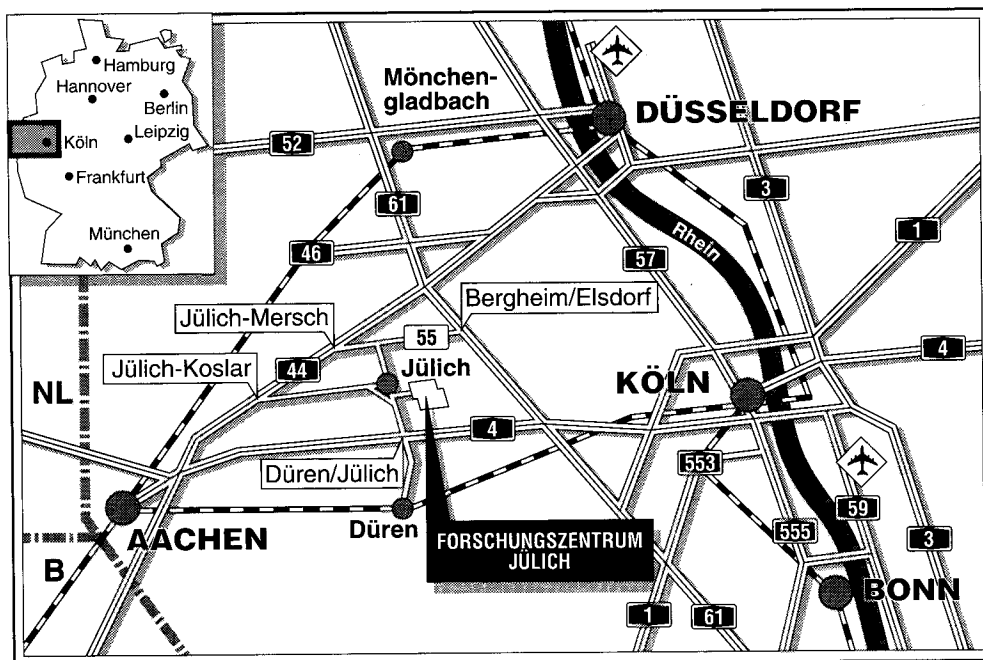


Institut für Schicht- und Ionentechnik

**Herstellung und Charakterisierung
von Kontaktschichten in Solarzellen
aus amorphem Silizium**

Magnus Kolter



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2751

ISSN 0366-0885

Institut für Schicht- und Ionentechnik Jül-2751

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Herstellung und Charakterisierung von Kontaktschichten in Solarzellen aus amorphem Silizium

Magnus Kolter

Herstellung und Charakterisierung von Kontaktschichten in Solarzellen aus amorphem Silizium

Diplomarbeit von Magnus Kolter

Kurzfassung

Diese Arbeit befaßt sich mit der Herstellung und Charakterisierung von amorphen und mikrokristallinen n-dotierten Schichten (a-Si:H(n) bzw. $\mu\text{c-Si:H(n)}$) für Dünnschichtsolarzellen, mit Kontaktuntersuchungen sowie mit Versuchen zu einer Modulverschaltung.

Die Präparation der Schichten erfolgt mit einem plasmaunterstützten CVD-Verfahren (PECVD), bei dem die n-dotierten Schichten aus Silan (SiH_4), Phosphin (PH_3) und Wasserstoff (H_2) hergestellt werden.

Bei amorphen n-Schichten wird mit und ohne Wasserstoffgasfluß eine Leitfähigkeit σ von ca. $10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$ erzielt.

Bei mikrokristallinen n-Schichten werden Leitfähigkeiten σ bis $80 (\Omega\text{cm})^{-1}$ für Schichtdicken von einigen hundert nm beobachtet. In Dünnschichtsolarzellen mit pin-Struktur beträgt die Leitfähigkeit dieser n-Schichten – bei einer Schichtdicke von nur ca. 30 nm – bis zu $10 (\Omega\text{cm})^{-1}$.

Für Kontakte zwischen Schichtpaaren wurde in dieser Arbeit ein Meßverfahren aufgebaut, daß Schade und Smith vorgestellt haben [1]. Es erlaubt die Bestimmung des Kontaktwiderstandes auch dann, wenn die Leitfähigkeit der beteiligten Schichten vergleichsweise gering ist, wie es für amorphe Schichten typisch ist.

Für Kontaktschichtpaare, die in Dünnschichtsolarzellen auftreten, werden die charakteristischen Übergangswiderstände ermittelt: Der spezifische Widerstand des Frontkontaktes einer pin-Zelle zwischen TCO und p-Schicht beträgt ca. $1 \Omega\text{cm}^2$, der des Rückseitenkontakt zwischen n-Schicht und aufgedampftem Silber für amorphe n-Schichten ca. $0.2 \Omega\text{cm}^2$ und für mikrokristalline ca. $0.01 \Omega\text{cm}^2$, der des in Stapelzellen auftretenden n-p-Kontaktes für amorphe n-Schichten ca. $25 \Omega\text{cm}^2$ und für mikrokristalline weniger als $1 \Omega\text{cm}^2$.

Die Verwendung von mikrokristