Driftstromdichten der Elektronen vom p- in das n-Gebiet und die Löcher vom n- in das p-Gebiet (Minoritätsladungsträger) sind.

### 1.2.2 IV-Kennlinie einer Diode

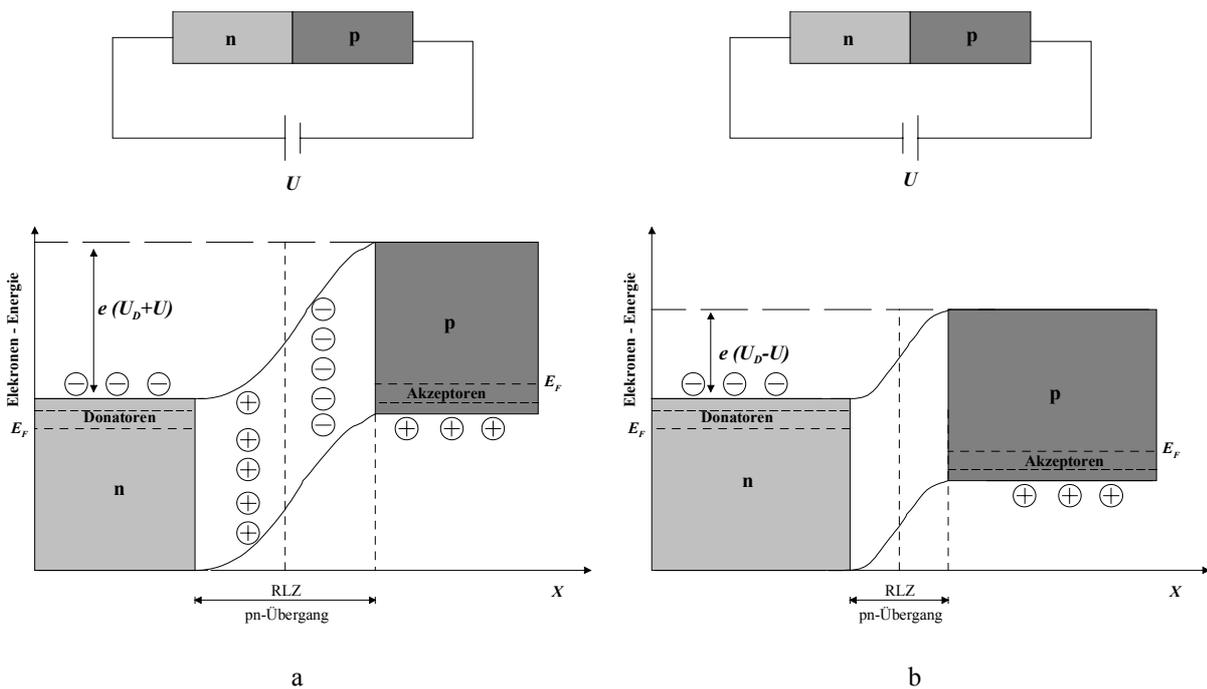
Bei Anlegen einer äußeren Spannung über einen pn-Übergang befindet sich der Kontakt nicht mehr im Gleichgewicht (die Gleichung (1-25) gilt nicht mehr) und das Fermi-Niveau ist nicht mehr konstant. Hier unterscheiden wir zwischen zwei möglichen Situationen für die angelegte Spannung: Durchlassrichtung (p-Gebiet kontaktiert mit dem positiven Pol der Spannungsquelle und n-Gebiet mit dem negativen Pol) (siehe Abbildung (1-14a)) und Sperrichtung (entgegen der Durchlassrichtung) (siehe Abbildung (1-14b)).

Nach dem Anlegen einer Spannung über den pn-Übergang entstehen zwei Arten von Strömen, der erste ist der Generationsstrom. Dieser Strom wird von den Minoritätsladungsträgern getragen und wird auch Driftstrom genannt. Der zweite Strom ist der Rekombinationsstrom oder Diffusionsstrom, wobei die Majoritätsladungsträger aus dem n-Gebiet in das p-Gebiet und umgekehrt diffundieren, und schließlich rekombinieren. Dieser Strom ist von der angelegten Spannung abhängig, weil die Majoritäten eine Energiebarriere der Höhe  $e(U_D-U)$  überwinden müssen. Für den Diffusionsstrom gilt:

$$J = J_0 \left( \exp\left(\frac{eU}{K_B T}\right) - 1 \right) \tag{1-26}$$

wobei  $J_0$  die Sperrstromdichte ist:

$$J_0 = \frac{en_p L_e}{\tau_e} + \frac{ep_n L_p}{\tau_p} \tag{1-27}$$



**Abbildung (1-14):** Die RLZ beim Anlegen einer äußeren Spannung  $U$  in Sperrrichtung wird breiter (a), in Durchlassrichtung (b) wird die RLZ kleiner.

$n_p$  : Konzentration der Minoritätsladungsträger im p-Gebiet (Elektronen)

$p_n$  : Konzentration der Minoritätsladungsträger im n-Gebiet (Löcher)

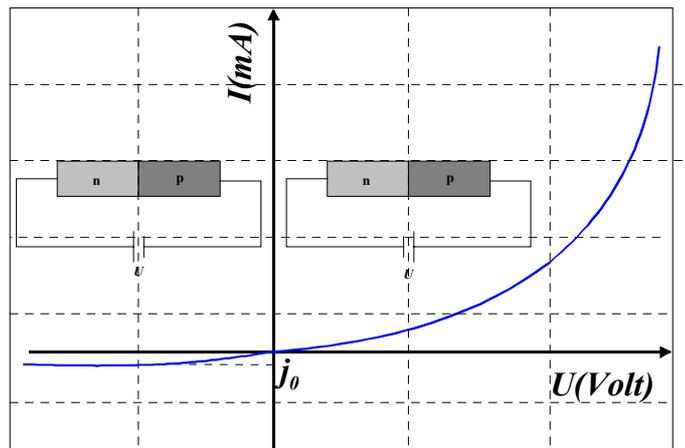
$L_p$  : Diffusionslänge der Löcher

$L_e$  : Diffusionslänge der Elektronen

$\tau_p$  : Lebensdauer der Löcher

$\tau_e$  : Lebensdauer der Elektronen

Abbildung (1-15) stellt eine schematische IV-Kennlinie einer Diode in Durchlass- und Sperrrichtung dar.



**Abbildung (1-15):** Die IV-Kennlinien einer Diode in Durchlass- und Sperrrichtung.

Unter Berücksichtigung der Generation und der Rekombination innerhalb der RLZ erhält man:

$$J = \left( \frac{eL_e n_p}{\tau_e} + \frac{eL_p p_n}{\tau_p} \right) \left[ \exp\left( \frac{eU}{K_B T} \right) - 1 \right] + en_i \frac{W}{\tau} \left[ \exp\left( \frac{eU}{2K_B T} \right) - 1 \right] \quad (1-28)$$

$W$  ist die Ausdehnung der RLZ und  $\tau$  ist die Lebensdauer der Elektronen bzw. der Löcher in der RLZ. Die Breite der RLZ kann durch die Gleichung (1-29) [SZE81a] berechnet werden

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_r \epsilon_0}{e} \left( \frac{N_A + N_D}{N_A N_D} \right) (U_D - U)}, \quad (1-29)$$

wobei  $\epsilon_r$  die Dielektrizitätskonstante des Materials ist, und  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante des Vakuums.

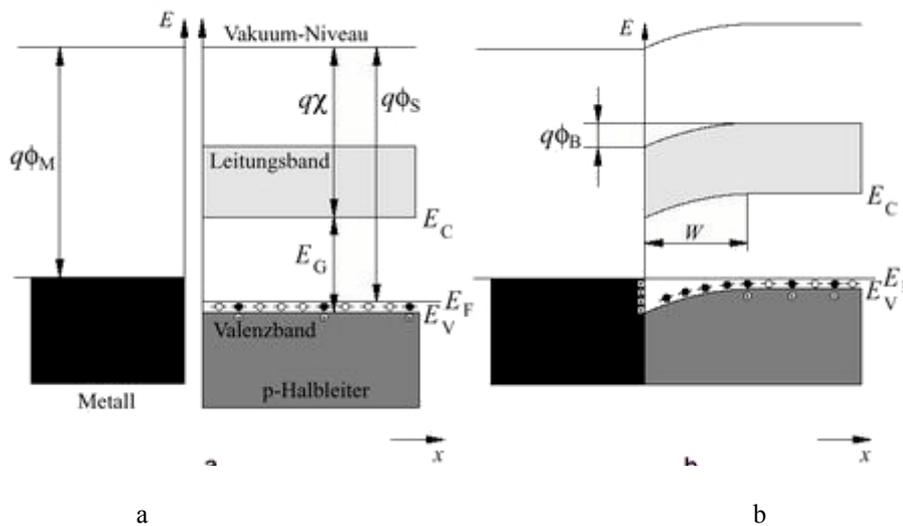
Alle bisherigen Gleichungen gelten in vollen Strenge nur für "dicke" pn-Übergänge bzw. sogenannte ideale Diode, d.h. alle Abmessungen der Diode  $\gg L$  (Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger), die Dotierung ist konstant mit der Entfernung vom Kontakt und hat keine zusätzliche Widerstände (ohne Defekte).

### 1.3 Silizium-Metall-Kontakt

Wenn man Silizium mit einem Metall kontaktiert, entsteht dadurch entweder ein ohmscher Kontakt oder ein Schottky-Kontakt. Der ohmsche Kontakt zeigt eine lineare Stromabhängigkeit mit der angelegten Spannung, während der Schottky-Kontakt eine ähnliche IV-Kennlinie wie der pn-Übergang (Diode) zeigt. Das Verhalten des Metall-Halbleiter-Kontakts wird durch die Austrittsarbeiten<sup>5</sup> des Metalls und des Halbleiters bestimmt.

#### 1.3.1 Schottky-Kontakt

Als ein Beispiel eines Schottky-Kontakts sei ein p-Halbleiter-Metall-Kontakt gegeben, wobei die Austrittsarbeit des Halbleiters  $W_{AHP}$  größer als die Austrittsarbeit des Metalls  $W_{AM}$  ist (beim Halbleiter vom n-Typ ist  $W_{AHN} < W_{AM}$ ) (siehe Abbildung (1-16a)) [SCH38, BET42]. Weil die Fermi-Niveaus und die Austrittsarbeiten des Halbleiters und des Metalls unterschiedlich sind, findet ein Ladungsträgertransfer statt, wenn der Halbleiter und der Metall in Kontakt gebracht werden. In dieser Situation fließen die Elektronen aus dem Metall in den Halbleiter bis die Fermi-Niveaus von Halbleiter und Metall angeglichen sind (siehe Abbildung (1-16b)) [BAR73, SZE81a, RID74]. Im Bereich der Oberfläche (genau am Kontakt) des Halbleiters wird ein Teil der Löcher im Valenzband von Elektronen aus dem Metall kompensiert, dadurch bildet sich eine negative Raumladung.



**Abbildung (1-16):** das Banddiagramm eines Halbleiters und eines Metalls vor (a) und nach (b) dem Einstellen des thermischen Gleichgewichts [KOR01].

<sup>5</sup> Austrittsarbeit ist die Arbeit, die aufzuwenden ist, um ein Elektron aus dem Festkörper in unendliche Entfernung zu bringen.

Die Tiefe der RLZ kann man näherungsweise aus der Lösung der Poissongleichung für eine Dimension erhalten:

$$\frac{d^2U(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi eN_A}{\epsilon\epsilon_0} \quad (1-30)$$

Für  $0 \leq x \leq W$  und  $U(x) = 0$ ;

Nach zweimaliger Integration der Gleichung (1-30) kann die Weite  $W$  der RLZ berechnet werden:

$$W = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0(U_{bi} - U)}{2\pi eN_A}}, \quad (1-31)$$

wobei  $U_{bi}$  das "Built-in"-Potential und  $U$  die äußere angelegte Spannung sind.

Wenn  $U > 0$  ist, wird die RLZ mit größerer Spannung kleiner. Dieser Fall entspricht der Durchlassrichtung. Wenn  $U < 0$  ist, gilt, dass die Tiefe der RLZ mit zunehmender Spannung immer größer wird. Dieser Fall entspricht der Sperrrichtung. Für nicht zu hohe Dotierungen  $N_A$  geschieht der Ladungstransport über die Potentialbarriere hauptsächlich durch die thermische Emission. Es gilt die qualitative Beschreibung des diodenartigen Verhaltens der Stromdichte  $J$  und der Spannung  $U$  (die IV-Kennlinie eines Schottky-Kontakts):

$$J = J_0 \left[ \exp\left(\frac{eU}{K_B T}\right) - 1 \right] \quad (1-32)$$

mit

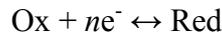
$$J_0 = AT^2 \exp\left(-\frac{e\Phi_B}{K_B T}\right) \quad (1-33)$$

$A$  ist die effektive Richardson-Konstante ( $110 \text{ A/K}^2\text{cm}^2$  für n-Si und  $32 \text{ A/K}^2\text{cm}^2$  für p-Si), und  $\Phi_B$  die Höhe der Potential-Barriere, die durch den Kontakt entsteht (siehe Abbildung (1-16b)) [SZE81a].

## 1.4 Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt

Um die Halbleiter-Elektrolyt-Kontakte zu verstehen, ist es wichtig, dass die Ankopplung an chemische und elektrochemische Reaktionen zwischen dem Elektrolyt und dem Halbleiter geklärt wird. Das Konzept des Fermi-Niveaus beim Halbleiter kann auch beim Beschreiben des Halbleiter-Elektrolyt-Kontakts verwendet werden. Man benötigt für den Elektrolyt ein Energieniveau ähnlich dem Fermi-Niveau. Der Elektrolyt hat kein periodisches Gitter, sondern Gruppen von mehr oder weniger einzelnen Teilchen, die locker untereinander in Wechselwirkung treten und diskrete Energieniveaus besitzen. Die Leitfähigkeit im Elektrolyt wird durch die Ionen bestimmt.

Wir nehmen an, dass der Elektrolyt ein Redoxpaar enthält, das durch die folgende chemische Gleichung beschrieben werden kann:



Die Freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  ist im Gleichgewicht mit der elektromotorischen Kraft  $E$  einer elektrochemischen Zelle durch die folgende Gleichung gegeben:

$$\Delta G = -zFE \quad (1-34)$$

mit  $z$  als Ladungszahl und  $F$  als Faradaykonstante.

Für  $\Delta G$  gilt die van't Hoff'sche Reaktionsisotherme-Gleichung:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}} \quad (1-35)$$

wobei  $\Delta G^\circ$  die freie Standardreaktionsenthalpie und  $c_{ox}$ ,  $c_{red}$  die Konzentrationen der oxidierten bzw. reduzierten Spezies<sup>6</sup> sind. Die Verknüpfung der Gleichungen (1-34) und (1-35) liefert die sogenannte Nernst-Gleichung [ATK96, HAMA98]:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}} \quad (1-36)$$

wobei

$$E^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{zF} \quad (1-37)$$

Durch die Nernst-Gleichung wird der Zusammenhang zwischen dem durch eine elektrochemische Zelle gegebenen Potential  $E$ , den Konzentrationen  $c$ , der an der Reaktion beteiligten chemischen Spezies, und dem Standardpotential  $E^\circ$  beschrieben.

Bei der Arbeit mit dem Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt ist es sinnvoll, die Eigenschaften des Elektrolyts in Form eines Energieniveaus zu beschreiben. In einer Lösung, die ein Redox-Paar enthält, lassen sich die Elektronen-Energieniveaus zuordnen. Die Elektronenniveaus der Lösung unterliegen einer Verteilung und sind entweder gefüllt oder leer. Für beide Fälle kann man eine wahrscheinlichste Energie  $E^\circ_{ox}$  (leer) und  $E^\circ_{red}$  (gefüllt) zuordnen. In der Abbildung (1-17a,b) werden die meist gauß-förmigen Energieverteilungsfunktionen schematisch dargestellt [CAM98, GER61a, LOO81]. Es erweist sich als zweckmäßig, ein elektrochemisches Potential der Elektronen in der Lösung  $E_{redox}$  zu definieren, das als Redoxpotential bezeichnet wird (siehe Abbildung (1-17)). Das  $E_{redox}$  kann man als Fermi-Niveau des Elektrolyts bezeichnen, aber es muss hervorgehoben werden, dass ein Elektrolyt

<sup>6</sup> In einer genauen Betrachtung müssten die Konzentrationen  $c$  durch die Aktivitäten  $a_i$  ersetzt werden, welche über den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  miteinander über  $a = \gamma c$  verknüpft sind. Die Vereinfachung kann in vielen Fällen problemlos angewendet werden.

keine Fermiverteilung und somit keine quasifreien Ladungsträger besitzt. Diese Energieniveaus  $E_{redox}$  kann man mehr durch die gebundenen Elektronen in der reduzierten Form und die leeren Energieniveaus in oxidierte Form des Redoxsystems beschreiben. Die Lage des  $E_{redox}$  hängt von den Konzentrationen der oxidierten bzw. reduzierten Spezies ab [PLE90]:

$$E_{redox} = E_{redox}^{\circ} + K_B T \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}} \quad (1-38)$$

wobei  $E_{redox}^{\circ}$  das Standardredoxpotential des Gleichgewichtszustandes ist

$$E_{redox}^{\circ} = \frac{1}{2}(E_{ox} + E_{red}) \quad (1-39)$$

Beim Eintauchen eines Halbleiters (Elektrode) in einen Elektrolyten wird das Fermi-Niveau des Halbleiters  $E_F$ , welches das elektrochemische Potential des Halbleiters darstellt, dem elektrochemischen Potential der Lösung  $E_{redox}$  durch den Elektronenaustausch an der Grenzfläche angeglichen [CHA81, GER69b, MOR77a, MOR80b] (siehe Abbildung (1-17b)), d.h.:

$$E_F (\text{Halbleiter}) = E_{redox} (\text{Elektrolyt}) \quad (1-40)$$

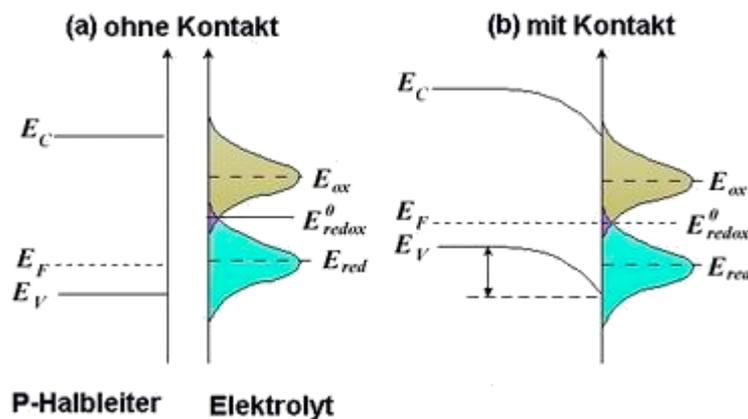


Abbildung (1-17): Schematische Darstellungen der Energieverteilungsfunktion von Elektrolyt und p-Halbleiter ohne (a) und mit Kontakt (b).

### 1.1.1 Die Struktur der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche

Beim Eintauchen einer Halbleiterelektrode in eine Elektrolytlösung entstehen geladene Grenzflächen, die zur Ausbildung von elektrischen Doppelschichten führen (siehe Abbildung (1-18)). Die elektrischen und chemischen Eigenschaften der Oberfläche werden durch die entstehenden Doppelschichten bestimmt. Dabei lassen sich prinzipiell zwei Regionen unterscheiden:

- Die starre Helmholtz-Schicht, die direkt an der Elektrode (auf der Elektrolytseite) liegt, und
- die Raumladungszone (RLZ) im Halbleiter.

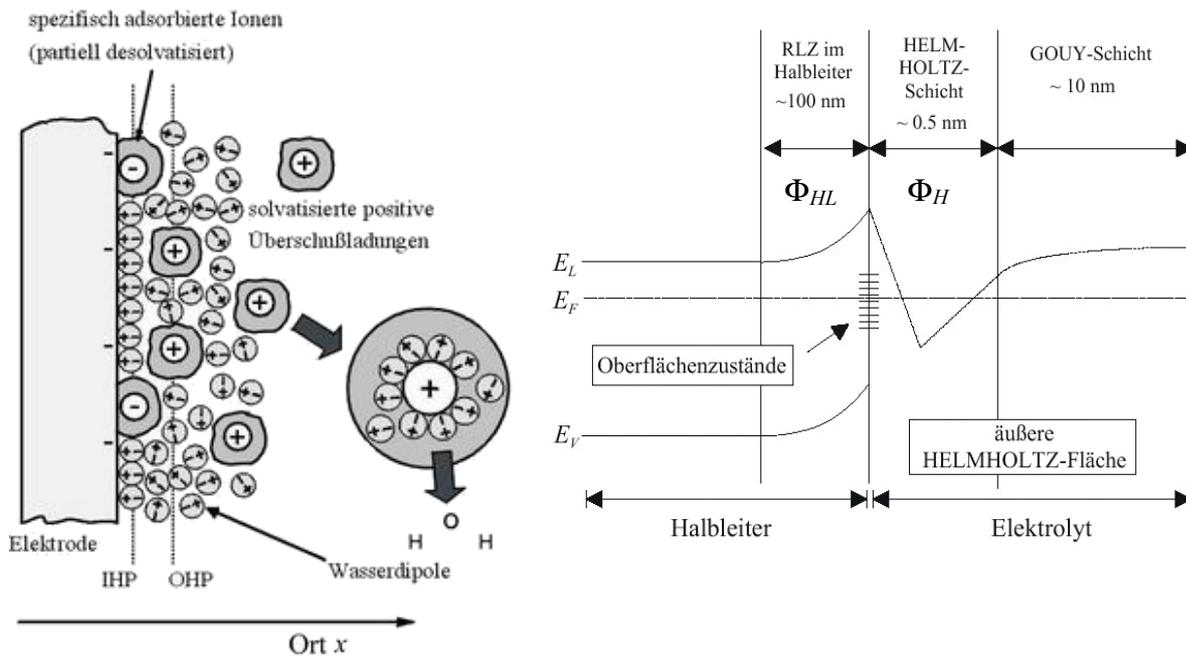


Abbildung (1-18): Die Struktur der elektrischen Doppelschichten (n-Halbleiter) in einer Elektrolyt-Lösung (links) und der Potentialverlauf der Schichten (rechts) [OTT96c].

Eine geladene Oberfläche in einer Lösung zieht entgegengesetzt geladene Ionen an und stößt gleichgeladene ab, d. h. vor der Elektrode entsteht eine Ionenatmosphäre mit einer bestimmten Struktur, die Doppelschicht genannt wird. In der Abbildung (1-18) ist ein Modell der Doppelschicht für den Fall spezifisch adsorbierter Ionen dargestellt, die häufig an der Halbleiteroberfläche mit Oberflächenzuständen vorliegt (links) sowie der Potentialverlauf innerhalb dieser Schichten (rechts) [GRA47]. Das Helmholtz-Modell besagt, dass eine unbewegliche Gegenionenschicht an der Oberfläche haftet, die die Ladung vollständig kompensiert. Diese wird als Helmholtz-Schicht bezeichnet [HEL79]. Demgegenüber schreibt das Gouy-Chapman-Modell den Ionen eine thermische Bewegung zu, d. h. ein Teil der ionischen Ladung besitzt eine diffuse Struktur und dehnt sich als Gouy-Schicht in die Lösung aus [GOU09, CHA13]. Das heutzutage akzeptierte Stern-Modell stellt eine Kombination der beiden vorhergehenden Vorstellungen dar [STE24].

Für p-Halbleiter ist der Potentialverlauf entsprechend umgekehrt als im Abbildung (1-18) für n-Halbleiter dargestellt. Hier ist die RLZ durch Abfließen von Löchern unter Angleichung von  $E_F$  und  $E_{redox}$  negativ geladen. Die polaren Wassermoleküle richten sich auf der Seite des Elektrolyts analog zu einer Solvat-Hülle um die Ionen in der Lösung an der negativen Elektrode aus. Die positiv geladenen solvatisierten Ionen werden sich möglichst direkt an die Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche anlagern. Die erste Lage von Wasserdipolen und absorbiert partiell desolvatisierten Ionen an der Grenzfläche beschreibt die innere Helmholtz-Schicht IHP (Innere Helmholtz Plane) (siehe Abbildung (1-18)). Die äußere Helmholtz-Schicht OHP (Outer Helmholtz Plane) wird durch die vollständig solvatisierten Ionen, die durch den Halbleiter ausgerichtet wurden, gebildet [ZHA01]. Der Abstand der Schichten (starre Doppelschicht) beträgt wenige Å und entspricht damit etwa dem Durchmesser des

solvatisierten Ions. Der Potentialabfall in der Helmholtzschicht  $\Phi_H$  wird mit  $\Phi_S$  als Oberflächenpotential und  $\Phi_{OHP}$  als Potential der äußeren Helmholtzoberfläche definiert:

$$\Phi_H = \Phi_S - \Phi_{OHP} \tag{1-41}$$

Wenn die Ionen in der Helmholtz-Schicht nicht ausreichen, um den Ladungsausgleich an der Elektrodenoberfläche zu bewirken (stark verdünnte Lösung  $< 0.1 \text{ mol/l}$ ), bildet sich im Elektrolyten zusätzlich noch eine Gouy-Schicht oder diffuse Doppelschicht aus (siehe Abbildung (1-18) rechts). Die Breite der Gouy-Schicht kann in stark verdünnten Elektrolyten bis zu 10 nm betragen. In diesem Fall sollte der Potentialabfall in der Gouy-Schicht nicht vernachlässigt werden. Die Breite der Gouy-Schicht nimmt mit steigender Elektrolyt-Konzentration ab und kann schließlich vernachlässigt werden.

Der gesamte Potentialabfall  $\Phi$  über der Halbleiter–Elektrolyt-Grenzfläche kann durch den Potentialabfall in der Helmholtz-Schicht  $\Phi_H$  und den Potentialabfall in der RLZ im Halbleiter  $\Phi_{HL}$  berechnet werden:

$$\Phi = \Phi_H - \Phi_{HL} \tag{1-42}$$

wobei

$$\Phi_{HL} = \Phi_b - \Phi_S \tag{1-43}$$

dabei ist  $\Phi_b$  das innere Potential des Halbleiters.

Wenn die Dotierung des Halbleiters nicht sehr hoch ist, dominiert in idealen Systemen der Spannungsabfall über der RLZ, d. h.  $\Phi \approx \Phi_{HL}$  [GRY75, GOM82].

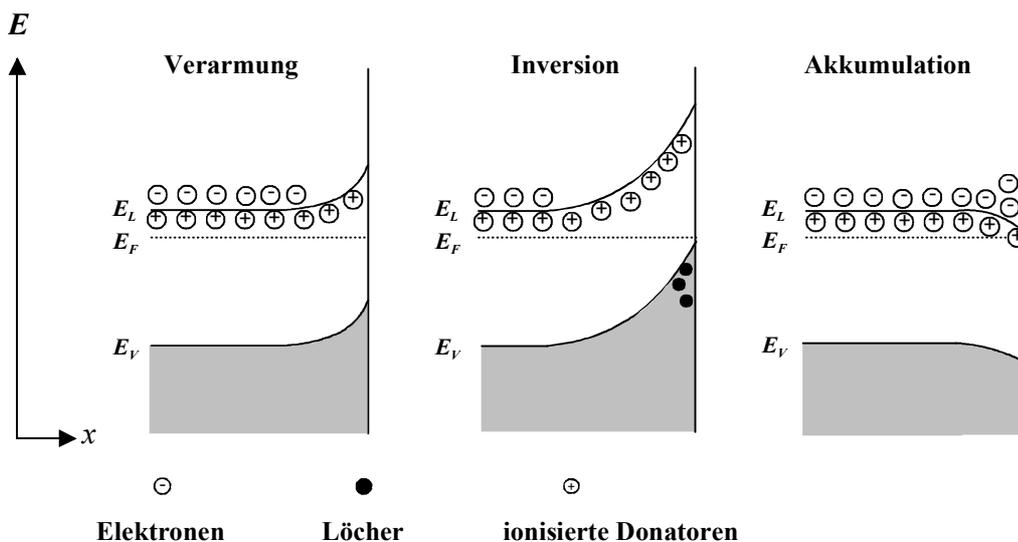


Abbildung (1-19): Potentialabfall in einem n-Halbleiter bei unterschiedlich angelegter Vorspannung.

Ähnlich wie beim Schottky-Kontakt kann die Form der RLZ durch Anlegen einer äußeren Spannung modifiziert werden. Die IV-Kennlinie des Halbleiter-Elektrolyt-Kontakts entspricht näherungsweise der einer Diode. Die verschiedenen Arten von RLZ bzw. Halbleiter-grenzschichten (Ladungsverteilungen), welche sich in Abhängigkeit von der Vorspannung in einem n-Halbleiter ausbilden können, werden in Abbildung (1-19) gezeigt.

Die Akkumulationsschicht bildet sich, wenn Elektronen an der Oberfläche des Halbleiters injiziert werden, dies entspricht in der Diodenterminologie der Vorwärtsrichtung, eine Begrenzung des Stromflusses erfolgt nur durch energetisch ungeeignete Redoxelektrolyten oder Auflösungsreaktionen. Die umgekehrte Polung führt zur Bildung der Verarmungsschicht, d. h. Majoritätsladungsträger (Elektronen im Fall des n-Halbleiters) werden aus dem Halbleiter abgezogen und unbewegliche geladene Dotieratome sowie in Störstellen gefangene Ladungsträger bleiben zurück. Es führt zum Fließen eines geringen Stroms (Sperrstrom). Die Inversionsschicht (tiefe Verarmungsschicht) bildet sich, wenn eine große Anzahl von Majoritätsladungsträgern aus dem Halbleiter abgezogen wird. Sie kann unter gewissen Voraussetzungen (besonders unter Beleuchtung) erreicht werden, wobei wieder Stromfluss möglich ist. Analog zur Schottky-Diode beschreiben daher Vorwärts- und Sperrichtung charakteristische Zustände der RLZ.

Die Ausdehnung  $W$  der RLZ ist eine weitere wichtige Größe zur Beschreibung obiger Phänomene. Sie hängt von der Dichte der unbeweglichen Ladungen  $N$  (Dotierdichte  $N_A$  bzw.  $N_D$ ) in der RLZ und von  $\Phi_{HL}$  ab:

$$W = \sqrt{\frac{2 \epsilon \epsilon_0 \Phi_{HL}}{qN}} \quad (1-44)$$

### 1.1.2 Ladungstransfer über dem Elektrolyt-Halbleiter-Kontakt

Für die elektrochemische Auflösung von Silizium werden Löcher benötigt, weil sie zur Auflösung der Verbindungen zwischen den Siliziumatomen führen können (Aktivierung der Reaktion des Siliziums); z. B. können für die elektrochemische Herstellung von Makroporen in n-Si Löcher auf der Rückseite durch Beleuchtung generiert werden, d. h. der Gesamtstromfluss über den Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt wird durch verschiedene Mechanismen bestimmt.

- Ladungstransport durch chemische Reaktion an der Grenzfläche,
- Ladungstransport durch die RLZ im Halbleiter und,
- gegebenenfalls, Ladungstransport durch die Diffusion der Minoritätsladungsträger aus dem inneren Halbleiter in den Bereich der RLZ.

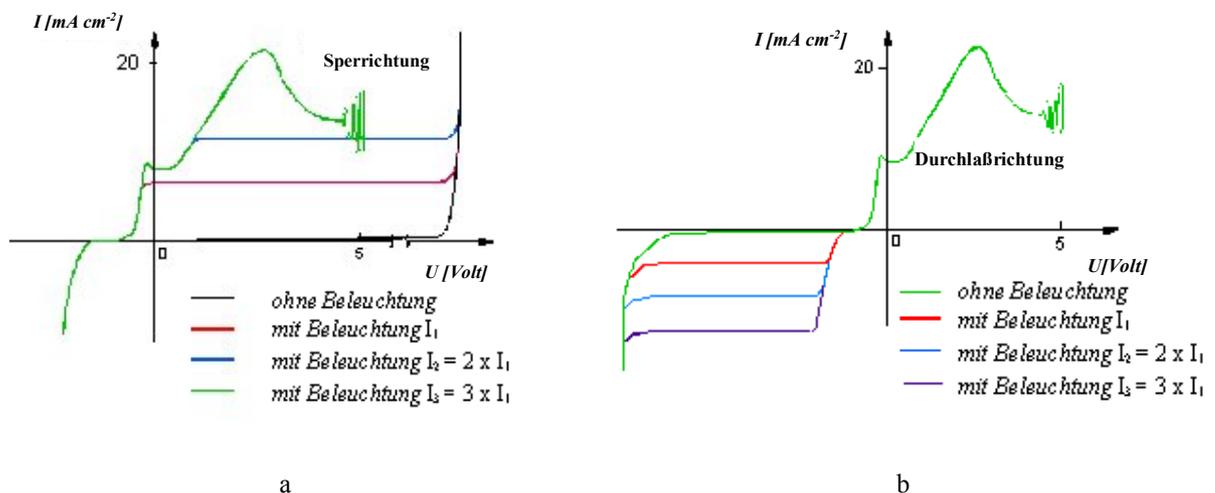
Die Art der chemischen Reaktion (z. B. Ätzung oder Oxidation) an der Grenzfläche hängt von der Natur des Elektrolyts ab. Der transportierte Strom, der durch die chemische Reaktion über den Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt fließt (bei niedriger angelegter Spannung), wird durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben [BAR80]:

$$J = J_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha ze\Phi_H}{K_B T}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)ze\Phi_H}{K_B T}\right) \right] \quad (1-45)$$

wobei  $\alpha$  der sogenannte Transferkoeffizient ist. Für große Überspannungen reduziert sich die Gleichung (1-45) auf zwei Gleichungen, die den kathodischen Strom  $J_{red}$  bzw. den anodischen Strom  $J_{ox}$  beschreiben auf:

$$J_{red} = J_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)ze\Phi_H}{K_B T}\right) \quad (1-46)$$

$$J_{ox} = J_0 \exp\left(\frac{\alpha ze\Phi_H}{K_B T}\right) \quad (1-47)$$



**Abbildung (1-20):** Die IV-Kennlinien von n- (a) und p-Silizium-Flußsäure-Kontakten (b) mit und ohne Beleuchtung. Die Kurven von p-Silizium mit und ohne Beleuchtung und n-Silizium mit Beleuchtung zeigen in erster Näherung das Verhalten einer Schottky-Diode.

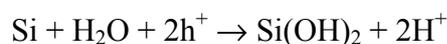
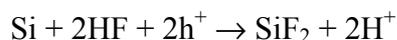
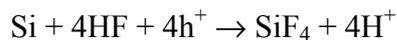
Im Fall einer Silizium-Elektrode ist die elektrochemische Reaktion im anodischen Bereich entweder Ätzung oder Oxidation oder beides zusammen (Oszillation), je nach Elektrolyt. Im kathodischen Bereich reagiert das Silizium nicht und meistens wird Wasserstoff entwickelt (für alle wasserhaltigen Elektrolyten).

### 1.1.3 Silizium-HF-Kontakt

Bringt man eine Silizium-Elektrode in Kontakt mit einem HF-haltigen Elektrolyt (ohne Anlegung einer Spannung) so ist die Abätzrate von reinem Silizium vernachlässigbar. Wenn man die Silizium-Elektrode in eine elektrochemische Zelle integriert, deren Aufbau aus einem flusssäurehaltigen wässrigen Elektrolyten, einem Potentiostat [siehe Kapitel 2.1.1], einem Strommessgerät und einer Platin-Gegenelektrode besteht, kann man die Strom-Spannungs-

Kennlinie des Kontaktes messen. Die gemessene IV-Kennlinie hängt davon ab, ob das Silizium (als Elektrode) vom n- oder p-Typ ist, und ob die Elektrode beleuchtet oder unbeleuchtet ist. In Abbildung (1-20a,b) werden die IV-Kennlinien von unbeleuchteten und beleuchteten n-Silizium- bzw. p-Silizium-HF-Kontakten dargestellt. Die Kurven von p-Silizium mit und ohne Beleuchtung und n-Silizium mit Beleuchtung zeigen in erster Näherung das Verhalten einer Schottky-Diode. Bei n-Silizium ist die kathodische Kennlinie unabhängig davon, ob die Elektrode beleuchtet wird oder nicht, es fließt "Vorwärtsstrom" mit Wasserstoffentwicklung. Der Dunkelstrom (oder der sogenannte Leckstrom) wird in der anodischen Richtung (Sperrrichtung) der IV-Kennlinie im Dunkeln gemessen. Unter ausreichender Beleuchtung im anodischen Bereich verläuft die Kennlinie von n-Silizium identisch zu der von p-Silizium. Bei einer Erhöhung der angelegten Spannung wird der sogenannte  $J_{PS}$ -Peak in der Kennlinie erreicht. Unterhalb der Stromdichte von  $J_{PS}$  wird die Silizium-Elektrode unter Bildung von makroporösem Silizium aufgelöst [FÖL91a, LEH93b]. Die maximale Stromdichte kann durch die Beleuchtungsintensität begrenzt werden. Die elektrochemische Reaktion, die an der Silizium-HF-Grenzfläche abläuft, ist von der Valenz  $n$  des Siliziums abhängig.

Um die elektrochemischen Reaktionen bei der Bildung von porösem Silizium zu erklären, wurden viele Reaktionsmechanismen vorgeschlagen [PAR94]. Am häufigsten wird die Gesamtreaktion in eine primäre und in eine sekundäre Reaktion aufgeteilt. In der primären Reaktion bilden sich elektrochemisch entweder  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiF}_2$  oder  $\text{Si}(\text{OH})_2$  [BEC65, GUP88, BOR93].

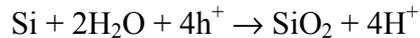


Wobei die Löcher ( $\text{h}^+$ ) die wichtigsten Ladungsträger für die Auflösungsreaktion der Silizium-Elektrode sind. Die sekundären Reaktionen sind rein chemischer Natur und führen zu unterschiedlichen Produkten (z. B.  $\text{Si}(\text{OH})_2\text{F}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) [BAT80, LEH91a].

Bei einer weiteren Erhöhung der Spannung unter Beleuchtung bildet sich elektrochemisch eine Oxid-Schicht. Danach wird die Oxid-Schicht rein chemisch durch die HF abgeätzt. Die elektrochemische Reaktion wird durch ein Loch und drei Elektronen erreicht (die Löcher oder die Minoritäten werden durch die Beleuchtung generiert) [HIL96].

Die beleuchteten und unbeleuchteten Fälle unterscheiden sich bei p-Silizium nur im kathodischen Bereich der Kennlinie. Der kathodische Bereich der IV-Kennlinie entspricht der Diodenkennlinie in Sperrrichtung. Im Dunkeln fließt dort ein sehr geringer Strom (der Leckstrom). Beim Überschreiten der angelegten Spannung entwickelt sich Wasserstoff und bei sehr großer Überspannung kommt es zum elektrischen Durchbruch. Unter Beleuchtung hängt die Stromdichte von der Beleuchtungsstärke ab (siehe Abbildung (1-20b)). Beim anodischen Bereich (Durchlassrichtung) fließen anodische Ströme und bei einer weiteren Erhöhung der angelegten Spannung wird der  $J_{PS}$ -Peak in der Kennlinie erreicht. Unterhalb der Stromdichte von  $J_{PS}$  wird die Silizium-Elektrode unter Bildung von nanoporösem Silizium aufgelöst. Sowohl für das n-Silizium als auch für das p-Silizium wird der Bereich von  $J_{PS}$  als Übergangsbereich definiert, da hier bereits eine anodische Oxidation des Siliziums beobachtet

wird. Bei Erhöhung der Spannung  $U(J_{PS})$  wird die Silizium-Elektrode elektrolytisch mit Bildung einer anodischen Oxid-Schicht auf der Elektrode, die chemisch von HF aufgelöst wird. Das anodische Oxid wird elektrochemisch durch vier Ladungsträger gebildet und man kann für die Gesamtreaktion bei p-Silizium, um ein Silizium-Atom in Lösung zu bringen, schreiben:



Bei weiterer Erhöhung der Spannung treten Stromoszillationen auf.

Die Stromdichte  $J_{PS}$  ist ein anisotroper Parameter (es hängt von der Si-Kristallorientierung des Wafers ab) und sie kann durch die folgende Gleichung berechnet werden [RIF96, LEH93b, LEH95c, LEH96d]:

$$J_{PS} = Cc^{3/2} \exp(-E_a / K_B T) \quad (1-48)$$

Hierin ist:

$C$  Konstante ( $3300 \text{ mA cm}^{-2}$ )

$c$  Konzentration von HF

$E_a$  Aktivierungsenergie ( $345 \text{ meV}$ )

### 1.1.4 Silizium-Essigsäure-Kontakt

Ohne Anlegen einer äußeren Spannung wird Silizium in Kontakt mit einem  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -haltigen Lösung nicht chemisch aufgelöst (nur natürliche Siliziumoxidation). Dabei wird Essigsäure häufig zur Verminderung der Abtragungsgeschwindigkeit [BOG67] in verschiedenen Ätzlösungen (z.B. CP1<sup>7</sup> bis 6) für das Silizium benutzt [ROB60, BEA78, SCH61, CAD89]. Unter anodischer Spannung wird Silizium oxidiert. In der Abbildung (1-21) wird die Spannungs-Zeit-Kurve für anodische Oxidation (galvanostatisch bei  $10 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) von einer p-Siliziumprobe ((100)-Orientierung  $7 \Omega\text{cm}$  mit Bor dotiert) mit 10% Essigsäure als Elektrolyt gezeigt [BOY91, LEH96e, LEH96f]. Der lineare Anstieg der Spannung mit der Zeit am Anfangsbereich der Spannungs-Zeit-Kurve ist ein Zeichen der Bildung einer Oxid-Schicht. Danach steigt die Spannung langsamer an (nicht mehr linear). Am Ende der Reaktion wird die Spannung ziemlich stabil (die Dicke des Oxids nimmt nicht mehr zu). Zu Beginn der Reaktion (am Anfangsbereich der Spannungs-Zeit-Kurve) gilt die Gleichung (1-49) (siehe Anhang B):

$$\frac{dl}{dt} = \beta J_{ox} \quad (1-49)$$

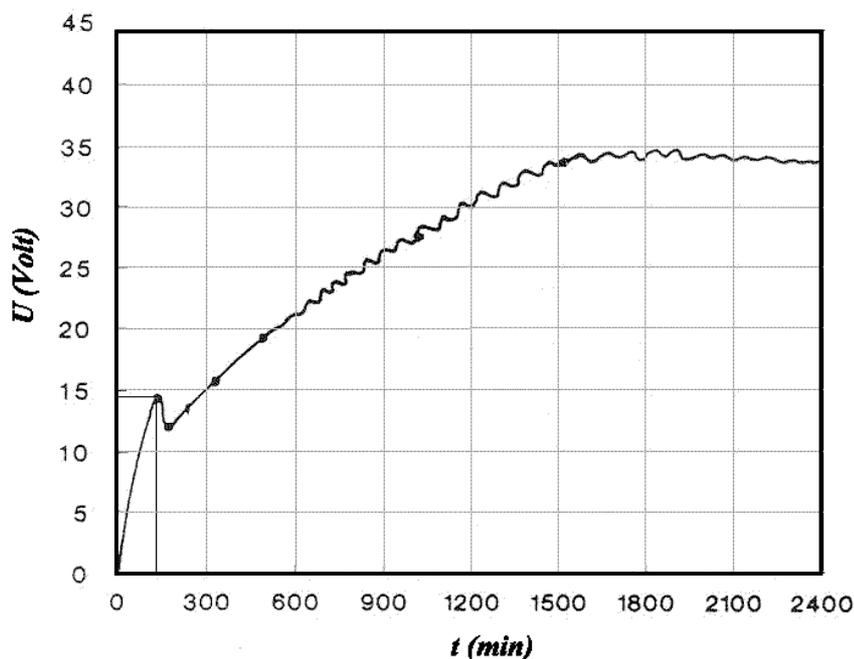
mit  $dl$  wird die Dickenänderung der Oxid-Schicht bezeichnet,  $dt$  die Zeit und  $J_{ox}$  die Stromdichte.  $\beta$  ist eine Konstante, die für das Silizium lautet:

<sup>7</sup> CP ist die Abkürzung von „Chemical Polishing Etchant“. Diese Ätzlösung besteht aus einer Mischung von HF,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{CH}_3\text{COOH}$

$$\beta = 0.74 \frac{\text{nm}}{\text{sec}} \left( \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right)^{-1} \quad (1-50)$$

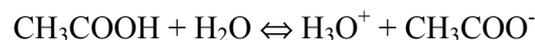
$\beta$  bedeutet, dass eine Oxid-Schichtdicke von 0.74 nm pro Sekunde bei Anlegen einer Stromdichte von  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  auf dem Siliziumprobe gebildet wird.

Die anodische Oxidation wird normalerweise durch die Wasser-Moleküle bedingt, aber da destilliertes Wasser ein Isolator ist, werden andere Elektrolyten benutzt um die Leitfähigkeit der gesamten Mischung (Wasser + Elektrolyt) zu erhöhen und damit fließt der Strom bzw. beginnt die elektrochemische Reaktion.



**Abbildung (1-21):** Eine gemessene Spannung-Zeit-Kurve für die anodische Oxidation der p-Silizium-Elektrode, die anodisch (galvanostatisch) verschaltet ist, (mit Essigsäure als Elektrolyt) [BOY91].

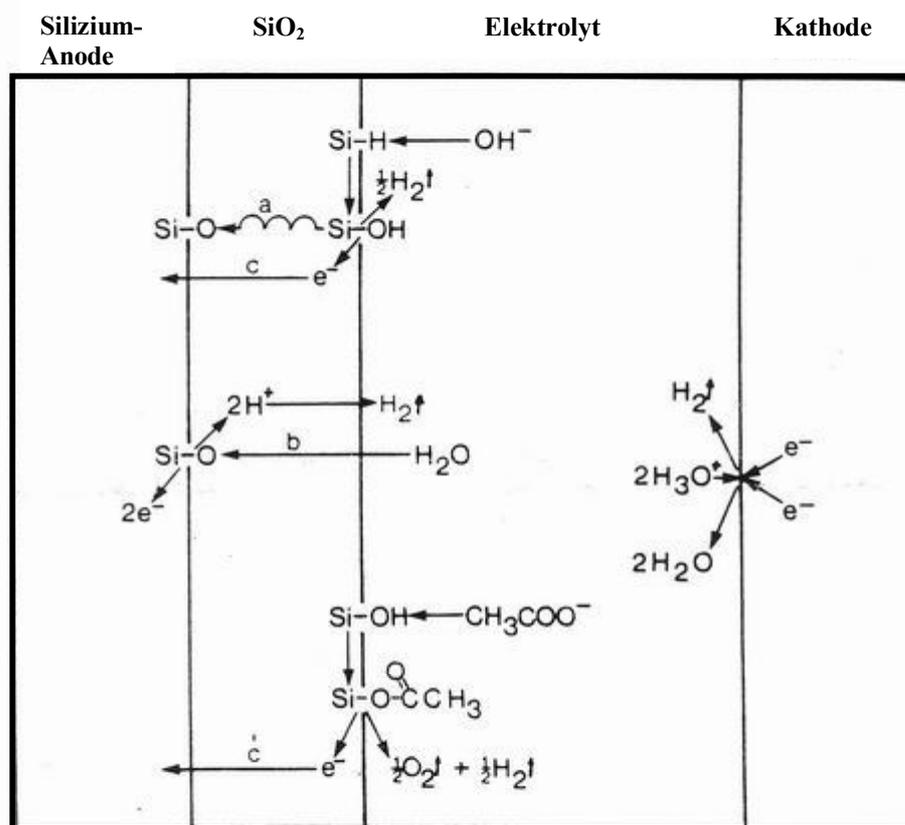
In einem Elektrolyt, der aus 95% Wasser und bis 5% Essigsäure besteht laufen die folgende Reaktionen ab:



Dies bedeutet, dass zwei Arten von Anionen (Hydroxylionen und Acetationen) im Elektrolyt existieren. Es wurde experimentell bewiesen, dass sich die Essigsäure an der Oberfläche des Oxides anlagert und dabei zur Elektroneninjektion beiträgt, jedoch kein Sauerstoffatom zum Aufbau der Oxid-Schicht abgibt [BOY91].



Die anodische Oxidation findet durch eine Kombination dreier Mechanismen statt und zwar erst der sogenannte „Step by Step“-Mechanismus [CRO76], dann die Diffusion von H<sub>2</sub>O-Molekülen durch die Oxid-Schicht und schließlich die Elektroneninjektion durch die Acetationen (siehe Abbildung (1-22)).



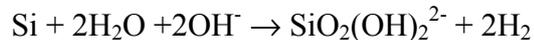
**Abbildung (1-22):** Die anodische Oxidation wird durch eine Kombination dreier verschiedenen Mechanismen stattgefunden, die sind: (a) „Step by Step“-Mechanismus, (b) Diffusion von H<sub>2</sub>O-Molekülen durch die Oxid-Schicht und (c) die Elektroneninjektion durch die Acetationen.

Bei einer Konzentration der Essigsäure von 98% wird eine inhomogene Oxid-Schicht gebildet. Die Qualität der Oxid-Schicht verbessert sich mit der Abnahme der Essigsäurekonzentration, weil Essigsäure zum Stromfluss, jedoch nicht zur Bildung der Oxid-Schicht beiträgt.

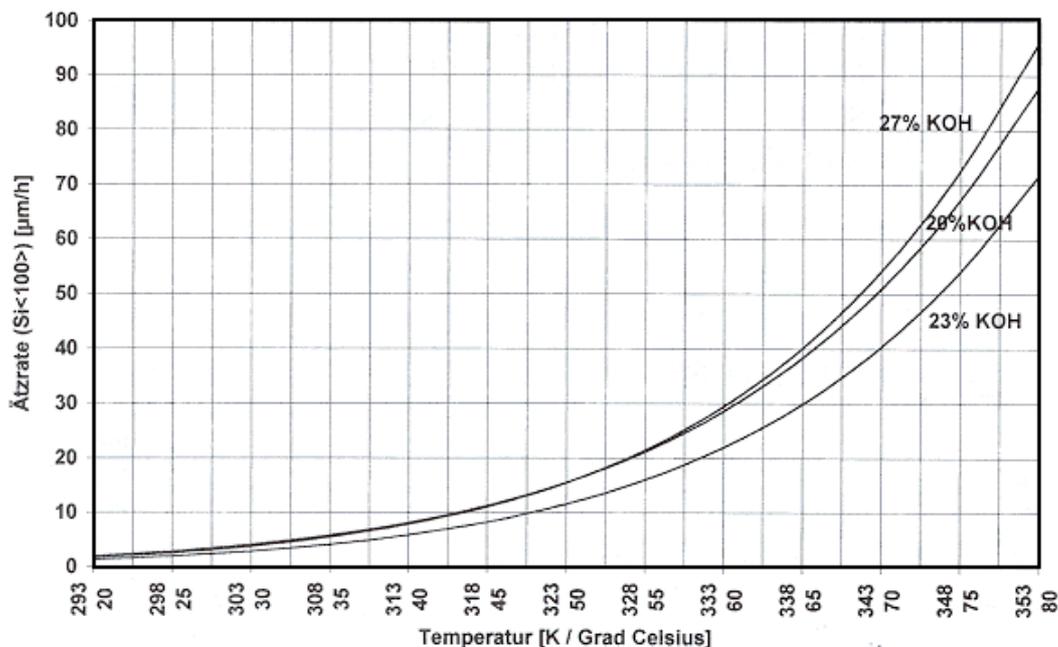
#### 1.4.5 Silizium-Kaliumhydroxid-Kontakt

Kaliumhydroxid (KOH) ist eine der wichtigsten chemischen Ätzlösungen in der Halbleiterindustrie, weil man damit auch ohne äußere Spannung Silizium ätzen kann. Die Ätzrate hängt von der Konzentration der KOH-Lösung, der Temperatur und der Orientierung der Siliziumprobe ab [LÖW90, MEN97, SEI90, ZAV94, ZUB98, SAT98]. Abbildung (1-23)

zeigt den Zusammenhang zwischen der Ätzrate für (100)-Silizium und der Temperatur des Kaliumhydroxids für drei verschiedene Konzentrationen. Bei Raumtemperatur ist die Ätzrate des Siliziums sehr niedrig, sie nimmt jedoch mit der Temperatur zu. Die höheren Ätzraten für (100)-Silizium erhält man mit 10-30% Kaliumhydroxid-Lösung bei Temperaturen zwischen 80-120°C. Die chemische Reaktion führt zur Wasserstoff-Entwicklung und zur Bildung von  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ -Komplexe [ZHA01], die später polymerisiert werden können.



Die Kaliumhydroxid-Lösung ätzt die (100)-Oberfläche schneller als die (111)-Oberfläche des Siliziums, weil jedes Siliziumatom auf der (111)-Oberfläche der Chemikalie nur eine Bindung „anbietet“ (sog. „dangling bond“), während es zwei mögliche Bindungen für die (100)-Oberfläche gibt [ZHA01, GLE85]. Diese Eigenschaft wird bei der Herstellung der invertierten Pyramiden der AR-Schicht<sup>8</sup> in Siliziumsolarzellen benutzt [ELW93, TEL94a, TEL94b, BAR95, VU96, CHO98].



**Abbildung (1-23):** Die Ätzrate des Siliziums (100) mit KOH-Lösung nimmt schnell mit der Temperatur zu [KÖH98].

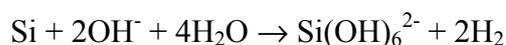
Beim Anlegen einer anodischen Spannung zwischen der Silizium-Elektrode (sowohl p- als auch n-Typ) und der Kaliumhydroxidlösung, kann die Auflösung des Siliziums verstärkt werden [PAL87b, GEL85]. In diesem Fall wird die Auflösung der Siliziumelektrode gleichzeitig chemisch und elektrochemisch stattfinden. Die IV-Kennlinien für n- oder für p-Silizium mit und ohne Beleuchtung in Abbildung (1-24a,b), sind sich sehr ähnlich. In dieser

<sup>8</sup> AR-Schicht ist die Abkürzung von Anti-Reflektions-Schicht

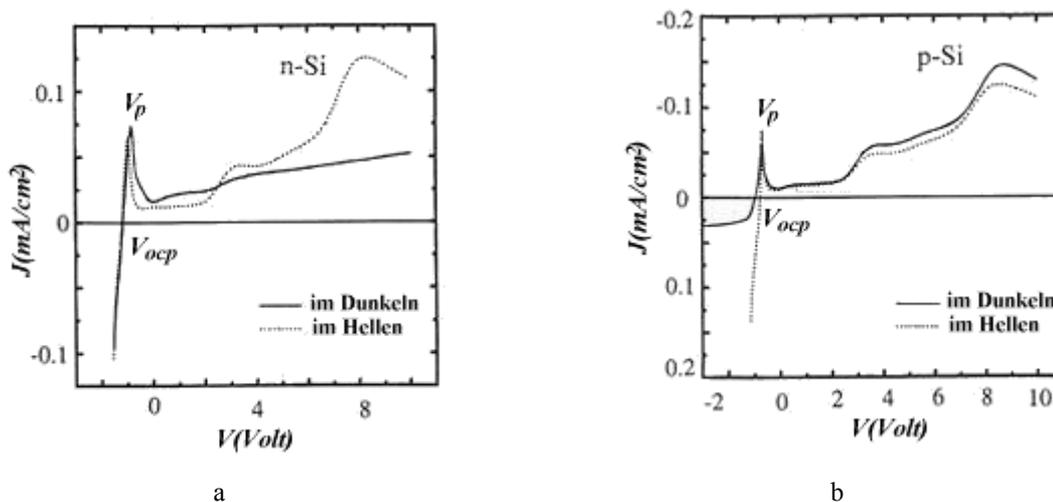
Abbildung kann man erkennen, daß die Beleuchtung einen klaren Einfluß auf die elektrochemische Reaktion hat (wie alle elektrochemische Reaktionen des Siliziums). Dieser Einfluß ist im Fall des n-Siliziums viel stärker als im Fall des p-Siliziums, weil die Löcher die Minoritätsladungsträger im Fall des n-Siliziums sind.

Wie für alle anderen wässrigen Elektrolyten mit Silizium wird im kathodischen Bereich Wasserstoff entwickelt, gleichzeitig wird aber auch die chemische Reaktion zwischen der KOH-Lösung und der Silizium-Elektrode ablaufen [ZHA01].

Die elektrochemische Reaktion zwischen der KOH-Lösung und dem Silizium hat vor dem OCP-Punkt  $V_{ocp}$  „Open Circuit Potential“ (Potential für Strom in der IV-Kennlinie gleich Null) nach [ZHA01, PAL87b, PAL85a] eine chemische Natur, d.h. die Reaktion erfolgt primär durch den „Angriff“ der Wassermoleküle auf die Si-Si-Bindung; danach greifen die OH-Ionen an, um  $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$  und  $\text{H}_2$  zu formen.



Bei der OCP-Spannung  $V_{ocp}$  ist die Ättrate am höchsten. Jeweils ab der sogenannten Passivierungsspannung  $V_p$ , die z.B. von der Dotierungskonzentration, dem Siliziumtyp und der Konzentration des Kaliumhydroxid-Elektrolytes abhängig ist, wird die Oberfläche passiviert (durch die Nettobildung einer Oxid-Schicht (anodische Oxidation), die sehr langsam durch die chemische Reaktion aufgelöst wird [FAU83, SMI88, PAL85a, PAL89c, CHE95].



**Abbildung(1-24):** IV-Kennlinie von n- (a) und p- (b) Silizium-Kaliumhydroxid-Kontakt mit und ohne Beleuchtung [CHE95].

In diesem Bereich, wo die Siliziumoberfläche passiviert wird (ab  $V_p$ ), wird die elektrochemische Reaktion dominieren. Die Ättrate des Siliziums nimmt ab, wenn die angelegte Spannung zunimmt. In diesem Fall werden Elektronen produziert (durch das Ersetzen H-Si-Verbindung durch HO-Si-Verbindung), die in das Silizium injiziert werden (Ladungstransfer) [ALL93].

## 1.5 Photovoltaik

### 1.5.1 Prinzip der Photovoltaik

Die direkte Umwandlung von Licht in elektrische Energie durch einen pn-Übergang in einem Halbleiter wird als photovoltaischer Effekt bezeichnet. Die Absorption von Licht (Photonen) in einem Halbleiter unter bestimmten Bedingungen kann zu einer elektrischen Spannung führen. Das Umwandlungsprinzip basiert darauf, dass die Photonen, deren Energie größer oder gleich der Breite der Energielücke des Materials des pn-Übergangs ist ( $h\nu \geq E_g$ ), durch die Halbleiter absorbiert werden. Dadurch werden Elektron-Lochpaare erzeugt. Die erzeugten Ladungen (Minoritätsladungsträger) werden durch das elektrische Feld in der RLZ im pn-Übergang getrennt und führen zu einer Erhöhung des Sperrstroms der Diode (es wird ein elektrischer Strom erzeugt) [GUI84].

### 1.1.2 Die Geschichte der Solarzellen

Die erste Beobachtung der Photovoltaik wurde im Jahr 1839 von Becquerel [GOE93a] gemacht, als sich bei seinem Versuch der Bestrahlung einer Silberelektrode in einem Elektrolyten eine Spannung einstellte. Näher beschrieben wurde der Effekt dann im Jahr 1877 von den Autoren Adams und Day [ADA77]. Sie hatten beobachtet, dass bei Bestrahlung von Selen eine elektrische Spannung auftrat und sie so einen elektrischen Strom erzeugen konnten. Im Jahr 1883 beschrieb Fritts die erste Solarzelle, die aus Selen-Wafern hergestellt wurde. Danach gab es lange Zeit keine wichtige Entwicklung in diesem Bereich. Nach der Erfindung des Transistors im Jahr 1949 und die Klärung der Physik des pn-Übergangs durch Shockley, Bardeen und Brattain [SHO49a, BAR48] wurde im Jahre 1954 die erste Solarzelle auf der Basis von kristallinem Silizium mit einem Wirkungsgrad von 6% in den Bell-Laboratorien in den USA durch Chapin, Fuller und Pearson entwickelt [CHA54]. In wenigen Jahren konnte ein Wirkungsgrad von 10% erreicht werden.

Die ersten attraktiven Anwendungen für Solarzellen ergaben sich in der Energieversorgung der Satelliten. Das anfängliche Problem war die erhebliche Degradierung des Wirkungsgrades der Solarzelle durch die Weltraumstrahlung. Dieses Problem ist heute schon überwunden. Nach der großen Energiekrise (sogenannter Ölschock) im Jahr 1973 kam der große Impuls für die breite Beschäftigung mit der Photovoltaik für die terrestrische Energieversorgung. Von diesem Zeitpunkt an wurden weltweit zahlreiche Forschungs- und Entwicklungsprojekte initiiert und neue Institute wurden gegründet. Intensiv wurden alle Möglichkeiten der Kostenreduktion untersucht, weil man schon damals erkannte, dass die zu hohen Gestehungskosten der photovoltaischen Anlagen das größte Hemmnis für den breiten Einsatz der Photovoltaik waren.

Außer Silizium, das heute fast ausschließlich für die photovoltaische Energiegewinnung eingesetzt wird, wurden an zahlreichen Forschungszentren die Untersuchungen auch an anderen Halbleitermaterialien z.B. GaAs und anderen III-V-Halbleiter aufgenommen. Ein Erfolg stellte sich bei der Entwicklung des amorphen Siliziums ( $\alpha$ -Si) ein. Dieses Material hat den Kleingerätemarkt (z. B. Uhren, Taschenrechner etc.) erobert. Auch wurde mit der Arbeit zur Entwicklung und Herstellung multikristallinen Siliziumsolarzellen begonnen, die billiger

als die monokristallinen sind, aber gleichzeitig einen niedrigen Wirkungsgrad im Vergleich zu monokristallinen Siliziumsolarzellen besitzen.

Ein weiteres Arbeitsgebiet sind sogenannten Tandemzellen, bei denen Solarzellen mit unterschiedlichen Absorptionsbereichen optisch in Serie geschaltet werden, um so das Sonnenspektrum besser auszunutzen [GOE98c].

Anfang der 80er Jahre setzte sich dann die Erkenntnis durch, dass ein hoher Wirkungsgrad der Solarzelle von großer Bedeutung für die Kostenreduktion der Gesamtanlage ist. Von diesem Zeitpunkt an konzentrierten sich Forscher in starkem Maße darauf, sehr hohe Wirkungsgrade zu erzielen. Im Jahr 1999 wurde eine monokristalline Siliziumsolarzelle in Laboratorien in Sandia (UNSW-RERL) mit einem Wirkungsgrad von 24.5% entwickelt [GOE02d, ZHA97a, ZHA02b].

## **1.6 Siliziumsolarzellen**

### **1.6.1 Struktur der Siliziumsolarzelle**

In dieser Arbeit geht es um die Verbesserung kommerzieller Siliziumsolarzellen. Eine normale kommerzielle Siliziumsolarzelle mit einem Wirkungsgrad von 13-17% (sowohl mono- als multikristalline) hat eine Struktur wie sie in Abbildung (1-25) dargestellt wird. Sie besteht im wesentlichen aus einem pn-Übergang. Das heißt ein p-Si Wafer (etwa 300µm dick) mit Bor (oder Gallium) dotiert ( $10^{16}\text{cm}^{-3}$ ) und eine dünne n-Si Schicht auf der Oberfläche (etwa 0.3µm) mit Phosphor dotiert ( $10^{19}\text{cm}^{-3}$ ) sind der Hauptteil einer Siliziumsolarzelle. Hauptsächlich in der dicken p-Schicht wird das Licht absorbiert und Elektron-Loch-Paare erzeugt. Um die Anzahl der absorbierten Photonen zu erhöhen, wird eine sogenannte Antireflex (AR) Schicht auf der n-Schicht aufgebracht. Erst wird die Oberfläche mit alkalischer, Lösung (z.B. NaOH oder KOH) anisotropisch geätzt, um eine (invertierte) Pyramidenstruktur auf der Oberfläche zu erhalten. Dann wird eine sehr dünne Schicht (70-100 nm) von  $\text{SiN}_x$  oder  $\text{TiO}_2$  auf die Oberfläche aufgedampft. Um zu kontaktieren, besitzt die Solarzelle zwei Kontaktanschlüsse auf der Vorder- und Rückseite. Der Rückseitenkontakt (der positive Anschluss) besteht meistens aus zwei Schichten. Eine Aluminiumschicht auf der ganzen Rückseite, die zu einer dünnen hochdotierte  $\text{p}^+$ -Si führt, die dann die Rekombination der Ladungsträger auf der Oberfläche verhindert (BSF)<sup>9</sup> [SZE85b, GOE94b, ABE93]. Der

---

<sup>9</sup> Back Surface Field

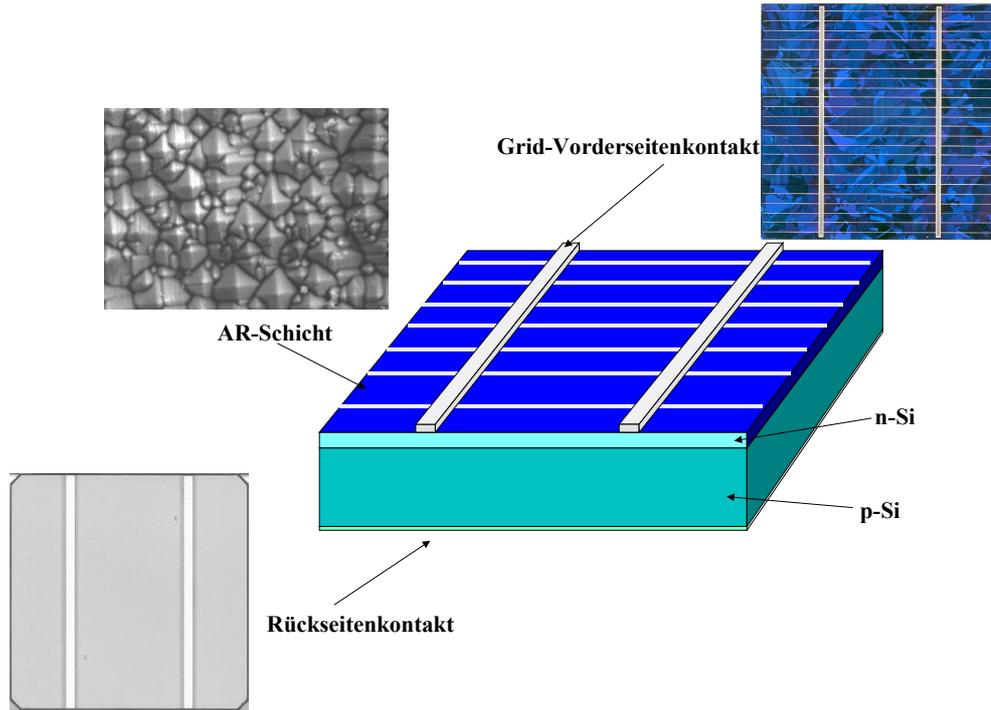
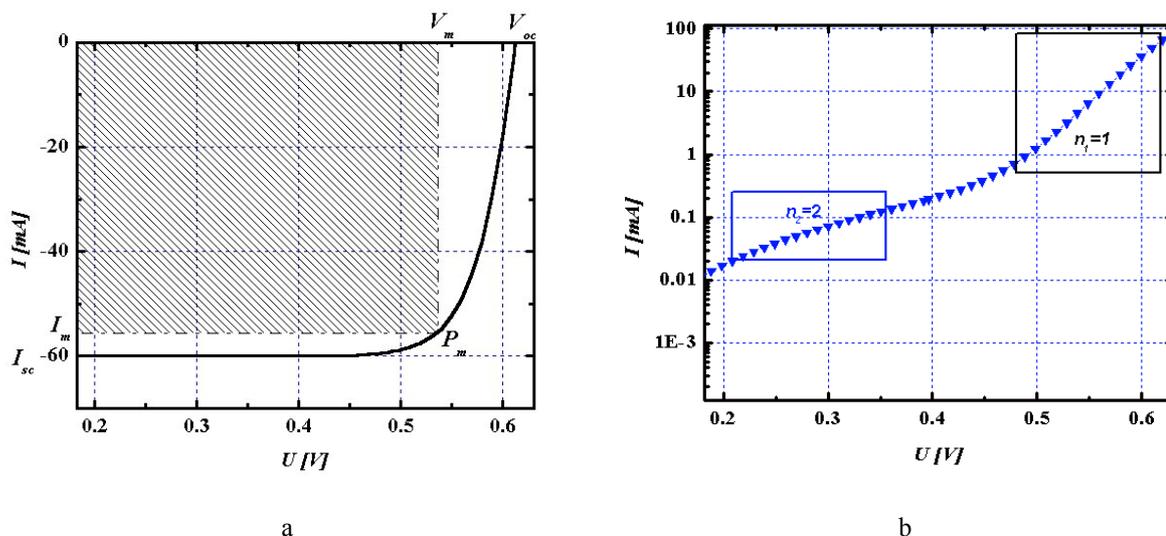


Abbildung (1-25): Die Struktur einer Siliziumsolarzelle.

Kontakt zur Umgebung wird über zwei breite Finger aus Silber, die auf der Aluminiumschicht aufgebracht werden, erreicht. Der Vorderseitenkontakt (der negative Anschluss) ist ein Netz (ein sogenanntes Grid), das aus vielen metallischen Fingern besteht. Die Gridfinger bestehen häufig aus drei Metallschichten Ti/Pd/Ag. Auch hier wird die Solarzelle über das Silber mit der äußeren Umgebung kontaktiert.

### 1.6.2 Die IV-Kennlinien und das Ersatzschaltbild der Solarzelle

Die IV-Kennlinie einer idealen Siliziumsolarzelle unter Beleuchtung zeigt zwei Gebiete (siehe Abbildung (1-26a,b)). Dies kann man interpretieren, wenn die Solarzelle durch ein geeignetes Ersatzschaltbild ersetzt wird. Das sehr verbreitete Ersatzschaltbild der Solarzelle, das als Zweidiodenmodell bezeichnet wird, ist in der Abbildung (1-27) dargestellt [GOE98c, KAM96, SAH57c, CHA71]. Dieses Ersatzschaltbild besteht aus zwei Teilen. Der erste Teil enthält eine Diode  $D_1$ , die der Idealitätsfaktor  $n_1$  gleich eins besitzt, und eine Stromquelle, die der Photostrom  $I_L$  beschreibt. Der zweite Teil enthält eine Diode  $D_2$ , die der Idealitätsfaktor  $n_2$  gleich zwei hat (wenn das dominierende Rekombinationszentrum in der Mitte der Bandlücke liegt.), sowie die beiden Serien- und Parallel ("Shunt") -Widerstände  $R_s$  und  $R_{sh}$ , die idealerweise gleich 0 bzw. unendlich sein müssen. Die Diode  $D_2$  beschreibt im wesentlichen den Rekombinationsstrom in der RLZ.



**Abbildung (1-26):** IV-Kennlinie einer Idealen Siliziumsolarzelle (a), damit kann man die wichtigsten Parameter der Solarzelle ( $I_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $P_m$ ,  $FF$ ) erhalten. Die logarithmischen Kurven der IV-Kennlinien zeigen sehr klar, dass die Kurve für die Solarzelle aus zwei Bereichen besteht, die verschiedene Idealitätsfaktoren haben.

Darüber hinaus ist der Zusammenhang zwischen dem Strom  $I$  und der Spannung bzw. die IV-Kennlinie in einer idealen Solarzelle unter Beleuchtung in der Gleichung (1-51) beschrieben.

$$I = I_{01} \left[ \exp\left(\frac{e(V - R_s I)}{n_1 K_B T}\right) - 1 \right] + I_{02} \left[ \exp\left(\frac{e(V - R_s I)}{n_2 K_B T}\right) - 1 \right] + \frac{V - R_s I}{R_{sh}} - I_{sc}, \quad (1-51)$$

wo  $I_{sc}$  ist der Kurzschlußstrom (ist gleich der Photostrom der Solarzelle  $I_L$ , wenn  $R_s$  sehr klein ist, d.h.  $R_{sh} \gg R_s$ ). Die Sättigungsströme der Diode  $I_{01}$  und  $I_{02}$  kann man durch die folgenden Gleichungen berechnen:

$$I_{01} = \left( \frac{eL_e n_p}{\tau_e} + \frac{eL_p p_n}{\tau_p} \right) A \quad (1-52)$$

$$I_{02} = e n_i \frac{W}{\tau}, \quad (1-53)$$

wo  $A$  die Fläche der Solarzelle ist.

Ohne Beleuchtung, d.h.  $I_{sc} = 0$ , wird aus Gleichung (1-51):

$$I = I_{01} \left[ \exp\left(\frac{e(V - R_s I)}{n_1 K_B T}\right) - 1 \right] + I_{02} \left[ \exp\left(\frac{e(V - R_s I)}{n_2 K_B T}\right) - 1 \right] + \frac{V - R_s I}{R_{sh}} \quad (1-55)$$

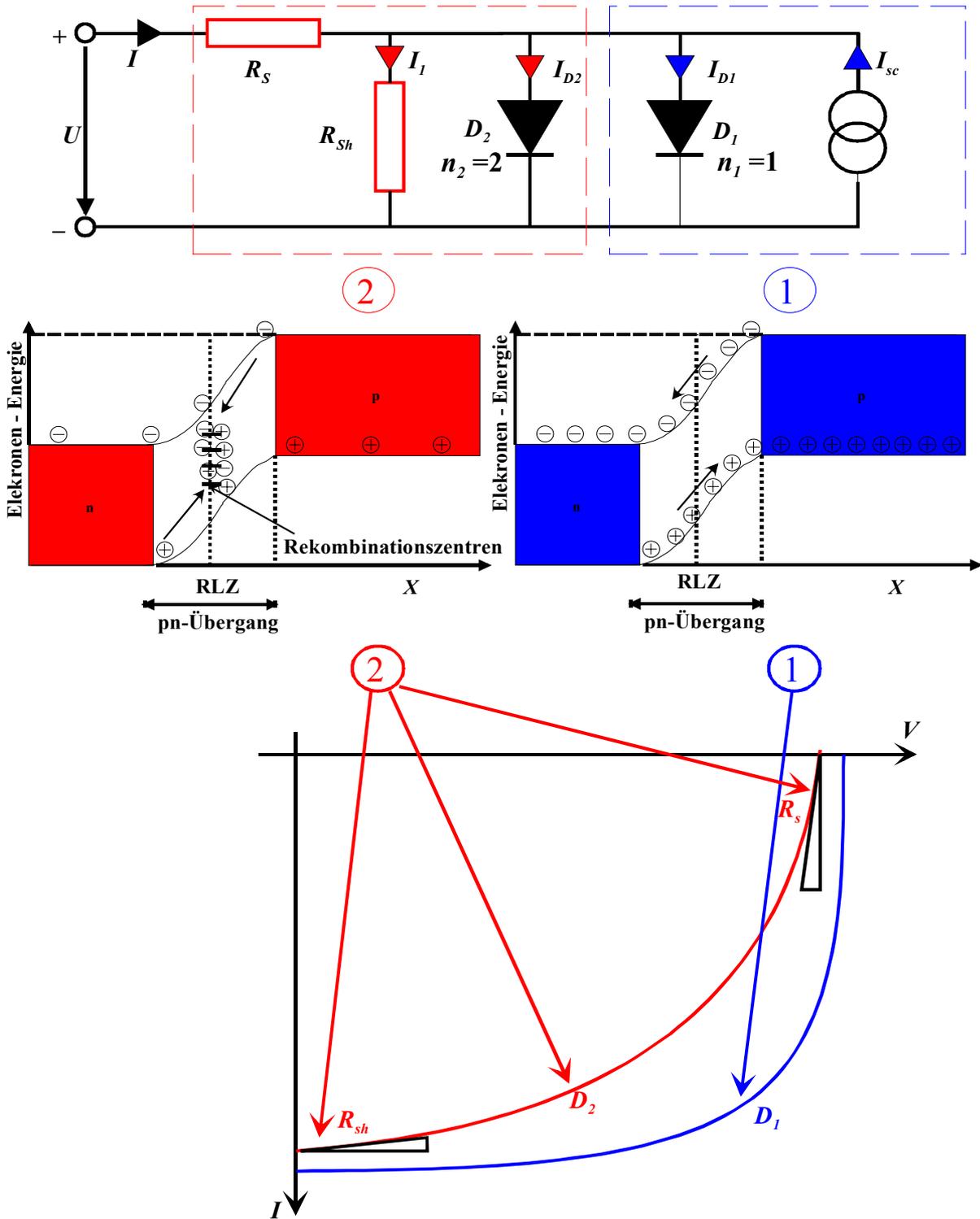


Abbildung (1-27): Das Zweidiodenmodell einer idealen Siliziumsolarzelle besteht aus zwei Teilen. Der erste (blaue) Teil beschreibt den Diffusionsstrom und der zweite (rote) Teil beschreibt den Rekombinationsstrom in der RLZ.

Im wesentlichen sind beleuchtete und unbeleuchtete Kennlinien nur um den Kurzschlussstrom  $I_{sc}$  gegeneinander verschoben. Berücksichtigt man jedoch die Serienwiderstandsverluste, so werden beide Gleichungen zu impliziten im Bezug auf den Strom  $I$  und die Verhältnisse sind deutlich komplizierter.

Alle bisherigen Gleichungen gelten in vollen Strenge nur für "dicke" pn-Übergänge. Für den dünnen Emitter der Solarzellen müssen Korrekturen anbracht werden, insbesondere muß der Einfluß der Oberfläche berücksichtigt werden.

Ein anderer Parameter kann durch die IV-Kennlinie der Solarzelle definiert werden, und zwar die maximale erzeugbare Spannung oder die sogenannte Leerlaufspannung  $V_{oc}$  der Solarzelle (siehe Abbildung (1-26a)). Diese Spannung erhält man für eine ideale Solarzelle, wenn der Solarzelle kein Strom entnommen wird (d.h.  $I = 0$  in der Gleichung (1-51)) und der Rekombinationsstromteil sowie der lineare Teil ( $V-R_s I / R_{sh}$ ) des Ersatzschaltbilds vernachlässigt werden (in diesem Bereich der IV-Kennlinie dominiert idealerweise die Diode  $D_1$ ).

$$V_{oc} = \frac{K_B T}{e} \ln \left( \frac{I_{sc}}{I_{01}} + 1 \right) \quad (1-55)$$

Für eine Reale Solarzelle gibt es nur eine numerische Lösung für die Gleichung (1-51), damit kann man  $V_{oc}$  erhalten. Die Gleichung (1-55) zeigt, dass  $I_{01}$  sehr stark die Leerlaufspannung beeinflusst und so klein wie möglich sein sollte (für das Silizium ist die maximal erreichbare Leerlaufspannung ca. 700 mV) [GRE92].

Durch die Leerlaufspannung, den Kurzschlussstrom und die maximal gelieferte Leistung  $P_m$  (siehe Abbildung (1-26a)) kann man den sogenannte Füllfaktor  $FF$  bzw. den Wirkungsgrad der Solarzelle  $\eta$  berechnen:

$$FF = \frac{P_m}{V_{oc} I_{sc}} \quad (1-56)$$

$$\eta = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}} \quad (1-57)$$

wobei  $P_{in}$  die Einstrahlungsleistung ist.

### 1.6.3 Leckstrom in idealen Siliziumsolarzellen

Der Dunkelstrom in Sperrrichtung einer Solarzelle wird als Leckstrom der Solarzelle bezeichnet. Die Leckstromdichte einer idealen Solarzelle kann durch die folgende Gleichung berechnet werden:

$$J_0 = J_{01} + J_{02} = \left( \frac{eL_e n_p}{\tau_e} + \frac{eL_p p_n}{\tau_p} \right) + en_i \frac{W}{\tau} = \left( \frac{eD_n n_p}{L_e} + \frac{eD_p p_n}{L_p} \right) + en_i \frac{W}{\tau}, \quad (1-58)$$

wobei  $n_p$  und  $p_n$  die Konzentration der Elektronen (Minoritäten) im p-Bereich und die Konzentration der Löcher im n-Bereich kennzeichnen.  $D_p$  und  $D_n$  sind die Diffusionskoeffizienten der Ladungsträger der Löcher bzw. der Elektronen im n- und p-Bereich des pn-Übergangs.

Der Gleichung (1-58) kann man auch, wie folgt, schreiben:

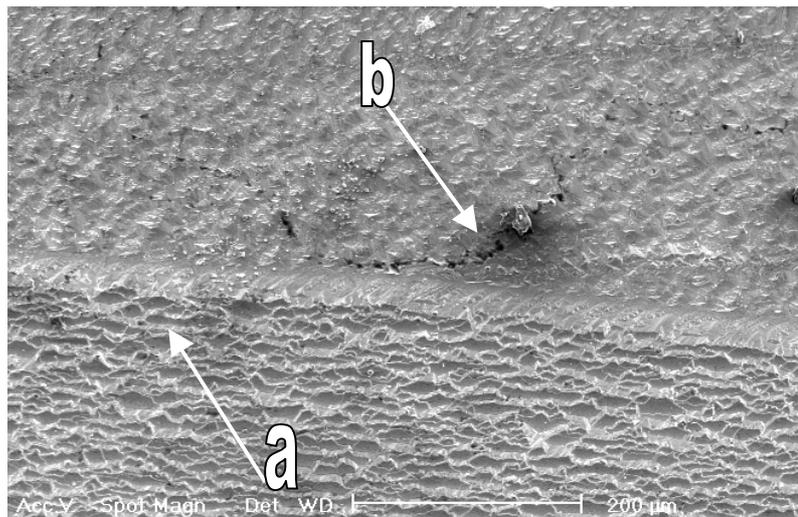
$$J_0 = J_{01} + J_{02} = C_1 T^3 \exp\left(-\frac{E_g}{K_B T}\right) + C_2 T^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_g}{2K_B T}\right), \quad (1-59)$$

wo  $C_1$  und  $C_2$  Konstante sind.

Die Gleichungen (1-58) zeigt den Zusammenhang zwischen den Materialparametern und dem Leckstrom, wobei die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger  $\tau_e$  und  $\tau_p$  ortsabhängig ist, d.h. an Orten mit Defekten kann der lokale fließende Leckstrom erheblich erhöht sein. Im allgemeinen sind Gitterdefekte (z.B. intrinsische Fehlerstellen, Versetzungen, Ausscheidungen und Korngrenzen) Ursache eines erhöhten Sperrstroms (Leckstroms) in einer Diode bzw. Solarzelle [WAL96]. Deswegen kann man den **Leckstrom als Maß für die effektive Konzentration der Kristalldefekte** in einer Solarzelle benutzen. Die Gleichung (1-58) enthält auch Zusammenhang zwischen dem Leckstrom und der Spannung, d.h. der Leckstrom ist von der Spannung abhängig. Das gilt aber mehr für Silizium. Der Grund ist eine Sperrstromerhöhung durch Elektron-Loch-Paar-Generation in der Raumladungszone, deren Weite spannungsabhängig ist.

#### 1.6.4 Lokale elektrische Verluste in Siliziumsolarzellen

Das schon recht komplexe Zweidiodenmodell (Gleichung (1-51), Abbildung (1-27)) kann die elektrischen Verlustmechanismen nur begrenzt beschreiben. Häufig treten in Solarzellen nur in lokalen Bereichen hohe Leckströme auf; falls diese ohmschen Charakter aufweisen, würde dies durch einen kleinen lokalen "Shunt"-Widerstand beschrieben werden. Zeigen diese Bereiche jedoch ein stark nichtlineares diodenartiges Verhalten, so entsprechen diese eher einer zweiten Diode mit großem  $I_{02}$  oder Idealitätsfaktor größer als zwei (siehe Abbildung (1-26b)).



**Abbildung (1-28):** Das REM-Bild einer multikristallinen Siliziumsolarzelle zeigt verschiedene Defekte in der Solarzelle, wo (a) eine Korngrenze ist und (b) ein Riß ist.

Beide Defekttypen werden meist durch den Herstellungsprozess induziert. Starke ohmsche (Spannungs-) Verluste in Solarzellen werden durch den Serienwiderstand  $R_s$  beschrieben. Hierin gehen sowohl die Verluste im Emitter und im Grid als auch die Kontaktverluste auf der Rückseite der Solarzelle ein. Wie in Abbildung (1-26a,b) schematisch dargestellt, führen diese Verluste im wesentlichen zu einer Reduktion des Füllfaktors und der Leerlaufspannung. Abbildung (1-28) zeigt eine REM-Aufnahme von verschiedenen Defekten in einer multikristallinen Siliziumsolarzelle.

#### 1.6.4.1 Kratzer

Eine künstliche Trennfuge oder ein Kratzer im Silizium generiert lineare sowie dreidimensionale Kristalldefekte im Kristallgitter (z.B. Risse). Abbildung (1-29) zeigt, dass ein Kratzer aus vielen verzweigten, kleinen Kratzern, die sowohl tief als oberflächlich sein können, besteht. Die Gitterdefekte, die durch einen Kratzer erzeugt wurden, generieren Oberflächenzustände innerhalb der Energielücke. Diese können stark rekombinationsaktiv sein bzw. Ladungen tragen, wo durch die RLZ kurzgeschlossen wird. In beiden Fällen wirken die Defekte als Leckstromquellen (siehe Abbildung (1-30)), sowohl in der Solarzelle als auch am Silizium-Elektrolyt-Kontakt bei Anlegen einer äußeren Spannung [LIE95], d.h. nicht nur der lokale Leckstrom, sondern auch der globale Leckstrom der Siliziumsolarzelle wird je nach Tiefe und Qualität des Kratzers erhöht. Die Erhöhung des Leckstroms einer Siliziumsolarzelle führt automatisch zu einer Verringerung der Leerlaufspannung bzw. des Füllfaktors der Solarzelle.

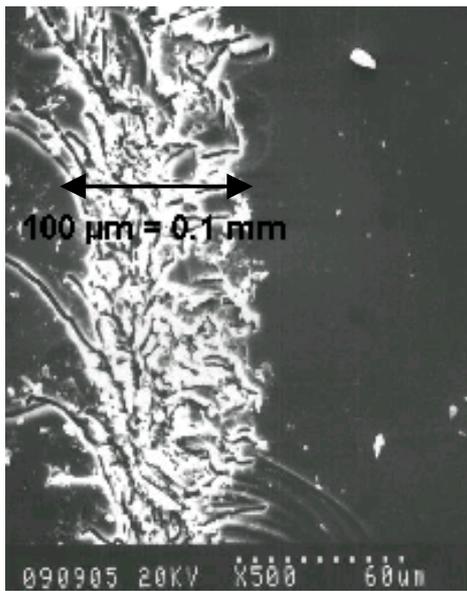


Abbildung (1-29): REM-Aufnahme einer Trennfuge (Kratzer) in einem Siliziumwafer. Die Trennfuge wurde mit einem Diamantstift eingeritzt.

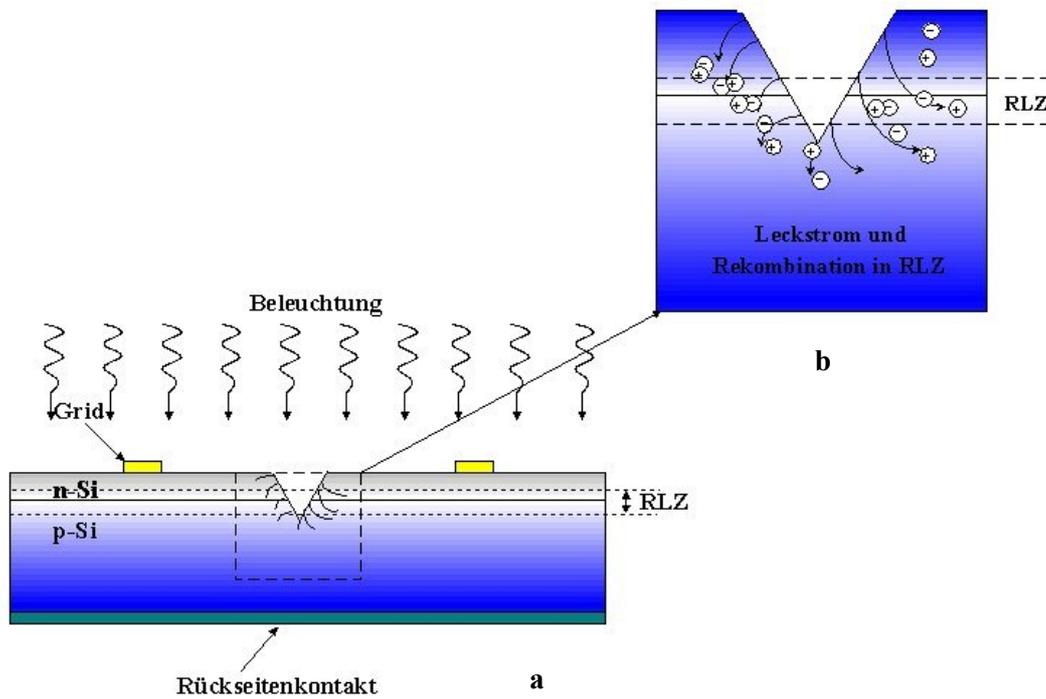
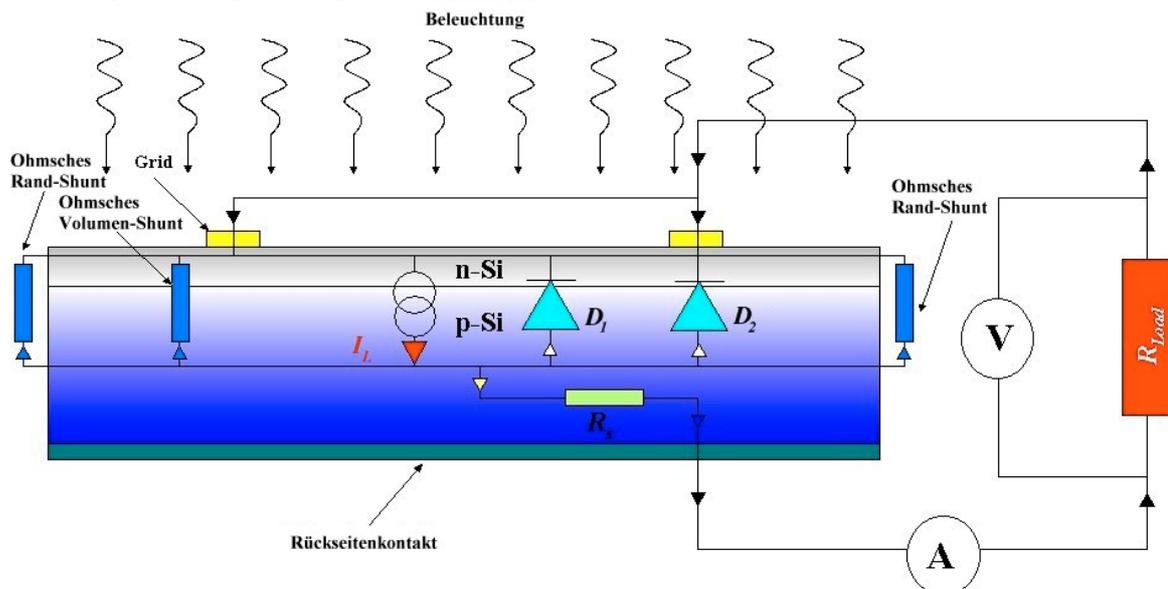


Abbildung (1-30): Ein Kratzer in einer Siliziumsolarzelle (a) erzeugt zusätzlich diskrete Energieniveaus bzw. Rekombinationszentren in der Energielücke (b) und kann den Leckstrom dramatisch erhöhen.

### 1.6.4.2 "Shunts"

Ein "Shunt" in einer Solarzelle ist ein lokaler Kurzschluss in der RLZ der Diode bzw. der Solarzelle (siehe Abb (1-31)). Manche lokale Kurzschlüsse haben einen linearen Einfluß auf die IV-Kennlinie der Solarzelle. Solche "Shunts" kann man als ohmsche "Shunts" benennen. Die "Shunts", die einen nicht linearen Einfluß auf der IV-Kennlinie zeigen, kann man als nicht lineare "Shunts" benennen (Diodenartig). Die lokalen "Shunts" spielen eine wichtige Rolle für den Wirkungsgrad der Solarzelle; sie können einen dramatischen Einfluss auf die Strom-Spannungs-Kennlinie haben und den Gesamtwirkungsgrad stark erniedrigen, bei gleichzeitiger Erhöhung des Leckstroms und Erniedrigung der Leerlaufspannung  $V_{oc}$  bzw. des Füllfaktors  $FF$  [MCI00, PEA92, HUL98, ALT96] (siehe Abbildung (1-32)). In Gleichung (1-51), die die IV-Kennlinie einer Solarzelle beschreibt, sind die gesamten ohmschen "Shunts" in einer Solarzelle durch den globalen Widerstand  $R_{sh}$  beschrieben, wo die nicht lineare "Shunts" in der zweiten Diode beschrieben sind. In einer idealen Solarzelle sollte  $R_{sh}$  unendlich sein, d.h., dass die Solarzelle eine ideale Diode hat.

"Shunts" treten häufig am Rand der Siliziumsolarzelle auf, da hier der pn-Übergang entweder freiliegt oder der Emitterbereich sich sogar über die Kante bis zum Rückseitenkontakt erstreckt. Selbst wenn die "Shunts" den Wirkungsgrad einer einzelnen Solarzelle nicht merklich reduzieren, kann in einer Reihenschaltung vieler Solarzellen in einem Solarzellenmodul ein "Shunt" das gesamte Modul zerstören: Aufgrund der hohen Spannung in der Reihenschaltung kann unter einer "open circuit"-Bedingung auch ein schwacher "Shunt" durchbrechen, sich lokal sehr stark erwärmen und so zur Zerstörung des gesamten Moduls führen. "Shunts" können also zu sog. „Hotspots“ im Modul führen. Diese Hotspots werden aktiv, falls die in einen Modul eingebaute Solarzelle mit Shunt unbeleuchtet ist, während der übrigen Solarzellen des Moduls beleuchtet werden. In diesem Fall wird die hohe Sperrspannung der anderen Solarzellen im Modul auf der unbeleuchteten Solarzelle angelegt und es fließt ein höherer Leckstrom nur an den Stellen wo sich Hotspots befinden (Siehe Abbildung (1-33)) [HER01].



**Abbildung (1-31):** Die Schemazeichnung verschiedener Positionen, an den "Shunts" den pn-Kontakt häufig kurzschließen.

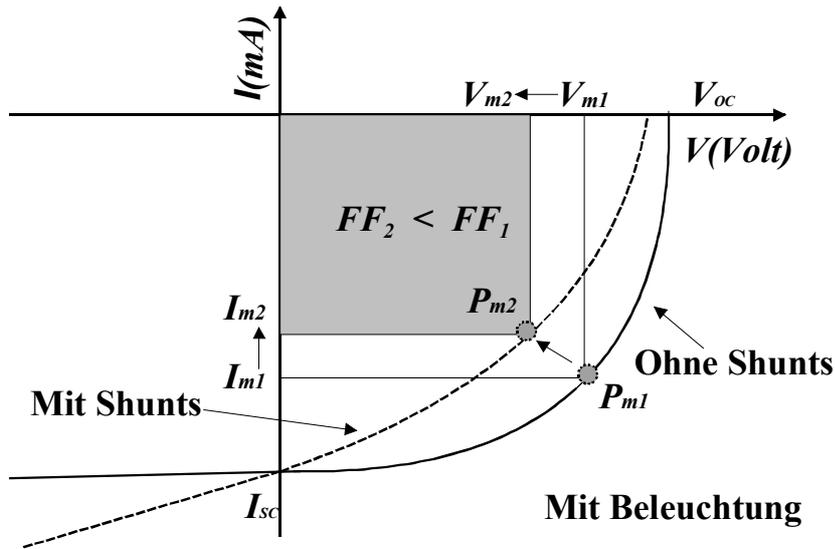


Abbildung (1-32): Der schlechte Einfluß von "Shunts" auf die Solarzellenparameter zeigt sich in einer Erhöhung des Leckstroms und einer Erniedrigung der Leerlaufspannung  $V_{oc}$  und des Füllfaktors  $FF$ .

Die "Shunts" in Siliziumsolarzellen können in zwei Kategorien aufgeteilt werden:

- Prozess-induzierte "Shunts", und
- Material-induzierte "Shunts".

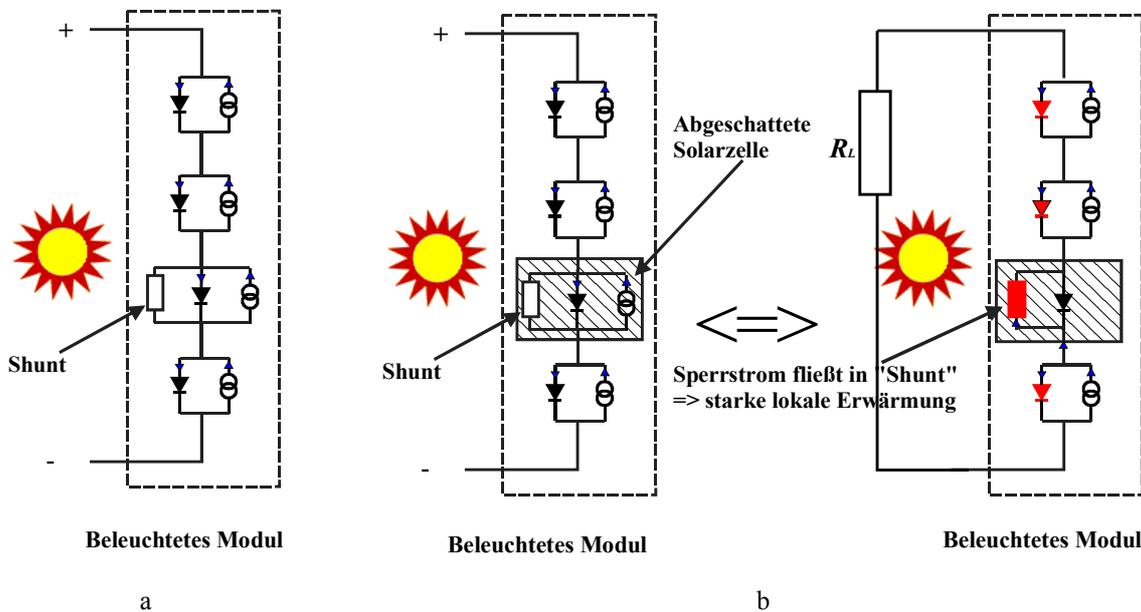


Abbildung (1-33): Wenn eine Solarzelle in einem beleuchteten Modul (a) abgeschattet wird, liegt eine starke Sperrspannung über dieser Solarzelle an (b). Falls die Zelle einen "Shunt" enthält, fließt ein großer Sperrstrom lokal an dieser Stelle, der zu lokaler Erhöhung der Temperatur bzw.zur Zerstörung des ganzen Modul führen kann. Dies nennt man einen "Hot Spot".

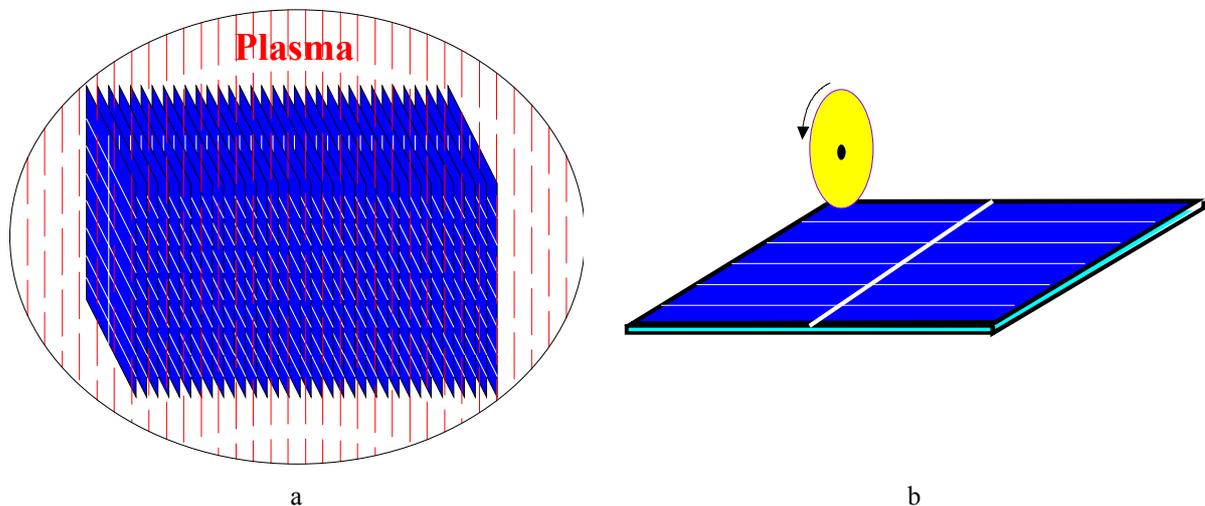
In der ersten Kategorie gibt es vier Arten von "Shunts", diese sind [BRE02f]:

1. ohmsche Rand-"Shunts" (nicht komplett geöffneter Rand<sup>10</sup>)
2. Nicht lineare Rand- und Volumen-"Shunts" (Defekte in der RLZ) z.B. Kratzer
3. ohmsche Volumen-"Shunts" (z.B. Aluminium-Partikel)
4. Schottky-Typ Volumen-"Shunts" (Grid hat direkten in Kontakt zur p-Schicht)

In der zweiten Kategorie der "Shunts" sind zwei Arten bekannt:

1. "Shunts" produziert durch starke Rekombination an den Kristalldefekten (Materialdefekte)
2. Inversionskanäl, die aus (SiC) betehen und die nur an manchen Korngrenzen in schlechten multikristallinen Siliziumsolarzellen gefunden wurden (Materialdefekte). Der physikalische Mechanismus dieser Inversionskanäle ist immer noch unbaekannt.

Die gefährlichste Art von "Shunts" in Siliziumsolarzellen, die den Wirkungsgrad sehr stark reduzieren können, sind die ohmschen "Shunts", die meistens, wie erwähnt, am Rand der Solarzellen lokalisiert werden [BRE01d]. Diese "Shunts" können durch den Emittendiffusionsprozess bei der Herstellung entstehen, falls die Ränder nach der Diffusion nicht komplett geöffnet werden. Ebenso können bei der Metallisierung der Vorder- und der Rückseitenkontakte ohmsche Rand-"Shunts" entstehen.



**Abbildung (1-34):** Die bekannten Passivierungsmethoden der Rand-"Shunts" der Siliziumsolarzellen sind: Plasmaätzen (a) und Nachschneiden der Ränder mit einer Säge(b).

<sup>10</sup> Der Rand der Solarzelle, nach der Diffusion des Emitters, enthält eine n-schicht, die zu einem Kurzschluss zwischen dem Emittter und dem Rückseitenkontakt führt. Diese n- Schicht, die am Rand liegt, muss entfernt werden bzw. muss der Rand geöffnet werden.

Es gibt drei bekannte Methoden, um die Rand-"Shunts" in Siliziumsolarzellen zu passivieren bzw. entfernen.

1. Es werden mehrere Solarzellen aufeinandergestapelt (sogenanntes "Coin Staking" [HOV75, PAT95]) und die Emitter werden am Rande durch einen Plasma-Strahl abgeätzt (siehe Abbildung (1-34a)).
2. Der Rand der Solarzelle wird mit einer Säge nachgeschnitten (sogenanntes "Edge Sawing" siehe Abbildung (1-34b)) [HAU01, ALT96].
3. Der Rand einer Solarzelle wird durch einen LASER-Strahl abgeschnitten (sogenanntes "Laser Scribing") [BRE01c].

Die erste Methode ist effektiv, aber sie ist gleichzeitig teuer, und manchmal generiert sie Schäden in der RLZ (erhöht  $I_{02}$ ). Die beiden letzten Methoden führen zu Verlusten in der Fläche der Solarzelle und können neue Kristalldefekte generieren. Ein zusätzlicher Nachteil der „Laser Scribing“-Methode sind höhere gemessene Werte von  $I_{02}$ , was zur Verschlechterung des Füllfaktors der Solarzelle führen kann. In der Tabelle (1-1) sind alle Nachteile und Vorteile der drei Rand-Shuntspassivierungsmethoden zusammengefasst.

Um die "Shunts" in Siliziumsolarzellen zu lokalisieren, gibt es mehrere Messtechniken, die sind: die CELLO-Technik (siehe Kapitel 2.3) [CAR00], die Lock-in-Thermography-Technik [LAN00a, BRE00b, BRE01d, RAK02], und die PRAMP<sup>11</sup>-Technik [HEI00a, BRE01e].

Methode	Vorteile	Nachteile
Coin Staking	- Effectiv	- Teuer - Manchmal Schäden im Bereich der RLZ
Edge Sawing	- Billig - Einfach	- Schwer im Fall dünner Wafer - Flächenverlust - Führt zu anderen Kristalldefekten
Laser Scribing	- Einfach	- Flächenverlust - Schäden im Bereich der RLZ

Tabelle (1-1)

<sup>11</sup> PRAMP ist die Abkürzung von "the Paralle Resistance Analysis by Mapping of Potential".

### 1.6.4.3 Serieller Widerstand

Durch die Gleichung (1-51) kann festgestellt werden, dass der serielle Widerstand einer Solarzelle so klein wie möglich sein sollte (idealerweise gleich Null), damit wird der Füllfaktor bzw. der Wirkungsgrad der Solarzelle hoch (wir nehmen an, dass der Shunt-Widerstand der Solarzelle sehr groß ist) (siehe Abbildung (1-35)). Der serielle Widerstand setzt sich zusammen aus dem Widerstand der ohmschen Kontakte, des p- und n-Volumens, und der Stromleiter. Der Emittor der Solarzelle (dünne n-Schicht) auf der Oberfläche ist kritisch, weil diese sowohl das Licht als auch den Strom ohne Verluste leiten muss. Lokale Informationen über den seriellen Widerstand in Siliziumsolarzellen kann man mit der CELLO-Technik [CAR00] sowie mit der CORESCAN<sup>12</sup>-Technik erhalten [HEI01b, HEI01c, HEI01d].

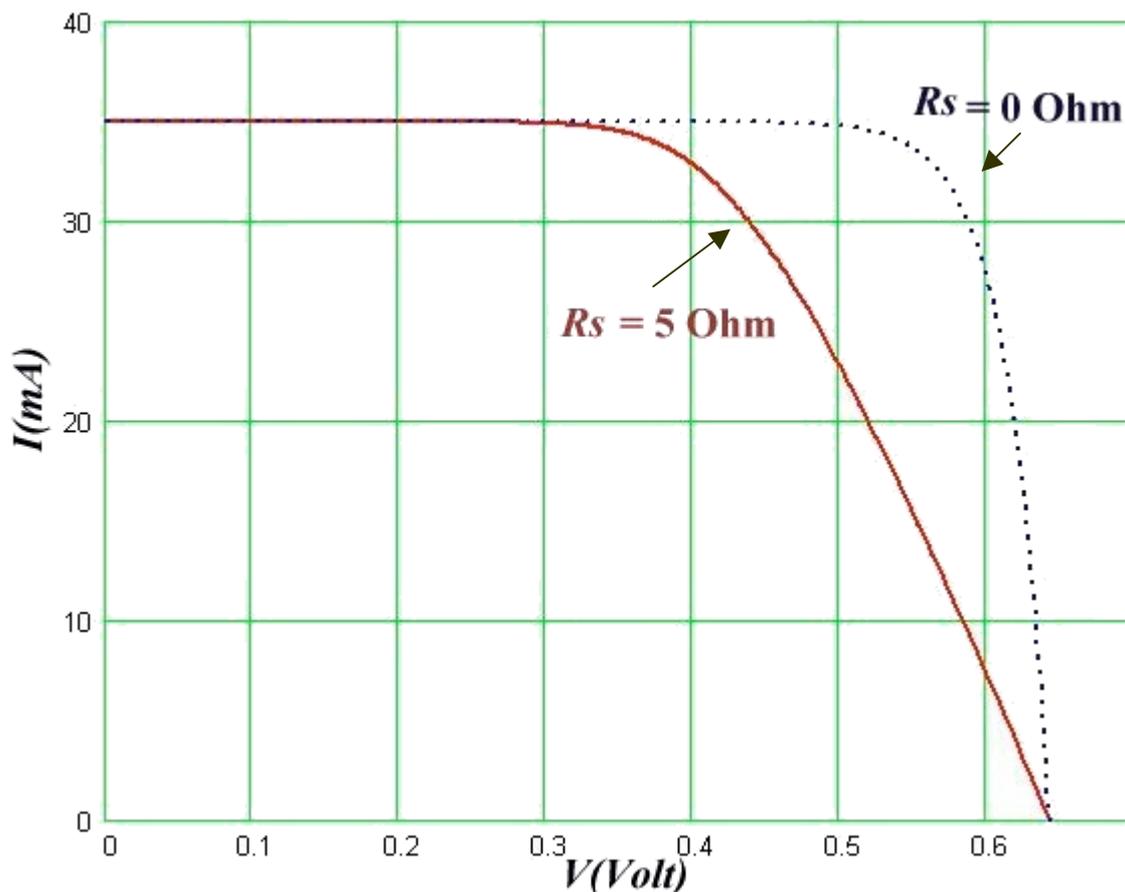


Abbildung (1-35): Bei Erhöhung des seriellen Widerstands einer Solarzelle nimmt der Füllfaktor deutlich ab.

<sup>12</sup> CORESCAN ist die Abkürzung von "COntact REsistance SCAN".

### 1.6.5 Temperaturabhängigkeit der Siliziumsolarzellenparameter

Siliziumsolarzellen sind wie viele Halbleiterbauelemente stark von der Temperatur beeinflusst und grundsätzlich beeinflusst die Temperatur die Parameter einer Siliziumsolarzelle negativ. Dieser Einfluss wirkt direkt auf die Materialparameter der Solarzellen. Dieser Zusammenhang kommt davon, dass die intrinsische Ladungsträgerkonzentration  $n_i$  stark von der Temperatur abhängig ist (nimmt mit der Temperatur zu). Sowie bei einer Temperatursteigerung nimmt die Bandlücke ab. Die Gleichung (1-60) zeigt den Zusammenhang zwischen  $n_i$ ,  $E_g$  und der Temperatur.

$$n_p N_A = p_n N_D = n_i^2(T) \propto \exp\left(-\frac{E_g}{K_B T}\right), \quad (1-60)$$

Beim Einsetzen von Gleichung (1-60) in Gleichung (1-58), erhält man

$$J_0(T) = \left( \frac{eD_p(T)n_i^2(T)}{L_p N_D} + \frac{eD_n(T)n_i^2(T)}{L_n N_A} \right) + en_i(T) \frac{W}{\tau} \quad (1-61)$$

Die Gleichung (1-61) zeigt, dass der Leckstrom einer idealen Siliziumsolarzelle mit der Temperatur zunimmt. Die IV-Kennlinien in der Abbildung (1-35a,b) wurden für eine 5x5 cm<sup>2</sup> monokristalline Siliziumsolarzelle im Dunkeln bei verschiedenen Temperaturen in Durchlass- (a) und Sperrrichtung (b) gemessen. Die Kennlinien zeigen eine erwartete Zunahme des Leckstroms mit Temperaturerhöhung. Dieser Tendenz könnte anders werden, im Fall einer realen Siliziumsolarzelle, die starke ohmsche "Shunts" besitzt, weil der Strom in einer ohmschen Bahn mit der Temperatur abnimmt. In diesem Fall muß anderen Parametern (Temperaturabhängigkeit der Widerstände) berücksichtigt werden, d.h. für eine reale Siliziumsolarzelle mit ohmschen "Shunts" gilt:

$$J_0(T) = \left( \frac{eD_p(T)n_i^2(T)}{L_p N_D} + \frac{eD_n(T)n_i^2(T)}{L_n N_A} \right) + en_i(T) \frac{W}{\tau} + J_{Rsh}(T), \quad (1-62)$$

wo  $J_{Rsh}(T)$  die Stromdichte des Stroms, der in der ohmschen "Shunts" fließt, der auch von der Temperatur abhängig ist.

Weil die Leerlaufspannung vom Sättigungsstrom bzw. dem Leckstrom durch die Gleichung (1-55) abhängig ist, nimmt die Leerlaufspannung einer idealen Siliziumsolarzelle mit der Temperatur ab (2 mV/°C). Dies führt zu einer Verschlechterung des Füllfaktors bzw. des Wirkungsgrades der Solarzelle, obwohl der Kurzschlussstrom mit der Temperatur steigt (Erhöhung der Minoritätsladungsträgerkonzentration) [GOE98c].

Die Stromabhängigkeit einer realen Siliziumsolarzelle ist die Summe der Abhängigkeit von allen Parametern mit der Temperatur, d.h.:

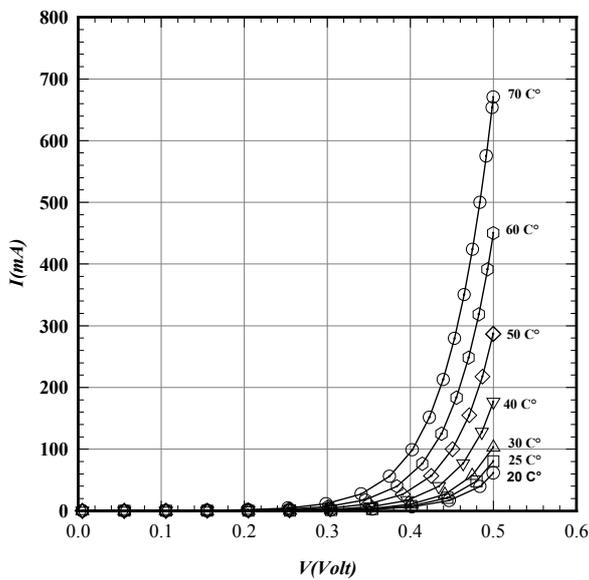
$$I(T) = I_{01}(T) \exp\left(\frac{e[V - R_s(T)I(T)]}{n_1 K_B T}\right) + I_{02}(T) \left(\frac{e[V - R_s(T)I(T)]}{n_2(T) K_B T}\right) + \frac{[V - R_s(T)I(T)]}{R_{sh}(T)} - I_{sc}(T) \quad (1-62)$$

Der Trend bei der Erhöhung der Temperatur in den einzelnen Siliziumsolarzellenparametern ist in der Tabelle (1-1) dargestellt [VEI91].

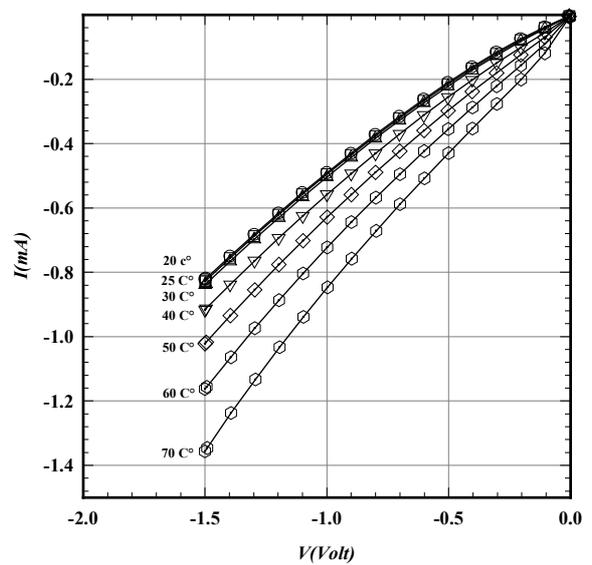
$V_{oc}$	$I_{sc}$	$V_m$	$I_m$	$P_m$	$FF$	$R_s$	$R_{sh}$	$n_1$	$n_2$	$I_{01}$	$I_{02}$
↓	↑	↓	↑	↓	↓	↑	↓	—	↓	↑	↑

↓ nimmt mit einer Temperatursteigerung ab, ↑ nimmt mit einer Temperatursteigerung zu

Tabelle (1-2)



a



b

Abbildung (1-35): Der Einfluss der Temperatur auf die IV-Kurven in Durchlass- (a) und Sperrrichtung (b).

## Kapitel 2

# Messtechnik

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Messtechniken diskutiert, die in dieser Arbeit genutzt wurden.

### 2.1 Vier-Punktmessmethode

In dieser Arbeit wurden Experimente zur elektrochemischen Passivierung von Defekten in Silizium und zur Messung von IV-Kennlinien an einem Silizium-Elektrolyt-Kontakt-System bzw. (oder) an einer Solarzelle, durchgeführt. Bei Anlegen einer Spannung in einem Stromkreis fällt an den Kontakten und in den Kabeln grundsätzlich Spannung ab, d.h. die extern angelegte Spannung  $U_{soll}$  ist nicht gleich dem Spannungsabfall an der Probe  $U_{ist}$  sondern:

$$U_{ist} = U_{soll} - IR \quad (2-1)$$

wobei  $R$  der Widerstand der Kontakte ist und  $I$  die Stromzuführung ist.

Dies führt zu ungenauen Messergebnissen. Dieses Problem lässt sich vermeiden, wenn man für die Spannungsmessung zwei unabhängige Referenzelektroden direkt an der Probe benutzt, also eine sogenannte Vierpunktmessung durchführt. Da durch die beiden Referenzelektroden zur Spannungsmessung kein Strom fließt, spielen Kontaktwiderstände keine Rolle [BAR80, SZE85b]. Nutzt man das Signal der Referenzelektroden in einer Feedbackschleife für eine Spannungsquelle, so führt man eine potentiostatische Messung durch, bei der die Spannung an der Probe aktiv auf dem vordefinierten Sollwert gesetzt wird. Für Konstantstromexperimente benötigt man die Referenzelektrode nur zur präzisen Messung des Spannungsabfalls an der Probe.

#### 2.1.1 Potentiostatische Messung

In der Abbildung (2-1) ist eine einfache Prinzipskizze eines Potentiostats dargestellt. Die Hauptbauelemente im Potentiostat sind drei Operationsverstärker CA, VF und CF. Durch die

Gegenelektrode CE und die Arbeitselektrode WE fließt der Strom  $I_{in}$ ; zwischen der "Sense"-Elektrode SE und der Referenzelektrode RE wird die Spannung gemessen bzw. geregelt. Um dies zu erklären, nehmen wir an, dass beim Anlegen der Spannung  $U_{soll}$  am Eingang des Operationsverstärkers CA ein Strom  $I_{in}$  im Widerstand R fließt. Da der Eingang von CA hochohmig ist, fließt der Strom  $I_{in}$  über den Widerstand vor VF weiter. Es fällt erneut die Spannung  $U_{soll}$  ab. Die reale Spannung an der Probe  $U_{ist}$  ist der Spannungsabfall zwischen RE und SE, und wird als Eingangsspannung des Operationsverstärkers VF angelegt, wobei VF einen Verstärkungsfaktor 1 hat. Man erhält zwei Möglichkeiten:

1. wenn  $U_{ist} = U_{soll}$ , d.h.  $I_{in} = I_f$  liefert die Messung exakte Ergebnisse.
2. wenn  $U_{ist} \neq U_{soll}$ , d.h.  $I_{in} \neq I_f$  reagiert der Operationsverstärker CA, um den Spannungsunterschied zwischen  $U_{ist}$  und  $U_{soll}$  wieder zu kompensieren.

Das bedeutet, dass die Spannung über die Regelung des Stromflusses auf die Sollwert  $U_{soll}$  gehalten wird. Der Strom wird über den Operationsverstärker CF als Spannung  $U_{ist}$  gemessen, wobei der Kondensator bei kleineren Strömen das Rauschen verhindern soll.

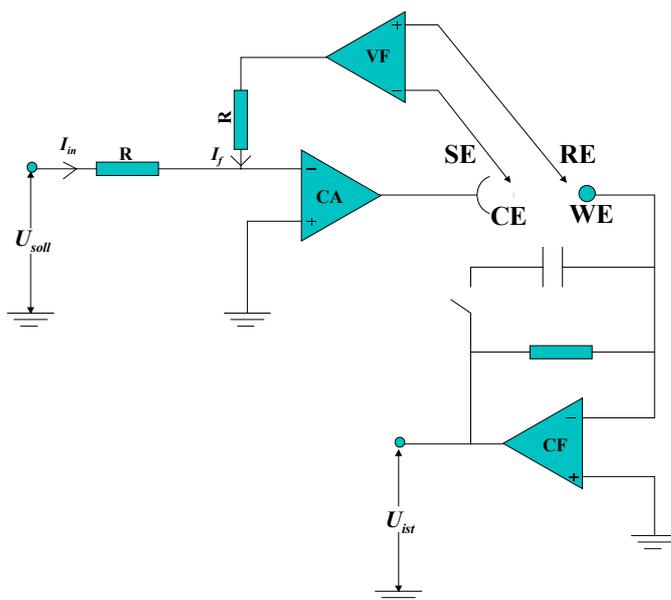


Abbildung (2-1): Einfache Skizze eines Potentiostats, der drei Operationsverstärker enthält.

## 2.1.2 Galvanostatische Messung

Bei der galvanostatischen Messung wird ein konstanter Strom geliefert ( $I_{soll} = I_{ist}$ ), die dazu erforderliche Spannung wird gemessen. Die Stromregelung wird über einen sogenannten Galvanostat durchgeführt. In der Abbildung (2-2) ist eine einfache Prinzipskizze eines Galvanostats dargestellt. Der Galvanostat besteht hauptsächlich aus drei Operationsverstärkern (CA, VF und CF). Beim Anlegen einer Spannung  $U_{in} = R I_{in}$  (wobei  $I_{in} = I_{soll}$ ) am Eingang des Operationsverstärkers CA, fließt in der Arbeitselektrode durch die Probe ein Strom ( $I_f = I_{ist}$ ), der nicht über den Operationsverstärker CF fließen kann sondern über den Widerstand R und dann zum Eingang von CA zurückgekoppelt wird. Es gibt zwei Möglichkeiten:

1. wenn  $I_{soll} = I_{ist}$ , d.h.  $U_{in}$  ist stabil (die Messung liefert exakte Ergebnisse),
2. wenn  $I_{soll} \neq I_{ist}$ , d.h. der Operationsverstärker CA reagiert bis  $I_{soll} = I_{ist}$  erreicht ist.

Die Ausgangsspannung an der Probe ist der Spannungsabfall zwischen der Referenzelektrode RE und der Senseelektrode SE. Dieser wird über den Operationsverstärker VF gemessen.

In dieser Arbeit wurde ein programmierbarer Potentiostat/Galvanostat von der Firma EG&G Model 273A benutzt (siehe Abbildung (2-3)), der mit einem Kontrol-PC über eine serielle Schnittstelle RS-232-C oder über eine IEEE-488 GBIP Interface Karte von der Firma National Instruments verbunden werden kann (für diese Arbeit wurde die Verbindung mit dem PC über die IEEE-488 GBIP Interface-Karte durchgeführt). Das Gerät kann einen Strom von  $\pm 1$  A und eine Spannung  $\pm 100$  Volt liefern.

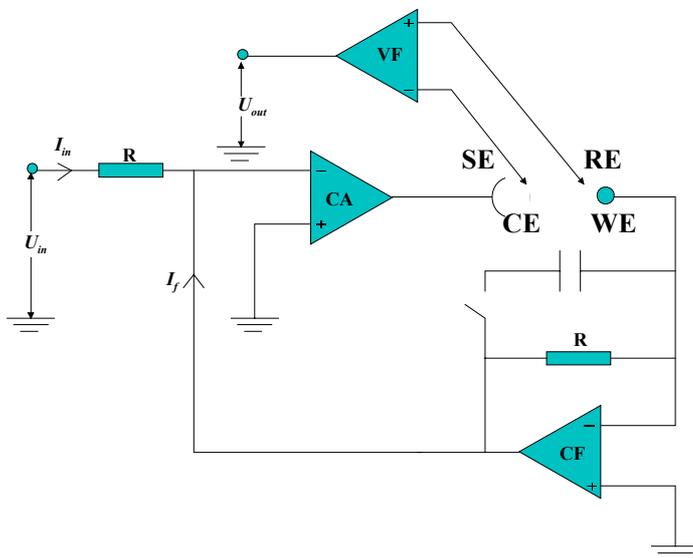


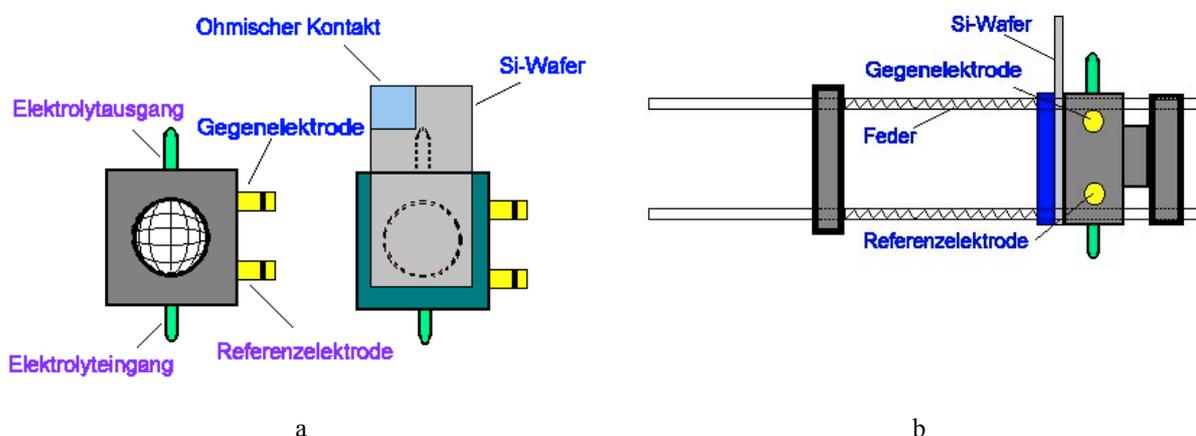
Abbildung (2-2): Eine einfache Prinzipskizze eines Galvanostates.



Abbildung (2-3): Der Potentiostat/Galvanostat EG&G Modell 273A.

### 2.1.3 Elektrochemische Zelle

Um die Vier-Punktmessmethode in einem Silizium-Elektrolyt-System durchzuführen, benötigt man eine sogenannte elektrochemische Zelle, die mit dem Elektrolyt befüllt wird. Dadurch wird die Siliziumprobe mit dem Elektrolyt kontaktiert. Für diese Arbeit wurden zwei elektrochemische Zellen aus PVC (siehe Abbildung(2-4a)) mit verschiedenen Durchmessern (1 und 1.32cm) benutzt. Jede Zelle hat eine Gegenelektrode aus Platindraht (Netz). Ganz nah am Platinnetz wird ein Platindraht festgestellt, der die Referenzelektrode bildet. Der Elektrolyt wird mit einer Peristaltikpumpe von unten eingepumpt.



**Abbildung (2-4):** Eine Schemazeichnung der elektrochemischen Zelle vor (a) und nach (b) dem Einbau in das Mikrobanksystem.

Die elektrochemische Zelle und die Siliziumprobe wurden in einem Mikrobanksystem der Firma Spindler und Hoyer<sup>©</sup> integriert (siehe Abbildung (2-4b)).

### 2.1.4 Elektrochemische Ätzung und Oxidation von Silizium

Bei der Passivierung von Trennfugen sowohl in n- als auch in p-Si wird die Siliziumprobe in einer verdünnten HF-Lösung (0.5%) für eine Minute eingetaucht, um die natürliche Oxid-Schicht aufzulösen.

Für n-Si wird die Trennfuge mit einem Diamantenstift eingeritzt. Der ohmsche Kontakt wird auf einer Seite der Siliziumprobe mit InGa aufgebracht (es gilt auch für p-Silizium). Die Siliziumprobe wird zusammen mit der elektrochemischen Zelle in das Mikrobanksystem eingebaut und der Stromkreis, der in der Abbildung (2-5a) für n-Si dargestellt ist, wird geschlossen. Der Elektrolyt wird in die elektrochemischenzelle gepumpt. Im Fall des n-Si wurde es die Passivierung potentiostatisch durchgeführt (erst HF 1%, d.h. anodische Ätzung und dann CH<sub>3</sub>COOH 5%, d.h. anodische Oxidation). Der Leckstrom wurde auch anodisch im Dunkeln gemessen, weil die anodische Ätzung von n-Silizium im Hellen zur Bildung von

porösen Siliziumschicht führt (siehe Kapitel 1.4.3). Den Erfolg der Passivierungsverfahren kann man über die Abnahme des Leckstroms beweisen.

Für p-Si wird die Siliziumprobe zusammen mit der elektrochemischen Zelle in das Mikrobanksystem eingebaut und der Stromkreis, der in der Abbildung (2-5b) dargestellt ist, wird geschlossen. Weil die anodische Ätzung von p-Silizium mit HF im Dunkeln (entgegen dem n-Silizium) zur Bildung einer porösen Schicht führt, wird die Passivierung in diesem Fall mit einem anderen Elektrolyt, bestehend aus  $\text{CH}_3\text{COOH}$  5% mit  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  2gr/L als Leitsalz (zum Erhöhen der Leitfähigkeit des Elektrolyts), durchgeführt.

Der Passivierungsprozess im Fall p-Silizium ist damit die anodische Oxidation in Essigsäure (elektrochemische Oxidation, siehe Kapitel 1.4.4). Zuerst wird elektrochemisch eine Oxidschicht auf der ganzen Oberfläche der Probe gebildet (anodische Oxidation). Diese Oxidschicht dient als Maske und schützt die Oberfläche der Siliziumprobe vor der nachfolgenden elektrochemischen Reaktion. Danach wird eine Trennfuge mit einem Diamantstift geritzt, die später elektrochemisch passiviert wird. Die anodische Oxidation findet nur an der Stelle der Trennfuge statt; die Oxidmaske schützt die übrige Fläche. Der Leckstrom wurde in diesem Fall (p-Silizium) kathodisch gemessen (siehe Kapitel 1.4.3), wobei der Leckstrom der oxidierten Probe ohne Trennfuge gleich null ist.

Die ganzen Mess- und Passivierungsprozesse wurden mit einem PC über eine IEEE 488-Karte gesteuert und die Messdaten wurden mit dem PC erfasst.

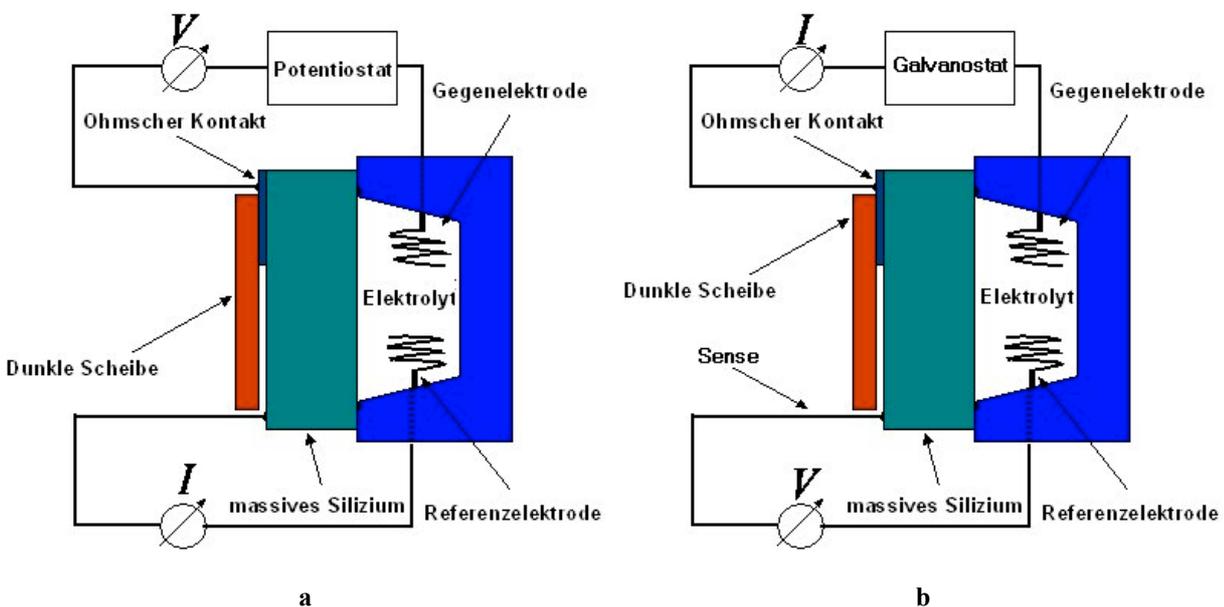


Abbildung (2-5): Skizzen der elektrochemischen Oxidation bzw. Ätzung in n- (a) und p-Si (b).

## 2.2 IV-Kennlinien von Solarzellen

Die IV-Kennlinien der Solarzellen sowohl im Dunkeln als im Hellen wurden mit einer eigens zu diesem Zweck entwickelten Messanlage durchgeführt (siehe Abbildung (2-6)). Weil die Temperatur einen wichtigen Einfluss auf die Leerlaufspannung der Solarzelle hat (siehe Kapitel 1.6.5), müssen die IV-Kennlinien bei konstanter Temperatur gemessen werden. Die Temperaturstabilisierung bei der Messung der IV-Kennlinien der Solarzelle wurde über zwei Peltierelemente erreicht, die über einen PID-Temperaturregler betrieben wurden ( $\pm 1^\circ\text{C}$  Genauigkeit), der mit einem Pt100 Thermistor verbunden war. Der Pt100 Thermistor reagiert sofort auf eine kleine Änderung der Temperatur der Solarzelle und liefert einen Strom, der von der Temperatur abhängig ist (der Pt100 wird mit Temperaturleitpaste in einen Kanal in der Kupferplatte unter der Solarzelle geklebt). Dieses Temperaturregelungssystem ermöglicht die Messung von IV-Kennlinien bei verschiedenen Temperaturen. Die Temperaturdifferenz zwischen den zwei Seiten der Peltierelemente wurde durch einen großen Kühlkörper erreicht, der auf der Rückseite des Peltierelements mit Temperaturleitpaste angeklebt wurde. Die Kühlkörper wurden mit einem Lüfter während der Messung gekühlt.

Die Kupferplatte wurde vor der Messung mit Schleifpapier gereinigt, um die gebildete natürliche Oxid-Schicht auf der Kupferplatte zu entfernen. Damit wird die Kontaktqualität zwischen der Rückseite der Solarzelle und der Kupferplatte verbessert. Die Messung wird mit der Vier-Punktmessmethode durchgeführt, d.h. die Solarzelle wird auf die Kupferplatte gelegt, welche die Arbeitselektrode und die Senselektrode isoliert von einander enthält. Als Senselektrode wird ein Platindraht in einer Nut, der mit Siliconkleber eingefüllt ist, in der Kupferplatte benutzt. Dann wird die Vorderseite der Solarzelle über die Hauptgridfinger in vier Punkten kontaktiert, wobei einer als Referenzelektrode benutzt wird.

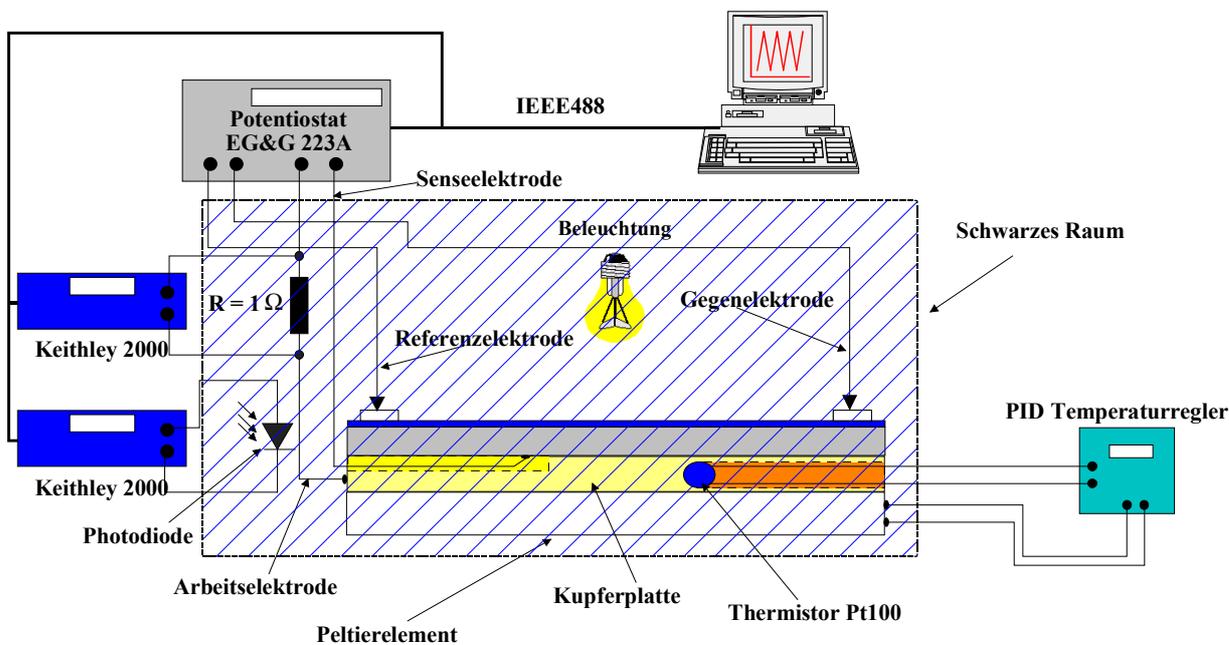


Abbildung (2-6): Skizze der IV-Charakterisierungsmessanlage der Solarzellen im Dunkel und im Hellen.

Danach wird die Temperatur im Temperaturregler eingestellt; sobald die gewünschte Temperatur erreicht wird, kann man die Messung der IV-Kennlinien in Sperr- oder in Durchlassrichtung im Dunkeln beginnen. Die Spannung wird über den Potentiostat EG&G 237A angelegt und gesteuert. Der Strom wird über einen Widerstand von  $1\Omega$  als Spannungsabfall mit einem Keithley 2000 gemessen. Die Messung wird durch einen PC über die IEEE 488 Karte gesteuert. Die Messdaten werden erfaßt und präsentiert.

Bei der Messung im Hellen wurde die Solarzelle mit zwei Halogenlampen homogen beleuchtet. Die Halogenlampen wurden über eine Gleichspannungs-Stromquelle versorgt. Die Beleuchtungsintensität wurde unabhängig und kontinuierlich mit einer Photodiode (Photodiode mit integriertem Verstärker besitzt eine gute Temperaturstabilität) ermittelt, die unmittelbar bei der Solarzelle am Probenhalter eingebaut ist.

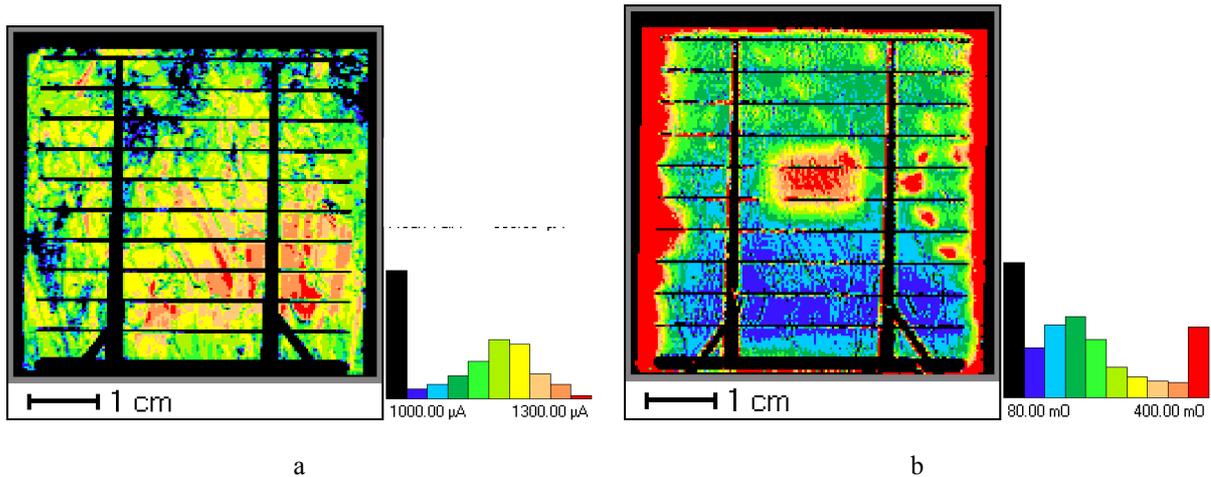
Da die Beleuchtungsintensität während der Messung etwas driftet, wird der Photostrom  $I_{scale}$  der Photodiode benutzt, um den gemessenen Strom der Solarzelle  $I_{r_{mess}}$  auf gleiche Beleuchtungsverhältnisse zu korregieren. Die dazu verwendete Formel ist

$$I_{real} = I_{mess} - I_{sc} \left[ 1 - \left( \frac{I_{scale\_0}}{I_{scale}} \frac{Abs\_I\_scale}{I_{scale}} \right) \right], \quad (2-2)$$

$I_{sc}$  ist der Kurzschlußstrom der Solarzelle, und  $I_{scale\_0}$  ist der erste gemessene Wert des Stroms der Photodiode bei 0V.  $Abs\_I\_scale$  ist ein Referenzwert des Stroms der Photodiode. Er wird vor der Messung nach der Stabilisierung der Beleuchtung gemessen und im Computer-Messprogramm eingesetzt. Dann wird das gleiche Verfahren bei der Messung der IV-Kennlinien im Dunkeln benutzt.

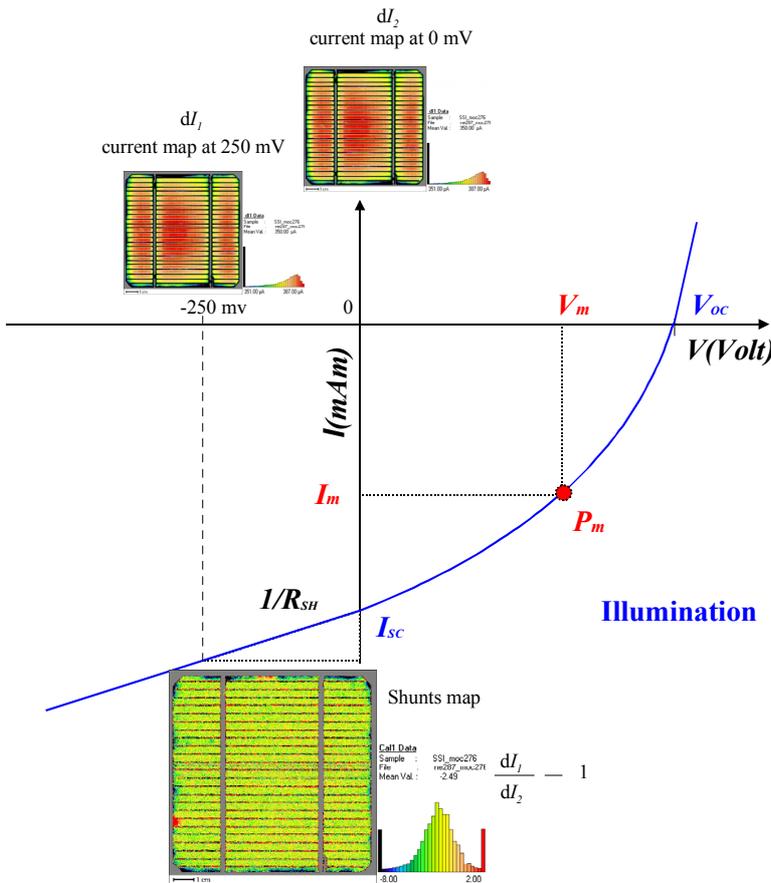
### 2.3 Lokale Charakterisierung der Solarzelle mit CELLO

In dieser Arbeit wurde die CELLO-Technik benutzt [CAR00], um die Solarzelle lokal zu charakterisieren. Mit der CELLO-Technik wird die Solarzelle mit einem intensitätsmodulierten Laser gescanned und gleichzeitig zusätzlich homogen beleuchtet. Mit der Nutzung einer Lock-in-Technik [SCO94] wird die Kleinsignalantwort des Stroms und der Spannung über die Solarzelle bei verschiedenen Punkten der IV-Kennlinie untersucht. Dies erlaubt, viel mehr Informationen über die Solarzelle als nur den lokalen Photostrom (wie bei LBIC ist) zu extrahieren (z.B. der lokale Photostrom plus die lokalen "Shunts" sowie der lokale serielle Widerstand). Die „Maps“ in Abbildung (2-7) zeigen ein LBIC- (a) und CELLO-Map (b) einer mutlikristallinen Siliziumsolarzelle  $5 \times 5 \text{ cm}^2$ .



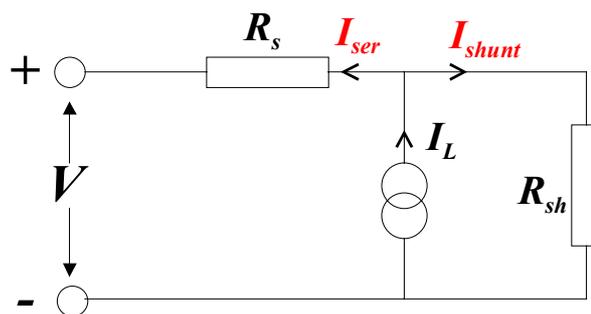
**Abbildung (2-7):** LBIC- (a) und CELLO- (b) Maps einer multikristallinen Siliziumsolarzelle, die selbst-induzierte Defekte in den Gridfingern hat, die der LBIC-Map nicht zeigen konnte.

Der LBIC-Map konnte nicht die eingebrachten Defekte auf dem Grid in der Mitte zeigen; während CELLO-Maps genau zeigen, wo die Gridfinger aufgelöst wurden. Wie werden nun die "Shunts" in der Solarzelle mit CELLO lokalisiert? Bei der CELLO-Technik wird die Strom-antwort einer beleuchteten Siliziumsolarzelle bei verschiedenen angelegten Spannungen z.B. bei -250 mV ( $dI_1$ ) und bei 0 V ( $dI_2$ ) gemessen. Durch das Dividieren der Daten von Map  $dI_1$  durch die Daten von Map  $dI_2$  erhält man eine gute Annäherung an ein "Shunt"-Mapping (siehe Abbildung (2-8)).



**Abbildung (2-8):** Lokalisierung von "Shunts" in einer Siliziumsolarzelle mit der CELLO-Technik durch die Charakterisierung der Solarzelle bei verschiedenen Punkten der IV-Kennlinie.

Dies kann man so interpretieren: In einem vereinfachten Ersatzschaltbild einer Solarzelle mit lokalen "Shunts" (siehe Abbildung (2-9)) wird die Solarzelle unter Beleuchtung als Stromquelle dargestellt.



**Abbildung (2-9):** Ein vereinfachtes Ersatzschaltbild erklärt den Einfluß der lokalen "Shunts" auf den gelieferten Strom der Solarzelle.

Wie zuvor beschrieben, werden nach der Messung der  $dI_1$ -Map (Sperrrichtungsbedingung) und der  $dI_2$ -Map (Kurzschlussstrombedingung) die gemessenen Daten in die folgende Gleichung eingesetzt, wobei gilt

$$\frac{dI_1}{dI_2} - 1 = M \quad (2-3)$$

$M$  ist ein Maß des Widerstands  $R_{sh}$  der Solarzelle.

1. Für eine Solarzelle, die keine "Shunts" hat, gilt:

$$\frac{dI_1}{dI_2} - 1 \approx 0 \quad (2-4)$$

Der Strom ändert sich ganz wenig mit der Spannung in Sperrichtung.

2. Wenn die Solarzelle aber starke "Shunts" beinhaltet, d.h.  $R_{sh} < R_s$ , dann gilt:

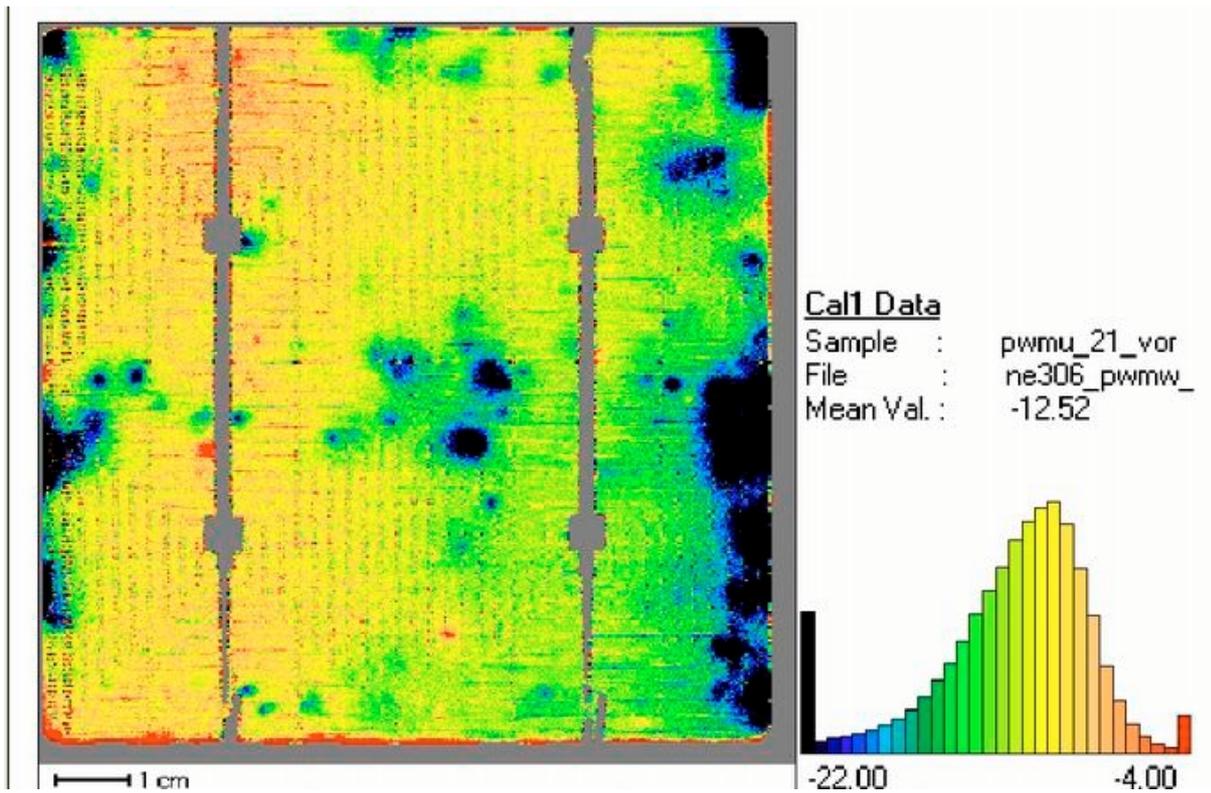
$$\frac{dI_1}{dI_2} - 1 < 0 \quad (2-5)$$

Der Strom fließt bei höherer Spannung (Sperrichtung) mehr durch die "Shunts" statt durch den äußeren Kreis, d. h.  $dI_1 < dI_2$ . In diesem Fall zeigt die CELLO-Map "Shunts" als dunkle Flächen, wobei die "Shunts" meistens am Rand zu finden sind (siehe Abbildung (2-10)). In dieser Abbildung wird die "Shunts"-Map einer sehr schlechten  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  multikristalline Siliziumsolarzelle dargestellt.

3. Wenn die Solarzelle schwache "Shunts" hat, d.h.  $R_s < R_{sh}$ , dann ist:

$$\frac{dI_1}{dI_2} - 1 > 0 \quad (2-6)$$

Der Strom fließt bei höherer Spannung (Sperrichtung) weniger durch die "Shunts" sondern durch den äußeren Kreis, d.h.  $dI_2 < dI_1$ . In diesem Fall wird die Shuntichte niedriger und die schwarzen Flächen nehmen stark ab.



**Abbildung (2-10):** Ein CELLO-Map einer Solarzelle, die sowohl Volumen- als Randshunts hat (schwarze Gebiete).

## 2.4 Weitere Messverfahren

### 2.4.1 Mikroskopie

In dieser Arbeit wurden Proben mit dem Lichtmikroskop von der Firma Leitz<sup>®</sup> Typ Ergolux 200 untersucht. Eine digitale Kamera der Firma Leica ist an das Lichtmikroskop angeschlossen. Die detaillierten Untersuchungen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop von der Firma Philips<sup>®</sup> Model XL 30 gemacht, das eine integrierte digitale Bildbearbeitung hat.

## Kapitel 3

# Prinzip der Si-Passivierung

In diesem Kapitel werden die Möglichkeiten diskutiert, die Chemie und Elektrochemie des Siliziums bieten, um Defekte in n- und p-dotiertem Silizium sowie in prozessierten Solarzellen zu passivieren.

### 3.1 Vereinzeln von verschiedenen Bereichen auf Siliziumsolarzellen

Es ist bekannt, dass die multikristallinen Siliziumsolarzellen einen niedrigeren Wirkungsgrad als die monokristallinen Siliziumsolarzellen besitzen [GRE92]. Der Unterschied im Wirkungsgrad zwischen den kommerziellen multi- und den monokristallinen Siliziumsolarzellen, die identisch prozessiert wurden, liegt bei ca. 1.5%. Dies gilt auch für solche multikristalline Siliziumsolarzellen, die im Mittel die gleiche Diffusionslänge besitzen wie monokristalline. Die Ursache für diese Verluste soll in dieser Arbeit geklärt werden.

Um diese Verluste zu klären, wurden auch von anderen Gruppen große Anstrengungen unternommen. Zunächst wurde vermutet, dass starken Verluste durch lokale Kurzschlüsse ("Shunts"), die an den Korngrenzen entstehen könnten [GOE98], verursacht werden. Neuere Ergebnisse [LAN01a] zeigen, dass an Korngrenzen in den multikristallinen Siliziumsolarzellen keine "Shunts" existieren, außer beim Vorhandensein sogenannter Inversionskanäle, die gelegentlich an manchen Korngrenzen in sehr beschädigtem multikristallinen Siliziumsolarzellen gefunden wurden [BRE02f].

Es wurde auch vermutet, dass die inhomogene Verteilung der Diffusionslänge bzw. des Stroms in multikristallinen Siliziumsolarzellen für den relativ niedrigen Wirkungsgrad verantwortlich ist, da im Prinzip schon ein sehr kleiner schlechter Bereich auf einer Solarzelle aufgrund der lateralen Diffusionslängenverteilung den Wirkungsgrad der Solarzelle stark reduzieren kann.

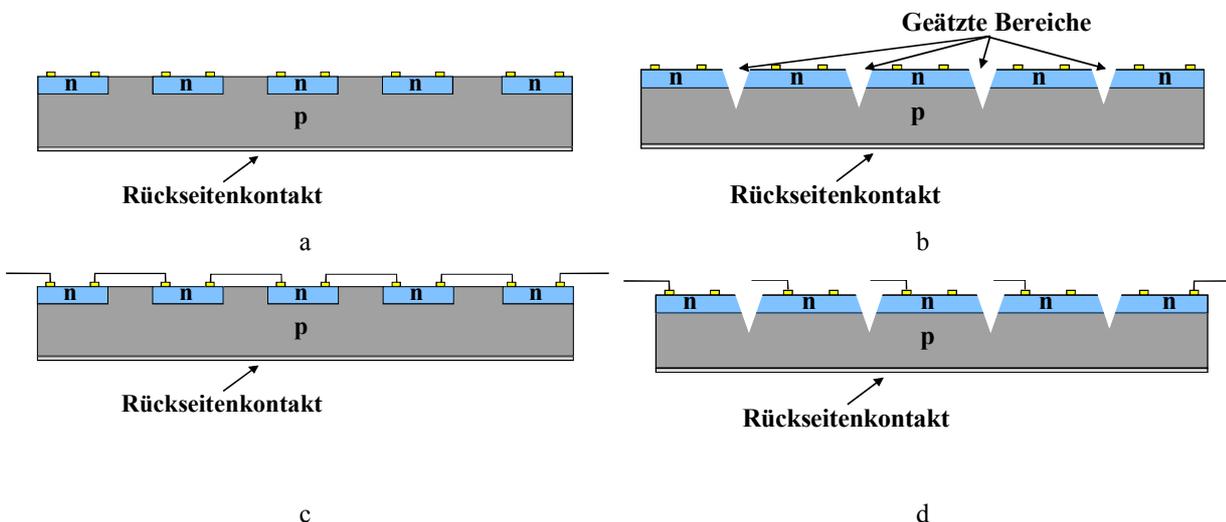
Ein Ansatz zur Klärung der Wirkungsgradreduktion durch die inhomogene Verteilung der Diffusionslänge ist das Herstellen sehr vieler kleiner Solarzellen auf einem großen Wafer, die unabhängig von einander vermessen werden können. Diese Solarzellen wurden Mini-Solarzellen (siehe Abbildung (3-1a)) [HÄB95, GRO97, KEL00] und Mesa-Dioden (MASC) (siehe Abbildung (3-1b)) [HÄB95, BRE94a] genannt.

Im Fall der Mini-Solarzellen werden die kleinen Solarzellen auf dem Siliziumwafer mit Hilfe der "Photolithographie"-Technik hergestellt. Die kleinen Solarzellen werden getrennt voneinander charakterisiert (IV-Kennlinien). Danach werden die Mini-Solarzellen zusammen verschaltet (siehe Abbildung (3-1c)) und die so entstehende große Solarzelle vermessen [BAL96, AGO01]), dadurch kann man den Einfluss jeder einzelnen Mini-Solarzelle auf die entsprechende Gesamtsolarzelle bestimmen.

Bei der Herstellung von Mesa-Dioden geht man den umgekehrten Weg. Auf einer fertig prozessierten und vermessenen Solarzelle, die weitestgehend auch lokal charakterisiert ist (z.B. mit LBIC), werden mit Hilfe einer fertigen Maske Mesa-Dioden hineingeätzt, d.h. der Emitter wird in sehr viele Einzeldioden aufgeteilt, die anschließend einzeln kontaktiert werden, um die Dunkelkennlinie zu vermessen (siehe Abbildung (3-1d)). So kann der Einfluss jeder Diode auf die IV-Kennlinie der gesamten Reihe von Solarzellen untersucht werden.

Mini-Solarzellen und Mesa-Dioden sind jedoch nicht "normale" kommerzielle prozessierte Solarzellen, sondern speziell für diesen Zweck künstlich geschaffene Strukturen. In dieser Arbeit wurde der Einfluss der inhomogenen Verteilung der Diffusionslänge (die Diffusionslänge für manche Bereiche ist sehr niedrig) auf den Wirkungsgrad von normalen prozessierten kommerziellen Siliziumsolarzellen untersucht.

Um den Einfluss eines schlechten Bereichs auf die Solarzellenparameter zu untersuchen, wurden zunächst schlechte Bereiche identifiziert und anschließend vereinzelt (ohne Zerstörung oder Zerbrecen der Solarzelle). Danach kann man die Solarzelle ohne den Einfluss der schlechten Bereiche vermessen und die einzelnen schlechten Zonen separat charakterisieren.



**Abbildung (3-1):** Schemadarstellungen der Mini-Solarzellen auf einem Wafer (vor (a) und nach der Verbindung (c)) und der Mesa-Dioden (vor (b) und nach der Verbindung (d)).

### 3.1.1 Abtrennen lokaler Bereiche auf einer Solarzelle

Eine Siliziumsolarzelle besteht, wie im Kapitel 1.6.1 beschrieben, aus einem pn-Übergang, Rückseitenkontakt, Grid (Vorderseitenkontakt) und einer AR-Schicht. Wie bei den Mesastrukturen reicht es also aus, den Emitter und das Grid an den Rändern durchzutrennen. Neben den Photostromverlusten kann eine Trennfuge, wie im Kapitel 1.6.4.1 beschrieben, zu einer drastischen Erhöhung des Leckstroms der gesamten Solarzelle führen. Deswegen muss die Trennfuge passiviert werden, d.h. der künstlich induzierte Leckstrom muss reduziert werden.

### 3.1.2 Verfahren zur Herstellung und Passivierung einer Trennfuge

Bei der Entwicklung einer Passivierungsmethode einer Trennfuge muss man berücksichtigen, dass die zusätzlichen entstehenden Leckströme, die durch eine Trennfuge entstehen, in verschiedenen Bereichen der Solarzelle generiert werden und zwar:

1. im n-Bereich,
2. im p-Bereich und
3. in der RLZ.

Zunächst werden die mögliche Passivierungsmethoden für eine Trennfuge nach n- und p-Si getrennt. Für beide Dotierungstypen gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Si-Bereiche mit Defekten können anodisch oxidiert werden. Der Defekt wird somit in einer Oxid-Schicht begraben, wodurch er als Leckstromquelle nicht mehr in Frage kommt.
2. Der Defekt kann herausgeätzt werden [FÖL80, LEH02g]. Dies kann entweder bei direkter Ätzung oder bei indirekter Ätzung erfolgen. Für die indirekte Ätzung wird die defekte Stelle zunächst oxidiert und in einem weiteren Schritt das Oxid aufgelöst bzw. herausgeätzt. Wie im Kapitel 1.4 beschrieben wurde, sind hierfür sowohl die rein chemische, als auch die elektrochemische Ätzung möglich. Im Fall der elektrochemischen Ätzung benötigt man jedoch Löcher für die Reaktionen (siehe Kapitel 1.4.3). Somit ergibt sich ein prinzipieller Unterschied zwischen p- und n-Si, da Löcher im p-Si Majoritäten sind. Dies bietet jedoch auf n-Si einen zusätzlichen Freiheitsgrad, da eine elektrochemische Reaktion durch lokale Beleuchtung auf kleine Bereiche beschränkt werden kann.

Die theoretischen Grundlagen über die elektrochemische Ätzung und Oxidation von n-Si und p-Si mit HF und  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , wie in den Kapiteln 1.4.3 und 1.4.4 beschrieben, wurden benutzt, um eine Trennfuge auf n-Si und p-Si zu passivieren. Wie im Kapitel 4.2 erklärt wird, wurde zunächst die anodische Ätzung von n-Si mit HF als Elektrolyt benutzt, um eine Trennfuge zu passivieren. Die elektrochemische Reaktion wird nur an der Trennfuge stattfinden, weil die Löcher, die für die elektrochemische Reaktion notwendig sind, durch die Trennfuge generiert werden. Um die Qualität der Passivierung zu testen, wurde die IV-

Kennlinie bzw. der Leckstrom gemessen. In Kapitel 4.2 wird gezeigt, dass die Passivierung einer Trennfuge auf n-Si mit HF zwar möglich, aber nicht sinnvoll ist, weil die Reaktion lange Zeiten braucht, was auch zur Auflösung des Grids der Solarzelle führen könnte. Deswegen wurde nach einem anderen Elektrolyten gesucht, insbesondere wurde Essigsäure als Elektrolyt oder Oxidationsmittel [LEH02g] getestet. Die Passivierung wurde hier als anodische Oxidation und nicht mehr als anodische Ätzung durchgeführt, da Essigsäure das Silizium nicht ätzen kann. Diese anodische Oxidation mit Essigsäure für eine Trennfuge in n-Si war erfolgreich und führte zu einer starken Senkung des Leckstroms.

Deshalb wurde es im zweiten Schritt ebenfalls benutzt, um eine Trennfuge auf p-Si zu passivieren. Da aber, wie im Kapitel 1.4.4 beschrieben, im Fall des p-Si Löcher als Majoritätsladungsträger und nicht die Minoritätsladungsträger vorliegen, wird die anodische Oxidation auf der ganzen Fläche der Probe und nicht nur an der Stelle der Trennfuge stattfinden. Deshalb musste die Passivierungsmethode, die für n-Si optimiert war, bei der Arbeit mit p-Si angepasst werden. Es wurde deshalb zunächst eine Oxid-Schicht anodisch (wie im Kapitel 4.3 geklärt ist) auf der ganzen Fläche der Probe als Maske aufgebracht (anodische Oxidation mit Essigsäure). Danach wurde die Trennfuge durch die Oxidmaske gekratzt und anodisch lokal oxidiert bzw. passiviert. In diesem Fall fließt der Strom nur dort, wo die Oxid-Schicht zerstört ist. Die elektrochemische Passivierung der Trennfuge auf p-Si mit Essigsäure als Elektrolyt war auch erfolgreich. Der Leckstrom wurde stark reduziert. Der Erfolg mit n- und p-Si war ein wichtiger Schritt auf dem Weg zur Entwicklung einer Passivierungsmethode einer Trennfuge auf einer richtigen normalen Silizium-solarzelle.

Für die Passivierung einer Trennfuge auf einer Siliziumsolarzelle mußten wir Lösungen für andere Probleme finden, z.B. die Herstellung von Trennfugen, die Lokalisierung der elektrochemischen Reaktion und die Neben-Reaktionen, die am Grid stattfinden können. Alle diese Probleme und ihre Lösungen werden ausführlich im Kapitel 4.6 geklärt. Nach der Beseitigung aller Probleme wurden verschiedene Elektrolyten getestet. Zunächst wurde die Essigsäure benutzt. Die IV-Charakterisierung der Solarzelle (siehe Kapitel 4.7.1) zeigten keine entsprechende Verbesserung wie bei n- und p-Si. Dann wurde die KOH-Lösung als Elektrolyt getestet, weil das KOH eine gute Ätzlösung [BOG67, KÖH98] für das Silizium darstellt. Die Passivierung der Trennfuge mit KOH war sehr erfolgreich und die Ergebnisse werden im Kapitel 4.7.2 gezeigt. Damit wurde eine reproduzierbare Passivierungsmethode von Trennfugen in Siliziumsolarzellen entwickelt.

### **3.1.3 Bestimmung des Einflusses eines schlechten Bereiches auf den Wirkungsgrad in Siliziumsolarzellen**

Die entwickelte Passivierungsmethode wurde getestet, wie in den Kapiteln 4.7.3 und 4.7.4 gezeigt wird. Zuerst wurde dabei eine Ecke von einer multikristallinen Siliziumsolarzelle vereinzelt bzw. elektrisch isoliert und charakterisiert (mit CELLO-Technik). Letztendlich wurde erfolgreich bewiesen, dass die elektrischen Verluste auch in den normalen kommerziellen multikristallinen Siliziumsolarzellen durch die inhomogene Verteilung der Diffusionslänge verursacht werden, da der Einfluss eines schlechten Bereichs (mit CELLO aufgefunden) auf den Wirkungsgrad der gesamten Solarzelle untersucht wurde, wobei der Wirkungsgrad der Solarzelle nach der Isolierung des schlechten Bereiches stark verbessert

werden konnte. Der schlechte Bereich wurde auch getrennt von der gesamten Solarzelle lokal charakterisiert.

### 3.2 Passivierung der Rand-"Shunts" in Siliziumsolarzellen

Nach der erfolgreichen Abtrennung von Bereichen auf Solarzellen, vor allem mit KOH, die zeigten, dass viele Siliziumsolarzellen starke Rand-"Shunts" besitzen, die für die starken Wirkungsgradverlust verantwortlich sind [MCI00, PEA92, HUL98], wurde eine Passivierung für die Rand-"Shunts" mit KOH getestet. Das Ziel dieses Teils der Arbeit ist die Entwicklung einer einfachen, billigen und schnellen Methode um die ohmschen Rand-"Shunts" und die anderen Defekte, die am Rand der Siliziumsolarzelle liegen, ohne Verlust an Fläche der Solarzelle zu passivieren.

Wie im Kapitel 1.6.4.2 ausführlich erläutert wurde, gibt es drei bekannte benutzte Passivierungsmethoden für die Rand-"Shunts" in Siliziumsolarzellen. Die erste Methode ist die Plasmaätzung der Ränder [HOV75, PAT95]. Die zweite Methode ist das Abtrennen der Ränder mit einer Diamantsäge [HAU01, ALT96]. Die dritte Methode ist auch das Abtrennen der Ränder aber mit einem LASER [BRE01c]. Die drei erwähnten Methoden haben Nachteile, die zu elektrischen Verlusten in den hergestellten Solarzellen führen können (siehe Kapitel 1.6.4.2).

Prinzipiell wird eine schnelle und lokale (nur am Rand) chemische Reaktion benötigt, um die sogenannten Ohmschen Rand-"Shunts" zu entfernen bzw. passivieren. Aber wie kann man es erreichen, dass die Reaktion lokal und schnell abläuft? Es gibt zwei Möglichkeiten:

**a. Elektrochemisch:** Anodische Ätzung mit KOH, wie vorher im Kapitel 4 beschrieben wurde (Passivierung einer Trennfuge) aber in dieser Situation hat die elektrochemische Reaktion Nachteile, diese sind:

- 1- es ist schwer, die Reaktion ohne Maske nur auf den Rand der Solarzelle zu begrenzen wird (Zerstörung von größeren Flächen)
- 2- die elektrochemische Reaktion kann sowohl einen Teil des Grids als auch den Rückseitenkontakt der Solarzelle auflösen.

**b. Chemisch:** Im Anhang D wird gezeigt, dass erst die Nutzung von sehr verdünnten starken Siliziumätzmischung (HF mit HNO<sub>3</sub>) getestet wurde. Die gemessenen Ergebnisse zeigten einen sehr großen Verlust an Fläche und eine Zerstörung der AR-Schicht (durch den HF-Dampf).

Es bleibt die Möglichkeit, dass die Passivierung der Rand-"Shunts" durch die lokale Ätzung mit KOH-Lösung erreicht wird.

Dazu wurde zuerst versucht, den Rand einer Solarzelle für einige Minuten in kochende KOH-Lösung einzutauchen (siehe Kapitel 5.2), aber hier gab es zwei Probleme. Das erste Problem war: die heißen KOH-Blasen, die eine große Fläche der Solarzelle zerstören können (Flächenverlust), d.h. die Reaktion war nicht scharf zu lokalisieren. Das zweite Problem ist die relativ lange Zeit, die für eine Passivierung gebraucht wurde. Im Kapitel 5.2 wird auch

gezeigt, dass diese Randpassivierung der Siliziumsolarzelle mit heißer KOH-Lösung wegen des Flächenverlusts (und damit Verlust an Photostrom) nur für sehr schlechte Solarzellen erfolgreich war, die sehr starke Rand-"Shunts" besitzen.

Deswegen wurde eine andere Methode untersucht, die im Kapitel 5.3 näher erläutert wird, und zwar: zuerst wird der Rand der Solarzelle lokal und schnell mit einer Heizplatte erhitzt und danach wird eine geringe Menge von kalter KOH-Lösung auf den heißen Rand (1 mm tiefe Nut ausgefüllt mit KOH-Lösung) aufgebracht. In dieser Situation war die Reaktion schnell (Sekunden) aber ebenfalls nicht nur am Rand der Solarzelle zu lokalisieren (obwohl die Lokalisierung besser war als im Fall der heißen KOH-Lösung). Auch diese Methode war nur erfolgreich für schlechte Solarzellen.

Am Ende wurde eine andere Methode entwickelt, die im Kapitel 5.4 beschrieben wird. In dieser Methode wird zunächst eine vordefinierte Menge von kalter KOH-Lösung auf den Rand der Solarzelle aufgebracht (durch schnelle Berührung des Rands mit einem Schwamm, der mit der KOH-Lösung befeuchtet ist). Danach wird der feuchte Rand schnell und lokal erhitzt (lokale Ätzung).

Mit dieser Methode wurde ein größerer Erfolg erzielt (siehe Kapitel 5.5). Die Methode wurde sowohl mit den schlechten als auch mit den guten (mono-, multi-kristalline und EFG-Material) Siliziumsolarzellen getestet. Der Wirkungsgrad von schlechten Solarzellen wurde sehr stark verbessert (mit vernachlässigbarem Flächenverlust). Es wurde weiterhin keine Verschlechterung der Solarzellenparametern (sondern immer nur eine Verbesserung des Leckstroms) nach der Randpassivierung von guten Solarzellen (Solarzellen ohne Rand-"Shunts") gemessen. Die Methode war schnell, einfach, billig, und effektiv. Damit wurde das zweite Ziel der Arbeit erreicht.

Wie im Kapitel 5.6 beschrieben wird, wurde dann die Temperaturabhängigkeit des Leckstroms für die Siliziumsolarzellen untersucht, wobei gezeigt wurde, dass der Leckstrom in die Solarzellen, bei denen man eine große Verbesserung ihres Wirkungsgrades nach der Passivierung der Rand-"Shunts" mit der entwickelten Methode erwarten kann, ein unerwartetes Temperaturverhalten zeigt. Damit kann man bei der Herstellung die „reparaturfähigen“ Solarzellen erkennen. Letztlich wurde ein modifiziertes Ersatzschaltbild für die schlechten Solarzellen vorgeschlagen (siehe Anhang E), das die Ergebnisse der Leckstrommessungen simulieren kann.

## Kapitel 4

# Lokale Charakterisierung von Siliziumsolarzellen

In diesem Kapitel werden die Methoden und die experimentellen Ergebnisse zur Passivierung von Trennfugen in n-, p-Silizium und in Siliziumsolarzellen dargestellt. Am Ende werden die gemessenen Ergebnisse der Isolierung eines schlechten Gebietes auf Siliziumsolarzellen und der Einfluss der Isolierung auf die Solarzellenparameter gezeigt.

### 4.1 Einführung

Wie im Kapitel 1.6.4.1 beschrieben wurde, besteht eine Trennfuge (Kratzer) auf einem Siliziumwafer oder einer Siliziumsolarzelle aus vielen verzweigten, kleinen Kratzern, die sowohl tief als oberflächlich sein können. Dies macht die Passivierung der Trennfuge ziemlich schwierig.

### 4.2 Passivierung von Trennfugen in n-Si

#### 4.2.1 Methode

Die Passivierung einer Trennfuge wird durch die Nutzung der Eigenschaften von Elektrolyt-Halbleiter-Kontakten durchgeführt (anodische Ätzung und anodische Oxidation, siehe Kapitel 1). Dafür wurden Siliziumproben mit verschiedenen Dotierungen (1.5, 5, 10 und 20  $\Omega\text{cm}$ ) und Orientierungen ((100) und (111)) benutzt. Die Siliziumprobe wird zunächst für eine Minute in eine 0.5% HF-Lösung eingetaucht, um die Oxid-Schicht ( $\text{SiO}_2$ ), die darauf ist, aufzulösen. Mit einem Diamantstift wird auf der Probe eine künstliche Trennfuge mit definierter Länge und die Tiefe erzeugt. Durch eine InGa (Indium-Gallium)-Legierung wird ein ohmscher Kontakt zur Probe hergestellt.

Die Probe wird nun in eine elektrochemische Zelle eingebaut, wie sie in Abbildung (2-4a,b) im Kapitel 2 gezeigt ist. Der effektive Probendurchmesser beträgt 1 cm. Die Trennfuge in n-Si muss im Dunkeln passiviert werden, weil die Beleuchtung bei gleichzeitiger anodischer Spannung zu Makroporenbildung führen würde (siehe Kapitel 1.4.3). Der Elektrolyt wird

ständig durch die Messzelle gepumpt. Als Elektrolyt wird HF 1% und Essigsäure (CH<sub>3</sub>COOH) 5% verwendet (siehe Kapitel 2.1.4). Der Mess- und Passivierungsaufbau ist in Abbildung (2-5a) dargestellt. Die Leckströme werden bei einer Änderung der Spannung zwischen 0 und 5 Volt gemessen, wie im Kapitel 2.1.4 beschrieben wurde.

## 4.2.2 Ergebnisse

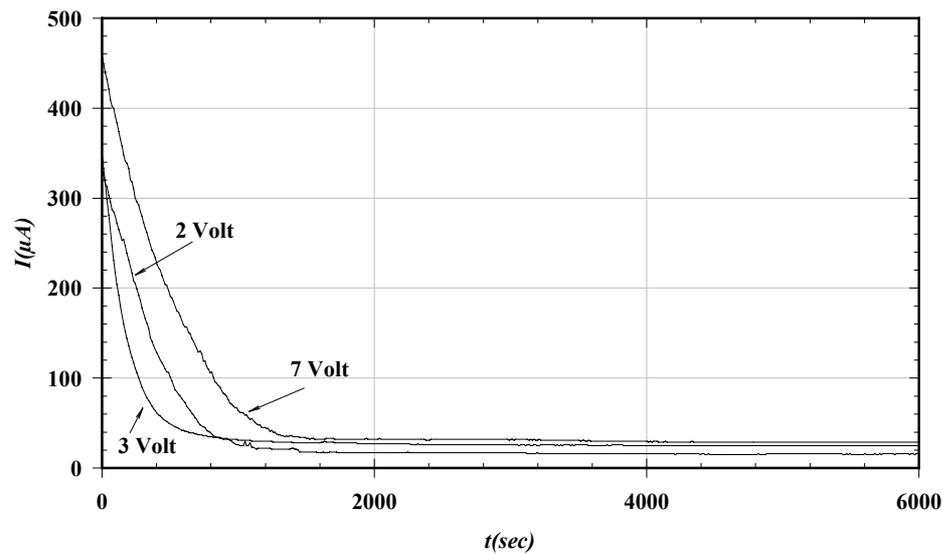
### 4.2.2.1 Passivierung einer Trennfuge in n-Si mit HF

Die folgenden Ergebnisse wurden bei der Durchführung einer elektrochemischen Passivierung (potentiostatisch) einer Trennfuge mit HF bei Raumtemperatur gemessen (anodische Ätzung des n-Si). Die Löcher, die für die elektrochemische Reaktion erforderlich sind (siehe Kapitel 1.1.3), werden im wesentlichen durch die Trennfuge generiert (Leckstrom), da eine Photogeneration durch die Abdunklung des Aufbaus ausgeschlossen wird. Das heißt, die elektrochemische Reaktion wird nur an der Trennfuge stattfinden. Die Kurven in Abbildung (4-1) wurden für 1.5 Ωcm Siliziumproben (100) bei Raumtemperatur gemessen, in die jeweils eine Trennfuge von 4 mm Länge gekratzt wurde. Die Passivierung der Trennfugen wurde bei einer Spannung von 2, 3 und 7 V durchgeführt. Die Kurven zeigen für alle angelegten Spannungen einen klaren Abfall im Leckstrom mit der Zeit. Weiterhin lässt sich feststellen, dass die schnellste Passivierung bei 3 Volt erreicht wurde (ungefähr 600 sec).

Die unterschiedliche Passivierungszeit bei verschiedenen Spannungen könnte von mehreren Parametern abhängig sein. Zum Beispiel können Defekte oder die Trennfugen unterschiedlich tief oder breit sein. Die tiefen und stärker verzweigten Kratzer brauchen viel mehr Zeit um passiviert zu werden als die oberflächlichen Defekte. Um dieses Problem zu lösen, müssen die Kurven in Abbildung (4-1) umskaliert werden. Der Skalierungsfaktor wurde durch die Größe des Stroms vor der Passivierung, der mit der Defektgröße skaliert, berechnet (siehe Gleichung (4-1)).

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{I_1}{I_2} \quad (4-1)$$

$A_1$ ,  $A_2$  sind die Flächen der Trennfugen auf der ersten bzw. der zweiten Probe.  $I_1$ ,  $I_2$  sind die zugehörigen Leckströme, die durch die Trennfuge entstehen (vor der Passivierung). Der Wert des Leckstroms für die Probe, die bei 3 Volt passiviert wurde, dient dabei als Referenzwert. Aus den Ergebnissen in Abbildung (4-4) wurde der Skalierungsfaktor  $\alpha$  berechnet (siehe Tabelle (4-1)).



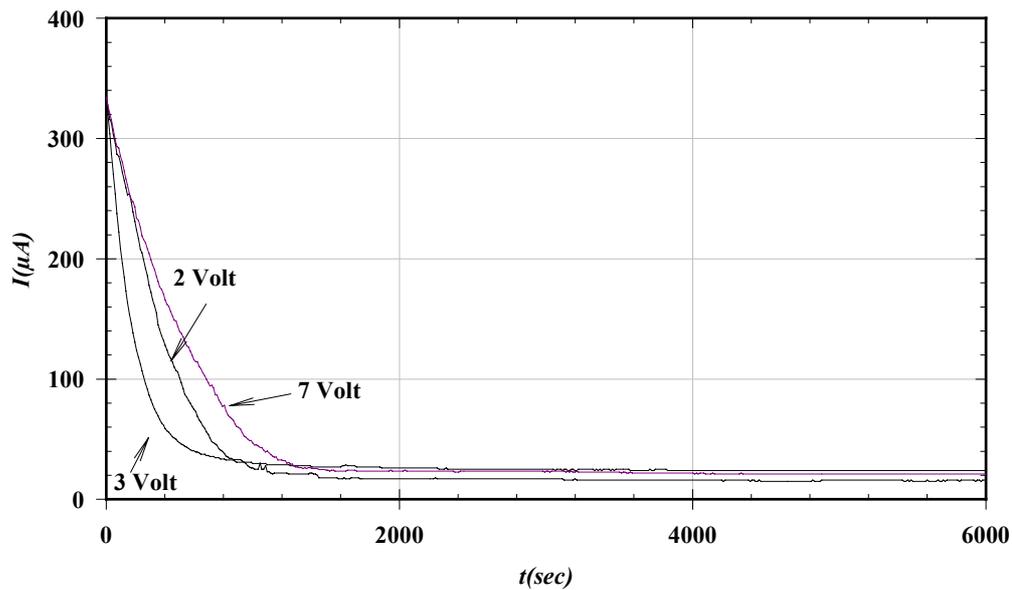
**Abbildung (4-1):** Leckstrom eines 4 mm langen definierten Kratzers über die Zeit bei verschiedenen Spannungen. Bei 3 Volt wurde die schnellste Passivierung erreicht.

$V(\text{Volt})$	$I(\text{mA})$	$\alpha = I / 333$
2	349	1.048
3	333	1
7	458	1.37

**Tabelle (4-1)**

Die gemessenen Ströme werden dann durch  $\alpha$  dividiert. Das Ergebnis ist in Abbildung (4-2) dargestellt und zeigt ebenfalls, dass die schnellste Passivierung bei 3 Volt erreicht wurde.

Wie in [KÖH98, LÖW90] gezeigt, spielt die Orientierung des Siliziums eine wichtige Rolle für die Ätzrate. Weil die multikristallinen Siliziumsolarzellen aus vielen unterschiedlich orientierten Kristallen bestehen, war es naheliegend, den Einfluss der Orientierung auf den Leckstrom zu untersuchen.



**Abbildung (4-2):** Umskalierte Messergebnisse aus Abbildung (4-1). Auch hier zeigt sich, dass die Passivierung bei 3 Volt am schnellsten ist.

Die Ergebnisse zu diesen Untersuchungen werden in Abbildung (4-3) gezeigt. Es wurden Trennfugen einer Länge von 4 mm auf zwei  $10 \Omega\text{cm}$ -Proben unterschiedlicher Orientierung bei 3 V passiviert. Es ist nicht nötig, hier eine Umskalierung durchzuführen, da die Trennfuge in der (100)-Probe offenbar tiefer ist als die in der (111)-Probe (sie liefert einen höheren Leckstrom), ist aber trotzdem viel schneller passiviert als die Probe mit (111)-Orientierung.

Der Einfluss der Dotierung auf die Passivierungszeit wurde an vier Proben mit Dotierungen von 1.5, 5, 10 und  $20 \Omega\text{cm}$  gemessen. Die (bereits umskalierten) Messkurven sind in Abbildung (4-4) dargestellt. Jede Probe hatte eine 4 mm lange Trennfuge. Obwohl die Dotierung die Breite der Raumladungszone bestimmt (siehe Kapitel 1.4.1), kann aus den Messungen keine klare Tendenz auf die Passivierungszeit abgeleitet werden.

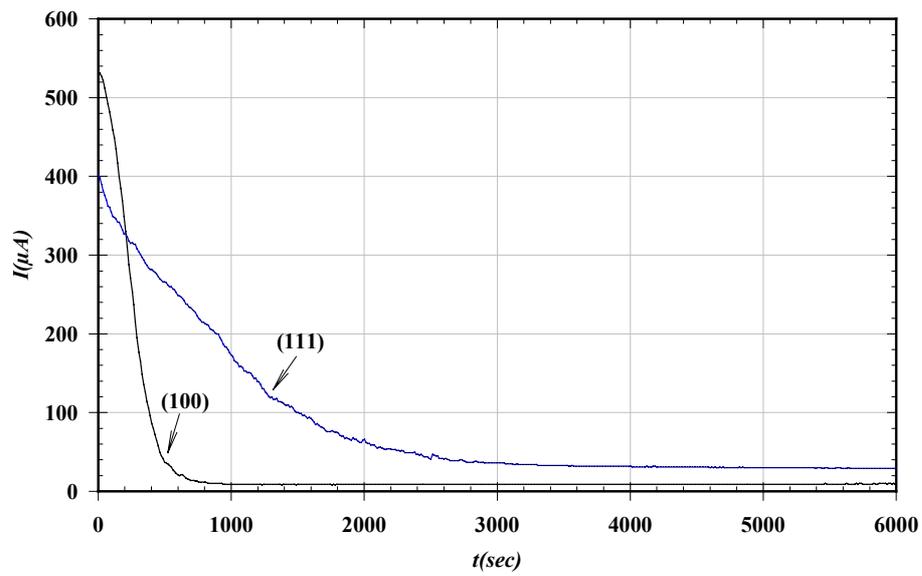


Abbildung (4-3): Einfluss der Orientierung der Siliziumprobe auf die Passivierungszeit. (100) orientierte Wafer passivieren am schnellsten.

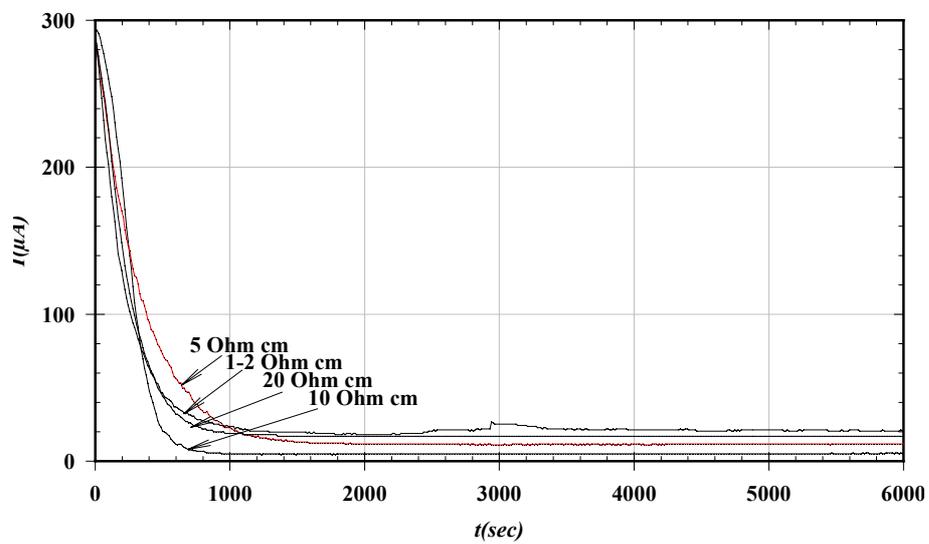


Abbildung (4-4): Leckstrom vs. Zeit bei Proben unterschiedlicher Dotierungen. Die Dotierung hat keinen klaren Einfluss auf die Passivierungszeit.

#### 4.2.2.2 Passivierung von Trennfugen durch Messung des Leckstroms in HF

Es wurde bei der Messung von Leckströmen an Siliziumproben, die eine Trennfuge hatten, festgestellt, dass der Leckstrom langsam mit der Zeit abnimmt. Die  $I(U)$ -Kurven in Abbildung (4-5) zeigen die Abnahme des Leckstroms mit der Zeit. Die gemessene Probe war n-Si (100), 1-2  $\Omega\text{cm}$  dotiert in 1% HF. Die Trennfuge auf der Probe war 8mm lang.

Der starke Abfall des Leckstroms mit der Zeit von 696  $\mu\text{A}$  bei der ersten Messung auf 70.6  $\mu\text{A}$  nach 80 Minuten bei 4 Volt kann dadurch erklärt werden, dass die bei der IV-Charakterisierung angelegte Spannung zu anodischer Oxidation führte (siehe Kapitel 1.4.3). Der Oxidationsprozess findet dort statt, wo die tiefen aktiven Kratzer sind. Nach dem Ausschalten der Spannung wird die gebildete Oxid-Schicht durch die Flußsäure abgeätzt, d.h. die Passivierung geschieht letztendlich durch die Ätzung der aktiven Trennfuge (Kratzer). Die letzte Messung (11  $\mu\text{A}$ ) wurde durchgeführt, nachdem die Probe für 24 Stunden ohne Kontakt zum Elektrolyten gelagert wurde. Das an Luft gebildete Oxid löst sich beim Kontakt mit HF. Diese Ergebnisse sind reproduzierbar.

In den oben genannten Zeiten, die für eine effektive Passivierung einer Trennfuge benötigt wurde, würde eine Solarzelle komplett zerstört werden. Deswegen wurden weitere Versuche mit Essigsäure durchgeführt, mit der man ebenfalls Silizium elektrochemisch oxidieren kann (siehe Kapitel 1.4.4) (ohne die Solarzelle zu zerstören).

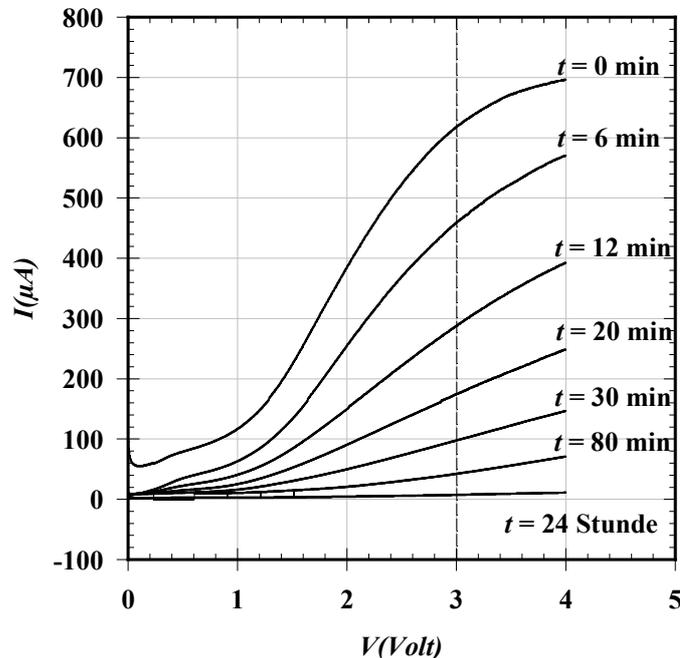


Abbildung (4-5): IV-Kennlinien nach verschiedenen Zeiten. Der Leckstrom nimmt langsam mit der Zeit ab.

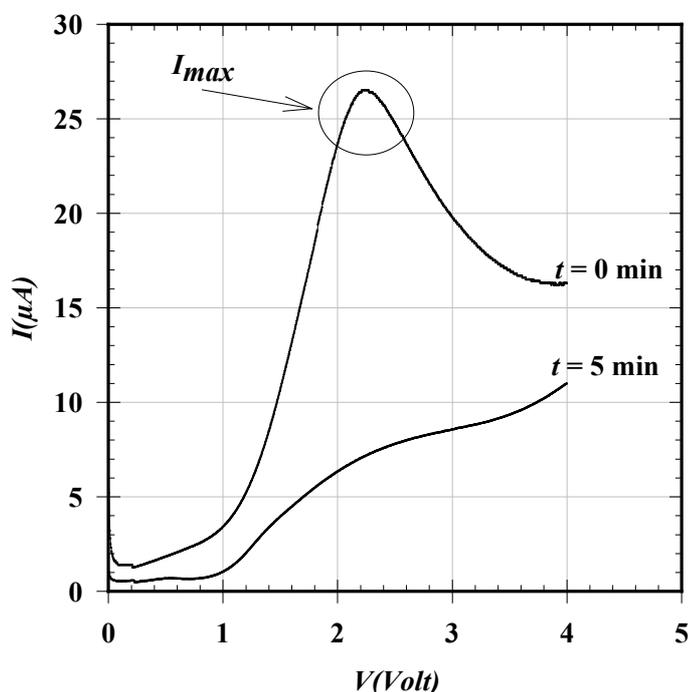
#### 4.2.2.3 Passivierung einer Trennfuge durch anodische Oxidation mit $\text{CH}_3\text{COOH}$

Bei der Nutzung von 5% Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) mit Leitsalz ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , 2 g/l) wurde bei der Messung der IV-Kennlinie (Leckströme) (wie im Abschnitt 4.2.2.2) festgestellt, dass die Geschwindigkeit der Passivierung der Trennfuge sehr hoch ist. Als Probenmaterial diente hierbei (100)-orientiertes n-Si mit einem Widerstand von  $1.5 \Omega\text{cm}$ . Die IV-Kurven in Abbildung (4-6) zeigen die schnelle Passivierung einer 2 mm langen Trennfuge.

Wie in den Kurven dargestellt, nahm der Leckstrom erst bis zu  $I_{max}$  zu. Danach fiel der Strom schnell ab. Nach 5 Minuten war der  $I_{max}$ -Peak verschwunden und der Leckstrom generell viel kleiner (passiviert).

Die Passivierung wurde in diesem Fall durch eine reine anodische Oxidation von Silizium realisiert und nicht mehr durch anodische Ätzung, weil  $\text{CH}_3\text{COOH}$  das Siliziumoxid nicht auflösen kann. Die Defektgebiete liefern den Großteil des Stroms, und dieser sorgt für lokale Oxidation und damit für die Passivierung dieser Bereiche.

Wiederholte Messungen am unterschiedlichen Proben lieferten immer vergleichbare Ergebnisse.



**Abbildung (4-6):** Die IV-Messungen zeigen die Passivierung einer 2 mm Trennfuge in Essigsäure. Die Passivierungsgeschwindigkeit liegt weit über der von HF.

### 4.2.3 Diskussion der Ergebnisse von n-Si

Es ist möglich, Trennfugen auf n-Si zu passivieren. Die Passivierung wurde elektrochemisch durch das Anlegen eines anodischen Potentials erreicht. Zwei Elektrolyte (HF und  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) wurden getestet. Die Vorgänge bei der Passivierung sind unterschiedlich. Bei Essigsäure kommt es zur Oxidation des Defektes und dadurch zur

1. Unterdrückung des Leckstroms. Bei HF wird der Defekt zunächst auch oxidiert, aber der oxidierte Bereich wird gleich wieder durch die Flußsäure chemisch aufgelöst.
2. Bei der Verwendung von HF wurde die schnellste Passivierung bei einer Spannung von 3 Volt erreicht. Deswegen wurde diese Spannung anschließend benutzt, um den Einfluß von anderen Parametern auf die Passivierung zu untersuchen.
3. Wie gezeigt, spielte die Größe der Trennfuge und die Orientierung der Siliziumprobe eine wichtige Rolle bei der Bestimmung der Passivierungszeit ( $t_{111} > t_{100}$ ). Es gab dagegen keine klare Beziehung zwischen der Dotierung der Siliziumproben und der Passivierungszeit.
4. Die Passivierung mit Essigsäure war sehr schnell, effektiv und ungefährlich. Deswegen findet sie auch in den folgenden Experimenten zur Passivierung von Trennfugen in p-Si Verwendung.

Insgesamt läßt sich sagen, daß der erste Schritt in Richtung der Passivierung von Trennfugen (d.h. der Gebiete großer Leckströme) auf Siliziumsolarzellen erreicht wurde.

## 4.3 Passivierung von Trennfugen in p-Si

### 4.3.1 Methode

In diesem Teil der Arbeit wurden Si-Proben mit einer Orientierung (100) und einem Widerstand von  $5 \Omega\text{cm}$  benutzt, d.h. hier wurde weder der Einfluß von Dotierung noch der Orientierung auf die Passivierung untersucht. Der Elektrolyt war Essigsäure 5% mit 0.2%  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  als Leitsalz. Damit wurde die Passivierung durch Bildung einer Oxid-Schicht auf den Trennfugen durchgeführt.

Wie in Kapitel 2.1.4 beschrieben, wurde zunächst das natürliche Oxid, das sich schon durch die Luftfeuchtigkeit auf Siliziumproben bildet, aufgelöst. Die Probe wurde dazu für eine Minute in eine 0.5% HF-Lösung eingetaucht. Nach dem Einbau in die Ätzzelle wurde galvanostatisch eine anodische Oxid-Schicht gebildet (siehe Abbildung (2-5b)). Als programmierbare Stromquelle diente dabei ein Keithley 220. Der Spannungsabfall zwischen dem Elektrolyt und der Si-Probe wurde über die Zeit gemessen.

Nach der Bildung der neuen Oxid-Schicht wurde in die Probe eine Trennfuge definierter Länge eingeritzt. Der Leckstrom wurde gemessen und erwartungsgemäß zeigte die IV-Kurve einen höheren Wert (ohne Trennfuge ist der Leckstrom nahezu Null). Die Trennfuge wurde danach durch die defektselektive Bildung einer neuen Oxid-Schicht passiviert. Um die Passivierung zu testen, wurde der Leckstrom anschließend noch einmal gemessen.

Die Leckströme wurden bei p-Si kathodisch bei Spannungen zwischen 0 und 5 Volt gemessen.

Die Dicke der gebildeten Oxid-Schicht hängt im wesentlichen ab von der Stromdichte und der Zeit. Ein formelmäßiger Zusammenhang zwischen Stromstärke und Oxiddicke zumindest zu Beginn der Reaktion ist in Gleichung (4-2) gegeben [BEA85, PRA98]. Die Konstante  $\beta$  hat den Wert  $0.74 \text{ nm/s (mA/cm}^2\text{)}^{-1}$ , d.h. bei einer Stromdichte von  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  wird pro Sekunde eine Schicht von 0.74 nm aufgebaut. Dies gilt für alle vier valenten Reaktionen (Reaktionen, die 4 Elektronen verbrauchen).

$$\frac{dl}{dt} = \beta \frac{I_{ox}}{A} \quad (4-2)$$

In Gleichung (4-2) beschreibt  $dl$  die Änderung der Dicke des Oxides während der Zeit  $dt$ .  $I_{ox}$  ist die Stromstärke und  $A$  die Fläche des elektrochemisch aktiven Probenteils (durch die Meßzelle bestimmt, hier  $1.32 \text{ cm}^2$ ).

#### 4.3.2 Ergebnisse

Bei der galvanostatischen Oxidation kommt es, sofern der Potentiostat genügend Spannung liefert, zwangsweise irgendwann zu einem Durchbruch des Oxides. Das bedeutet, daß immer mehr Spannung benötigt wird, um den gewünschten Strom durch die Oxid-Schicht zu treiben. Irgendwann führt diese erhöhte Spannung zum Oxiddurchbruch, also einer Schädigung der Schicht durch Bildung leitender Kanäle. Der Strom kann nun wieder leichter durch das Oxid fließen und die Spannung fällt infolge dessen wieder ab.

Die Passivierung wurde an zwei Proben durchgeführt, die beide mit einer Stromdichte von  $0.05 \text{ mAcm}^{-1}$  oxidiert wurden, aber dennoch eine unterschiedliche „Vorgeschichte“ hatten. (Diese erste Oxidation diente noch nicht der Passivierung, sondern nur der flächigen Oxidation. Noch ist keine Trennfuge in das Material eingeritzt worden.) Die Vorbehandlung von Probe a ist in Abbildung (4-7a) gezeigt. Bei 23 V kam es zu einem Oxiddurchbruch. Nach Gleichung (4-2) hat sich eine Oxid-Schicht von 80 nm gebildet. Die Voroxidation von Probe b (siehe Abbildung (4-7b)) wurde bei etwa 21 V gestoppt. Es kam hier zu keinem Durchbruch. Nach Gleichung (4-2) hat sich eine 60 nm dicke Oxid-Schicht gebildet.

Bevor die Trennfuge in die Proben eingeritzt wurde, wurden die kathodischen Leckströme beider Proben bei  $-5 \text{ V}$  gemessen. Bei Probe a betrug der Leckstrom auch ohne Trennfuge schon  $-2 \text{ }\mu\text{A}$ , bei Probe b dagegen  $0 \text{ }\mu\text{A}$ , bzw. nicht meßbar.

Dann wurde eine Trennfuge von 3 mm in Probe a und eine 8 mm Trennfuge in Probe b geritzt. Danach betrug der Leckstrom  $-250 \text{ }\mu\text{A}$  für Probe a und  $-1065 \text{ }\mu\text{A}$  für Probe b. Die Passivierung der Proben wurde dann in drei Schritten vorgenommen. Es wurde galvanostatisch passiviert mit Stromdichten und Zeiten, die aus Tabelle (4-2) zu entnehmen sind. Der Spannungs-Zeit-Verlauf für den dritten Passivierungsschritt ist in Abbildung (4-8a,b) für beide Proben dargestellt. Die Zeitachse ist dabei auf die Gesamtzeit für diesen

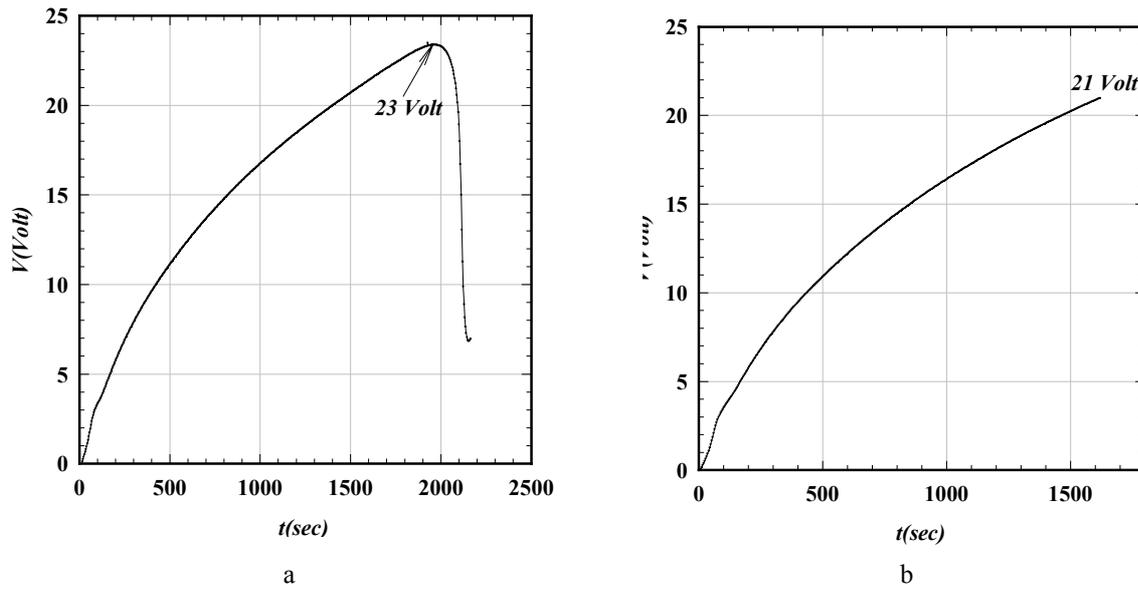


Abbildung (4-7): Spannung vs. Zeit während der Voroxidation. (a) Die Spannung steigt zunächst stetig an, dann kommt es bei 23 V zu einem Oxiddurchbruch. (b) Der Durchbruch wurde verhindert, Oxidation nur bis 21V.

Oxidationsschritt normiert:  $t^* = (t / T_{max}) 100$ , wobei  $t$  die reale Zeit und  $T_{max}$  die gesamte Oxidationszeit für diesen Schritt ist. Die maximal gemessene Spannung hängt vom angelegten Strom ab.

	Erste Passivierung		Zweite Passivierung		Dritte Passivierung	
	$J(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$t(\text{sec})$	$J(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$t(\text{sec})$	$J(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$t(\text{sec})$
Probe a	15	90	30	45	4	675
Probe b	8	85	8	85	8	338

Tabelle (4-2)

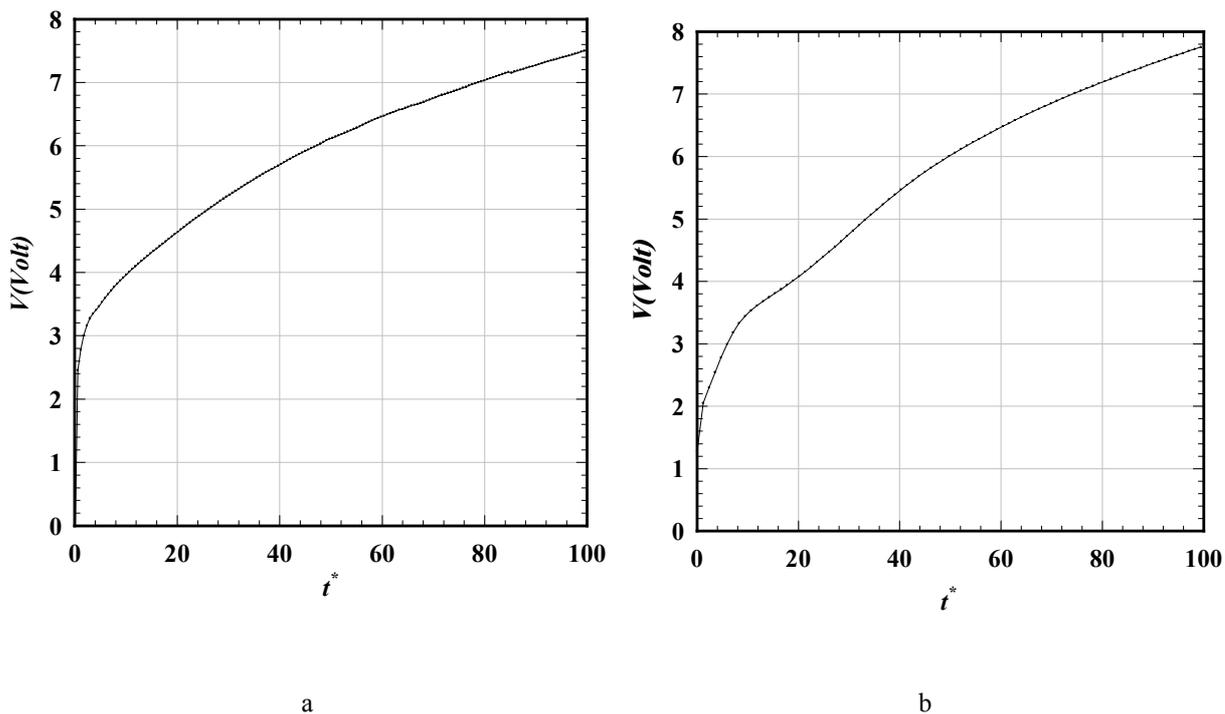


Abbildung (4-8): Spannung vs. Zeit (in Prozent der Gesamtzeit) für den dritten Oxidationsschritt .

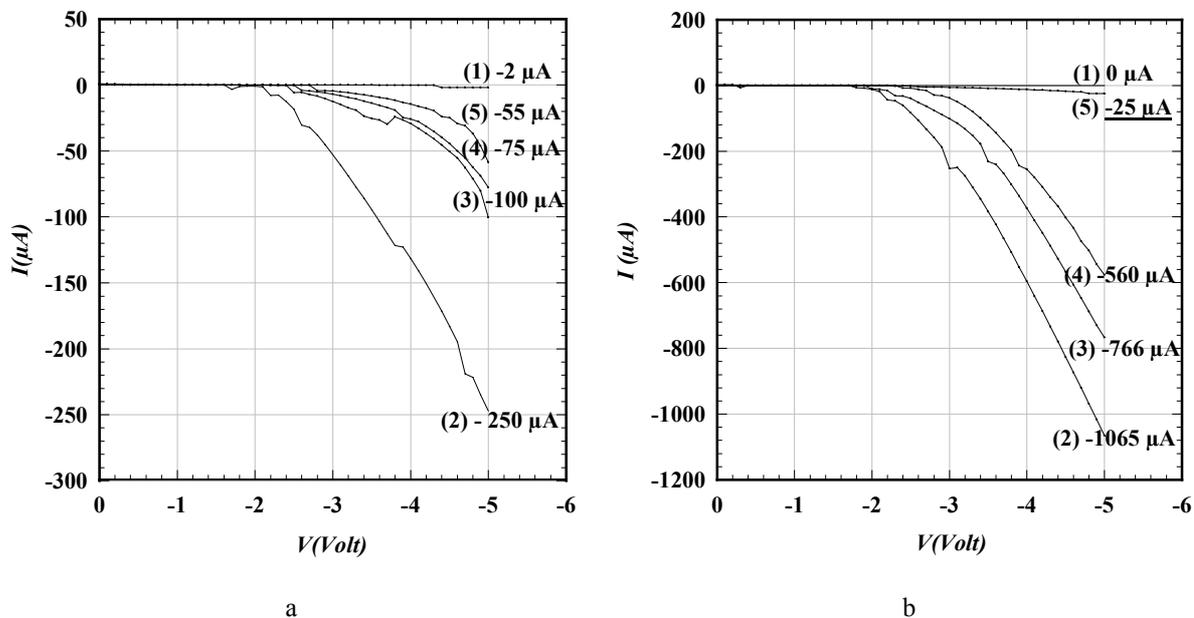


Abbildung (4-9): Die Passivierung der Trennfuge ist für Probe a effektiver als für Probe b.

Die Passivierung mit konstanten Stromdichten brachte die besten Passivierungsergebnisse (Details siehe Tabelle 4-2). Nach drei Schritten wurde nicht weiter passiviert, um spannungsbedingte Durchbrüche des Oxides zu vermeiden.

Um den Grad der Passivierung zu bestimmen, wurden Kennlinien im kathodischen Bereich gemessen (siehe Abbildung (4-9)): (1) nach der Voroxidation, (2) nach Einritzen der Trennfuge, (3)-(5) nach den drei Passivierungsschritten. Der Leckstrom mit Trennfuge ist für Probe b viel größer ( $-1065 \mu\text{A}$ ) als für Probe a ( $-250 \mu\text{A}$ ). Probe b hat allerdings auch einen viel längeren Defekt (8 mm) als Probe a (3 mm). Der Strom nach den Passivierungsschritten ist jedoch bei Probe b mit  $-25 \mu\text{A}$  um mehr als die Hälfte kleiner als bei Probe a mit  $-55 \mu\text{A}$ . Weiterhin ist zu bemerken, daß der letzte Passivierungsschritt auf Probe b offenbar den größten Erfolg brachte. Abschließend läßt sich festhalten, daß die Passivierung der Probe, auf der das Oxid zuvor durchgebrochen war, weniger effektiv war, die Voroxidation also einen wichtigen Einfluß auf die Passivierbarkeit hat.

### 4.3.3 Diskussion der Ergebnisse für p-Si

1. Die Passivierung einer Trennfuge auf p-Si ist durch anodische Oxidation mit Essigsäure möglich
2. Das gesamte Verfahren hängt von der Qualität der gebildeten Oxid-Schicht ab.
3. Die Nutzung von  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  war sehr wichtig, um die Ionenkonzentration in der Lösung zu erhöhen (ohne  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  wurde die Passivierung nicht erreicht).

## 4.4 Zusammenfassung der Trennfugenpassivierung in n- und p-Si

1. Die Passivierung einer Trennfuge konnte sowohl auf n-Si als auch auf p-Si unter Nutzung der anodischen Oxidation mit Essigsäure als Elektrolyt durchgeführt werden.

Die Nutzung von HF zur Trennfugenpassivierung war zwar prinzipiell möglich, aber praktisch nicht durchführbar bei Siliziumsolarzellen. Für die benötigten Passivierungszeiten greift HF das Grid und die AR-Schicht der Solarzellen zu stark an.

2. Die Passivierung einer Trennfuge auf einer Siliziumsolarzelle sollte ähnlich sein wie bei p-Si, weil die n-Schicht einer Siliziumsolarzelle sehr dünn ist (ungefähr  $0.3 \mu\text{m}$ ) (siehe Abbildung 1-25) (Kapitel 1.6.1).

## 4.5 Passivierung einer Trennfuge auf Siliziumsolarzellen

Die Siliziumsolarzelle besteht im wesentlichen aus p-Si (etwa  $300 \mu\text{m}$  dick) und einer dünnen Schicht n-Si (etwa  $0.3 \mu\text{m}$ ) (siehe Abbildung (1-25)). Da die Schicht sehr dünn ist, werden Trennfugen bis in die p-Schicht hineinreichen, was ein dem p-Si ähnliches Passivierungsverhalten erwarten läßt.

Auf der n-Schicht wird das Grid und die AR-Schicht, und auf dem p-Si der Rückseitenkontakt aufgebracht. Bedingt durch diese im Vergleich zu den vorherigen Experimenten

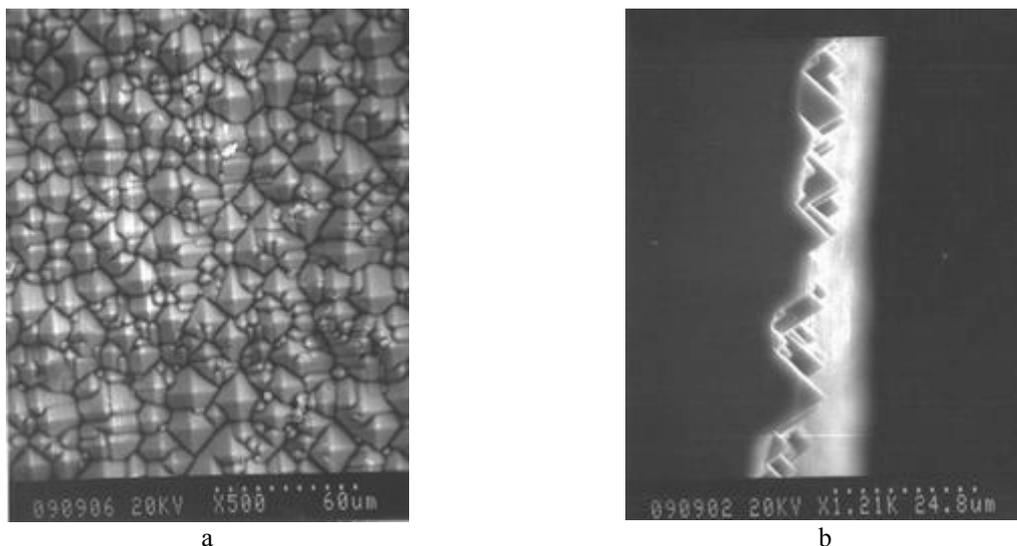
komplizierteren Strukturen müssen bei der Passivierung einige Probleme berücksichtigt werden:

1. Wie kann man die Fläche der elektrochemischen Reaktion auf die Bereiche beschränken, an denen Defekte auftreten? (Verhinderung von Verlust an Solarzellen-Fläche).
2. Die Qualität und die Größe der Trennfuge sind unterschiedlich (Tiefe, Breite usw.).
3. Der Strom fließt durch das Grid und nicht mehr durch den Halbleiter, falls es einen Kontakt zwischen dem Elektrolyten und dem Gridmetall gibt.
4. Blasenbildung an der Elektrode.

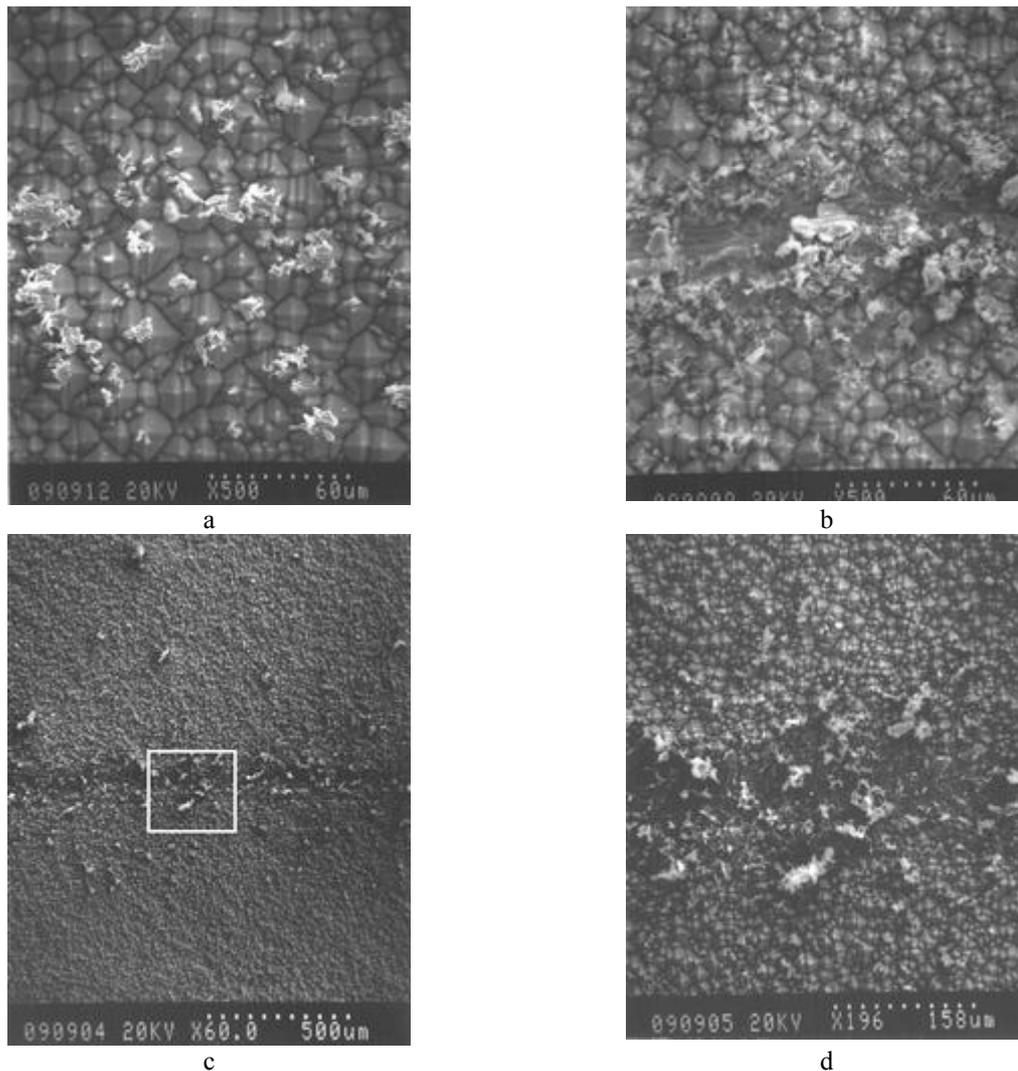
Um diese Probleme zu lösen wurden Experimente sowohl auf mono- als auch auf multikristallinen Siliziumsolarzellen durchgeführt.

Das Problem mit der Lokalisierung der Reaktion wurde durch das Aufbringen einer Polymermaske auf die Solarzelle (bevor die Trennfuge geritzt wird) gelöst. Messungen der IV-Kurve vor und nach dem Aufbringen der Maske zeigten, daß die Maske keinen Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle hat.

Trennfugen in Solarzellen einzuritzen, ist nicht so einfach wie in polierten Si-Wafern, da die Oberfläche mit Pyramiden im  $\mu\text{m}$ -Maßstab strukturiert ist, die zusätzlich noch mit einer Antireflexschicht bedeckt sind (siehe Abbildung 4-10). Abbildung (4-11) stellt REM-Aufnahmen von Trennfugen verschiedener Qualität auf einer monokristallinen Siliziumsolarzelle dar. Um eine möglichst dünne Trennfuge zu bekommen, wurde ein dünner Zahnarzt-Diamantbohrer verwendet (Abbildung (4-12c,d)).



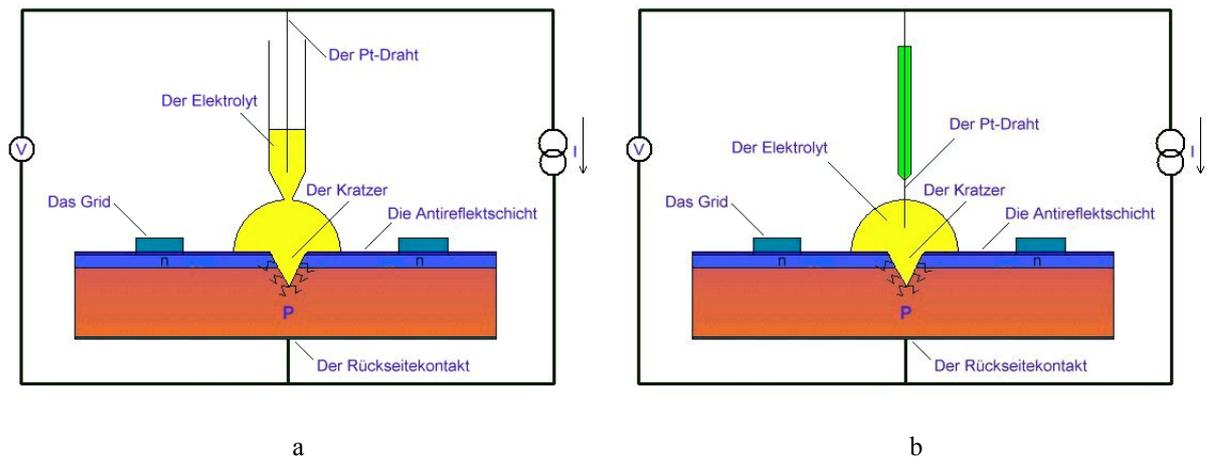
**Abbildung (4-10):** REM-Aufnahmen von Oberfläche und Querschnitt einer Siliziumsolarzelle. Die Pyramiden entstanden durch anisotropisches Ätzen der Oberfläche mit KOH.



**Abbildung (4-11):** Verschiedene REM-Aufnahmen von Kratzern, die mit einem normalem Diamantkratzer eingeritzt wurden (a oberflächlich und b tief). (c,d) Kratzer, die mit dem medizinischen Diamant erzeugt wurden.

Das Problem mit dem Grid (Punkt 3) wurde später durch die lokale elektrochemische Auflösung des Grids beseitigt, wie im Abschnitt 4.7.4 beschrieben wird.

Durch die elektrochemische Reaktion entstehen Bläschen aus Sauerstoff oder Wasserstoff (siehe 1.4), die sich an der Platinelektrode (Kathode) sammeln können. Dadurch kann es zu einer Isolierung der Kathode kommen und damit zu einem (durch den Potentiostat/Galvanostat geregelten) Anstieg der Spannung oder des Stroms. Dies könnte nach dem Abdampfen der Blasen zu einem Durchbruch der gebildeten Oxid-Schicht führen. Um dieses Problem zu verhindern gibt es zwei Möglichkeiten:



**Abbildung (4-12):** Die Blasen sammelten sich auf der Kathode (a) und wirkten dort wie eine Isolationsschicht. Die Kathode (b) sammelte nur sehr wenig Blasen.

1. Die Nutzung eines Tensids und damit die Verringerung der Oberflächenspannung des Elektrolyten. Dies war hier allerdings nicht möglich, da dadurch der Elektrolyttropfen auseinanderlaufen würde.
2. Verbesserung der Kathode, damit Blasen sich nicht so schnell darauf sammeln.

Die Abbildung (4-12) stellt eine Schemazeichnung der zwei verwendeten Kathoden dar. Die Kathode in Abbildung (4-12a) hatte den Nachteil, daß sie dazu neigte, schnell Blasen zu sammeln. Es wurde für die hier vorgestellten Messungen ausschließlich die Kathode in Abbildung (4-12b) verwendet.

#### 4.6 Methode für die Passivierung einer Trennfuge auf Siliziumsolarzelle

Nach dem Spülen der Solarzelle mit destilliertem Wasser wurde sie mit Stickstoff getrocknet. Die Solarzelle wurde in die Messanlage, die in Kapitel 2.2 gezeigt ist, eingebaut und IV-Kennlinien wurden gemessen.

Danach wurde die Polymermaske auf die Solarzelle aufgebracht und schließlich eine Trennfuge mit definierter Länge in die Solarzelle eingeritzt (siehe Abbildung (4-13)). Die Messung der IV-Kurven zeigt einen erhöhten Leckstrom im Vergleich zu den zuvor gemessenen Werten.

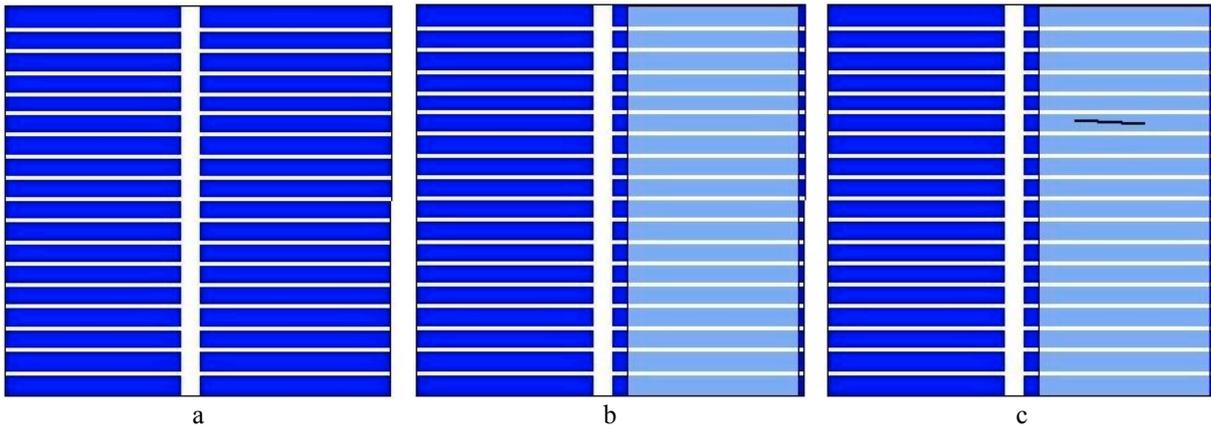


Abbildung (4-13): Die Solarzelle (a) wird durch eine Polymermaske teilweise abgedeckt (b) und anschließend eine Trennfuge in die Solarzelle eingeritzt.

Die Solarzelle wurde in die Passivierungsanlage eingebaut, die in der Abbildung (4-14) dargestellt ist, und der Elektrolyt (es wurden verschiedene Elektrolyte getestet z.B.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{KOH}$ ) wurde in Form eines Tropfens auf die Trennfuge aufgebracht. Die elektrochemische Passivierung wurde, da galvanostatisch, mit einer Stromquelle (Keithley 220) durchgeführt.

Bei der Messung der Spannung mit der Zeit sollte ein Anstieg der Spannung ein Hinweis auf die Bildung einer Oxid-Schicht sein. Die Polymermaske wurde durch Aceton und destilliertes Wasser entfernt. Die Qualität der Passivierung wurde durch die Messung der IV-Kennlinien im Dunkeln (Leckströme) bestimmt. Es sollte nach erfolgreicher Passivierung eine Abnahme des Leckstroms zu messen sein.

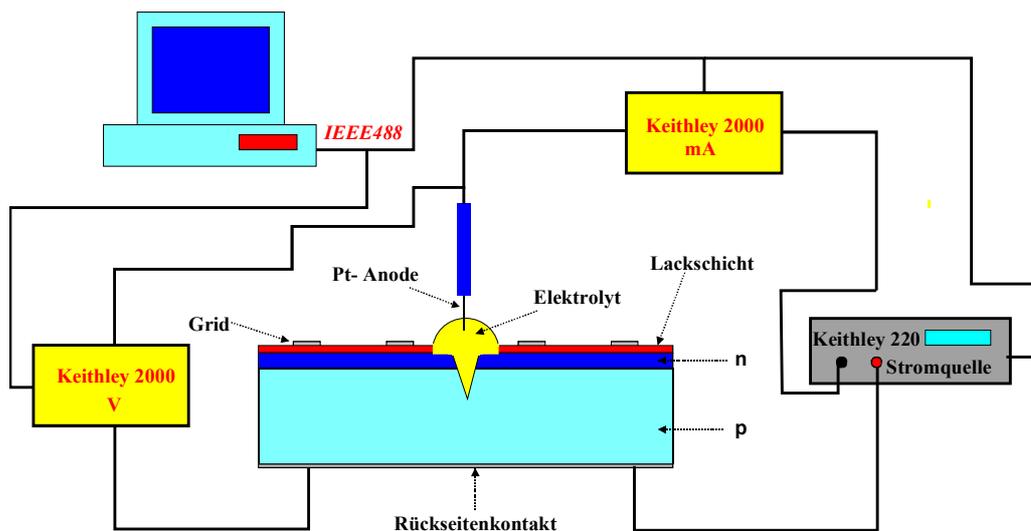


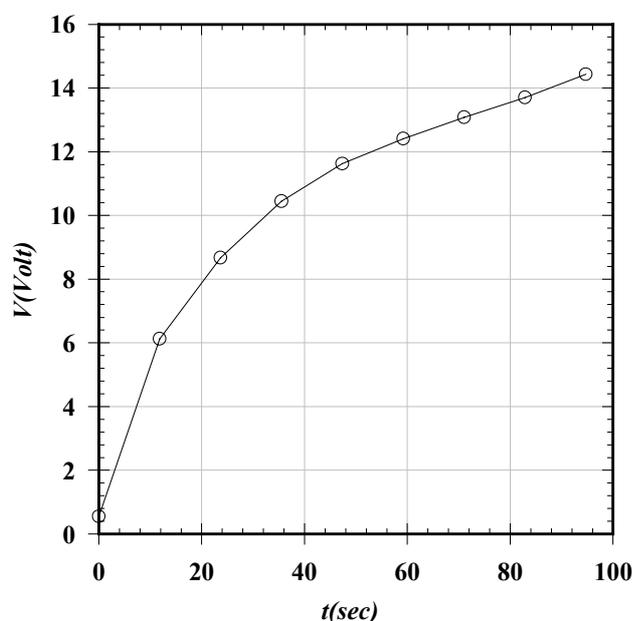
Abbildung (4-14): Eine Schemazeichnung der Passivierungsanlage von Trennfugen in Solarzellen.

## 4.7 Ergebnisse

### 4.7.1 Elektrochemische Passivierung einer Trennfuge mit Essigsäure

Die folgenden Ergebnisse wurden durch die Untersuchung von einer  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  großen monokristallinen Siliziumsolarzelle gesammelt. Eine 4 mm lange Trennfuge wurde mittels des Diamantbohrers in die Solarzelle eingeritzt. Die Trennfuge wurde, nachdem die Polymermaske auf die Solarzelle aufgebracht worden war, zwischen zwei Gridfingern eingebracht. Der Elektrolyt war 5%ige Essigsäure mit 0.2%  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Die Passivierung wurde mit einer Stromdichte von  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  in 100 sec durchgeführt. Diese (elektrolytabhängigen) Passivierungsbedingungen wurden in eine Reihe von Versuchen als optimal ermittelt. Die Passivierungskurve (Abbildung (4-15)) zeigt einen Anstieg der Spannung mit der Zeit, was auf die Bildung einer Oxid-Schicht schließen läßt.

Die IV-Kennlinien (Dunkelstrom) für die saubere Solarzelle mit Trennfuge vor und nach Passivierung der Trennfuge sind in Abbildung (4-16) dargestellt. Die Kurven in der Durchlaßrichtung (4-16a) zeigen keine Verbesserung der elektrischen Eigenschaften der Solarzelle nach der Passivierung, wohl aber eine Verringerung des Leckstroms in Sperrichtung (4-16b). Die Passivierung führte zur Erhöhung des Shunt-Widerstands der Solarzelle (ersichtlich aus der Steigung in Sperrichtung in Abbildung (4-16b)) aber diese Verbesserung reichte nicht aus, um die IV-Kurven der sauberen Solarzelle wieder zu erreichen. Durch diese Art der Passivierung konnte also eine komplette Passivierung der künstlichen Trennfuge nicht erreicht werden. Der zweite Schritt, nämlich eine bestimmte Fläche zu isolieren und vom pn-Übergang elektrisch durch eine Trennfuge abzutrennen, ist so also noch nicht möglich.



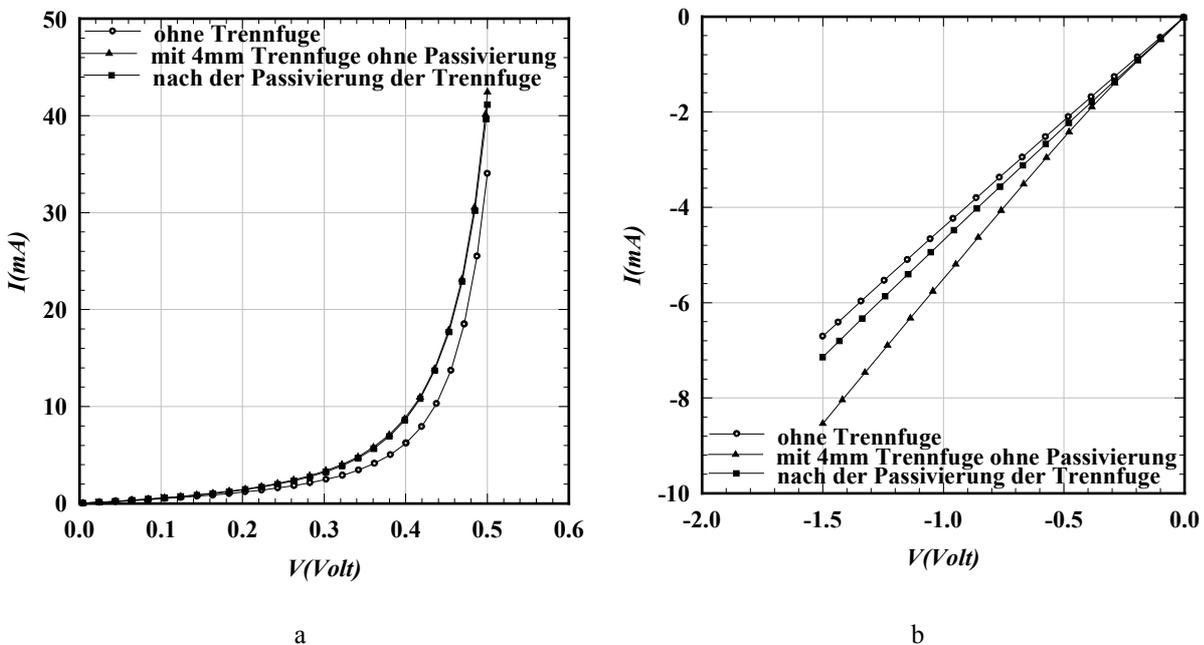
**Abbildung (4-15):** Die elektrochemische Passivierung wurde bei  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  Stromdichte für ungefähr 100 sec durchgeführt.

Diese Experimente wurden für mehrere Proben mit verschiedenen Längen der Trennfuge durchgeführt und jedes Mal wurden ähnliche Ergebnisse erhalten. Die Frage, die sich nun stellt, ist, warum die Passivierung von Silizium bei n- und p-Material für sich genommen relativ gut funktioniert, bei Solarzellen dagegen nicht.

Die Antwort auf diese Frage ist:

1. Im Fall des p-Si wurde erst die ganze Oberfläche der Probe oxidiert und danach erst wurde die Trennfuge geritzt. Die Passivierung des Defektes ist dabei vollständig lokal, weil die restliche Oberfläche durch die Oxid-Schicht bereits hinreichend passiviert ist.
2. Im Fall der Siliziumsolarzelle kam es vor, daß die Oberfläche durch die Polymermaske nur unzureichend geschützt war. Das führte dann zu Nebenreaktionen an Stellen, an denen keine Trennfuge war, d.h. eine heile Oberfläche wird durch die elektrochemische Reaktion belastet. Auch könnte es sein, daß eine H-Terminierung (Wasserstoffpassivierung) [UBA84, GRA89, BUR88, HIG90] für die ganz tiefen kleinen Kratzer passiert und damit sind diese Stellen während der elektrochemischen Reaktion nicht mehr aktiv, sondern bleiben als lokale "Shunts" und Defekte in der Solarzelle.
3. Im Fall der Siliziumsolarzelle müßte die Trennfuge am pn-Übergang ebenfalls passiviert werden. Dies wurde mit der Essigsäure nicht erreicht.

Diese Ergebnisse führten zu dem Schluß, daß ein anderer Elektrolyt benötigt wurde, der Defekte im Silizium passivieren kann, sei es durch Ätzen, Oxidation oder beides.



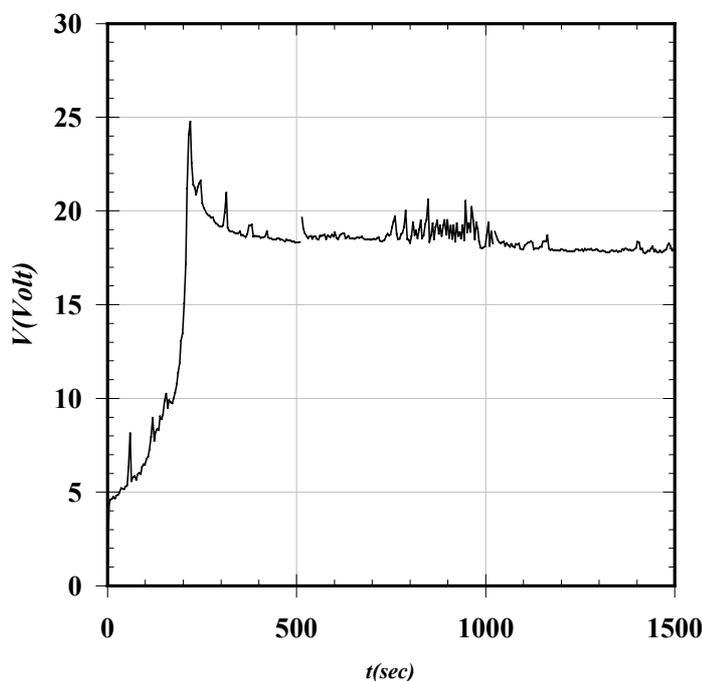
**Abbildung (4-16):** Die IV-Kennlinie der Solarzelle zeigte keine Verbesserung in der Durchlaßrichtung aber eine partielle Abnahme des Leckstroms in Sperrichtung.

HNO<sub>3</sub> wurde als starkes Oxidationsmittel getestet, aber die hohe Aggressivität dieses Elektrolyten führte immer zu einer merklichen Degradation der Solarzelle.

Wie in Kapitel 1.4.5 beschrieben, könnte KOH vielversprechend sein, da KOH eine gute Ätzlösung für Silizium ist und die Ätzreaktion durch verschiedene Parameter gesteuert werden kann.

#### 4.7.2 Elektrochemische Passivierung einer Trennfuge mit KOH

Für die Passivierung der Trennfuge mit KOH wurde das gleiche Verfahren benutzt, das in Abschnitt 4.7.1 erläutert wurde. Die Konzentration des Elektrolyten war KOH 10%. Auch in diesem Versuch wurde eine 5x5 cm<sup>2</sup> große monokristalline Siliziumsolarzelle benutzt. Nachdem die Polymermaske auf die Solarzelle gebracht worden war, wurde eine 1.5 cm lange Trennfuge ohne Kontakt zu den Gridfingern eingeritzt. Die Passivierung wurde in drei Schritten zu je 25 mAcm<sup>-2</sup> Stromdichte mit einer Gesamtdauer von 1500 s durchgeführt. Die als optimal ermittelte Stromdichte von 25 mAcm<sup>-2</sup> hängt von der Fläche der Trennfuge ab. Die Passivierungskurve ist in Abbildung (4-17) dargestellt. Die Kurve zeigt eine Oszillation der Spannung, die durch die Bildung und die Auflösung des Oxids erklärt werden kann. Die Charakterisierung der Probe vor und nach der Passivierung zeigt eine drastische Verbesserung der elektrischen Eigenschaften. Der Leckstrom nahm sowohl in Durchlaß- als auch in Sperrichtung deutlich ab und zeigte ähnliche Werte wie eine Solarzelle ohne Trennfuge (siehe Abbildung (4-18a,b)). Dieses Ergebnis war sehr gut reproduzierbar.



**Abbildung (4-17):** Spannung vs. Zeit für die Gesamtzeit der Passivierung in KOH. Die Probe wurde für insgesamt 1500 s in drei Schritten bei einer Stromdichte von 25mAcm<sup>-2</sup> passiviert.

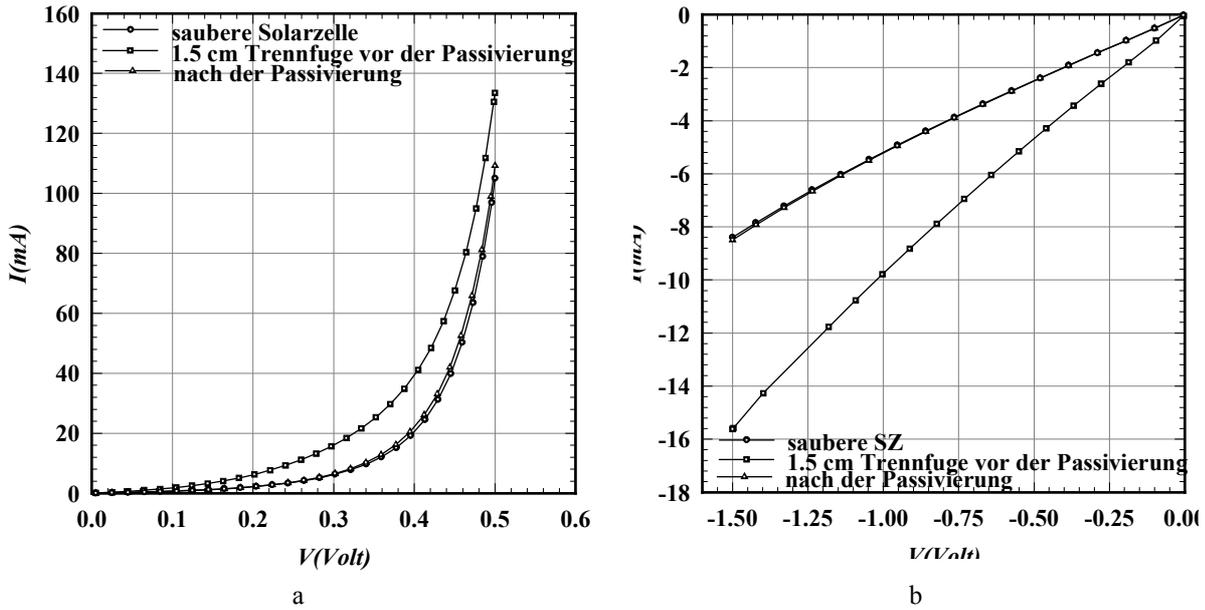


Abbildung (4-18): Der Dunkelstrom (a) in Durchlass- und (b) in Sperrichtung bzw. der Leckstrom, der durch die Trennfuge generiert wurde, nahm stark ab und erreichte ungefähr den Wert der Solarzelle ohne Trennfuge

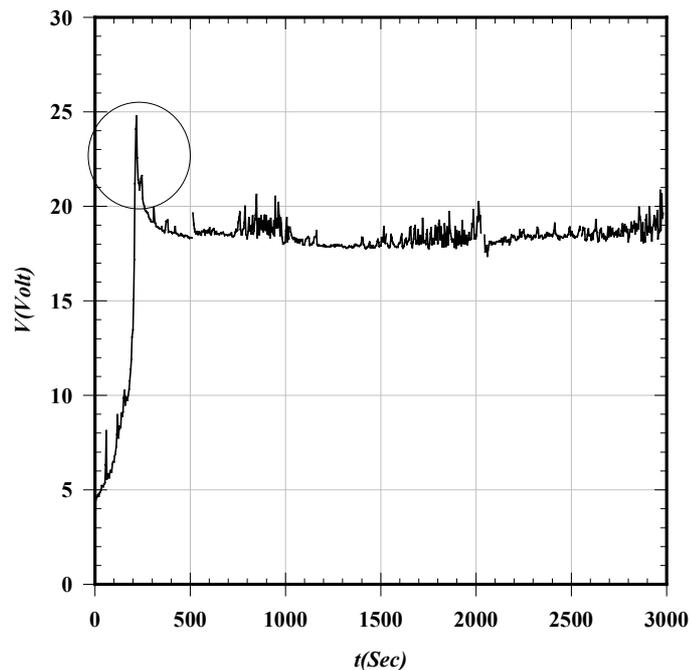
In Anhang C werden REM-Aufnahmen einer Trennfuge vor und nach der Passivierung gezeigt.

Diese Ergebnisse waren reproduzierbar und die optimalen Passivierungsbedingungen sind jetzt bekannt. Der nächste Schritt ist eine Isolierung einer Fläche auf einer Siliziumsolarzelle durch die Passivierung einer künstlich eingebrachten Trennfuge, die diese Fläche umgibt.

### 4.7.3 Isolierung und Lokale Charakterisierung einer Ecke einer Siliziumsolarzelle

Eine  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  kommerzielle multikristalline Siliziumsolarzelle wurde mit der CELLO-Technik, die im Kapitel 2.3 erklärt wurde, analysiert. Zusätzlich wurden IV-Kennlinien der Solarzelle im Dunkeln bei  $25^\circ\text{C}$  gemessen.

Anschließend wurde wieder eine Polymermaske auf die gesamte Solarzellenfläche aufgebracht. Danach wurde eine Trennfuge um die obere linke Ecke geritzt, um diese elektrisch zu isolieren. Diese elektrisch abgetrennte Fläche war ungefähr  $2 \text{ cm}^2$  groß, die restliche Solarzellenfläche betrug noch  $23 \text{ cm}^2$ . Die Trennfuge wurde, wie im Abschnitt 4.7.2 beschrieben, elektrochemisch mit KOH passiviert. Die Passivierung wurde galvanostatisch mit  $25 \text{ mAcm}^{-2}$  Stromdichte für 3000 sec durchgeführt. Die Passivierungskurve zeigt einen Anstieg der Spannung zu Anfang der Passivierung, die Spannung erreichte schnell 25 V, was auf ein schnelles Oxidwachstum hinweist. Danach oszillierte die Spannung um den Wert von 19 V (Wachstum und Auflösung der Oxid-Schicht). Die Abbildung (4-19) zeigt diese Passivierungskurve.



**Abbildung (4-19):** Passivierungskurve der Trennfuge, durch die eine  $2 \text{ cm}^2$  große Fläche der Siliziumsolarzelle elektrisch isolieren werden sollte.

Die Solarzelle mit der Isolierung der oberen linken Ecke ist in Abbildung (4-20) dargestellt. Die Solarzelle wurde erneut mit CELLO charakterisiert. Auch die IV-Kennlinien wurden noch einmal gemessen. Die Kurzschlußstrom-Messungen der Solarzelle vor (4-21a) und nach (4-21b) der Passivierung der Trennfuge zeigen deutlich die erfolgreiche elektrische Abtrennung der linken oberen Ecke der Solarzelle.



**Abbildung (4-20):** Die Solarzelle nach der Isolierung der oberen linken Ecke

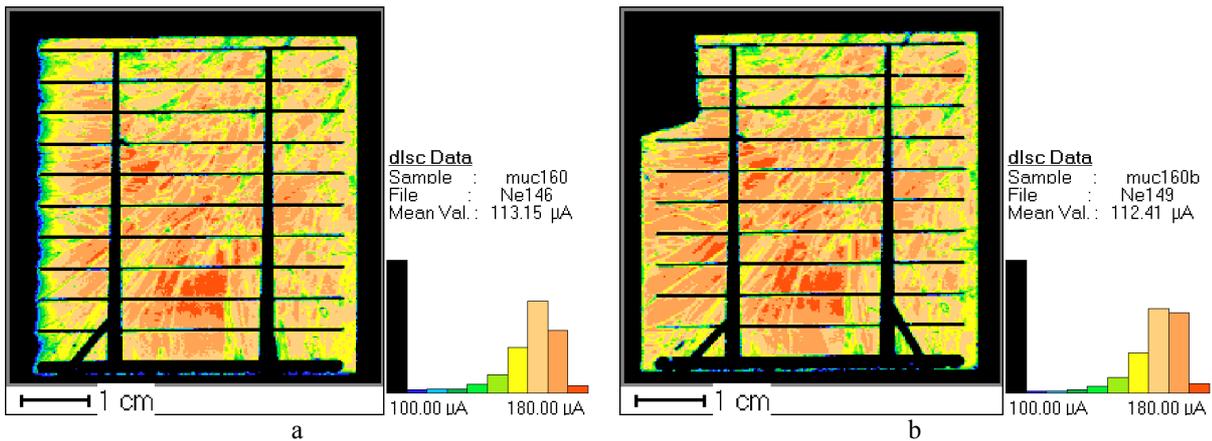


Abbildung (4-21): Kurzschluß-Messungen der Solarzelle vor (a) und nach (b) der elektrischen Isolierung der oberen linken Ecke.

Die Kurzschlußstrom-Messung der oberen isolierten 2 cm<sup>2</sup> Ecke der Solarzelle, die in der Abbildung (4-22) dargestellt ist, zeigt ebenfalls die vollständige elektrische Abtrennung der Ecke. Die IV-Kennlinien (Abbildung (4-23)) zeigen einen niedrigen Wert im Strom des isolierten Teils der Solarzelle im Vergleich zum Gesamtstrom der Solarzelle. Zusätzlich zeigt Abbildung (4-23) die Kennlinie der gesamten Solarzelle vor und nach der Passivierung. Der Effekt der Passivierung ist anhand des verringerten Leckstroms deutlich sichtbar. Die IV-Kennlinien der Solarzelle im Dunkeln zeigen die Verringerung des Leckstroms der gesamten Solarzelle nach der Isolierung der 2 cm<sup>2</sup> Fläche. Dies ist verständlich, schließlich tragen jetzt nur noch 23 cm<sup>2</sup> zum Strom bei.

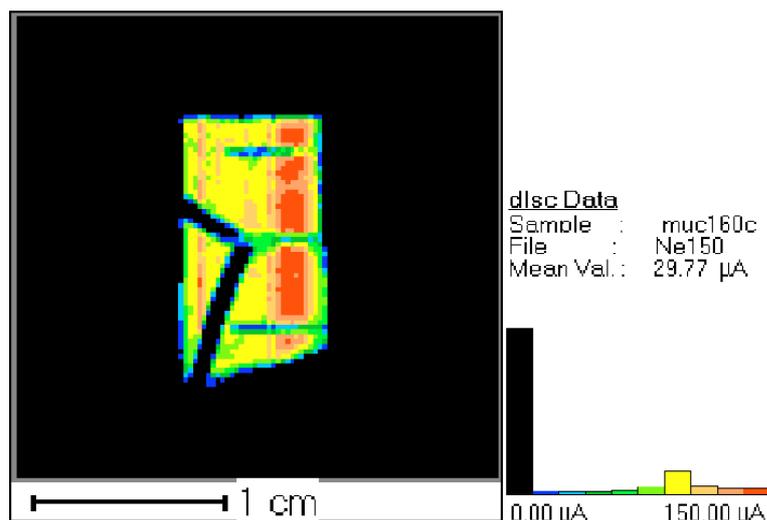


Abbildung (4-22): Die Kurzschlußstrom-Map der isolierten 2 cm<sup>2</sup> Fläche der Solarzelle (der schwarze Bereich auf der Oberfläche ist das Schatten der Kontakt-Nadel der Messanlage).

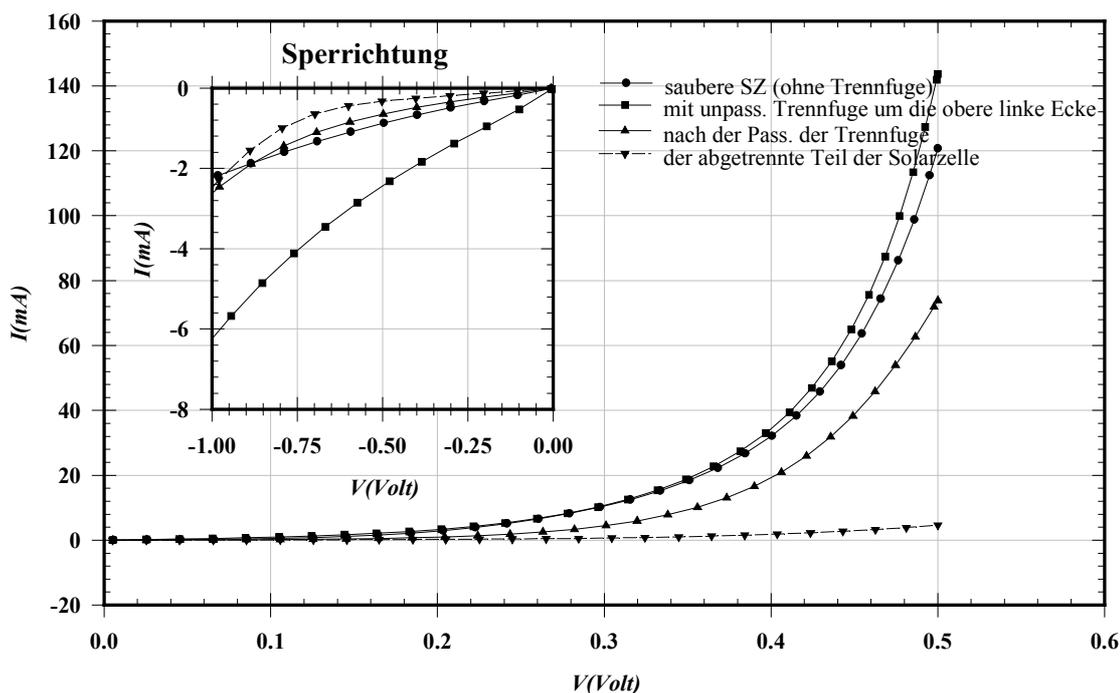


Abbildung (4-23): Die IV-Kennlinien während der beschriebenen Verbesserungsschritte.

Aber auch beim Addieren der Ströme beider Solarzellenteile ergibt sich ein Strom der kleiner ist als der Strom vor der Isolierung der Ecke. Darin zeigt sich, daß durch die Isolierung des schlechten Bereiches durch eine Trennfuge und anschließender Passivierung der Trennfuge eine effektive Verbesserung der Solarzelle erreicht werden konnte.

Bei höheren kathodischen Spannungen kommt es zu einer Kreuzung der Kurven der Solarzelle von Beginn der Behandlung. Danach, d.h. bei höheren Spannungen, fließt hier mehr Leckstrom. Dies zeigt möglicherweise die Entstehung und die Aktivierung anderer Defektarten durch die Nebenreaktionen am Grid usw., damit wird der serielle Widerstand um die geätzte Fläche erhöht bzw. die Stromverluste werden zunehmen.

#### 4.7.4 Isolierung eines schlechten Bereiches in Siliziumsolarzellen

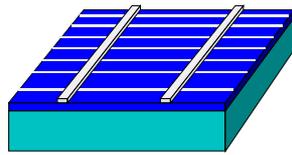
Die folgenden Ergebnisse wurden mit einer  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  großen multikristallinen Siliziumsolarzelle erzielt. Für das Auffinden schlechter Bereiche auf der Solarzelle wurde die CELLO-Technik benutzt. Die IV-Kennlinien der Solarzelle wurden im Dunkeln und unter Beleuchtung gemessen. Im Gegensatz zum vorherigen Beispiel wurde das Grid weit von der Trennfuge entfernt (durch lokale elektrochemische Auflösung des Grids) um die elektrochemische Reaktion am Grid (zwischen KOH und dem Metall) der Solarzelle zu verhindern. Dazu wurde zunächst eine Schicht von (positivem) Photoresistlack auf die Solarzelle aufgebracht. Dann wurde der Lack im Dunkeln bei entweder  $20^\circ\text{C}$  für 24 Stunden oder bei  $70^\circ\text{C}$  für 15 Minute getrocknet (Abbildung (4-24b)). Im nächsten Schritt wurde die Solarzelle für 6 min mit UV-Licht belichtet, wobei die Solarzelle durch eine Maske geschützt

wurde, die nur diejenigen Stellen offen ließ, die später geätzt werden sollten (Abbildung (4-24c)). Dies führte zu einer Änderung der Struktur des Photoresistlackes, für die beleuchteten Gebiete (Abbildung (4-24d)). Die Solarzelle wurde für 2min in 7%ige NaOH-Lösung eingetaucht um die geänderten Stellen der Lackmaske aufzulösen. Nach dem Spülen der Solarzelle mit destilliertem Wasser wurde das Grid anodisch in einer Lösung von NaCl (4g/ml) aufgelöst (Abbildung (4-24e)). Danach wurde die restliche Lackschicht mit Aceton entfernt (Abbildung (4-24f)). Abbildung (4-25) zeigt REM-Bilder des Grids bevor (a) und nachdem (b) es elektrochemisch mit NaCl aufgelöst wurde.

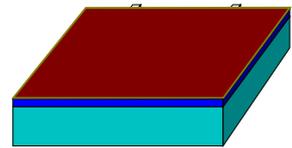
Schließlich, um die Oberfläche der Solarzelle zu schützen, wurde wieder eine Polymermaske auf die Solarzelle aufgebracht (Abbildung (4-24g)) und eine Trennfuge erzeugt, die das schlechte Gebiet umgab ( $2.29 \text{ cm}^2$ ) (Abbildung (4-24h)). Die Passivierung der Trennfuge wurde auch hier, wie zuvor beschrieben (siehe Abschnitt 4.7.2), mittels galvanostatischer anodischer Polarisierung mit 10%iger KOH Lösung bei einem verhältnismäßig hohen Strom von 25 mA durchgeführt (Ätzzeit 1920 sec) (Abbildung (4-27i)). Am Ende wurde die Polymermaske beim Spülen der Solarzelle in Aceton und destilliertem Wasser entfernt. Abschließend wurde die Solarzelle noch einmal mit CELLO charakterisiert und die IV-Kennlinien gemessen.

Sowohl die CELLO-Map des seriellen Widerstandes  $R_{ser}$  (Abbildung (4-26b)) als auch die Kurzschlußstrom-Map (Abbildung (4-26a)) zeigen einen schlechten Bereich der Solarzelle (die schwarze Zone im Kurzschlußstrom-Map und roter Bereich in der  $R_{ser}$ -Map). In diesem Bereich ist der lokale Photostrom sehr niedrig d.h. die lokale Diffusionslänge ist klein. Die  $R_{ser}$ -Map zeigt um den schlechten Bereich einen lokal höheren seriellen Widerstand. Die IV-Kennlinien der Solarzelle zeigen den deutlichen Einfluß dieses Bereiches auf die gesamte Solarzelle (Abbildung (4-26a,b) und Abbildung (4-27)), wo der Leckstrom ziemlich hoch ist (37 mA bei -1.5 Volt) und der Füllfaktor niedrig ( $FF_I = 0.38$ ).

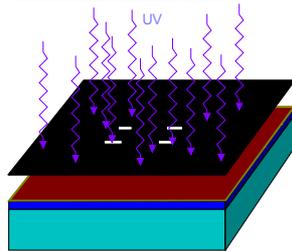
Nach der elektrischen Isolierung dieses Bereiches zeigen die Kurzschluß- und  $R_{ser}$ -Maps (Abbildung (4-26c,d)), daß die vereinzelt Flächen (des schlechten Bereiches) keinen Einfluß mehr auf die gesamte Fläche ( $22.71 \text{ cm}^2$ ) der Solarzelle haben. Die  $R_{ser}$ -Maps zeigen auch eine dunkle Fläche (rote Fläche) am Rand des isolierten Gebietes, d.h. der serielle Widerstand am Rand der Solarzelle und um den schlechten Bereich nach der Passivierung der Trennfuge ist größer geworden.



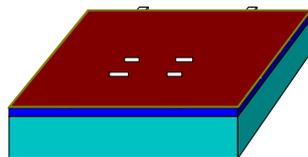
a. Die Solarzelle wird mit CELLO vorcharakterisiert, um den schlechten Bereich aufzufinden. Dann werden die IV-Kennlinien gemessen.



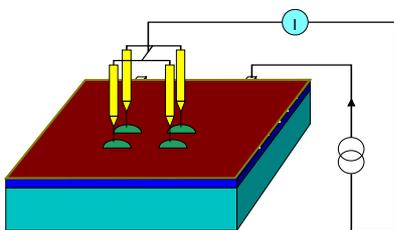
b. Eine positive Photoresistlackschicht wird auf die Solarzelle aufgebracht. Dann wird die Solarzelle im Dunkeln entweder 24 Stunden bei 20°C oder 15 Minuten bei 70°C gelagert.



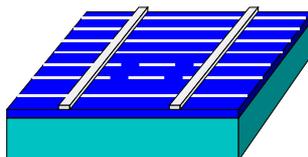
c. Eine Maske wird benutzt, geeignet für die Auflösung des Grids an der gewünschten Stelle. Die Solarzelle mit der Maske wird mit einer UV-Lampe für 6 Minuten bestrahlt, es führt zu einer Änderung in der Struktur der Photoresistlackschicht.



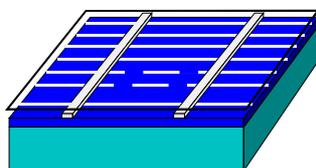
d. Nachdem die Solarzelle in NaOH 7% Lösung für 2 min eingetaucht wurde, werden die beleuchteten Positionen von der Lackmaske entwickelt.



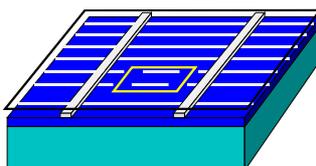
e. Das Grid wird lokal und anodisch aufgelöst mit einer Lösung von NaCl (4gr/ml).



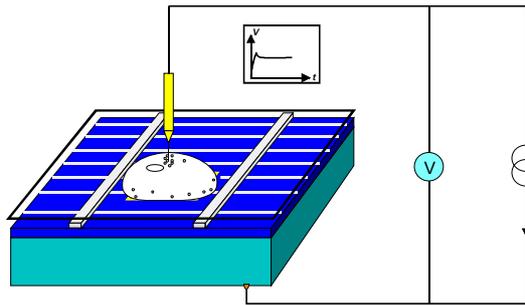
f. Die Lackschicht wird mit Aceton entfernt.



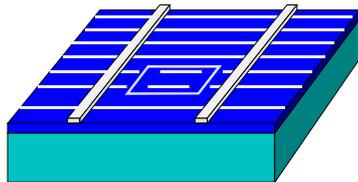
g. Eine Polymermaske wird auf die Solarzelle aufgebracht.



h. Der gewählte erstörte Bereich wird durch eine Trennfuge von der Solarzelle separiert.



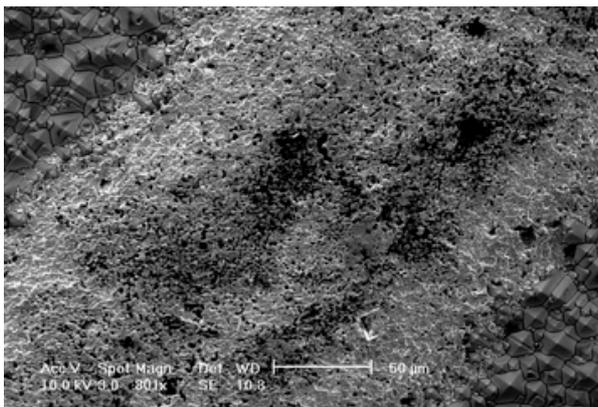
i. Die Trennfuge wird anodisch galvanostatisch mit KOH passiviert.



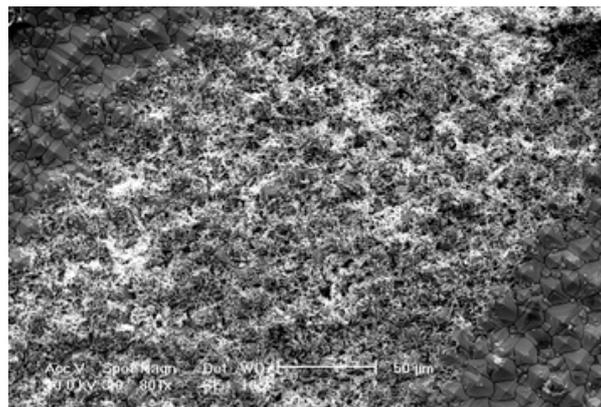
j. Die Solarzelle wird noch einmal nach der Entfernung der Polymermaske charakterisiert.

**Abbildung (4-24):** Eine Zusammenfassung des Verfahrens zur elektrischen Abtrennung eines Bereiches einer Siliziumsolarzelle durch die elektrochemische Passivierung der Trennfuge, die den schadhafte Bereich umgibt.

Nachdem das in Abbildung (4-26a) gezeigte Gebiet (mit niedrigem Photostrom) wie zuvor beschrieben von der Solarzelle abgetrennt wurde, wurden erneut IV-Kennlinien gemessen. Die wichtigsten Ergebnisse sind in der Abbildung (4-28) dargestellt (IV-Kennlinien unter Beleuchtung). Die wichtigsten Solarzellenparameter wurden nach der Isolierung der schlechten Zone verbessert. Der Füllfaktor FF beispielsweise wurde von 0.38 auf 0.55 gesteigert. Die maximal gelieferte Leistung  $P_m$  hatte deutlich von 0.1714W auf 0.2326W zugenommen.



a



b

**Abbildung (4-25):** Das Grid einer monokristallinen Siliziumsolarzelle vor (a) und nach der elektrochemischen Ätzung mit NaCl-Lösung (b).

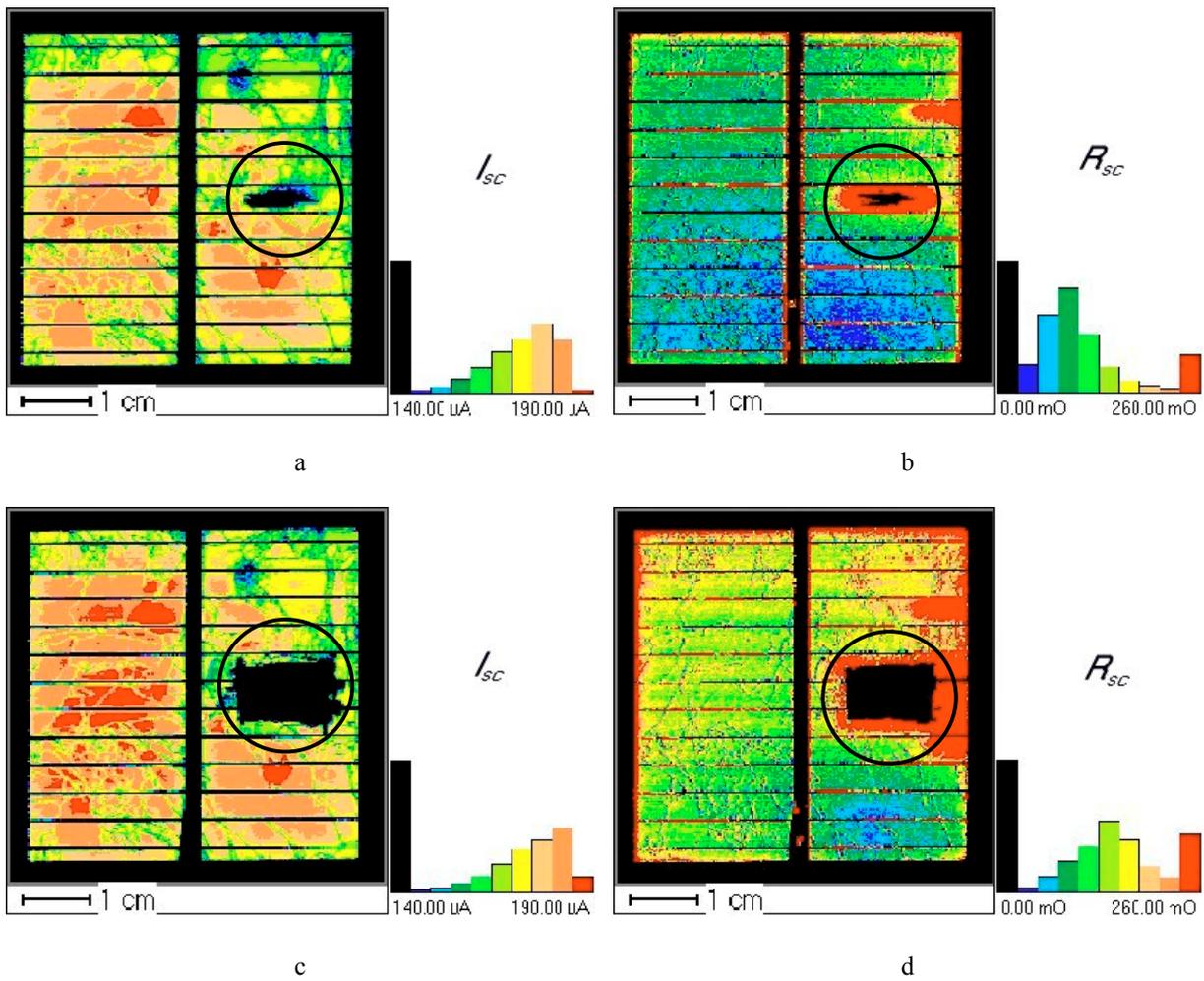
Das bedeutet eine Verbesserung des relativen Wirkungsgrades der Solarzelle um etwa 35%. Aus der Tabelle (4-3) ist ersichtlich, daß der Photostrom der Solarzelle nach der Abtrennung des schlechten Bereiches um etwa 5.34% reduziert ist, obwohl die Solarzellenfläche um etwa 9.16% verringert wurde. Das kann zwei mögliche Gründe haben:

1. Da die Solarzelle mit multikristallinem Si hergestellt ist, wird der Strom in der Solarzelle inhomogen generiert, d.h. die abgetrennte Fläche konnte möglicherweise nicht viel Photostrom liefern.
2. Am schlechten Bereich wurde ein Teil des generierten Photostroms aus der gesamten Solarzellenfläche abgesaugt. Dies lässt sich aus den Kurzschlußstrom-Maps nach der Isolierung des defekten Bereiches vermuten (Abbildung (4-26c)). Die dunkelrote Fläche ist größer geworden.

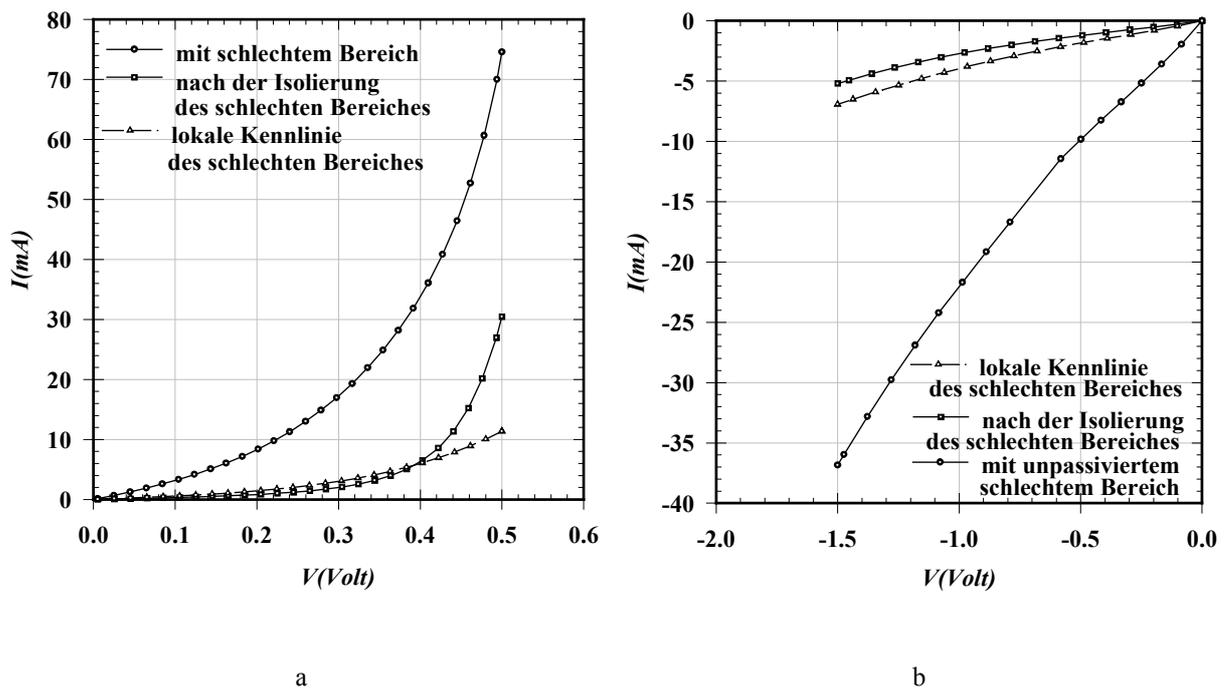
	<i>FF</i>	<i>I<sub>sc</sub></i> (mA)	<i>P<sub>m</sub></i> (Watt)
<b>vor der Vereinzelung des schlechten Bereiches</b>	0.38	749	0.1714
<b>nach der Vereinzelung des schlechten Bereiches</b>	0.55	709	0.2326

**Tabelle (4-3)**

Ein schlechter Bereich hat Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften der gesamten Solarzelle. Die Kurzschlußstrom-Maps vor und nach der Isolierung des Bereiches (Abbildung (4-26a,c)) zeigen im allgemeinen eine gute und homogene Verteilung der Diffusionslänge außer im schlechten Bereich, wo der Leckstrom hoch ist.



**Abbildung (4-26):** Kurzschluß- und  $R_{ser}$ -Maps (mit der CELLO-Technik gemessen) der Solarzelle zeigen ein schlechtes Gebiet (a,b). Nach der Isolierung des schlechten Gebietes wurden die elektrischen Eigenschaften der Solarzelle verbessert (mehr rote Fläche im Kurzschlußstrom-Map (c)), und die  $R_{ser}$ -Map (d) zeigt eine Zunahme des seriellen Widerstandes am Rand der Solarzelle.



**Abbildung (4-27):** Die globalen IV-Kennlinien der Solarzelle im Dunkeln (Durchlaß- (a) und Sperrrichtung (b)) zeigen einen höheren Leckstrom vor der Isolierung des schlechten Gebietes. Nach der Abtrennung des schlechten Bereiches wurde der Leckstrom deutlich verringert. Es wurde auch lokale Kennlinien des isolierten schlechten Gebiets gemessen.

Die lokale Kennlinie des schlechten Bereiches (siehe Abbildung 4-27a,b) zeigt einen lokal höheren Leckstrom. Der Leckstrom des schlechten Bereiches betrug  $3.5 \text{ mAcm}^{-2}$  (bei  $-1.5\text{Volt}$ ), der Leckstrom der gesamten Solarzelle lag bei  $0.21 \text{ mA cm}^{-2}$  (bei  $-1.5\text{Volt}$ ).

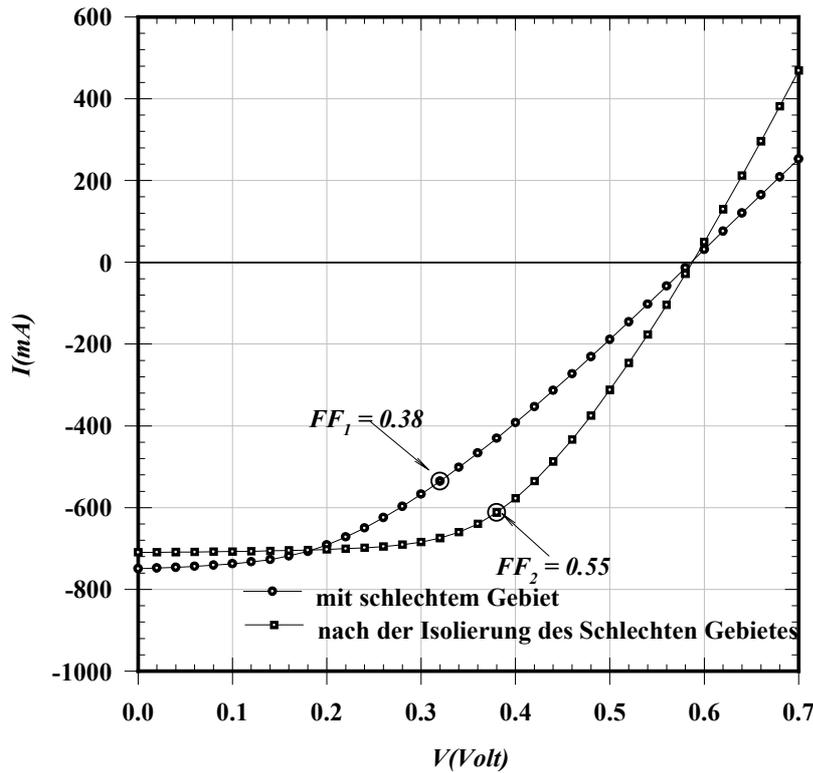


Abbildung (4-28): Die IV-Kennlinien der Solarzelle mit Beleuchtung zeigen die signifikante Verbesserung des Füllfaktors und der maximal gelieferten Leistung der Solarzelle nach der Isolierung des schlechten Gebietes.

### 4.8 Zusammenfassung

1. Es ist sowohl auf n- und p-Si als auch auf Siliziumsolarzellen möglich, einen Defekt (z.B. Kratzer), der als Leckstromquelle wirkt, zu passivieren.
2. Die Passivierungsmechanismen einer Trennfuge in n-, p-Si und in Siliziumsolarzellen sind lokales elektrochemisches Ätzen bzw. lokale elektrochemische Oxidation des Defektes.
3. Die Passivierung einer Trennfuge in Siliziumsolarzellen war am effektivsten mit KOH als Elektrolyt.
4. Durch die Passivierung einer Trennfuge in Siliziumsolarzellen lassen sich schlechte Bereiche in Solarzellen elektrisch abtrennen und der Einfluß dieser Bereiche auf die Solarzelle untersuchen. Das letztendliche Verfahren zur Abtrennung eines Bereiches auf einer realen kommerziellen Siliziumsolarzelle ohne Zerstörung oder Zerschneiden der Solarzelle, das in Abbildung (4-24) zusammengefasst wurde, ist reproduzierbar.
5. Es wurde gemessen, daß ein schlechter Bereich auf der Siliziumsolarzelle mit niedriger lokaler mittlerer Diffusionslänge, zu einer dramatischen Verschlechterung der Solarzellenparameter führen kann. Durch die Verringerung des globalen "Shunt"-Wider-

stands der Solarzelle fließt ein großer Teil des generierten Photostroms in die Solarzelle und nicht wie gewünscht aus der Solarzelle. Die Abtrennung dieses Bereiches führt zu einer wichtigen Verbesserung der Solarzellenparameter, besonders des Wirkungsgrades. Diese Ergebnisse unterstützen die Hypothese, daß der Wirkungsgradunterschied zwischen mono- und multikristallinen Siliziumsolarzellen, die vergleichbare mittlere Diffusionslängen haben, durch die inhomogene Verteilung der Diffusionslängen begründet wird.

## Kapitel 5

# Rand-Passivierung

In diesem Kapitel wird eine neue Passivierungsmethode der Rand-"Shunts" in Siliziumsolarzellen im Einzelnen vorgestellt. Die Ergebnisse der Methode werden für verschiedene Arten von Siliziumsolarzellen gezeigt und ausführlich diskutiert. Am Ende des Kapitels wird das überraschende Verhalten des Leckstroms mit der Temperatur für die Siliziumsolarzellen, die ohmsche Rand-"Shunts" haben, gezeigt. Ein erweitertes Ersatzschaltbild für Solarzellen mit Ohmschen "Shunts", das dieses Verhalten beschreiben kann, wird eingeführt und diskutiert.

### 5.1 Einführung

In Kapitel 3 wird die Möglichkeit der elektrochemischen Passivierung von Trennfugen mit KOH-Elektrolyt beschrieben. Die Charakterisierung von Siliziumsolarzellen mit der CELLO-Technik und "Lock-in Thermography"-Technik zeigte, daß etwa 90% der untersuchten Solarzellen Probleme am Rand haben, die zu erhöhtem Leckstrom führen können und meistens durch Rand-"Shunts" entstehen [BRE01d]. Diese "Shunts" zu passivieren ist das zweite Ziel dieser Arbeit. Das Problem mit den herstellungsbedingten Rand-"Shunts" in Siliziumsolarzellen ist schon eine bekannte Tatsache. Wie im Kapitel 1.6.4.2 beschrieben wurde, gibt es bisher zwei bekannte Passivierungsmethoden für Rand-"Shunts", die immer noch bei der Herstellung von Solarzellen benutzt werden. Die erste Methode ist die Plasmaätzung, wobei die Solarzellen zuvor durch "Coin Staking" aufeinandergestapelt werden, und die Ränder in einer Plasmaätzanlage geätzt werden [HOV75, PAT95] (siehe Abbildung (1-34a)). Diese Methode ist im Prinzip effektiv aber auch teuer.

Die zweite Methode ist das Abtrennen der Ränder mit einer Diamantsäge oder einem LASER (Siehe Abbildung (1-34b)). Diese Methode heißt "Sawing Edge" [ALT96]. Die zweite Methode ist billiger als die erste, aber sie hat auch Nachteile z.B. Verlust von Fläche bzw. Photostrom, häufiges Zerschneiden der Solarzelle oder die Generation neuer Defekte, die wieder als "Shunts" wirken können. In diesem Kapitel wird eine neue, einfache und billige Passivierungsmethode der Rand-"Shunts" von Siliziumsolarzellen vorgeschlagen.

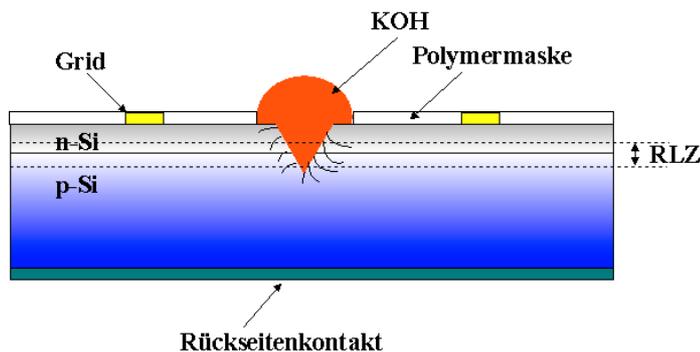


Abbildung (5-1): Prinzipskizze der chemischen Passivierung einer Trennfuge auf einer Siliziumsolarzelle.

Zunächst wurde durch die Passivierung einer Trennfuge in einer 5x5 cm<sup>2</sup> monokristallinen Siliziumsolarzelle beobachtet, daß die chemische Passivierung einer Trennfuge oder eines Kratzers mit warmer KOH-Lösung möglich ist. Die 10%-ige KOH-Lösung (Tropf) wurde auf Solarzelle für einige Minuten mit einer Infrarotlampe erwärmt (siehe Abbildung (5-1)). Die restliche Fläche der Solarzelle ist mit einer Polymermaske geschützt. Die IV-Kennlinien der Siliziumsolarzelle vor und nach der Passivierung einer 8 mm lange Trennfuge zeigen (siehe Abbildung (5-2a,b)), daß der Leckstrom langsam mit der Zeit abnimmt und der durch die Trennfuge zusätzlich generierte Leckstrom nach 90 Minuten fast vernachlässigt werden kann. Die deutliche Erhöhung des Leckstroms am Anfang der Reaktion kann durch die Temperaturabhängigkeit des Diodenleckstroms, die im Kapitel 1.6.5 beschrieben wurde, erklärt werden. Dieser Versuch wurde mehrmals erfolgreich durchgeführt.

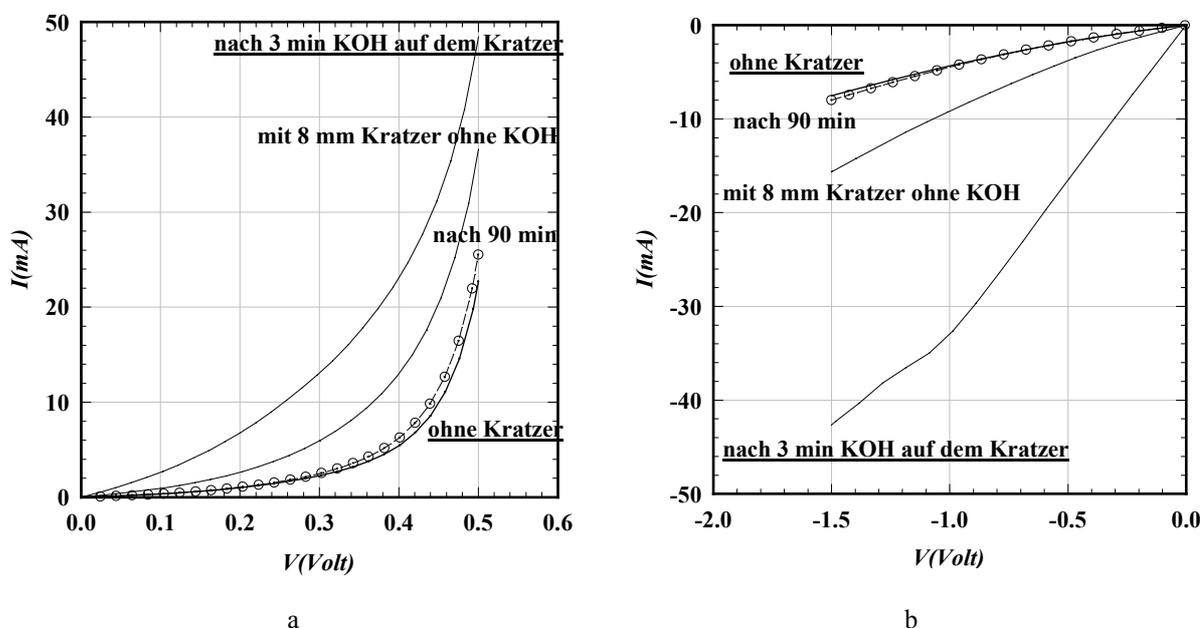


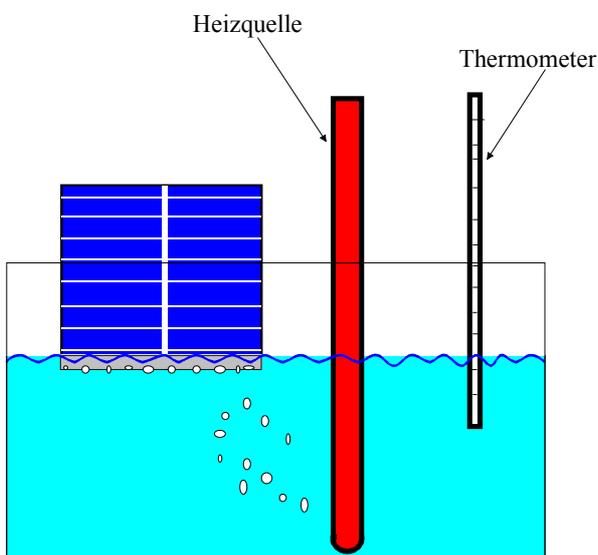
Abbildung (5-2): Die IV-Kennlinien der Solarzelle in Durchlass- (a) und Sperrichtung (b) vor und nach der chemischen Passivierung einer 8 mm lange Trennfuge mit warmer KOH-Lösung.

Die wichtige Frage ist: Wie können wir die Rand-"Shunts" in Siliziumsolarzellen chemisch mit KOH-Lösung ohne Verlust an Fläche bzw. Photostrom lokal ätzen? Es ist bekannt, daß die "Shunts" im Siliziumwafer mit heißer alkalischer Lösung abgeätzt werden können aber die Begrenzung der Reaktion auf den Rand war immer das Problem [HOV75], das durch die hier vorgestellte Methode gelöst werden soll.

## 5.2 Chemische Ätzung von Rand-"Shunts" mit heißer KOH-Lösung

### 5.2.1 Die prinzipielle Methode

Um die defekten Stellen und die Rand-"Shunts" in der Solarzelle aufzufinden, wird die Solarzelle mit CELLO-Technik vorcharakterisiert. Zusätzlich wird der Einfluß der "Shunts" auf die Solarzelle durch Messen der IV-Kennlinien der Solarzelle bestimmt. Nachdem die mit "Shunts" behafteten Randbereiche gefunden sind, wird der entsprechende Rand in eine 10%ige kochende (ca. 100°C) KOH-Lösung für 5-7 Minuten eingetaucht (siehe Abbildung (5-3)). Die Reaktion an dem eingetauchten Bereich der Solarzelle wird nach wenigen Minuten schnell und aggressiv (heiße KOH-Blasen). Dann wird noch 20-30 sec gewartet und anschließend wird die Solarzelle mit kaltem destilliertem Wasser gespült und mit Stickstoff getrocknet. Abschließend wird die Solarzelle wieder mit CELLO charakterisiert und die IV-Kennlinien erneut gemessen.



**Abbildung (5-3):** Die chemische Ätzung der Rand-"Shunts" in Siliziumsolarzellen mit heißer KOH-Lösung.

### 5.2.2 Ergebnisse

Die folgenden Ergebnisse wurden an einer 10x10 cm<sup>2</sup> monokristalline Siliziumsolarzelle bestimmt. Die Charakterisierung der Solarzelle mit CELLO (Kurzschlußstrom-Map) (siehe Abbildung (5-4a)) zeigt einen Bereich am oberen Rand (schwarzer Bereich), wo der relative Photostrom niedrig ist. ("Shunt"-Maps ware an dieser Probe nicht möglich).

Nach der chemischen Ätzung nur dieses Randes mit heißer KOH-Lösung zeigt die Kurzschlußstrommessung, daß eine große Fläche der Solarzelle zerstört wurde (siehe Abbildung (5-4b)). Daraus resultiert ein großer Verlust an Kurzschluß-Photostrom (44mA entspricht etwa 14% des Photostroms oder der effektiven Fläche der SZ). Dies kann man auch anhand der IV-Kennlinien mit Beleuchtung zeigen (siehe Abbildung (5-5)). Diese Zerstörung der Fläche zeigt die Schwierigkeit der Lokalisierung der Reaktion nur am Rand der Solarzelle. Das größte Problem bezüglich der Zerstörung der Oberfläche ist die Bildung heißer KOH-Blasen.

Die Größe der geätzten Fläche  $T$  kann man wie folgt ungefähr berechnen:

$$T = \frac{\Delta I_{sc} F_{gesamt}}{I_{sc} L} \quad (5-1)$$

dabei ist  $\Delta I_{sc}$  die Differenz in der Kurzschlußstrom  $I_{sc}$  (vor und nach der Passivierung),  $F_{gesamt}$  die gesamte Fläche der Solarzelle,  $I_{sc}$  der Kurzschlußstrom der Solarzelle vor der Passivierung und  $L$  die Länge des geätzten Randes.

Für unsere Solarzelle war  $\Delta I_{sc} = 44$  mA,  $F_{gesamt} = 100$  cm<sup>2</sup>,  $I_{sc} = 306$  mA und  $L = 10$  cm. Die Ätzfläche ergibt sich aus dieser Länge (10 cm) und einer Äztiefe von durchschnittlich 1.4 cm (dabei wird eine Homogenität des Stroms  $I_{sc}$  über die Fläche angenommen).

Das wichtigste Ergebnis dieses Versuches war die klare Verbesserung des relativen Wirkungsgrades der Solarzelle um etwa 33% (siehe Tabelle (5-1)) trotz des großen Flächenverlustes. Auch andere Parameter verbesserten sich, z.B. der Füllfaktors von  $FF_1 = 0.42$  auf  $FF_2 = 0.66$  und die maximal gelieferten Leistung der Solarzelle von  $Pm_1 = 0.0633$  W auf  $Pm_2 = 0.0843$  W. Dieser Versuch wurde mehrmals mit verschiedenen Arten von Siliziumsolarzellen, die schlechte IV-Kennlinien durch Rand-"Shunts" hatten, durchgeführt. Für eine sehr schlechte Solarzelle wurde eine Verbesserung des relativen Wirkungsgrades von 200% erreicht aber es wurde dabei immer ein relativ großer Verlust an Photostrom gemessen. Am Ende dieser Untersuchungen erhält man als zwei wichtige Kenntnisse:

1. Die Ätzung wurde erst nach der Bestimmung des schlechten Randbereiches durchgeführt, was unpraktisch für die Herstellung ist.
2. Es wurde hier nur eine Seite (Rand) der Solarzelle geätzt (Verlust etwa 14% des Photostroms) und nicht alle vier Seiten, d.h. die Ätzung der vier Ränder der Solarzelle kann zu einem dramatischen Verlust des Photostroms führen (näherungsweise 52% des Photostroms).

Im Fall einer sehr schlechten Solarzelle kann man durch Ätzen der defekten Kanten der Solarzelle mit heißer KOH-Lösung eine Verbesserung des Wirkungsgrades erhalten, aber im Fall einer normalen Solarzelle ist eine Verschlechterung aufgrund der Photostromverluste zu erwarten. Die Hauptursache für die Verluste an Solarzellenfläche und somit an Photostrom ist die Gasentwicklung bei höheren Temperaturen, Verlusten mit Blasenbildung und Spritzern heißer KOH, die dann den Emitter zerstören. Um dies zu vermeiden, wurden verschiedene Ätzlösungen (z.B. eine verdünnte Mischung von HF und HNO<sub>3</sub>) getestet, die im Gegensatz zu

KOH schon bei Raumtemperatur zu einem starken Ätzangriff führen. Diese Ergebnisse waren aber nicht gut reproduzierbar und führten ebenfalls zu starken Flächenverlusten (siehe Anhang D), da die exothermen chemischen Prozesse selbst zu einer Erwärmung der Ätzlösung führten und z. T. sehr aggressive Gase freigesetzt wurden. Auch sind diese Ätzlösungen giftiger als KOH und schwieriger zu entsorgen. Deswegen wurde weiterhin KOH verwendet.

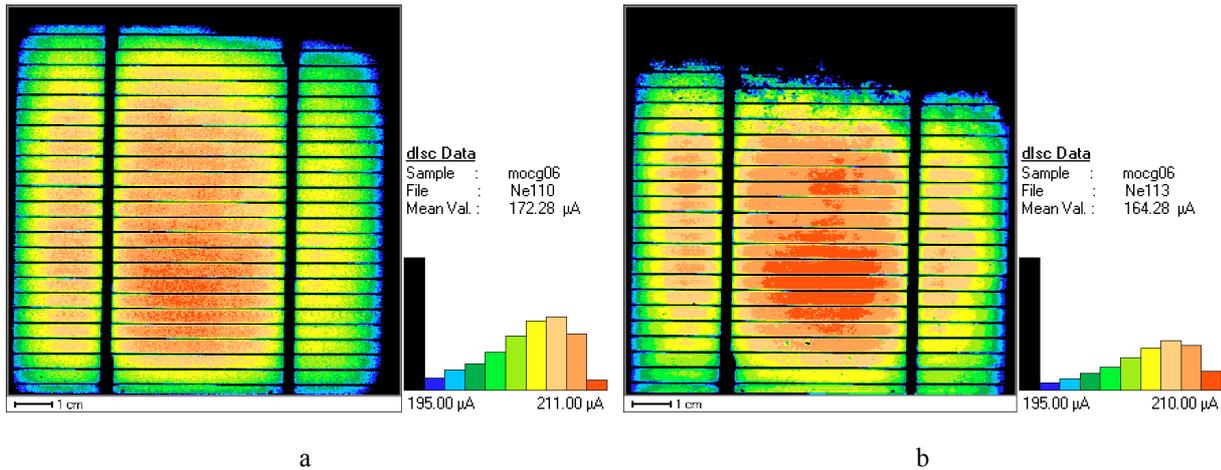


Abbildung (5-4): Die Kurzschlußstrom-Maps einer Siliziumsolarzelle vor und nach der Ätzung des oberen Randes mit heißer KOH-Lösung.

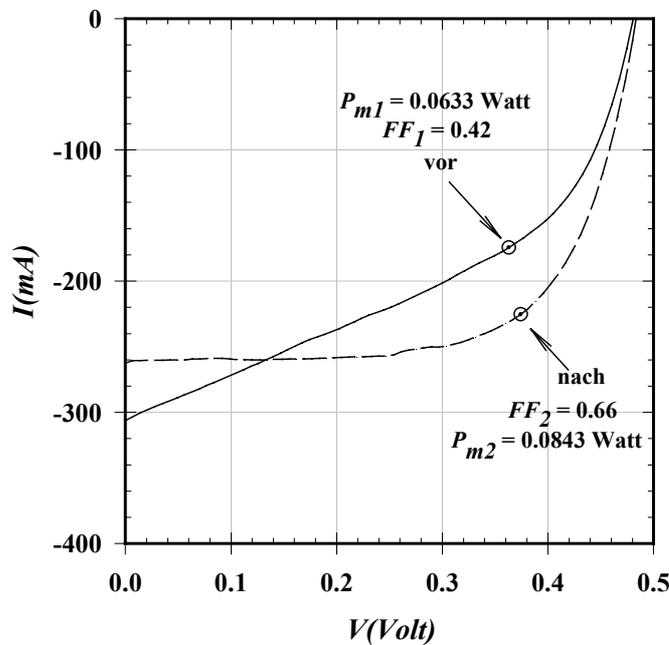


Abbildung (5-5): Die IV-Kennlinien der untersuchten Solarzelle vor und nach der Ätzung des oberen Randes zeigen einen starken Verlust an Photostrom, während viele andere wichtige Solarzellenparameter (z.B. der Füllfaktor) verbessert wurden.

	vor	nach
$V_{oc}$ (Volt)	0.475	0.48
$I_{sc}$ (mA)	306	262
$V_m$ (Volt)	0.36	0.374
$I_m$ (mA)	174	225
$P_m$ (Watt)	0.0633	0.0843
$FF$	0.42	0.66

Tabelle (5-1)

### 5.3 Chemische Ätzung von Rand-"Shunts" mit kalter KOH-Lösung

#### 5.3.1 Methode

Um die Ätzung mit KOH-Lösung stärker zu lokalisieren, ist es wichtig, daß die Menge der KOH, die am Rand der Solarzelle aufgebracht wird, verringert wird. Deswegen wird eine Teflon-Platte benutzt, die eine Nut hat und die mit 10%-iger KOH-Lösung auf Raumtemperatur gehalten wird. Diese Nut ist etwa 1 mm tief, 2 mm breit und 110 mm lang (und sowohl für 5x5 und 10x10 cm<sup>2</sup> Solarzellen geeignet) (siehe Abbildung (5-6)). Die Solarzelle wird bis 120°C auf einer Heizplatte erhitzt und danach sofort mit dem Rand in die mit KOH gefüllte Nut für etwa 3 Sekunden eingetaucht (siehe Abbildung (5-7)). Die Probleme mit den heißen KOH-Blasen konnten dadurch teilweise behoben werden. Die Reaktion ist schnell und für kurze Zeit aggressiv. Dies kann man für alle Ränder wiederholen, wenn nötig. Um die Qualität der Passivierung zu überprüfen, wurden die IV-Kennlinien vor und nach der Passivierung gemessen. In diesem Fall wurde die Solarzelle nicht mit der CELLO-Technik vor und nach der Passivierung charakterisiert, weil es bei der industriellen Herstellung unpraktisch wäre alle produzierten Solarzellen mit CELLO zu charakterisieren (Die Messung dauert pro Solarzelle einige Stunden).

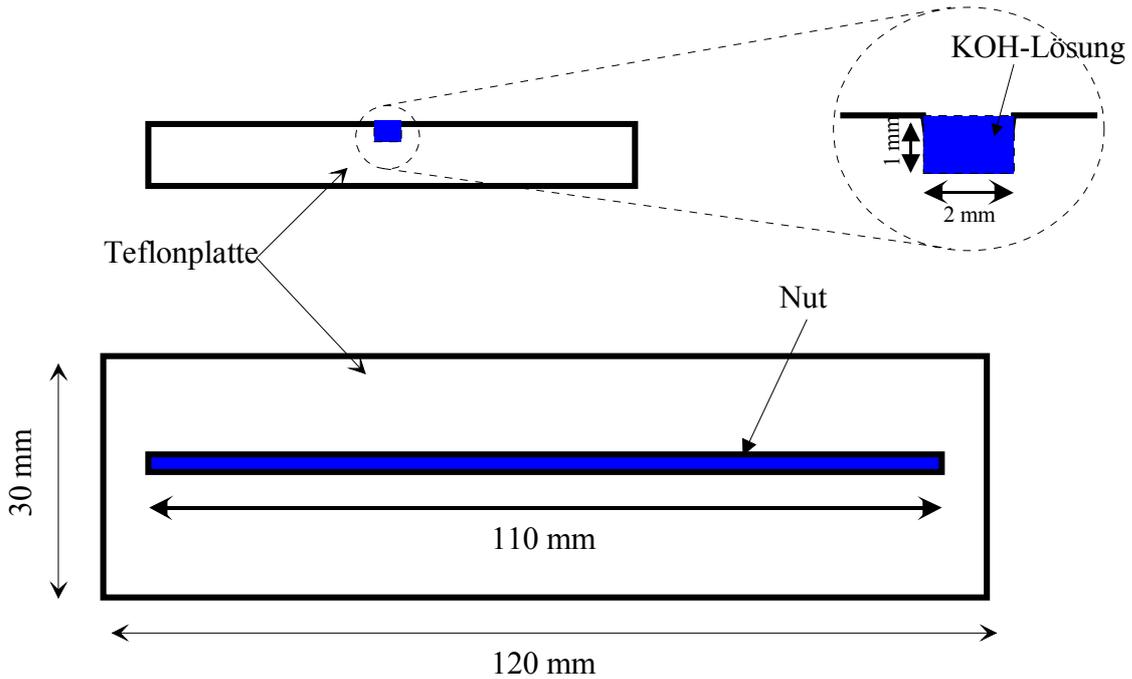


Abbildung (5-6): Schemazeichnung der Teflonplatte, die benutzt wurde, um den Rand der Solarzelle so schmal wie möglich mit KOH-Lösung zu ätzen.

5.3.2 Ergebnisse:

Die folgenden Ergebnisse wurden für eine sehr schlechte 5x5 cm<sup>2</sup> multikristalline Silizium Solarzelle erhalten. Die IV-Kennlinie der Solarzelle mit Beleuchtung vor der Passivierung zeigte nur lineares ohmsches Verhalten, was durch sehr starke "Shunts" erklärbar ist (siehe Kurve in der Abbildung (5-8)).

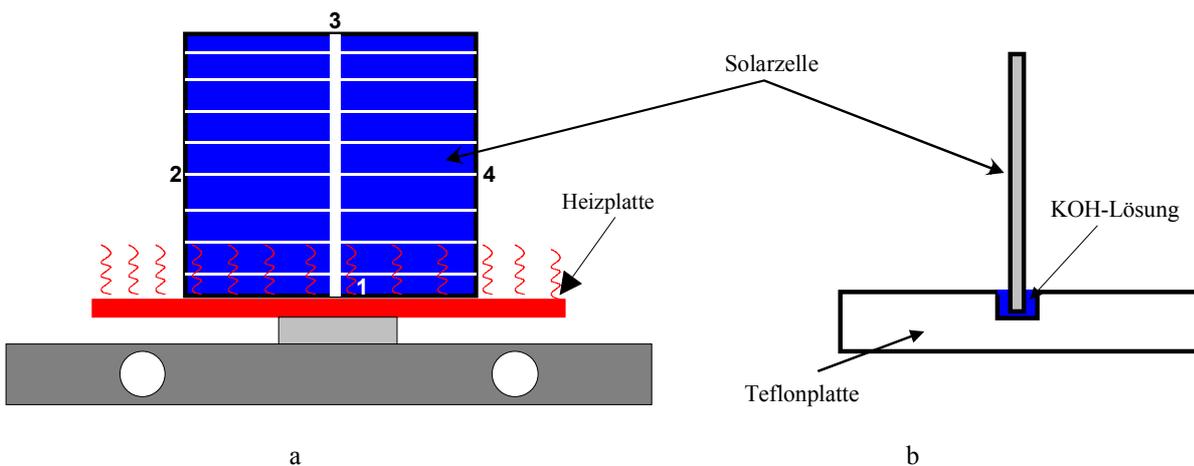


Abbildung (5-7): Der gewünschte Rand der Solarzelle wird zunächst lokal erhitzt und dann wird schnell in die Nut, die mit kalter KOH-Lösung gefüllt ist, eingetaucht.

Die wiederholte Passivierung der vier Ränder führte zu einer Verbesserung, wobei die IV-Kennlinie (gestrichelte Kurve in Abbildung (5-8)) nach der Passivierung mehr exponentiellen Diodenverhalten zeigt. Tabelle (5-2) zeigt die wichtigsten Parameter der Solarzelle vor und nach der Passivierung.

Außerdem erkennt man:

Der Verlust an Photostrom ist viel kleiner im Vergleich zum ersten Versuch (heiße KOH-Lösung) obwohl diese Solarzelle zweimal an den vier Rändern passiviert wurde. Er beträgt etwa 42 mA, was nur etwa 3.2% des gesamten Photostroms entspricht. Dies ist ein wichtiger Schritt in die Richtung unseres Zieles. Die Verbesserung des Füllfaktors *FF* bzw. des Wirkungsgrades bedeutet, daß ein großer Teil der Rand-"Shunts" abgeätzt wurde. Zur Sicherheit wurde die Solarzelle nochmals passiviert. Aber keine weitere Verbesserung der IV-Kennlinien (und besonders des Füllfaktors) konnte nachher gemessen werden sondern nur eine Verringerung des Photostroms.

Anhand der Gleichung (5-1) läßt sich abschätzen, wie tief der Randbereich der Solarzelle durch diese Behandlung noch zerstört wird. Man erhält für die obige Solarzelle 0.12 cm, was erstaunlich wenig ist, dennoch aber schon zu einem deutlichen Stromverlust führt. Diese 0.12 cm passen sehr gut mit dem Bereich überein, auf dem die AR-Schicht zerstört ist.

Durch obiges Vorgehen konnte also der Verlust an Fläche verringert werden, d.h. die Reaktion ist besser am Rand lokalisiert und diese Methode hilft auch bei schlechten Solarzellen ohne großen Verlust an Fläche. Die Methode ist besser als die „Heiße KOH-Methode“ aber der Verlust an Fläche beträgt immer noch etwa 12% ( $25 \times 0.12 = 3 \text{ cm}^2$ ), was 4.8% entspricht wenn die Passivierung auf einer Standard  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  Solarzelle durchgeführt wird. Deshalb wurde die Menge an KOH, die auf den Rand aufgebracht wird, durch die Nutzung eines mit KOH getränkten Schwammes (Fliztuch) nochmals verringert.

	<b>vor</b>	<b>nach</b>
<b><math>V_{oc}</math> (Volt)</b>	0.145	0.405
<b><math>I_{sc}</math> (mA)</b>	328	286
<b><math>V_m</math> (Volt)</b>	----	0.22
<b><math>I_m</math> (mA)</b>	----	146.4
<b><math>P_m</math> (Watt)</b>	----	0.032208
<b><i>FF</i></b>	----	0.27

**Tabelle (5-2)**

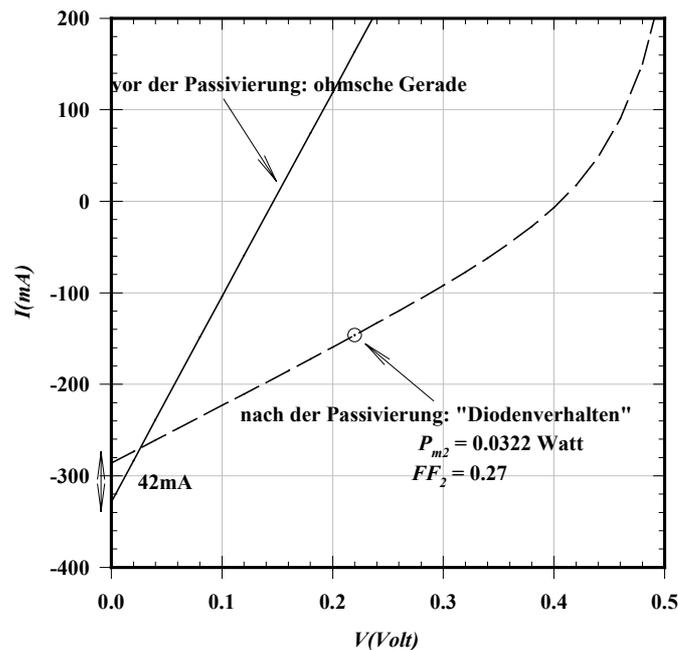
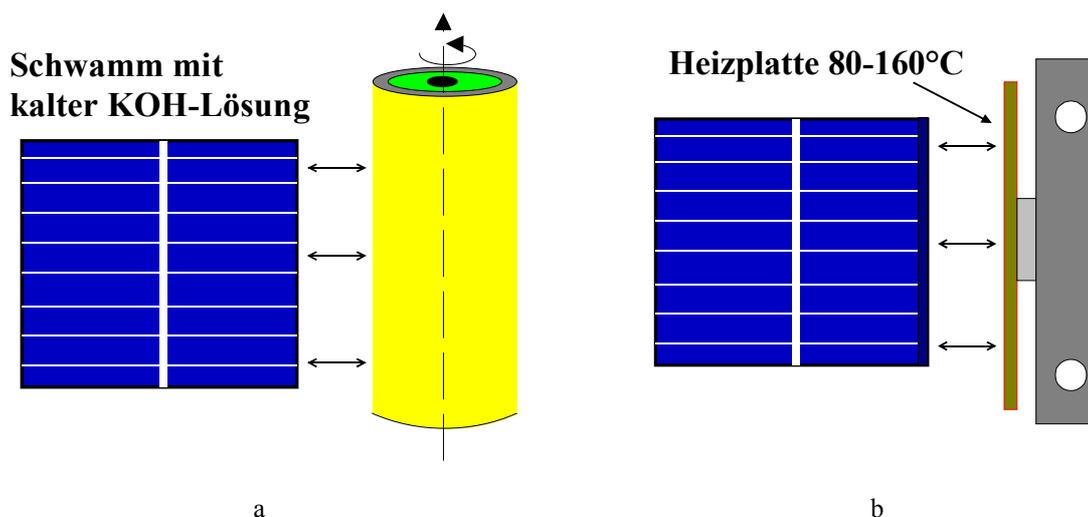


Abbildung (5-8): Die IV-Kennlinien vor und nach der Passivierung der Ränder unter Beleuchtung, wo eine starke Verbesserung im Füllfaktor beobachtet wurde.

## 5.4 Optimale Chemische Passivierung der Rand-"Shunts" in Siliziumsolarzellen

### 5.4.1 Das optimierte Verfahren

Um die Ätzung mit KOH-Lösung noch stärker auf den Randbereich zu begrenzen, wird eine **kalte** (Raumtemperatur) **15%-ige KOH-Lösung** mit einem feuchten Schwamm definierter Dicke und Saugfähigkeit lokal auf den gewünschten Rand der Solarzelle aufgebracht (siehe Abbildung (5-9a)). Im zweiten Schritt wird der nun feuchte Rand für 10-15 Sekunden in Kontakt mit einer heißen Quelle (z.B. einer Platte, die 120 bis 160°C heiß ist), gebracht (siehe Abbildung (5-9b)). Dabei findet die Reaktion schnell und lokal statt. Dies kann für die vier Seiten (Ränder) nacheinander oder für je zwei Seiten gleichzeitig durchgeführt werden. Abschließend wird die SZ mit destilliertem Wasser gespült und mit Stickstoff getrocknet. Allerdings scheint dieser Schritt nicht notwendig zu sein, da passivierte Solarzellen ohne Reinigungsschritt nach drei Monaten getestet wurden und es keine Änderung in den IV-Kennlinien gab. Offenbar reagiert die komplette Menge an KOH während der Erhitzung mit dem Silizium.



**Abbildung (5-9):** Die Passivierung der Rand-"Shunts" durch das Aufbringen einer geringen Mengen KOH-Lösung mit einem feuchten Filztuch oder Schwamm (a), danach wird die feuchte Seite schnell lokal erhitzt (b).

Zur Bestimmung der Effizienz dieses Verfahrens wurden mehrere Solarzellen vor und nach der Passivierung der Ränder mit CELLO charakterisiert, und IV-Kennlinien vor und nach der Passivierung gemessen.

#### 5.4.2 Ergebnisse

Die folgenden Ergebnisse wurden für eine normale (im mittleren Wirkungsgradbereich) kommerzielle  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  monokristalline Siliziumsolarzelle erhalten. Die IV-Kennlinie der Solarzelle im Dunkeln vor der Passivierung der vier Ränder zeigt, daß der Leckstrom hoch ist (etwa 390 mA bei  $-1.5 \text{ Volt}$ ) (siehe Abbildung (5-10)). Nach der Passivierung wurde der Leckstrom drastisch verringert. Die IV-Kennlinien mit Beleuchtung liefern die wichtigsten Ergebnisse (Abbildung (5-11)). Hier wurden fast alle Solarzellenparameter ( $V_{oc}$ ,  $FF$ ,  $P_m$ ) nach der Passivierung verbessert (siehe Tabelle (5-3)). Ein ganz besonderes Ergebnis ist die Erhöhung des relativen Wirkungsgrades der Solarzelle um etwa **9.31%**.

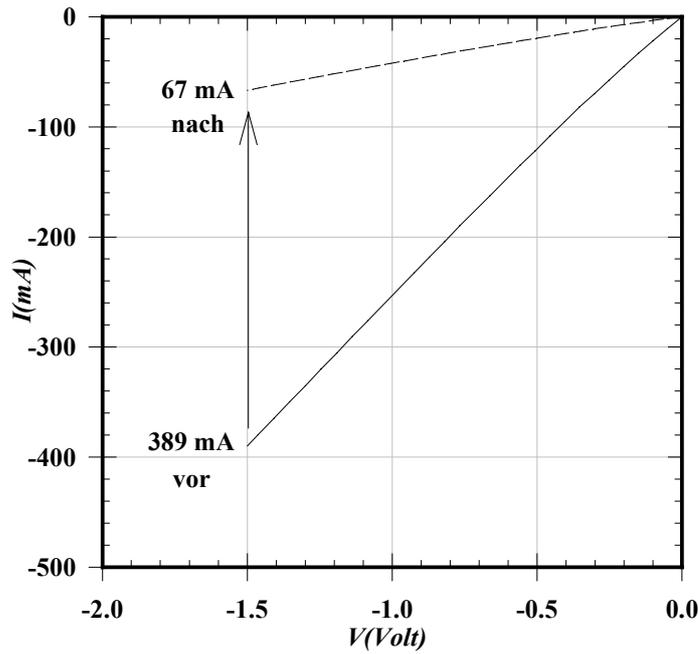


Abbildung (5-10): Die Solarzelle hatte vor der Passivierung ziemlich hohe Leckströme, die nach der Passivierung stark abgenommen haben.

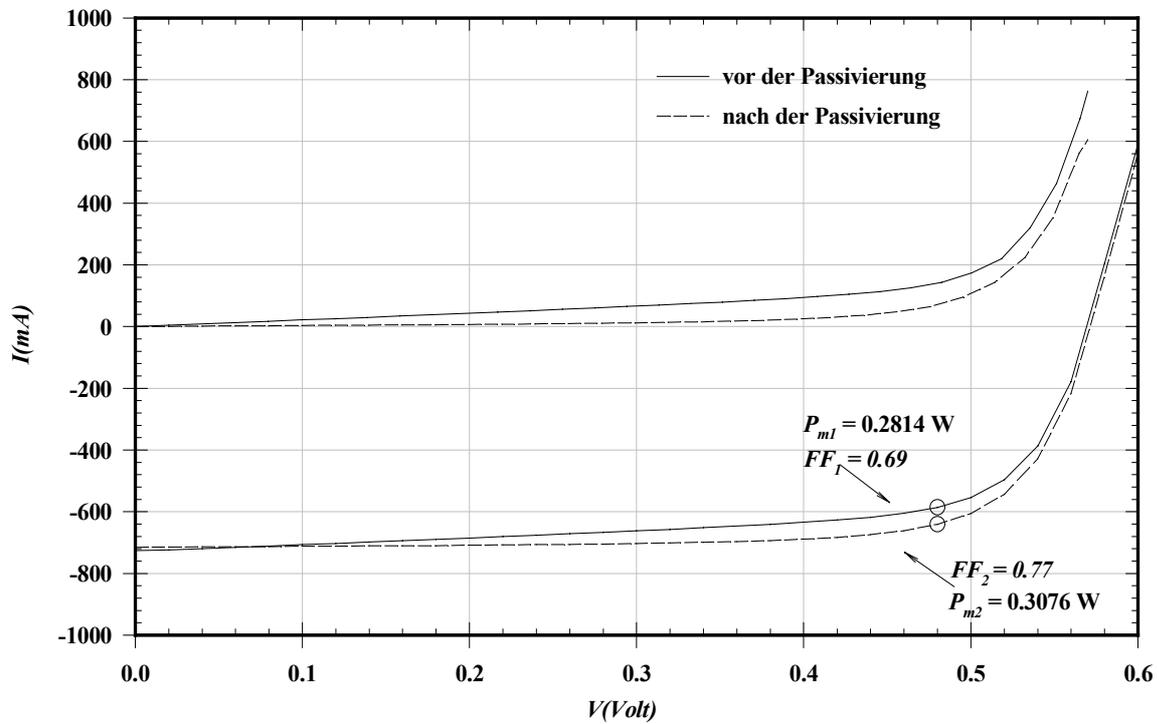


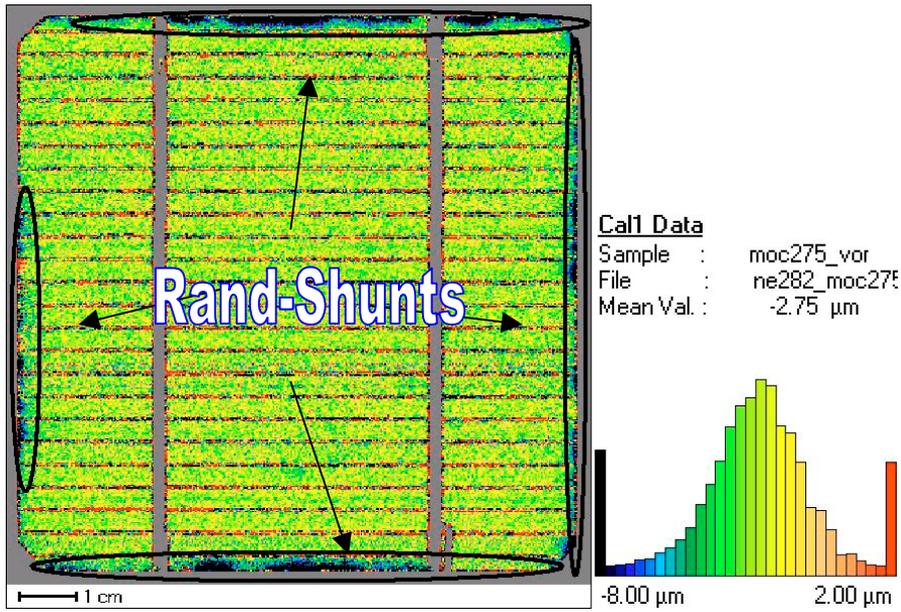
Abbildung (5-11): Die IV-Kennlinien der Solarzelle mit Beleuchtung zeigen eine deutliche Verbesserung des Füllfaktors nach der Passivierung der vier Ränder.

	vor	nach
$V_{oc}$ (Volt)	0.55	0.56
$I_{sc}$ (mA)	726	715
$V_m$ (Volt)	0.48	0.48
$I_m$ (mA)	586	640
$P_m$ (Watt)	0.2814	0.3076
$FF$	0.69	0.77

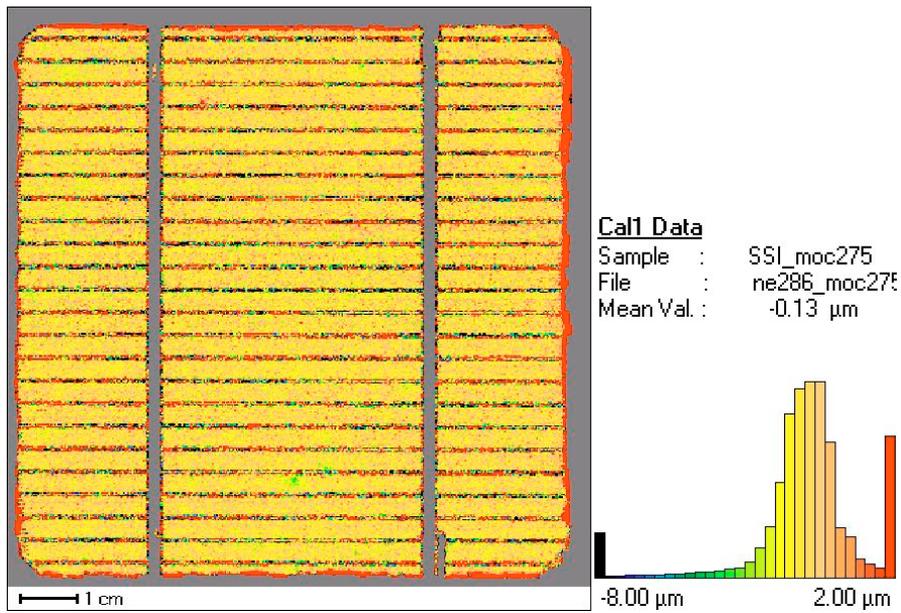
Tabelle (5-3)

Das CELLO-Map der "Shunts" der Solarzelle vor der Passivierung (siehe Abbildung (5-11a)) des Randgebietes zeigt eine hohe Dichte von "Shunts" (schwarze Bereiche), die am Rand der Solarzelle liegen. Diese "Shunts" sind verantwortlich für den höheren Leckstrom der Solarzelle.

Nach der Passivierung des Randes konnten in den CELLO-Maps keine Rand-"Shunts" mehr gefunden werden (siehe Abbildung (5-12b)) Man kann in den CELLO-Maps auch sehen, daß die dunkle Flächen im CELLO-Map vor der Passivierung (siehe Abbildung (5-12a)) nach der Randpassivierung (Abbildung (5-12b)) stark reduziert wurde. Das bedeutet, daß nicht nur die lokalen, sondern auch die globalen elektrischen Eigenschaften (bzw. IV-Kennlinie) der Solarzelle nach der Randpassivierung verbessert werden konnten. Die REM-Aufnahmen (5-13a,b) zeigen den Rand einer monokristallinen Siliziumsolarzelle vor (a) und nach (b) der Passivierung dieses Randes. Es ist erkennbar, daß die Pyramiden der AR-Schicht stark und anisotrop abgeätzt wurden, wobei die Tiefen und die Breiten der Pyramidenstruktur größer geworden sind.



a



b

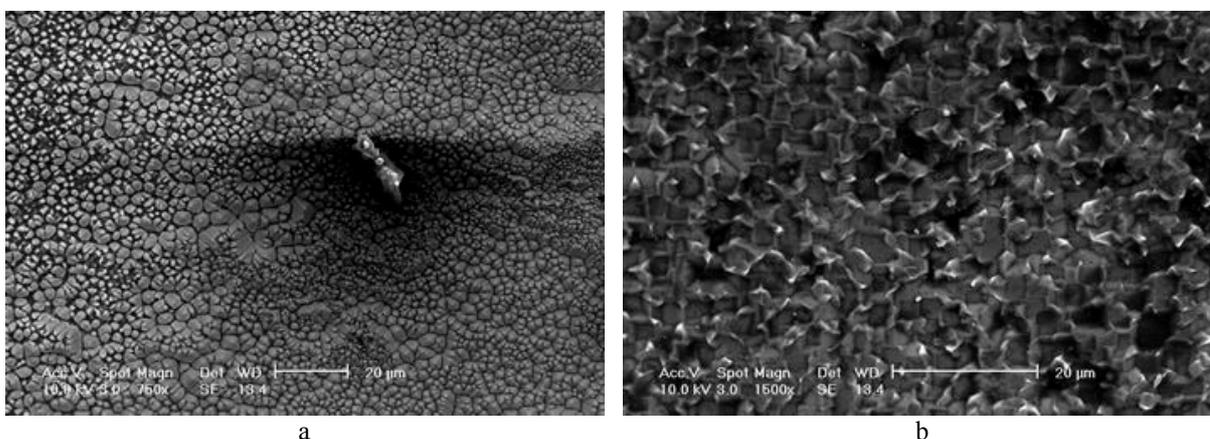
**Abbildung (5-12):** Die CELLO-Maps vor der Passivierung (a) zeigen viele Rand-"Shunts" in der Solarzelle, die nach der Passivierung (b) verschwunden sind.

Abschließend lassen sich über diesen Versuch drei Bemerkungen machen:

1. Der Verlust im Photostrom beträgt jetzt nur etwa 11 mA, was etwa 1.5% des gesamten Photostroms entspricht. Dies ist akzeptabel, weil der Füllfaktor  $FF$  bzw. der Wirkungsgrad deutlich verbessert wurde.
2. Die Tiefe der Ätzfläche ist nach Gleichung (5-1) 0.4 mm. Es ist ein sehr schmaler Bereich am Rand der Solarzelle. Dies ist ein typischer Wert für das hier vorgestellte Verfahren. Einige Solarzellen wiesen noch deutlich kleineren Flächenverlust auf. Man kann also erwarten, daß eine weitere Optimierung des Prozesses zu einem nahezu unmeßbaren Flächenverlust führen könnte.
3. 24 Stunden nach der Passivierung wurde an nahezu allen Solarzellen eine weitere leichte Verbesserung des Wirkungsgrades festgestellt. Dies liegt höchstwahrscheinlich an dem natürlichen Oxid, daß sich an Luft auf den frischgeätzte Siliziumoberfläche bildet und zu einer weiteren Passivierung der Ränder beiträgt.

In der Tabelle (5-4) wurden die Daten für die Tiefe der Ätzfläche für die drei Methoden zusammengefasst.

Aus diesen Ergebnissen kann man ableiten, daß hier eine sehr effiziente neue Passivierungsmethode für die Rand-"Shunts" in Siliziumsolarzellen entwickelt wurde. Die Effizienz dieser Methode wird nun in den nachfolgenden Abschnitten an unterschiedlichen Solarzellentypen überprüft.



**Abbildung (5-13):** Die Pyramiden, die auf der Solarzelle vor der Passivierung sind (a), werden durch die Passivierung stark anisotrop abgeätzt (b).

	T (cm)	Verlust an Photostrom %
Heiße KOH	1.4	14.37
Kalte KOH mit Nut	0.12	3.2
Kalte KOH mit Schwamm	0.04	1.5

Tabelle (5-4)

### 5.5 Randpassivierung an verschiedenen Siliziumsolarzellentypen

#### 5.5.1 Randpassivierung an einer guten monokristallinen Siliziumsolarzelle

An einer 5x5cm<sup>2</sup> monokristallinen Siliziumsolarzelle wurden die vier Ränder der Solarzelle nacheinander passiviert.

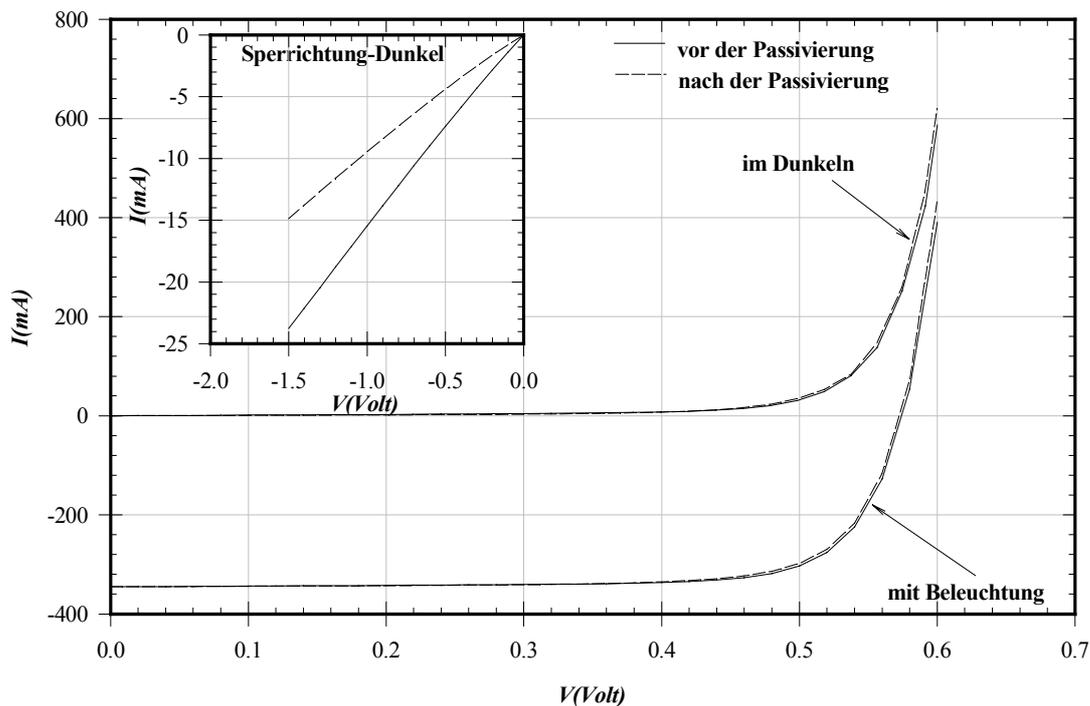


Abbildung (5-14): Der Leckstrom der Solarzelle nach der Randpassivierung war niedriger als vor der Passivierung; mit Beleuchtung stellt man sehr kleine Änderungen der Solarzellenparameter fest.

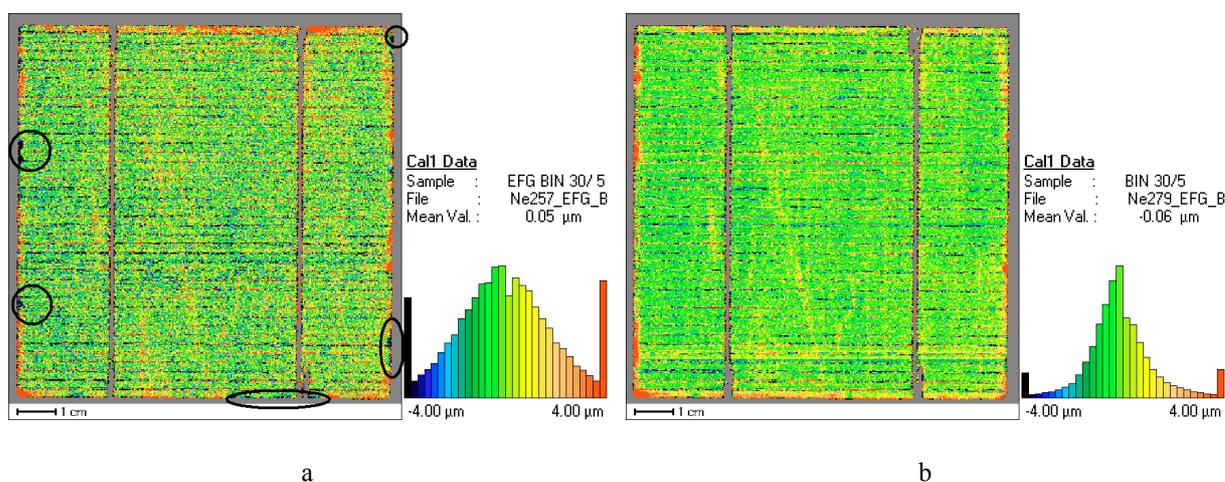
Unter Beleuchtung wurde eine vernachlässigbare (im Bereich der Messfehler liegende) Verschlechterung der Solarzelle gemessen, wobei der Füllfaktor von 0.78 auf 0.77 abgenommen hat. Es wurde aber immer eine Verbesserung des Leckstroms nach der Passivierung gemessen. Es wurden also definitiv Rand-"Shunts" entfernt. Diese sind zwar

nicht relevant für den Wirkungsgrad, wie im Kapitel (1.6.4.2) beschrieben, es können aber solche schwachen Rand-"Shunts" auf Solarzellen, die im Modul eingebaut sind, zu "Hot Spots" und somit zur Zerstörung des Moduls führen.

Es ist also möglich die Tiefe der Ätzfläche soweit zu reduzieren, daß die Verschlechterung im Photostrom vernachlässigbar ist. Auch bei guten Solarzellen kann eine Verbesserung erzielt werden, so daß diese Passivierungsmethode auf alle Solarzellen (ohne vorherige Charakterisierung) positiv (oder zumindest nicht nachteilig) wirkt. Das ist ein wichtiges Kriterium für die industrielle Nutzbarkeit.

### 5.5.2 Randpassivierung von guten Siliziumsolarzellen aus EFG Material

In diesem Teil der Arbeit wird die Randpassivierung an EFG<sup>13</sup>-Solarzelle [GOE98c, GRE92] vorgestellt. Die Untersuchungen an mehreren EFG-Solarzellen lieferten erstaunlich reproduzierbare Ergebnisse. Möglicherweise liegt dies am Herstellungsprozess, bei dem mit großer Wahrscheinlichkeit der gleiche Typ von Rand-"Shunt" mit ähnlicher Dichte erzeugt wird. Zum Beispiel hier wurde eine 10 x 10 cm<sup>2</sup> Solarzelle untersucht. Die Solarzelle hatte vor der Randpassivierung Rand-"Shunts" an verschiedenen Stellen, wie in der CELLO-Map ersichtlich ist (die schwarzen Stellen am Rand). (Abbildung (5-15a)). Nach der Randpassivierung waren auch hier alle Rand-"Shunts" verschwunden (siehe Abbildung (5-15b)).



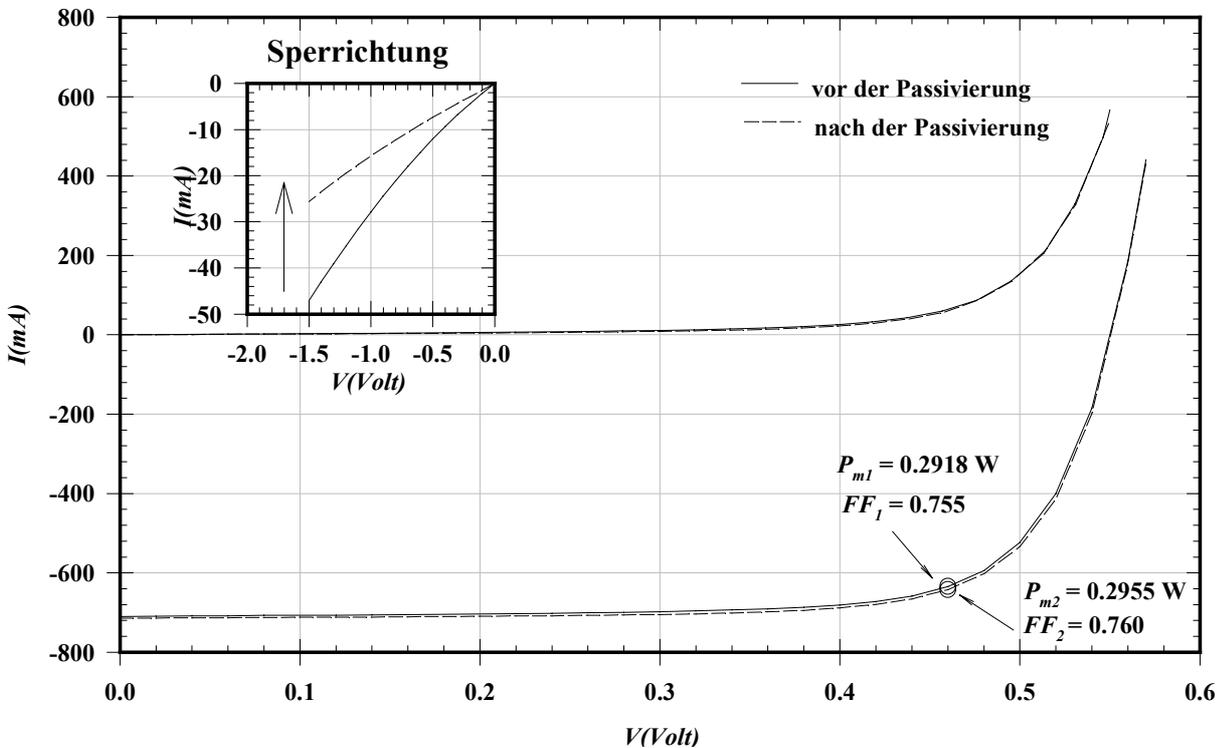
**Abbildung (5-15):** Die CELLO-Maps zeigen, daß die Solarzelle Rand-"Shunts" an verschiedenen Stellen vor der Randpassivierung (a) hatte (die schwarze Bereiche). Nach der Randpassivierung (b) sind alle Rand-"Shunts" verschwunden.

<sup>13</sup> Das EFG-Verfahren (Edge defined Film Growth) ist eine Methode zur Herstellung von multikristallinen Siliziumwafern, die für die Produktion von Solarzellen benutzt werden.

Die Randpassivierung hatte einen sehr positiven Einfluß auf den Leckstrom der Solarzelle (siehe Abbildung (5-16)). Der Leckstrom wurde von 48 mA vor zu 26 mA nach der Passivierung bei -1.5 Volt (etwa 45%) verringert. Die IV-Kennlinie unter Beleuchtung zeigt eine sehr kleine Verbesserung des Füllfaktors und der maximal gelieferten Leistung bzw. des Wirkungsgrades (siehe Abbildung (5-16)). Auch hier war die Tiefe der geätzten Fläche sehr klein, d.h. der Verlust an Photostrom war gering. Die wichtigsten Parameter der Solarzelle vor und nach der Randpassivierung sind in Tabelle (5-5) vergleichend gegenübergestellt.

Da es sich, wie oben gesagt, um representative Ergebnisse handelt, lassen sich EFG-Solarzellen also deutlich in ihrem Wirkungsgrad verbessern.

Aus diesen Ergebnissen kann man sehen, daß die neue Passivierungsmethode für die verschiedensten Arten von Siliziumsolarzellen geeignet ist.



**Abbildung (5-16):** Die IV-Kennlinien der Solarzelle im Dunkeln zeigen keine Verschlechterung der Solarzellenparameter aber der Leckstrom wurde nach der Passivierung stark reduziert. Im Hellen zeigen die IV-Kennlinien eine kleine Verbesserung des Füllfaktors und der maximal gelieferten Energie.

	vor	nach
$V_{oc}$ (Volt)	0.544	0.544
$I_{sc}$ (mA)	710	714
$V_m$ (Volt)	0.46	0.46
$I_m$ (mA)	634	642
$P_m$ (Watt)	0.2918	0.2955
$FF$	0.755	0.76

Tabelle (5-5)

## 5.6 Temperaturabhängigkeit des Leckstroms bei Solarzellen mit Rand-"Shunts"

Die nächste Frage ist, von welchen Solarzellen man erwarten kann, daß die Verbesserung der Solarzellenparameter sehr hoch ist. Um die Frage zu beantworten wurden viele Experimente durchgeführt. Am wichtigsten hat sich die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Leckstroms der Solarzellen erweisen, die eine hohe Dichte von Rand-"Shunts" haben.

Um die Leckstromtemperaturabhängigkeit für Siliziumsolarzellen zu bestimmen, wurden die IV-Kennlinien bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Zum Beispiel wurde eine kommerzielle  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  monokristalline Siliziumsolarzelle vor und nach der Randpassivierung erst mit CELLO charakterisiert und dann jeweils die Kennlinie bei verschiedenen Temperaturen zwischen  $25^\circ\text{C}$  und  $65^\circ\text{C}$  gemessen.

Die CELLO-Maps in der Abbildung (5-17a,b) zeigen, daß die Solarzelle vor der Passivierung eine hohe Dichte von Rand-"Shunts" hatte (schwarze Bereiche), die einen dramatischen Einfluß auf viele Solarzellenparameter und besonders auf den Leckstrom haben, wie die IV-Kennlinien (siehe Abbildung (5-18)) zeigen. Nach der Passivierung sind fast alle Rand-"Shunts" entfernt (abgeätzt) (siehe Abbildung (5-17b)). Die IV-Kennlinie der Solarzelle im Dunkeln vor der Passivierung der vier Ränder zeigt, daß der Leckstrom mit etwa  $384 \text{ mA}$  bei  $-1.5 \text{ Volt}$  – recht hoch war (siehe Abbildung (5-18)). Nach der Passivierung ist der Leckstrom deutlich verkleinert. Die wichtigsten Ergebnisse kann man in den IV-Kennlinien mit Beleuchtung sehen (Abbildung (5-19)), wo fast alle Solarzellenparameter ( $V_{oc}$ ,  $FF$ ,  $P_m$ ) durch die Passivierung verbessert wurden (siehe Tabelle (5-6)). Ein wichtiges, oft wiederholtes Ergebnis ist die Erhöhung des relativen Wirkungsgrades der Solarzelle um etwa **12.5%**.

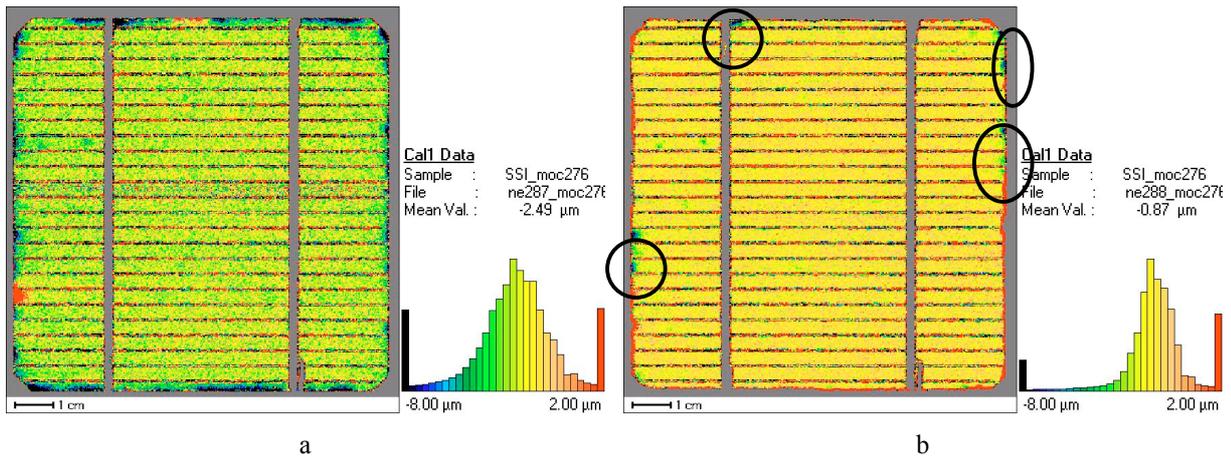


Abbildung (5-17): CELLO-Maps vor der Passivierung (a) zeigen viele Rand-"Shunts" in der Solarzelle, die nach der Passivierung des Randes (b) verschwunden waren.

Ein neuartiges Phänomen wurde bei der Messung der Temperaturabhängigkeit des Leckstroms vor und nach der Passivierung beobachtet: Der Leckstrom nimmt für Solarzellen, die eine hohe Dichte an Rand-"Shunts" haben, mit zunehmender Temperatur ab (siehe die Kurven in der Abbildung (5-20a)). Diese Temperaturabhängigkeit entspricht dem eines ohmschen Widerstandes (die elektrische Leitfähigkeit eines Metalls nimmt ab, wenn die Temperatur zunimmt). Die Temperaturabhängigkeit des Leckstroms einer hoch wertigen  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  monokristallinen Siliziumsolarzelle, die keine ohmsche "Shunts" hat (siehe das Stromskala in Abbildung (5-20b)), zeigt, dass der Leckstrom mit der Temperatur zunimmt.

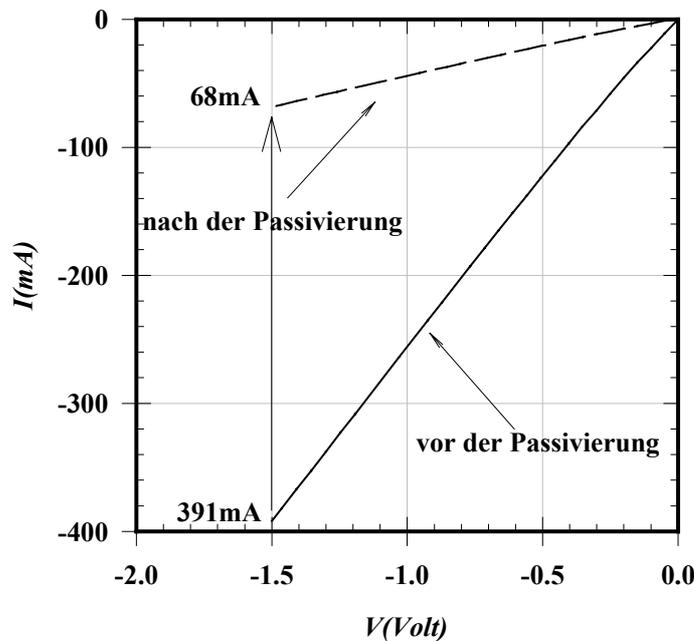


Abbildung (5-18): Die Solarzelle hatte vor der Passivierung einen ziemlich großen Leckstrom, der nach der Passivierung stark abgenommen hatte.

Jede ideale Solarzelle würde also mit Temperaturerhöhung einen erhöhten Sperrstrom liefern. Würde durch den Solarzellenprozess die zweite Diode sehr stark verschlechtert werden, würde also diodenartige Rand-"Shunts" produziert, so sollte der Sperrstrom um so stärker ansteigen. Das Abfallen des Sperrstromes mit wachsender Temperatur ist also ein starkes Indiz dafür, daß die hier vorliegende Solarzelle ohmsche Rand-"Shunts" besitzt. Hierauf deuten auch die Geraden in Abbildung (5-20a) hin, die den Sperrstrom als Funktion der angelegten Sperrspannung für verschiedene Temperaturen zeigen

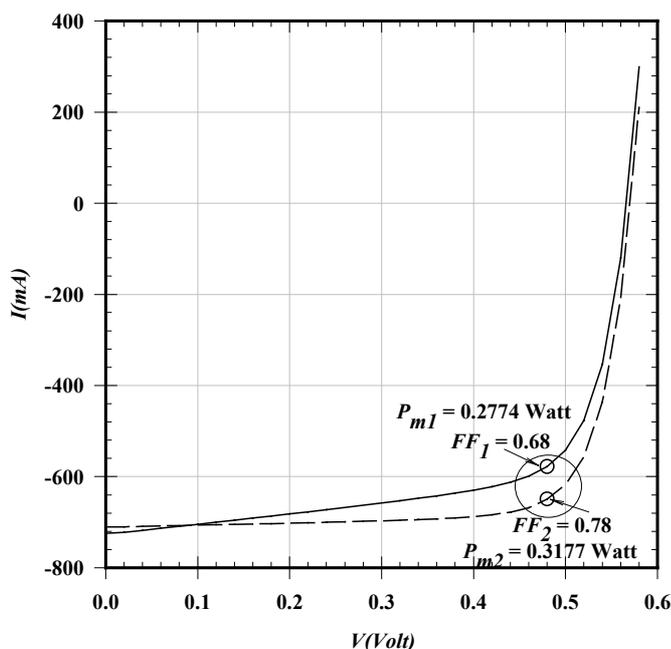
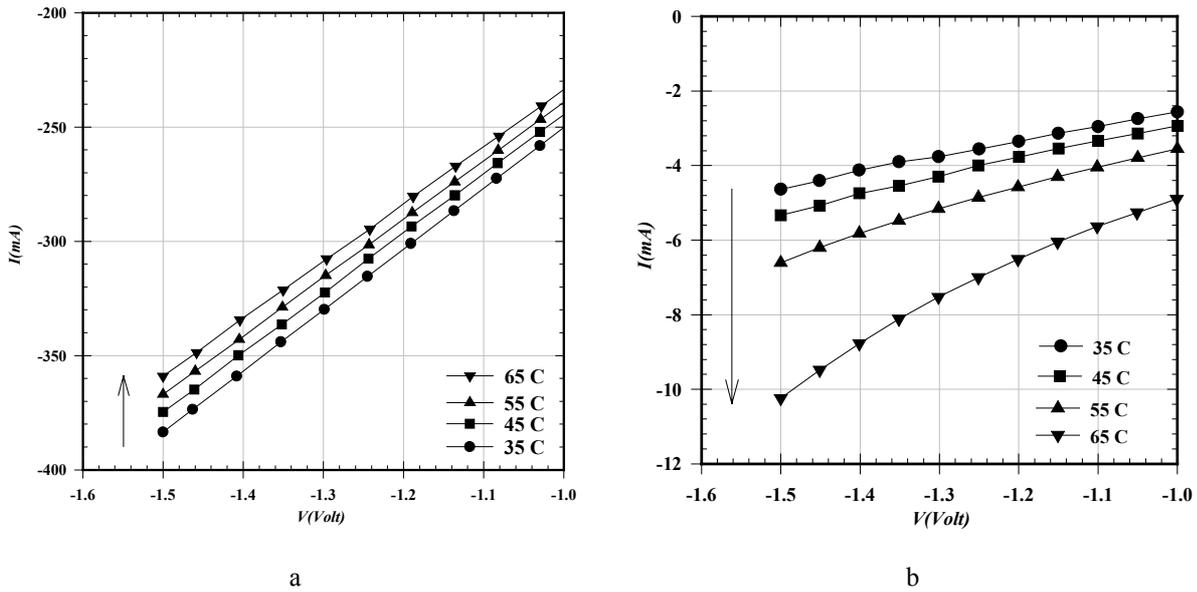


Abbildung (5-19): Der relative Wirkungsgrad der Solarzelle wurde um etwa 12.5% nach der Passivierung der Randpassivierung verbessert.

	vor	nach
$V_{oc}$ (Volt)	0.55	0.56
$I_{sc}$ (mA)	724	710
$V_m$ (Volt)	0.48	0.48
$I_m$ (mA)	578	649
$P_m$ (Watt)	0.2774	0.3177
$FF$	0.68	0.78

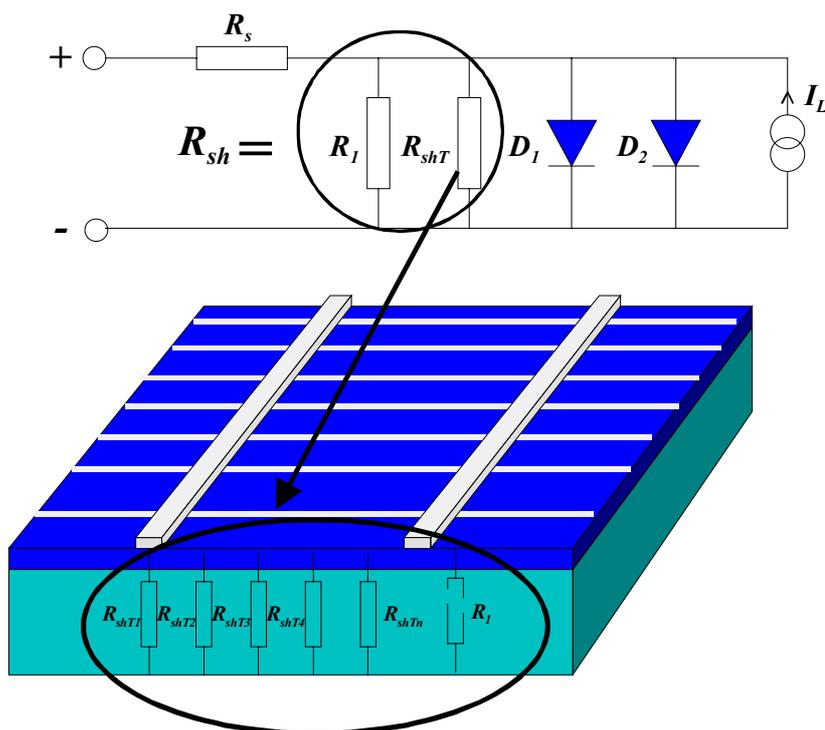
Tabelle (5-6)



**Abbildung (5-20):** Eine Solarzelle mit ohmschen Rand-"Shunts" zeigt ein unerwartetes Verhalten des Leckstroms mit der Temperatur (a), eine gute Solarzelle zeigt normales Verhalten (b) des Leckstrom mit der Temperatur.

Das in Kapitel 1.6.2 und Abb (1-26) vorgestellte Ersatzschaltbild muß jetzt erweitert werden, um die Temperaturabhängigkeit der IV-Kennlinien für die Solarzellen mit ohmschen Rand-"Shunts" quantitativ und explizit zu beschreiben.

Eine Möglichkeit hierfür wird in Abbildung (5-21) gezeigt. In dem alten Ersatzschaltbild wurde der parallele Widerstand und die zweite Diode als Parameter benutzt, der die gesamten "Shunts" und Defekte in der RLZ der Solarzelle sowohl die im Volumen als auch am Rand der Solarzelle repräsentiert. In dem hier vorgeschlagenen Ersatzschaltbild wird berücksichtigt, daß der parallele Widerstand aus zwei verschiedenen Arten von Widerständen besteht, die parallel miteinander verschaltet sind.



**Abbildung (5-21):** Das vorgeschlagene neue Ersatzschaltbild einer Solarzelle. Der parallele Widerstand besteht aus zwei Arten von Widerständen. Die erste Art ist die ohmschen Volumen-"Shunts"  $R_I$  und die zweite Art repräsentiert die ohmschen Rand-"Shunts" (ohmsches Verhalten)  $R_{shT}$ .

Die erste Art des parallelen Widerstands repräsentiert die ohmschen Rand-"Shunts", die für die Abnahme des Leckstroms mit der Temperatur verantwortlich sind, und die aus vielen individuellen Rand-"Shunts" ( $R_{shT1}, R_{shT2}, \dots, R_{shTn}$ ) bestehen. Die zweite Art des parallelen Widerstandes repräsentiert die ohmschen Volumen-"Shunts"  $R_I$ . Die sogenannten nicht linearen-"Shunts" bzw. die Defekte in der RLZ in der Solarzelle, die das gewohnte Dioden-Verhalten des Leckstroms mit der Temperatur haben, sind durch die zweite Diode repräsentiert (siehe Anhang E). In dem mathematischen Modell betrachten wir, dass die Solarzelle am Anfang  $n$  gleichartige ohmsche Rand-"Shunts" hatte, nach der Passivierung aber viel weniger ( $m$  "Shunts"). Im Fall dass  $m$  sehr klein oder gleich null wird, würden alle ohmschen Rand-"Shunts" verschwinden. Der Leckstrom für eine perfekt passivierte Solarzelle würde sich dann genauso wie der einer normalen Solarzelle ohne ohmsche Rand-"Shunts" verhalten.

Dass dieses Modell sinnvoll ist, wurde durch zwei Methoden verifiziert. Zuerst durch die Änderung des Stromunterschiedes  $\Delta I$  zwischen zwei benachbarten Kurven im linearen Bereich der IV-Kennlinien (Leckstrom), und dann durch das Fitten der gemessenen Kurven an das mathematische Modell. Für die untersuchte Solarzelle wurden die Werte der Leckströme bei verschiedenen Temperaturen im linearen Bereich der IV-Kennlinie (linear von  $-1$  bis  $-1.5$  Volt) gemittelt. In der Tabelle (5-7) sind die Unterschiede  $\Delta I$  im Leckstrom zwischen zwei benachbarten Kurven ( $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ ) vor und nach der Passivierung bei  $-1.5$  Volt zusammengefaßt. Die Werte von  $\Delta I$  vor der Passivierung waren hoch, wobei der Mittelwert  $\underline{\Delta I}_I = -8.17$  mA war. Nach der Passivierung wurde  $\Delta I$  deutlich verringert, wobei der

Mittelwert  $\underline{\Delta I_2} = -1.48$  mA war. Eine weitere Verbesserung dieser Solarzelle ist also solange möglich bis sich  $\Delta I > 0$  einstellt (kein ohmsches Verhalten mehr). Dies ist für einige Solarzellen auch experimentell nachgewiesen worden.

Das Verhältnis  $a$  zwischen den parallelen Widerständen der Solarzelle vor ( $R_{sh1}$ ) und nach ( $R_{sh2}$ ) der Passivierung der Rand-"Shunts" bei 35°C berechnet man durch die Gleichung:

$$a = \frac{R_{sh2}}{R_{sh1}} = \frac{\frac{V}{I_2}}{\frac{V}{I_1}} = \frac{I_1}{I_2} = \frac{383.5}{67.11} = 5.71 \tag{5-2}$$

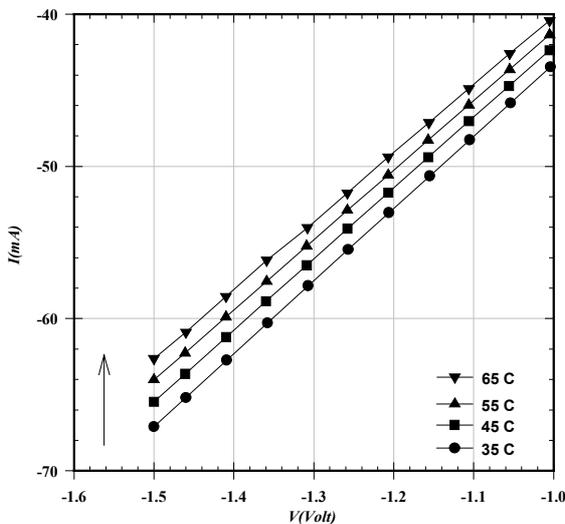
wobei  $V = -1.5$  Volt und  $I_1, I_2$  die gemessenen Werte des Leckstroms bei  $-1.5$  Volt und 35°C sind.

Das Verhältnis  $b$  zwischen  $\underline{\Delta I_1}$  und  $\underline{\Delta I_2}$  berechnet sich zu

$$b = \frac{\underline{\Delta I_1}}{\underline{\Delta I_2}} = \frac{8.17}{1.48} = 5.52 \tag{5-3}$$

Durch die Gleichungen (5-2) und (5-3) erkennt man, dass  $a \cong b$  ist, d.h. alle Rand-"Shunts" in der untersuchten Solarzellen sind von der gleichen Art, und durch die Passivierung wurde nur die Anzahl der "Shunts" reduziert. Die Solarzelle wurde noch nicht perfekt passiviert weil das überraschende Verhalten des Leckstroms mit der Temperatur nach der Passivierung zwar deutlich reduziert wurde aber immer noch vorhanden war (siehe Abbildung (5-22)).

Sehr interessante Ergebnisse wurden erhalten, nachdem die gemessenen IV-Kennlinien mit dem mathematischen Modell des neuen Ersatzschaltbildes vor und nach der Passivierung bei verschiedenen Temperaturen gefittet wurden.



**Abbildung (5-22):** Nach der Passivierung der ohmschen Rand-"Shunts" wurden die gemessenen Leckströme und der Unterschied zwischen den Leckströmen geringer als vorher bei verschiedenen Temperaturen, aber das ohmsche Verhalten des Leckstroms mit der Temperatur blieb, d.h. die Solarzelle kann noch besser passiviert werden (bis das Verhalten der idealen Diode überwiegt).

$T$ °C	$\Delta I_1$ mA vor	$\Delta I_2$ mA nach
25	--	--
35	- 8.2	-1.44
45	-8.8	-1.65
55	-7.8	-1.45
65	-7.9	-1.39

Tabelle (5-7)

Sowohl vor (siehe Abbildung (5-23a)) als auch nach der Passivierung (siehe Abbildung (5-23b)) konnten die gemessenen Kurven sehr gut an die Fitkurven angepasst werden (mit  $n_1 = 1.07$  und  $n_2 = 1.86$ ). Für unsere Solarzelle wurde  $R_{sh}$  von:

$$R_{sh} = 3.92\Omega + 0.008 \frac{\Omega}{^\circ\text{C}} (T - 25^\circ\text{C}) \quad (5-4)$$

vor der Passivierung zu:

$$R_{sh} = 23.19 + 0.039 \frac{\Omega}{^\circ\text{C}} (T - 25^\circ\text{C}) \quad (5-5)$$

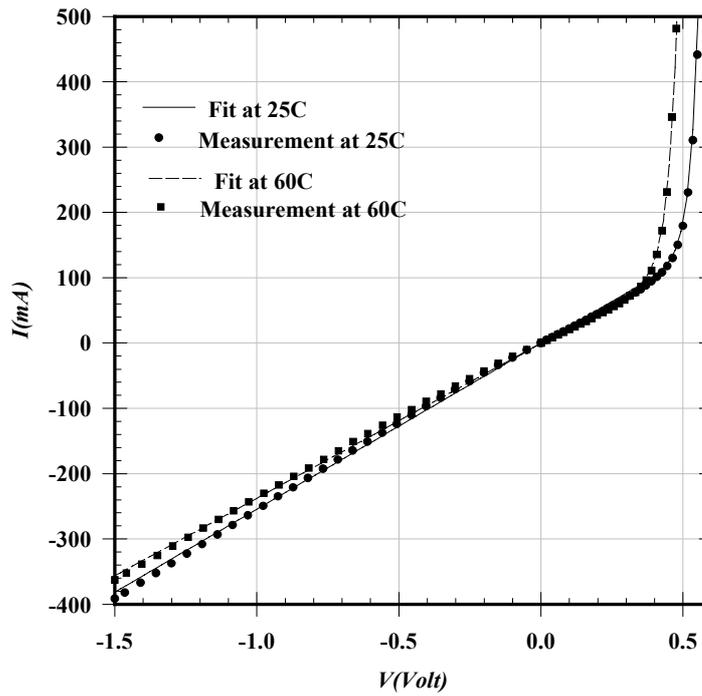
nach der Passivierung erhöht.

Beim Fitten der Kurven nach der Passivierung wurde nur der "Shunt"-Widerstand geändert; alle anderen Parameter wurden konstant gehalten.

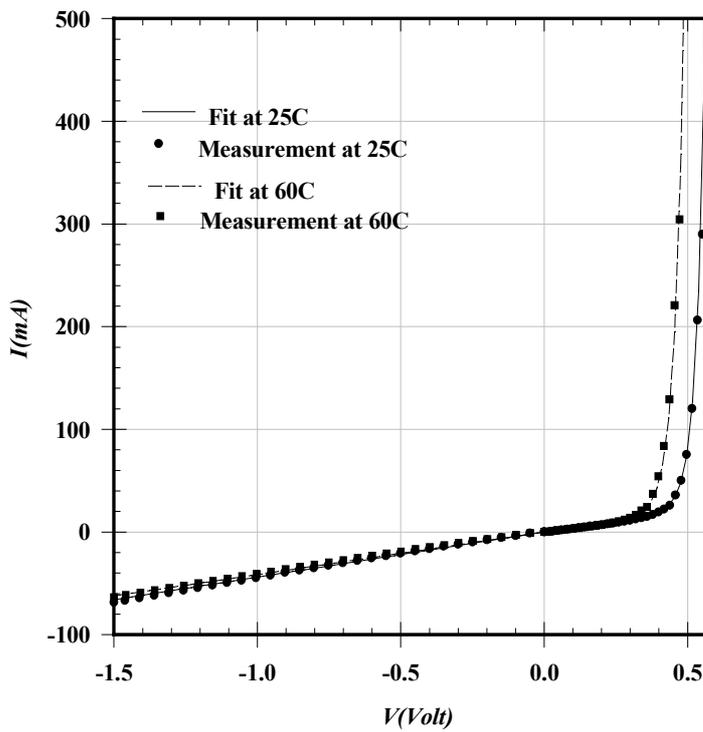
Das Verhältnis zwischen dem linearen Teil (temperaturabhängig) und dem konstanten Teil vor (Gleichung (5-4)) und nach der Passivierung (Gleichung (5-5)) ist fast konstant:

$$Ratio_{vor} = 0.00205 \cong Ratio_{nach} = 0.00168 \quad (5-4)$$

Dies zeigt nochmals, daß der Charakter der "Shunts" in der Solarzelle vor und nach der Passivierung nicht geändert ist, sondern nur die Dichte der "Shunts" reduziert wurde. Der errechnete Wert stimmt gut mit dem Temperaturverhalten des Widerstandes von Metallen überein, der für Kupfer etwa bei 0.4%/°C (bzw. 0.004) liegt.



a



b

**Abbildung (5-23):** Die gemessenen Kurven bei verschiedenen Temperaturen (a) vor und nach (b) der Passivierung lassen sich gut durch das Modelanfiten.

Dieses ohmsches Temperaturverhalten wurde für nahezu alle Solarzellen gefunden, die sich mit der hier beschriebenen Randpassivierungsmethode sehr effektiv verbessern lassen. Insofern kann man die temperaturabhängige Leckstrommessung möglicherweise als Charakterisierung benutzen um zu entscheiden, bei welchen Solarzellen die Randpassivierung sinnvoll ist.

Generell kann man die neue Passivierungsmethode der Rand-"Shunts" in der Produktion sowohl präventiv als auch selektiv einsetzen. Präventive Passivierung ist möglich, da trotz des Verlustes an Photostrom immer eine Verbesserung des Leckstroms gemessen wurde. Selektiv bedeutet, dass die Passivierung nur auf solche Solarzellen angewendet würde, die entweder einen schlechten Füllfaktor, Leerlaufspannung und parallelen Widerstand haben oder auf Solarzellen, die das für Rand-"Shunts" typische Temperaturverhalten des Leckstroms zeigen.

## **5.7 Passivierung von Volumen-"Shunts"**

Eine 5x5 cm<sup>2</sup> „gute“ multikristalline Siliziumsolarzelle wurde mit CELLO charakterisiert und die IV-Kennlinien wurden gemessen. Die CELLO-Maps zeigten einen ohmschen Shunt, der sich nicht am Rand befindet, also ein Volumen-"Shunt" (siehe Abbildung (5-24a)). Dieser Shunt zeigte keinen so deutlichen negativen Einfluss auf die IV-Kennlinie der Solarzelle (siehe Abbildung (5-25)).

Es wurde ein kleiner Tropfen von 15%-iger KOH-Lösung mit einer Spritze auf das Shuntgebiet aufgebracht und die Solarzelle für 5 Sekunden auf einer Heizplatte erhitzt (die Rückseite hatte dabei Kontakt zur Heizplatte). Das CELLO-Map nach der Passivierung (Abbildung (5-24b)) zeigt, dass der Shunt nicht mehr vorhanden ist. Ein Blick auf die IV-Kennlinien in der Abbildung (5-25) zeigt, daß nach der Passivierung des "Shunts" eine kleine Verbesserung des ohnehin schon niedrigen Leckstroms erreicht wurde, wobei keine klare Verschlechterung der Solarzellenparameter gemessen wurde.

Das bedeutet, dass auch die Volumen-"Shunts" mit der neuen Passivierungsmethode entfernt bzw. passiviert werden können. Dies ist für die Produktion allerdings unpraktisch, da die "Shunts" erst lokalisiert werden müssen, bevor sie passiviert werden können. Außerdem sind nach unserer Erfahrung die starken "Shunts" meistens am Rand der Solarzelle lokalisiert und nicht im Volumen.

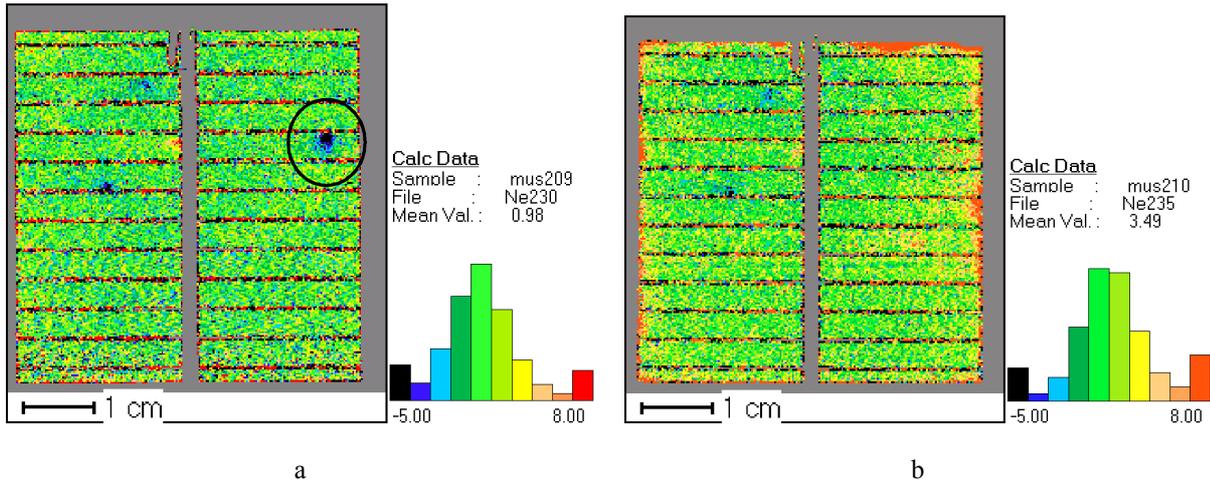


Abbildung (5-24): Der Volumen-Shunt (a) wurde durch die Passivierung komplett entfernt (b).

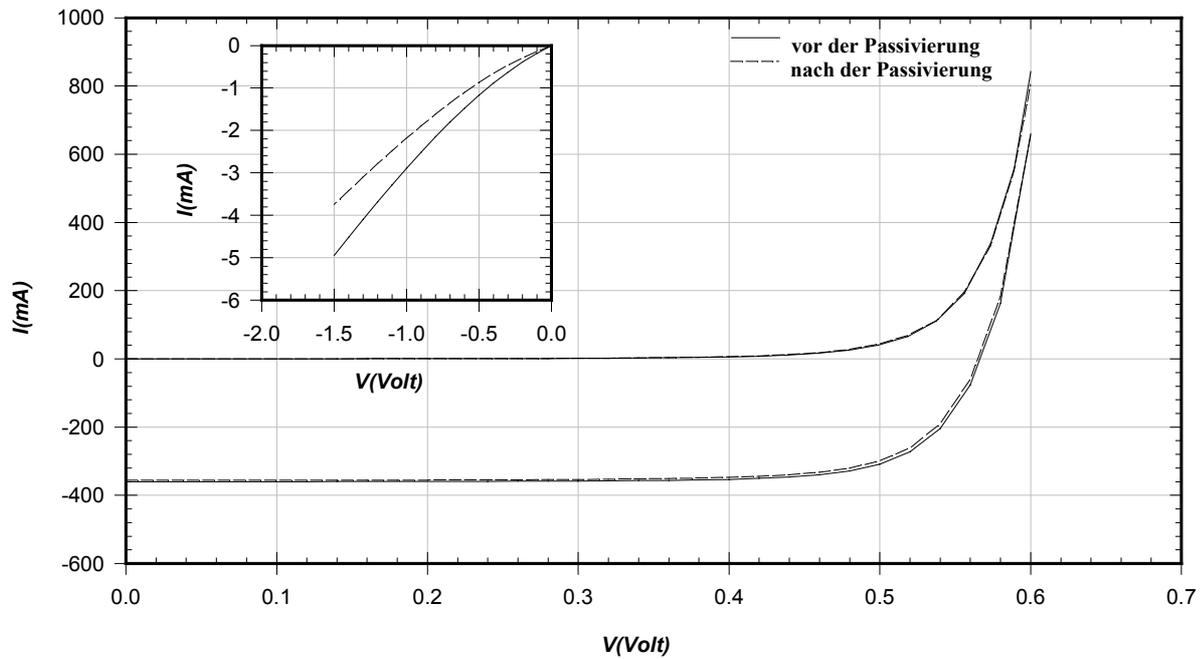


Abbildung (5-25): Die IV-Kennlinien der Solarzelle zeigen eine kleine Verbesserung des Leckstroms nach der Passivierung eines Volumen-"Shunts".

## 5.8 Zusammenfassung

Die wichtigsten Ergebnisse dieses Kapitel in Kürze:

1. Es wurde eine einfache Methode entwickelt, um die Rand-"Shunts" in Siliziumsolarzellen zu passivieren, die nun auch patentiert wird.

2. Bei der Methode wird mit einem feuchten Schwamm eine kleine Menge von kalter KOH-Lösung auf den Rand der Solarzelle aufgebracht und dann die feuchte Stelle lokal erhitzt.
3. Die Methode hat keinen negativen Einfluss auf gute Solarzellen, sondern sie führt immer zu einer Verbesserung des Leckstroms, wohingegen die Passivierung mit dieser Methode für eine schlechte oder normale kommerzielle Solarzelle zu einer massiven Verbesserung des Wirkungsgrad führen kann.
4. Die Solarzellen, die man deutlich verbessern kann, sind diejenigen, die ein inverses Verhalten des Leckstroms mit der Temperatur haben im Vergleich zu idealen Solarzellen.
5. Die Methode kann in der Produktion entweder präventiv oder selektiv eingesetzt werden.
6. Die praktische Durchführung der Passivierungsmethode in der Industrie kann mit verschiedenen Möglichkeiten realisiert werden. Das Aufbringen der KOH-Lösung oder des Ätzmittels am Rande der Solarzellen kann man beispielsweise in einem kontinuierlichen Prozess sehr homogen durchführen, wenn ein Filztuch auf einer rotierenden Walze befestigt wird, wie es in Abbildung (5-26) dargestellt ist. Durch zwei gegenläufige Walzen lässt sich das Ätzmittel gleichmäßig auf der Walze verteilen und überschüssiges Ätzmittel abstreifen. Zur besseren Haftung kann man die Viskosität des Ätzmittels erhöhen indem man z.B. das Ätzmittel in ein Gel einbettet. Auch für die Anregung bzw. Beschleunigung der Reaktion gibt es Möglichkeiten zur Steuerung. Verschiedene Klassen rein chemisches Ätzen zeigen eine starke Abhängigkeit der Ätzrate von der Temperatur, z.B. ätzt KOH bei Raumtemperatur sehr langsam, bei 80-120°C ist jedoch ein starker Ätzabtrag zu beobachten. Für die lokale Erwärmung des Ätzmittels bieten sich mehrere Möglichkeiten an, z.B. Beleuchtung mit einer Infrarotlampe (Fokussierung auf den Rand der Solarzelle durch Spalt, Spiegel oder Linse) oder Zufuhr von Heißluft (Fokussierung und laminare Strömung mit Hilfe einer Düse [DOR98], siehe Abbildung (5-27)). Die Beleuchtung und die Heißluftzufuhr sind berührungslose Techniken und erfordern deshalb weniger Justieraufwand, damit die leicht zerbrechlichen Solarzellen nicht während der Passivierung zerstört werden.

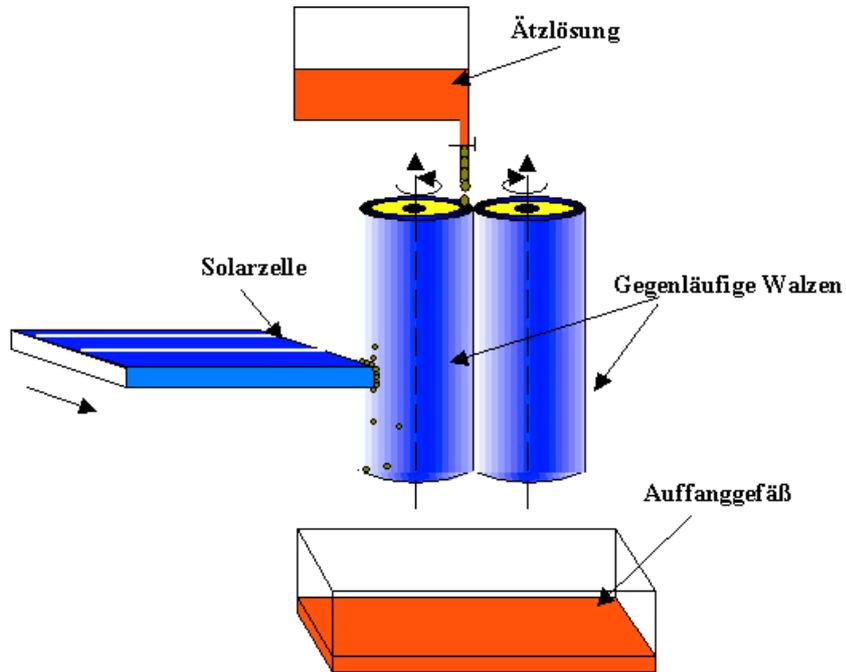


Abbildung (5-26): Das Ätzmittel wird durch gegenläufige Walzen auf den Rand der Solarzelle aufgebracht.

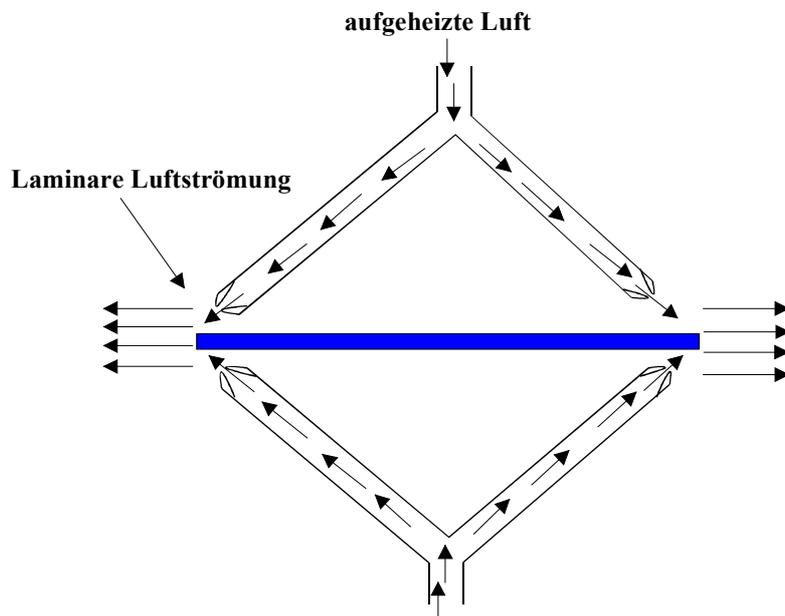


Abbildung (5-27): Erwärmung (Anregung der Reaktion) des Randgebietes mit Heißluft.

## Kapitel 6

# Zusammenfassung und Diskussion

In dieser Arbeit wurden chemische und elektrochemische Reaktionen zum Oxidieren und Ätzen von Silizium untersucht um Möglichkeiten zu finden, gezielt definierte Bereiche auf Solarzellen zu bearbeiten. Neben grundlegenden Untersuchungen standen hier vor allem zwei Fragestellungen bezüglich der Effizienz von Solarzellen im Fordergrund: zum einen die Frage, wie und warum die inhomogene Verteilung von Defekten in multikristallinen Solarzellen den Wirkungsgrad reduzieren; zum anderen, wie prozessinduzierte Rand-"Shunts" effektiv passiviert werden können. Für den ersten Fragekomplex wurden durch CELLO-Untersuchung identifizierte Bereiche auf multikristallinen Siliziumsolarzellen durch Einbringen einer Trennfuge vom Rest der Solarzelle separiert und die IV-Kennlinien der beiden Teilzellen mit der ursprünglichen Kennlinie verglichen. Dieses Verfahren lässt sich nur reproduzierbar anwenden, wenn die Trennfuge passiviert wird, d.h. wenn der durch mechanische Beschädigung induzierte Leckstrom durch chemische oder elektrochemische Oxidation oder Ätzung der betreffenden Bereiche stark reduziert wird. An Vorversuchen auf n- und p-Silizium wurden Trennfugen bzw. Kratzer durch anodische Ätzung und anodische Oxidation erfolgreich passiviert. Der Leckstrom wurde als Maß für die Verschlechterung des Wirkungsgrades durch den Kratzer oder die Trennfuge benutzt. Dann wurde eine Trennfuge auf einer Siliziumsolarzelle passiviert. Letztendlich wurden verschiedene Bereiche auf Solarzellen separiert und ihr Einfluss auf den Wirkungsgrad der gesamten Solarzelle wurde durch lokale Charakterisierung bestimmt.

Es konnte durch die Abtrennung von schlechten Bereichen auf der normalen prozessierten Siliziumsolarzelle, in denen sehr hohe Leckströme fließen (hohe lokale Rekombinationsstromdichte), in der Praxis der relative Wirkungsgrad einer multikristallinen Siliziumsolarzelle um etwa 35% verbessert wird. Dies bedeutet, dass der Unterschied im Wirkungsgrad zwischen mono- und multikristallinen kommerziellen Solarzellen durch die inhomogene Verteilung der Diffusionslänge in der multikristallinen Siliziumsolarzelle begründet wird, weil auch die Diffusionslänge im schlechten Bereich verringert ist (Kurzschluß-Messungen). Die Abtrennung von verschiedenen Bereichen auf Solarzellen durch die hier vorgestellte Methode ist reproduzierbar und funktioniert sowohl für die mono- als auch für die multikristallinen Zellen, ist aber eher für die Forschung als für die Massenproduktion von Interesse.

Die im ersten Teil gesammelten Ergebnisse wurden für die Passivierung lokaler Kurzschlüsse genutzt, sogenannten "Shunts", die häufig bei der Herstellung der Solarzellen entstehen und meistens am Rand von Solarzellen auftreten. Der Schwerpunkt dieser Arbeit war die Entwicklung einer einfachen, reproduzierbaren und billigen Passivierungsmethode für die ohmschen Rand-"Shunts" in Siliziumsolarzellen. Um das Ziel zu erreichen, wurde erst versucht, die Rand-"Shunts" durch heiße KOH-Lösung abzuätzen. Für sehr schlechte Solarzellen (mit hoher Dichte an Rand-"Shunts") konnte der relative Wirkungsgrad dabei bis zu 200% erhöht werden, aber es gab aufgrund starker Gasentwicklung und Blasenbildung starke Verluste im Photostrom durch die Schädigung eines breiten Randbereiches. Sukzessiv wurde das Verfahren verbessert um eine Randschädigung zu vermeiden. In einem optimierten Ätzverfahren wurde das Problem durch die Lokalisierung der heißen KOH-Lösung gelöst. Mit dieser Methode wurden sehr gute Ergebnisse sowohl für schlechte als auch gute (sehr niedrige Rand-Shuntichte) multi-, monokristalline- und EFG-Siliziumsolarzellen erreicht. Der Leckstrom konnte immer verringert werden, mit minimalem Verlust an Photostrom. Außerdem wurde, abhängig von der ursprünglichen Qualität der Solarzelle, eine Verbesserung der wichtigsten Parameter (relativer Wirkungsgrad, Füllfaktor, Leerlaufspannung usw.) gemessen. Diese Methode funktioniert für alle Arten von Solarzellen.

Die neue Methode kann als Alternative für die derzeitig benutzte Passivierungsmethode bei der Herstellung betrachtet werden. Sie ist flexibel und kann an verschiedenen Stellen der Produktion eingesetzt werden (z.B. vor der Abscheidung der AR-Schicht). Sie kann entweder präventiv oder selektiv benutzt werden. Selektiv heißt sowohl für fertige Solarzellen, die schlechte Leerlaufspannung und Füllfaktor haben, als auch für solche, die ein ohmsches Temperaturverhalten des Leckstroms zeigen. Durch die Untersuchung dieses Phänomens konnte auch das Verständnis um die Physik der Solarzellen erweitert werden; eine Modifizierung des derzeitigen Ersatzschaltbilds für Solarzellen wurde vorgeschlagen und begründet. Die gemessenen IV-Kennlinien wurden an das neue Ersatzschaltbild gefittet und zeigen eine gute Übereinstimmung.

# Anhang A

## Wichtige Parameter von Silizium

Die wichtigsten Parameter von Silizium bei 300K [GOE98c, GRE92] sind in der Tabelle (A-1) aufgelistet.

$E_g$	Energielücke (Energygap)	1.124 eV
$N_c$	effektive Zustandsdichte im Leitungsband	$2.86 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
$N_v$	effektive Zustandsdichte im Valenzband	$3.10 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
$n_i$	Konzentration der intrinsischen Ladungsträger	$1.08 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$
$\mu_n$	Beweglichkeit der Elektronen ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ bei 300K)	$1110 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
$\mu_p$	Beweglichkeit der Löcher ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ bei 300K)	$410 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
$\gamma$	Atomdichte	$5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$
$a$	Gitterkonstante	$5.3 \text{ \AA}$

Tabelle (A-1)

## Anhang B

### Oxid-Schichtdickenberechnung

Bei der Anfangsphase einer elektrochemischen Oxidation des Siliziums nehmen wir an, dass wir eine dünne Oxid-Schicht mit der Fläche  $dA$  und der Dicke  $dl$  auf der Si-Probe bilden wollen, d.h. das Volumen von  $\text{SiO}_2$  ist  $dv$ :

$$dv = dA dl \quad (\text{B-1})$$

die Oxiddichte ist:

$$\rho = \frac{dm}{dv} \quad (\text{B-2})$$

wobei  $\rho_{\text{SiO}_2} = 2.1 \text{ g/cm}^3$  [PRA98, BEA85] und  $dm$  die Masse des Oxides ist.

Die Oxidationsstromdichte kann durch die Gleichung (B-3) berechnet werden:

$$J_{\text{ox}} = \frac{I_{\text{ox}}}{A} = \frac{\frac{dQ}{dt}}{dA} = \frac{dQ}{dA dt} \quad (\text{B-3})$$

wobei  $dA$  die geätzte Fläche ist.  $dQ$  ist die umgesetzte Ladung (für diese Reaktion  $dQ = 4 e^-$  pro Siliziumatom) und  $dt$  ist die Oxidationszeit.

Gleichung (B-3) lässt sich umformen in:

$$J_{\text{ox}} = \frac{dQ dl}{dl dA dt} = \frac{dQ dl}{dv dt} \quad (\text{B-4})$$

Setzt man Gleichung (B-2) in Gleichung (B-4) ein, erhält man:

$$J_{\text{ox}} = \frac{dQ dl}{\frac{dm}{\rho} dt} \quad (\text{B-5})$$

Mit den Konstanten:

$$\beta = \frac{m_{Si} + 2m_O}{4e \rho} = \frac{dm}{dQ \rho} = 0.74 \left[ \frac{nm}{\text{sec}} \left( \frac{mA}{cm^2} \right)^{-1} \right] \quad (\text{B-6})$$

Erhält man schließlich:

$$\frac{dl}{dt} = \beta J_{ox} \quad (\text{B-7})$$

Berücksichtigt man zusätzlich das Abätzen der Oxidoberfläche, d.h die Reaktion in HF-haltigen Elektrolyten, so erhält man:

$$\frac{dl}{dt} = \beta J_{ox} - \alpha, \quad (\text{B-8})$$

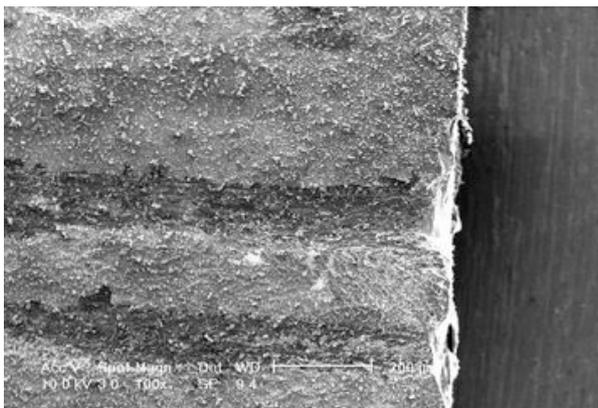
wobei  $\alpha$  die Ätzrate der Lösung ist.

Die Oxid-Ätzrate von Silizium in  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ist vernachlässigbar [ZHA01], deswegen gilt Gleichung (B-7).

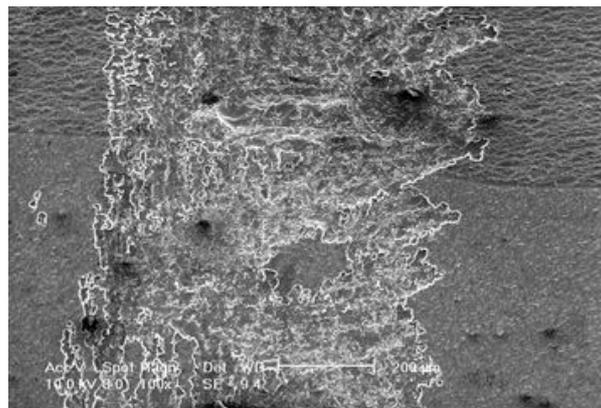
## Anhang C

### REM-Aufnahmen von Siliziumsolarzellen

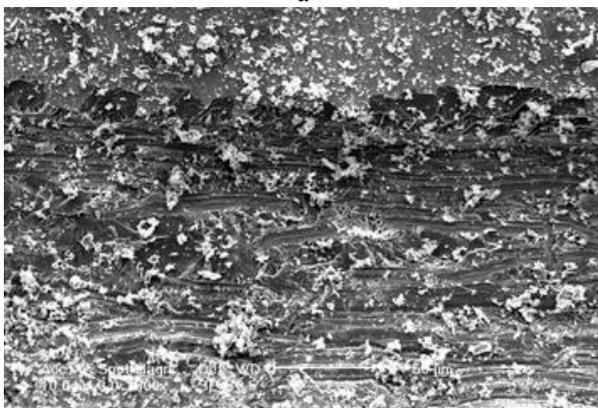
REM Aufnahmen von Trennfugen, die vor und nach der elektrochemischen Passivierung mit KOH gemacht wurden, sind in Abbildung (C-1a-f) dargestellt. Die REM Aufnahmen (b,d,f) zeigen, dass die Trennfuge nach der Passivierung nicht mehr sichtbar ist, d.h. sie wurde weggeätzt.



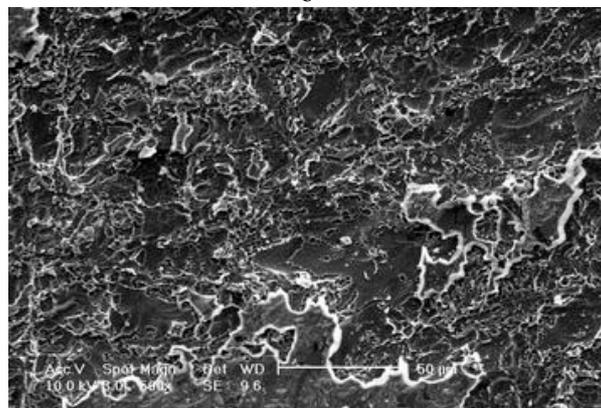
a



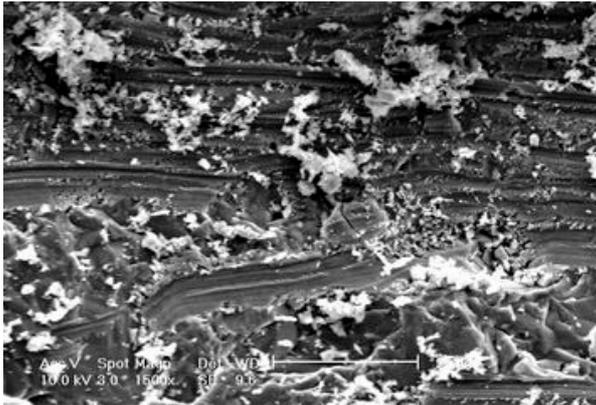
b



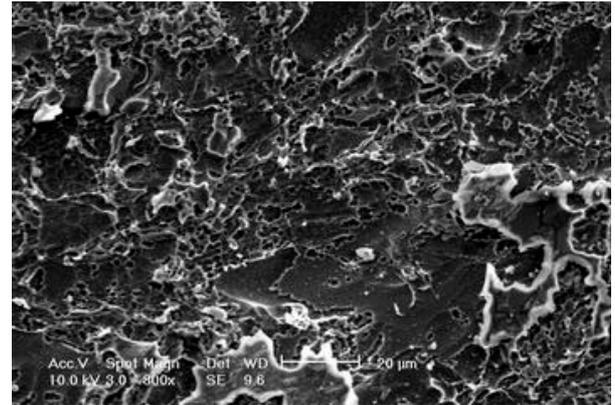
c



d



e



f

**Abbildung (C-1):** REM-Bilder mit verschieden großen unpassivierten Trennfugen (a,c,e) und mit KOH elektrochemisch passivierten Trennfugen (b,d,f).

## Anhang D

# Randpassivierung von Solarzellen mit verdünnter HF-HNO<sub>3</sub>-Lösung

Die folgenden Ergebnisse wurden mit einer naheliegenden Ätzmethode erhalten, die aber schlecht reproduzierbar war, und oft die Solarzellen stark beschädigte.

Aus einer monokristallinen 10 x 10 cm<sup>2</sup> Solarzelle wurden vier 5 x 5 cm<sup>2</sup> große Stücke herausgeschnitten, wie es in Abbildung (D-1) dargestellt ist. In diesem Fall gibt es nur drei äußere Ränder (zwei große und einen kleinen), die man passivieren kann. Die Zusammensetzung der Ätzlösung für diese Experimente war HF10%, HNO<sub>3</sub>5% und H<sub>2</sub>O85%. Öl wurde der Lösung zugesetzt, um eine Schicht auf der Oberfläche zu bilden um die schädlichen Effekte des HF Dampfes auf die Solarzelle zu verhindern. Der Rand der Solarzelle wurde für wenige Sekunden in die Mischung eingetaucht. Das Verfahren wurde für die drei Ränder durchgeführt, und am Ende wurde die Solarzelle mit destilliertem Wasser abgewaschen und mit Stickstoff getrocknet.

Die IV-Kennlinien der Solarzelle vor und nach der Passivierung (siehe Abbildung (D-2)) zeigten eine Verbesserung des Füllfaktors und der maximal gelieferten Leistung. Darüber hinaus wurde der relative Wirkungsgrad um etwa 7% erhöht, aber gleichzeitig wurde ein großer Verlust an Fläche bzw. Photostrom gemessen (66mA). Auch die Leerlaufspannung war nach der Passivierung reduziert. Diese Probe war die einzige, bei der wir mit dieser Methode den Wirkungsgrad verbessern konnten. Sonst kam es immer zur Verschlechterung der Solarzellenparameter. Die „Filtztuchmethode“ konnte hier nicht angewendet werden, weil in diesem Fall der HF-Dampf die AR-Schicht beschädigte.

Der große Nachteil dieser Methode war immer die schwierige Lokalisierung der Reaktion ohne Beschädigung der AR-Schicht. Auch war es schwer die Tiefe der Ätzfläche zu reduzieren. Deshalb wurde diese Methode nicht weiter entwickelt.

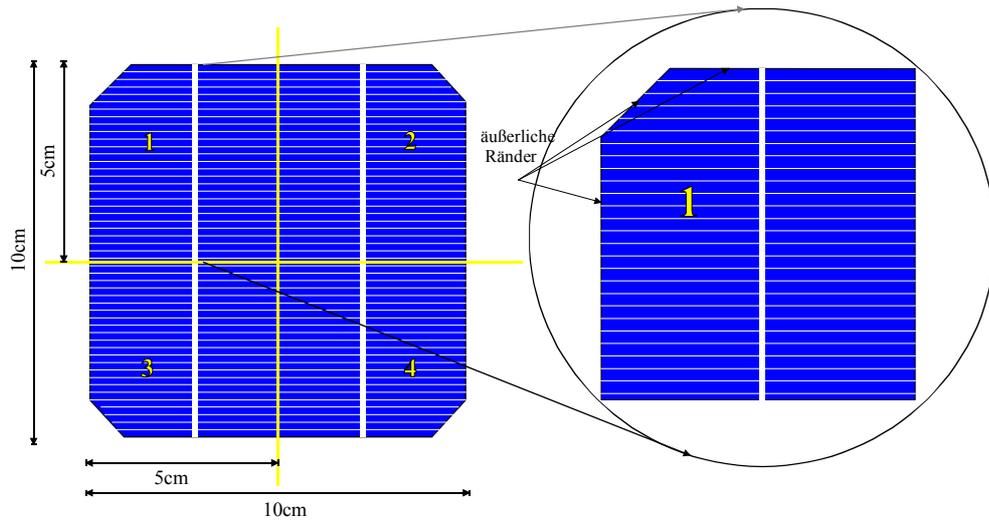


Abbildung (D-1): Eine 10 x 10 cm<sup>2</sup> Siliziumsolarzelle wurde in vier kleinere 5 x 5 cm<sup>2</sup> Solarzellen zerteilt.

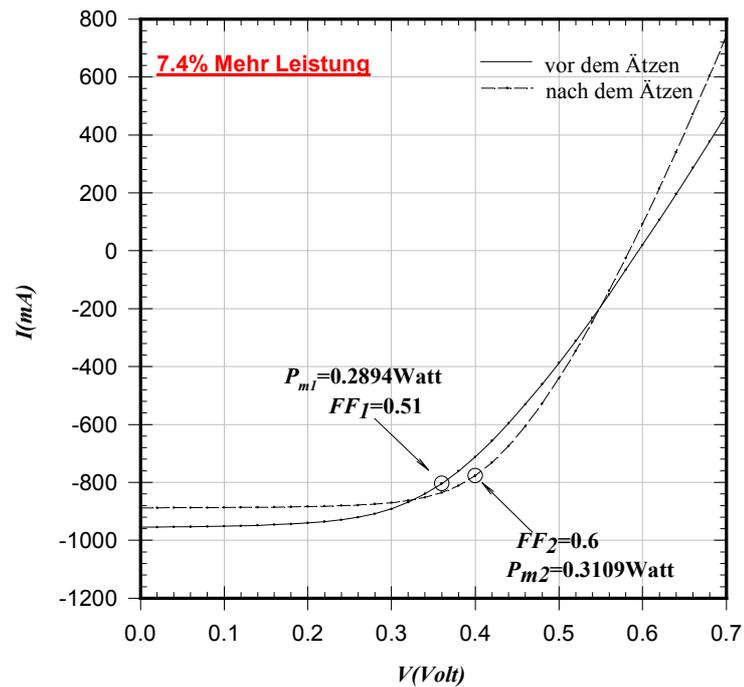


Abbildung (D-2): Die IV-Kennlinien der Solarzelle vor und nach dem Ätzen der drei äußeren Ränder zeigen eine allgemeine Verbesserung des Füllfaktors und der maximal gelieferten Leistung.

## Anhang E

# Mathematisches Modell und Ersatzschaltbild der Solarzelle

Um das ohmsche Temperaturverhalten des Leckstroms zu beschreiben, muss das Standard Ersatzschaltbild einer Solarzelle modifiziert werden. Wir nehmen an, dass der "Shunt"-Widerstand der Solarzelle aus einem Netz von Widerständen besteht, die in zwei Arten aufgeteilt sind (temperaturabhängige ohmsche Rand-"Shunts" und temperaturunabhängige bzw. schwach temperaturabhängige Volumen-"Shunts"  $R_l$ ), die parallel verschaltet sind (siehe Abbildung (E-1)). Wir betrachten näherungsweise, dass die Solarzelle ( $n$ ) ohmsche Rand-"Shunts" hat, die gleichartig sind ( $R_{shT1} = R_{shT2} = \dots = R_{shTn}$ ).  $R_{shT1}$  wird wie folgt berechnet:

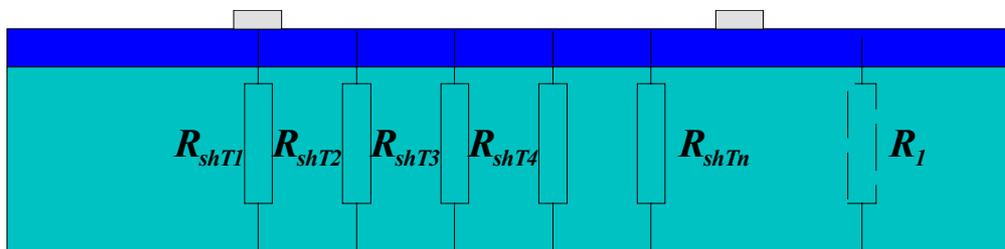
$$R_{shT1} = R_2 + \alpha \tilde{T} \quad (\text{E-1})$$

mit

$$\tilde{T} = T - 25^\circ \text{C} \quad (\text{E-2})$$

Dabei ist  $R_2$  der Widerstand des "Shunts" bei Raumtemperatur ( $25^\circ\text{C}$ ),  $\alpha$  ist der Koeffizient für die Änderung des Widerstandes (materialabhängig) und  $T$  die Temperatur.

Für die nachfolgende Umformung wird die Schlinge über  $T$  weggelassen.



**Abbildung (E-1):** Der Shunt-Widerstand (paralleler Widerstand) der Solarzelle besteht aus einem Netz von Widerständen, die parallel miteinander verbunden sind.

Der äquivalente Widerstand ist:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{n}{R_2 + \alpha T} \quad (\text{E-3})$$

$$R = \frac{R_1(R_2 + \alpha T)}{R_1 n + (R_2 + \alpha T)} \quad (\text{E-4})$$

oder

$$R = \frac{R_1 R_2}{R_1 n + (R_2 + \alpha T)} + \frac{\alpha R_1 T}{R_1 n + (R_2 + \alpha T)} \quad (\text{E-5})$$

Für  $T = 0$  erhält man den Offset im "Shunt"-Widerstand der Solarzelle  $R_{shF}$  (d.h. die Gesamten Rand- und Volumen-"Shunts" bei 25°C).

$$R = R_{shF} = \frac{R_1 R_2}{R_1 n + R_2} \quad (\text{E-6})$$

Bei der Ableitung der Gleichung (E-4) nach  $T$  erhält man den temperaturabhängigen Teil des Shuntwiderstandes der Solarzelle:

$$\frac{\partial R}{\partial T} = R_T = \frac{\alpha R_1 (R_2 + \alpha T + R_1 n) - \alpha (R_1 R_2 + \alpha R_1 T)}{(R_2 + \alpha T + R_1 n)^2} \quad (\text{E-7})$$

Für  $T = 0 \Rightarrow \alpha T = 0$  wird die Gleichung (E-7), wie folgt geändert:

$$R_{shT} = \frac{\alpha R_1}{R_2 + R_1 n} - \frac{\alpha R_1 R_2}{(R_2 + R_1 n)^2} \quad (\text{E-8})$$

Darüber hinaus gilt

$$R_{sh} = R_{shF} + R_{shT} T \quad (\text{E-9})$$

oder

$$R_{sh} = \frac{R_1 R_2}{R_1 n + R_2} + \left( \frac{\alpha R_1}{R_2 + R_1 n} - \frac{\alpha R_1 R_2}{(R_2 + R_1 n)^2} \right) T \quad (\text{E-10})$$

Dies ist die finale Gleichung, mit der die zwei Arten von "Shunts" definiert werden. Damit kann man den "Shunt"-Widerstand berechnen. Die Gleichung wurde in einem "Least Square"-Fitprogramm verwendet. Das neue Ersatzschaltbild der Solarzelle ist in Abbildung (E-2) gezeigt.

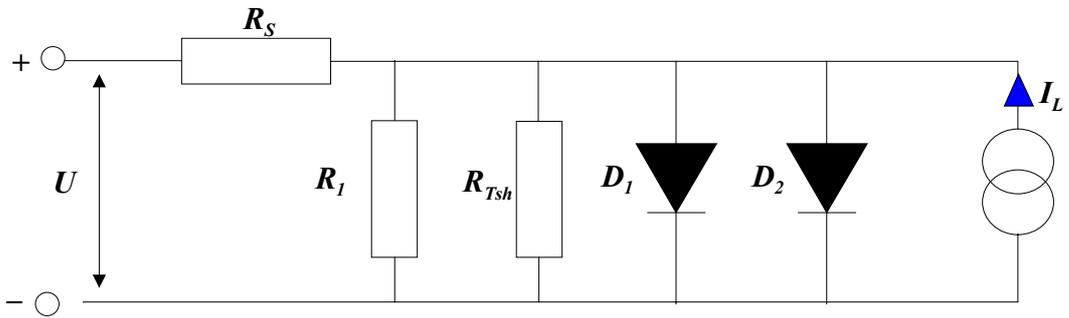


Abbildung (E-2): Das neue Ersatzschaltbild der Solarzellen.

# Verzeichnis wichtiger Symbole

$\alpha$	Absorptionskoeffizient	$FF$	Füllfaktor
$\lambda$	Wellenlänge	$h$	Planck'sche Wirkungsquantum
$\nu$	Frequenz	$I_L$	Photostrom
$\tau$	Lebensdauer	$I_{sc}$	Kurzschlußstrom
$\eta$	Wirkungsgrad	$J$	elektrische Stromdichte
$\rho$	spezifische Widerstand	$J_0$	elektrische Sperrstromdichte
$\sigma$	elektrische Leitfähigkeit	$K_B$	Boltzmann-Konstante
$\mu_n$	Beweglichkeit der Elektronen	$L_p$	Diffusionslänge der Löcher
$\mu_p$	Beweglichkeit der Löcher	$L_e$	Diffusionslänge der Elektronen
$\tau_e$	Lebensdauer der Elektronen	$n_i$	intrinsische Ladungsträgerkonzentration
$\tau_p$	Lebensdauer der Löcher	$n_p$	Konzentration der Elektronen im p-Gebiet
$a$	Gitterkonstante	$N_A$	Konzentration der Akzeptoren
$A$	Fläche	$N_D$	Konzentration der Donatoren
$D(E)$	Zustandsdichte	$P_{in}$	Einstrahlungsleistung
$D_n$	Diffusionskonstanten der Elektronen	$P_m$	maximal gelieferte Leistung
$D_p$	Diffusionskonstanten der Löcher	$p_n$	Konzentration der Löcher im n-Gebiet
$e$	Elementarladung ist	$R_s$	Serien-Widerstand
$E_F$	Fermi-Energie	$R_{sh}$	Parallel ("Shunt")- Widerstand
$E_G$	Energielücken	$t$	Zeit
$E_V$	Energie der Oberkante des Valenzbands	$T$	Temperatur
$E_L$	Energie der Unterkante des Leitungsbands	$V_{oc}$	Leerlaufspannung

# Literaturverzeichnis

- [ABE93] Armin. G. Aberle, S. Glunz, W. Warta, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 29, S. 175, 1993.
- [ADA77] W. Adams, R. Day, *Proc. Roy. Soc. A* 25, , S. 113, 1877.
- [AGO01] G. Agostineli, G. Friesen, F. Merli, E. D. Dunlop, M. Acciari, A. Racz, J. Hylton, R. Einhaus, T. Lauinger, 17<sup>th</sup> EUROPEAN Photovoltaic Solar Energy Conference, München, S. 410, 2001.
- [ALL93] P. Allongue, V. Costa-Kieling, H. Gerischer, *J. Electrochem. Soc.*, 140, S. 1018, 1993.
- [ALT96] P. P. Altermatt, G. Heiser, M. A. Green, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 4, S. 335, 1996.
- [ATK96] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH-Verlag, 2. Auflage, 1996.
- [BAL96] R. Baldner, H. Lautenschlager, C. Schetter, R. Schindle, W. Warta, *Proceeding of the 25<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, Washington, S. 641, 1996.
- [BAR48] J. Bardeen, W. H. Brattain, *Phys. Rev.* 74, S. 230, 1948.
- [BAR73] C. R. Barrett, W. D. Nix, A. S. Tetelman, *The Principle of Engineering Materials*, Prentice-Hall-International, 1973.
- [BAR80] A. J. Bard, L. R. Faulker, *Elektrochemical methods*, John Wiley and Sons, 1980.
- [BAR95] I. Barycka, I. Zobel, *Sensors and Actuators*, A 48, S. 229, 1995.
- [BAT80] V. A. Batenkov, *Electrochemistry of Semiconductors*, Barnaul Verlag, 1980.
- [BEA78] K. E. Bean, *IEEE Trans. Electron Devices*, 25, S. 1185, 1978.
- [BEA85] W. E. Beadle, J. C. C. Tsai, R. D. Plummer, *Quick reference manual for silicon integrated circuit technology*; John Wiley & Sons, 1985.
- [BEC62] R. Becker, F. Sauter, *Theorie der Elektrizität*; Band 1, Teubner Verlag, 1962.
- [BEC65] K. H. Beckmann, *Surface. Sci*, 3, S. 314, 1965.

- [BEN84] H. S. Bennett, *Solid State Electron.* 27, S. 93, 1984.
- [BET42] H. A. Bethe, *MIT Radiat. Lab. Rep.* 43, S. 12, 1942.
- [BOG67] A. F. Bogenschütz, *Ätzpraxis für Halbleiter*, Carl Hanser Verlag, 1967.
- [BON82] V. L. Bonc-Bruevic, S. G. Kalasnikov, *Halbleiter-Physik*, WEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1982.
- [BOR93] A. Borhesi, A. Sassella, B. Pivac, *Sol. St. Comun.*, 87, S. 1, 1993.
- [BOY91] M. Boy, Herstellung und Characterisierung von anodischen Oxiden auf Siliziumsubstrat, Diplomarbeit bei Siemens AG München Perlah ZFE SPT 12, 1991.
- [BRA90] N. Braithwaite, G. Weaver, *Electronic Materials*, British Library Cataloguing in Publication Data, 1990.
- [BRE94a] O. Breitenstein, J. Heydenreich, *Solid State Phenomena*, vols. 37-38, S. 139, 1994.
- [BRE00b] O. Breitenstein, M. Langenkamp, F. Altman, D. Katzer, A. Linder, H. Eggers, *Review of scientific instruments*, 71, 11, S. 4155, 2000.
- [BRE01c] O. Breitenstein, M. Langenkamp, O. Lang, A. Schirmacher, *Solar Cells Materials & Solar Cells*, 65, S. 55, 2001.
- [BRE01d] O. Breitenstein, M. Langenkamp, J. P. Rakotoniaina, 17<sup>th</sup> EUROPEAN Photovoltaic Solar Energy Conference, München, S. 1491, 2001.
- [BRE01e] O. Breitenstein, J. P. Rakotoniaina, A. S. H. van der Heide, 11<sup>th</sup> NERL workshop on crystalline silicon solar cell materials and process, Estes Park, Colorado, S. 253, 2001.
- [BRE02f] O. Breitenstein, *Proc. 12<sup>th</sup> Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processes*, Breckenridge, S.125, 2002.
- [BUR88] V. A. Burrows, Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Ragavachari, S. B. Christman, *Appl. Phys. Lett.*, 53(11), S. 998, 1988.
- [CAD89] N. A. Cade, R. A. Lee, C. Patel, *IEEE Trans. Electron Devices* 36 (11), 2709, 1989.
- [CAM98] S. A. Campbell, H. J. Lewerenz: *"Semiconductor Micromachining"*, Fundamental Electrochemistry and Physics, John Wiley & Sons Ltd., 1998.
- [CAR00] J. Carstensen, G. Popkirov, J. Bahr and H. Föll, 16<sup>th</sup> EUROPEAN Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Glasgow, S. 1627, 2000.

- [CHA13] D. L. Chapman, Phil. Mag., 25, S. 475, 1913.
- [CHA54] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, Jour. Appl. Phys., 25, 1954.
- [CHA81] J.-N. Chazalviel, T. B. Truong, J. Am. Chem. Soc., 103, S.7447, 1981.
- [CHA71] B. R. Chawla, H. K. Gummel, IEEE-TED, 18, S. 178, 1971.
- [CHE95] L. C. Chen, M. Chen, C. Lien, C. C. Wan, J. Electrochem. Soc., 142, 1, S. 170, 1995.
- [CHO98] W. K. Choi, J. T. L. Thong, P. Luo, C. M. Tan, T. H. Chua, Y. Bai, Sensors and Actuators, A 71, S. 238, 1998.
- [CHR98] M. Christophersen, *Untersuchung zum Bildungsmechanismus und der morphologischen Struktur von Makroporen auf p- und n- Material bei systematischer Variation der verschiedenen Elektrolytparameter*, Diplomarbeit an der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 1998.
- [CRO76] M. Croset, D. Dieumegrad, Corrosion Science, 16, 703, 1976.
- [DOR98] T. Dorf Müller, W. T. Hering, K. Stierstadt, G. Fischer: *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 1, W. de G., 11. Auflage, 1998.
- [ELW93] M. Elwenspoek, J. Electrochem. Soc., vol. 140, 7, S. 2075, 1993.
- [EMA01] G. Emanuael, E. Schneiderlöchner, J. Stollhof, J. Gentischer, R. Preu, R. Lüdemann, 17<sup>th</sup> EUROPEAN Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Munich, S. 1578, 2001.
- [FAU83] J. W. Faust, E. D. Palik, J. Electrochem. Soc.:Solid-State Science and Technology, 130, 6, S. 143, 1983.
- [FÖL80] H. Föll, Appl, Phys. Lett., 37, S. 316, 1980.
- [FÖL91a] H. Föll, Appl. Phys. A, 53, S. 8, 1991.
- [FÖL00b] H. Föll, *Materialwissenschaft II*, Vorlesung an der Technische Fakultät der Christian Albrechts Universität zu Kiel, 2000.
- [GEI69] D. Geist, *Halbleiterpyhsik I Eigenschaften homogener Halbleiter*, Vieweg Verlag, 1969.
- [GEL85] O. J. Gelmbocki, R. E. Stahlbush, J. Electrochem. Soc., 132, 1, S. 145, 1985.
- [GER61a] H. Gerischer, Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 27, S. 48-79 1961.

- [GER69b] H. Gerischer, *Surface Sci.* 18, 97, 1969.
- [GLE85] O. J. Glembocki, R. E. Stahlbush, *J. Electrochem. Soc.:Solid-State Science and Technology*, 132, 1, S. 145, 1985.
- [GOE93a] A. Goetzberger, A. Wittwer; *Sonnenenergie: Thermische Nutzung*, Teubner Verlag 3. Auflage, 1993.
- [GOE94b] A. Goetzberger, B. Voß, J. Knobloch, *Sonnenenergie Photovoltaic*, Teubner Verlag, 1994.
- [GOE98c] A. Goetzberger, J. Knobloch, B. Voss, *Crystalline Silicon Solar Cells*, Wiley Verlag, 1998.
- [GOE98d] A. Goetzberger, J. Luther, G. Willeke, *Solar energy materials and solar cells*, 74, S. 1, 2002.
- [GOM82] W. P. Gomes, F. Cardon, *Progr. Surf. Sci.*, 12, S. 155, 1982.
- [GOU09] L. -G. Gouy, *Compt. Rend.*, 149, S. 654, 1909.
- [GRA47] D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, 41, S. 441, 1947.
- [GRA89] D. Graf, M. Gundner, R. Chulz, *J. Vac. Sci. Technol.*, A7(3), S. 808, 1989.
- [GRE92] M. A. Green:, *Solar Cells*, Prentice-Hall, 1992.
- [GRO97] M. Groß, T. Adler, R. Buß, R. Heinzelmann, M. Meininger, D. Jäger, 14<sup>th</sup> EUROPEAN Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, S. 1165, 1997.
- [GRÜ96] U. Grüning, V. Lehmann, S. Ottow, K. Busch, *Appl. Phys. Lett.*, 68, S. 747, 1996.
- [GRY75] R. De Gryse, W. P. Gomes, F. Carbon, J. Vennik, *J. Electrochem. Soc.*, 122, S. 711 1975.
- [GUI84] D. Guillermo, *Technik der Solarzelle*, Franzis Verlag, 1984.
- [GUP88] R. Gupta, V. L. Colvin, S. M. George, *Phys. Rev.*, B37, S. 8234, 1988.
- [HAL51] R. N. Hall, *Phys. Rev.* 83, S. 228, 1951.
- [HAMA98] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, VCH-Verlag, 3. Auflage, 1998.
- [HÄß95] C. Häbler, S. Thurm, W. Koch, D. Karg, G. Pensl, *Proceeding of the 13<sup>th</sup> European Photovoltaic Conference*, Nizza, S.1364, 1995.

- [HAU01] A. Hauser, G. Hahn, M. Spiegel, H. Feist, O. Breitenstein, J. P. Rakotianina, P. Fath, E. Bucher, Proc. 17<sup>th</sup> EUROPEAN Photovoltaic Solar Energy Conference, München, S. 1739, 2001.
- [HEC98] E. Hecht, *Optics*, Third edition, Addison-Wesley Verlag, 1998.
- [HEI97] K. Heinloth, *Die Energiefrage*, Vieweg Verlag, 1997.
- [HEI00a] A. S. H. van der Heide, A. Schönecker, G. P. Wyers, W. C. Sinke, 16<sup>th</sup> EUROPEAN Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Glasgow, S. 1438, 2000.
- [HEI01b] A. S. H. van der Heide, J. H. Bultman, J. Hoomstra, A. Schönecker, Proc. 17<sup>th</sup> EUROPEAN Photovoltaic Solar Energy Conference, München, S. 1531, 2001.
- [HEI01c] A. S. H. van der Heide, J. H. Bultman, J. Hoomstra, A. Schönecker, Proc. 11<sup>th</sup> NERL workshop on crystalline silicon solar cells materials and processes, Estes Park, Colorado, S. 293, 2001.
- [HEI01d] A. S. H. van der Heide, J. H. Bultman, J. Hoomstra, A. Schönecker, Proc. 12<sup>th</sup> photovoltaic science and engineering conference, Jeju (Korea), S. 591, 2001.
- [HEL79] H. von Helmholtz, Studien über elektrische Grenzschichten, Wied. Ann. 7, S. 337, 1879.
- [HER98] Hermann-Josef Wagner, Peter Borsch, *Energie und Umweltbelastung*, Springer Verlag, 2. Auflage, 1998.
- [HER01] W. Herrmann, M. C. Alonso, W. Boehmer, K. Wambach, 17<sup>th</sup> EUROPEAN Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Munich, S. 1646, 2001.
- [HIG90] G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks, K. Ragavachari, Appl. Phys. Lett., 56(7), S. 656, 1990.
- [HIL96] U. Hilleringmann, *Silizium-Halbleitertechnologie*, Teubner Verlag, 1996.
- [HOV75] H. J. Hovel, *Semiconductors and Semimetals*, Academic Press, Vol. 11, 1975.
- [HUL98] R. Hull in, H. Hieslmair, S. A. McHugo, A. A. Istratov, E. R. Weber, *Properties of Crystalline Silicon*, INSPEC Edition, 1998.
- [KAM96] A. Kaminski, J. J. Marchand, H. Elomari, A. Laugier, Q. N. Le, D. Sarti, 25<sup>th</sup> IEEE PVSC, Washington DC, S. 573, 1996.
- [KEL00] S. Keller, M. Wagner, S. Scheibenstock, W. Jooss, AA. Kress, G. Hahn, P. Fath, E. Bucher, 16 EUROPEAN Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, 2000.

- [KHA97] N. V. Khartchenko, *Umwelt-schonende Energietechnik*, Vogel Verlag, 1997.
- [KOP89] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, Teubner Studienbücher Physik, 1989.
- [KOR01] J. Korallus, Ortsaufgelöste Leckstrom-Messungen an der Silizium-Elektrolyt-Grenzfläche, Dissertation zu Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2001.
- [KÖH98] M. Köhler, *Ätzverfahren für die Mikrotechnik*, WILEY-VCH Verlag, 1998.
- [KIT91] C. Kittel, *Festkörperphysik*; R. Oldenbourg Verlag, 9. Auflage, 1991.
- [LAN83] P. T. Landsberg, G. S. Kousik, J. Appl. Phys. 56, S. 1558, 1983.
- [LAN00a] M. Langenkamp, O. Breitenstein, M. E. Nell, A. Braun, H. –G. Wagemann, L. Elstner, 16<sup>th</sup> EUROPEAN Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Glasgow, S. 1644, 2000.
- [LAN01b] M. Langenkamp, O. Breitenstein, Solar Energy Materials and Solar Cells, 72, S. 433, 2002.
- [LEH91a] V. Lehmann, U. Gösele, Appl. Phys. Lett., 58, S. 8, 1991.
- [LEH93b] V. Lehmann, J. Electrochem. Soc., 140, 10, 1993.
- [LEH95c] V. Lehmann, Thin Solid Films, 255, 1995.
- [LEH96d] V. Lehmann, *Porous Silicon-A New Material For Mems*, IEEE, 1996.
- [LEH96e] V. Lehmann, J. Electrochem. Soc., 143, S. 1313, 1996.
- [LEH96f] V. Lehmann, Electrochemical Society Proceedings, vol. 96-18, S. 78, 1996.
- [LEH02g] V. Lehmann, *Electrochemistry of Silicon*, WILEY-VCH Verlag, 2002.
- [LIE95] S. Liebert, *Ortsaufgelöste Leckstromuntersuchung an Silizium mit elektrochemischen Methoden*, Diplomarbeit an der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 1995.
- [LOO81] B. H. Loo, K. W. Frese, S. Roy Morrison, Surface Science, 109, S. 75-81, 1981.
- [LÖW90] H. Löwe, P. Keppel, D. Zach, *Halbleiterätzverfahren*, Akademie-Verlag, 1990.
- [MAD50] O. Madelung, *Grundlagen der Halbleiterphysik*; Springer Verlag, 1950.

- [MAR00] T. Markvart, *Solar Electricity*, Wiley Verlag, second edition, 2000.
- [MCI00] K. R. McIntosh, C. B. Honsberg, 16<sup>th</sup> Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, Ed 2000.
- [MEN97] W. Menz, J. Mohr, *Mikrosystemtechnik für Ingenieure*, Wiley-VCH, 1997.
- [MOR77a] S. R. Morrison, *the Chemical Physics of Surfaces*, Plenum, 1977.
- [MOR80b] S. R. Morrison, *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, Plenum, 1980.
- [MÜL91] R. Müller, *Grundlagen der Halbleiter-Elektronik*, Band 1, Springer Verlag, 6. Auflage, 1991.
- [OBE95] G. Obermeier, J. Hage, N. Hilger, D. Huber, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., S. 104, 1995.
- [OTT96a] S. Ottow, V. Lehmann, H. Föll, J. Electrochem. Soc., 143, S. 385, 1996.
- [OTT96b] S. Ottow, V. Lehmann, H. Föll, Appl. Phys., 63, S. 153, 1996.
- [OTT96c] S. Ottow, *Elektrochemische Untersuchung am Silizium/HF-Elektrolytkontakt und Anwendungen von nano- und makroporösen Siliziumschichten*; Dissertation zu Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 1996.
- [PAL85a] E. D. Palik, V. M. Bermudez, O. J. Glembocki, Bermudez, O. J. Glembocki, J. Electrochem. Soc. 132, 1, S. 135, 1985.
- [PAL87b] E. D. Palik, O. J. Glembocki, I. Heard, J. Electrochem. Soc., 134, 2, S. 404, 1987.
- [PAL89c] E. D. Palik, O. J. Glembocki, J. D. Rinko, J. Electrochem. Soc. 136, 5, S. 1420, 1989.
- [PAR94] V. P. Parhutik, in *Porous Silicon World Scientific*, Eds. Z. C. Feng und R. Tsu, 1994.
- [PLA78] W. Plaz, *Solar Electricity*, Unesco, 1978.
- [PRA98] R. Prange, *Elektrochemische Charakterisierung und Modellierung langsamer Strom- und Spannungszillationen am Silizium-Siliziumoxid-HF-System*, Dissertation zu Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 1998.
- [PAT95] L. D. Patrin, *Solar Cells and their Applications*, WILEY Verlag, 1995.

- [PEA92] J. Pearton, W. Corbett, M. Stavola, *Hydrogen in Crystalline Semiconductors*, Springer Verlag, 1992.
- [PLE90] Y. V. Pleskov, *Solar Energy Conversion*, Springer-Verlag, 1990.
- [QUA99] V. Quaschnig, *Regenerative Energiesysteme*, Hasner Verlag, 1999.
- [RAK02] J. P. Rakotoniaina, O. Breitenstein, M. Langenkamp, Materials science an engineering, B91-92, S. 481, 2002.
- [RID74] J. L. Rideout, Solid-State Electronics, 18, S. 541, 1974.
- [RIF96] M. H. Al-Rifai, *Herstellung und Charakterisierung von Makroporen in n-Si*, Forschungsarbeit an der Technische fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 1996.
- [ROB60] H. Robbins, B. Schwartz, J. Electrochem. Soc. 106, S. 108, 1960.
- [RÖN01] S. Rönnebeck, *Untersuchungen zur Anwendung makroporösen Siliziums in der Röntgentechnik*, Dissertation zu Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2001.
- [SAH57a] C. T. Sah, W. Shockley, Phys Rev. 109, S. 109, 1957.
- [SAH70b] C. T. Sah, Solid State Electron. 13, S. 759, 1970.
- [SAH57c] Ch. T. Sah, R. N. Noyce, W. Shokley, Proc. Of the IRE, 45, S. 1228, 1957.
- [SAR02] D. Sarti, R. Einhaus, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 72, S. 27, 2002.
- [SAT98] K. Sato, M. Shikida, Y. Matsushima, T. Yamashiro, K. Asaumi, Y. Iriye, M. Yamamoto, Sensors and Actuators, A 64, S.87, 1998.
- [SCH38] W. Schottky, Naturwissenschaften, 26, S. 843, 1938.
- [SCH61] B. Schwartz, H. Robbins, J. Electrochem. Soc., 108, 365, 1961.
- [SCO94] J. H. Scofield, American Journal of Physics, 62 (2), S. 129, 1994.
- [SEI90] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, H. Baumgärtel, J. Electrochem. Soc., 137, 11, S.3612, 1990.
- [SHO49a] W. Shockley, Bell Syst. Tech. Journ. 28, S. 435, 1949.
- [SHO52b] W. Shockley, W. T. Read, Phys. Rev. 87, S.835, 1952.

- [SMI88] R. L. Smith, B. Kloeck, S. D. Collins, J. Electrochem. Soc., 135, 8, S. 2001, 1988.
- [STE24] O. Stern, Z. Elektrochem., 30, S. 508, 1924.
- [SZE81a] S. M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices*; WILEY&SONS Vorlag, 1981.
- [SZE85b] S. M. Sze, *Semiconductor Devices Physics and Technology*; Wiley Vorlag, 1985.
- [TAY83] M. S. Tyagi, J. Appl. Phys. 54, S. 2857, 1983.
- [TEL94a] C. R. Tellier, A. Brahim-Bounam, J. of Materials Science, 29, S. 5953, 1994.
- [TEL94b] C. R. Tellier, A. Brahim-Bounam, J. of Materials Science, 29, S. 6354, 1994.
- [UBA84] H. Ubara, T. Imura, A. Hiraki, Solid State Commun., 50(7), S. 673, 1984.
- [VEI91] N. Veissid, Proc. of the 10<sup>th</sup> International Photovoltaic Solar Energy Conference, Lisbon, S. 43, 1991.
- [VOG95] H. Vogel, *Gerthsen Physik*; Springer Verlag, 18. Auflage, 1995.
- [VU96] Q. B. Vu, D. A. Stricker, P. M. Zavarcky, J. Electrochem. Soc., 143, 4, S.1372, 1996.
- [WAL96] D. Walz, J.-P. Joly and G. Kamarions, Appl. Phys. A. 62, S. 345, 1996.Conference, Lisbon, S. 43, 1991.
- [ZAV94] P. M. Zavracky, T. Earles, N. L. Pokrovskiy, J. A. Green, B. E. Burns, J. Electrochem. Soc., 141, 11, S. 3182, 1994.
- [ZHA97a] J. Zhao, A. Wang, P. Campebell, M. A. Green, Solar 97, Australian and New Zealand Solar Energy Society, Camberra, 1997.
- [ZHA02b] J. Zhao, A. Wang, P. Altemat, M. A. Green, J. P. Rakotoniaina, O. Breitenstein, 29<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New Orleans, 2002.
- [ZHA01] X. G. Zhang, *Electrochemistry of Silicon and its Oxide*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2001.
- [ZUB98] I. Zubel, I. Barycka, Sensors and Actuators, A70, S. 250, 1998.

## Veröffentlichungen

### Veröffentlichungen

1. M. H. Al-Rifai, M. Christophersen, S. Ottow, J. Carstensen, H. Föll: *Potential, Temperature and Doping Dependence for Macropore Formation on n-Si with Backside-Illumination*, Journal of Porous Materials 7, 33-36 (2000).
2. M. H. Al-Rifai, M. Christophersen, S. Ottow, J. Carstensen, H. Föll: *Dependence of Macropore Formation in n-Si on Potential, Temperature and Doping*, Journal of The Electrochem. Soc., 147 (2) 627-635 (2000).
3. M. H. Al-Rifai, J. Carstensen, J. Korallus, J. Bahr und H. Föll: *Elektrochemische und chemische Passivierung von Kratzern auf Si-Solarzellen*, Posterpräsentation auf der DPG Tagung, Münster, 1999.
4. M. H. Al-Rifai, J. Carstensen, H. Föll: *Improvement of the Efficiency of the Silicon Solar Cells Using the Electrochemical Passivation of the High Leakage Current Areas in the pn-Junction*, Functional Materials EUROMAT 99 Vol. 13, WILEY-VCH, 273-277 (2000).
5. M. Hejjo Al-Rifai, J. Carstensen and H. Föll: *A New Passivation Methode for Edge Shunts of Silicon Solar Cells*, The 17<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1424-1427, München (2001).
6. M. Hejjo Al-Rifai, J. Carstensen and H. Föll: *A Simple Passivation Technique for the Edge Area of Silicon Solar Cells Improves the Efficiency*, Journal of Solar Energy Materials and Solar Cells vol. 72, 327-333 (2002).
7. M. H. Al Rifai, O. Breitenstein, J. P. Rakotoniaina, J. Carstensen: *Edge Shunt Passivation in Silicon Solar Cells by Chemical Etching Investigated Using Lock-In Thermography and CELLO*, The 3<sup>rd</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, im Druck, Osaka (2003).
8. J. P. Rakotoniaina, M. H. Al Rifai, O. Breitenstein: *Quantitative Analysis of the Influence of Shunts in Solar Cells by Means of Lock-In Thermography*, The 3<sup>rd</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, im Druck, Osaka (2003).
9. O. Breitenstein, S. Neve, P. Rakotoniaina, M. H. Al Rifai, M. Werner: *Shunt Types in Multicrystalline Solar Cells*, The 3<sup>rd</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, im Druck, Osaka (2003).

### Patent

1. Elektrische Passivierung der Randgebiete von Solarzellen: M. H. Al-Rifai, J. Carstensen, H. Föll, Registrierungsnummer 100.32.279.4, Deutsches Patent und Markenamt, München (2000).

# Danksagung

Bei Herrn Prof. Dr. Helmut Föll bedanke ich mich für die Betreuung und die Unterstützung dieser Arbeit sowie für die interessante Aufgabenstellung, deren Bearbeitung mir über die Jahre viel Freude bereitete und meine Kenntnisse auf verschiedenen Gebieten der Halbleiterphysik, Photovoltaik, Materialwissenschaft und Elektrochemie von Silizium vertieft hat.

Bei Herrn Dr. Jürgen Carstensen bedanke ich mich für seine engagierte Betreuung dieser Arbeit und seine Hilfe bei theoretischen Fragestellungen sowie hilfreichen Diskussionen, die für diese Arbeit von unschätzbarem Wert waren.

Bei Herrn Priv. Doz. Dr. George Popkirov (Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel) und Herrn Dr. habil. Otwin Breitenstein (Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik -Halle) bedanke ich mich für ihre stets wertvollen Diskussionen.

Bei Gunther Hasse bedanke ich mich für die sehr gute Stimmung und schöne Arbeitsatmosphäre in unserem Lehrstuhl.

Bei allen meiner Kollegen in der Arbeitsgruppe, die sind, Jörg Bahr, Katrin Brandenburg, Stefan Lölkes, Sergiu Langa sowie Dr. Jens Korallus, Dr. Silke Rönnebeck, Dr. Ing. Marc Christophersen, Dr. Stefan Ottow, Andre Feuerhake, Dr. Reinhard Prange und Dr. Ing. Wolfgang Lippik, bedanke ich mich und möchte sagen, es war eine sehr schöne Zeit mit euch, die ich nie in meinem Leben vergessen werde.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name Mohammad Hejjo AL-Rifai  
 Geboren 10.08.1964 in Aleppo/Syrien  
 Familienstand ledig  
 Staatsangehörigkeit Syrer  
 Anschrift Niemannsweg 152, 24105 Kiel

## Schulbildung

1969-1981 Grund, Gymnasium und Gesamtschule in der Schule "Al-Ikhwa" (Frère) - Aleppo/Syria  
 1981 Abschluß: Naturwissenschaftliches Abitur - Aleppo/Syrien

## Studium

WS 1981/1982 Studienfächer Physik, Chemie und Mathematik, Universität Aleppo (Aleppo/Syrien)  
 WS 1986/1987 Abschluß mit Bachelorius in Physik und Chemie, Universität Aleppo (Aleppo/Syrien)  
 1987-1988 Diplom Festkörperphysik, Universität Aleppo (Aleppo/Syrien)  
 1988 Abschluß Diplom Physiker  
 1989-1991 "Master" in Festkörperphysik - Hauptthema "Solar Cells"  
 Titel der Dissertation: "Study The Properties of Solar Cells For Determination of Parameters Related to its Structure",  
 Universität Aleppo (Aleppo/Syrien)  
 1991 Abschluß "Master" in Physik  
 1996-2000 Promotionsstipendium vom DAAD (BRD)  
 1996-1997 Forschungsarbeit vorgelegt an der Technischen Fakultät der CAU zu Kiel - Lehrstuhl für Allgemeine Materialwissenschaft unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. H. Föll. Das Hauptthema ist: Herstellung von Makroporen in n-Si  
 Seit 1997 Doktorand an der Technischen Fakultät der CAU zu Kiel - Lehrstuhl für Allgemeine Materialwissenschaft unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. H. Föll. Das Hauptthema ist "Solarzellen"  
 Seit 2002 Wissenschaftlicher Mitarbeiter beim Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle

Kiel, den 20.08.2003

Mohammad Hejjo Al-Rifai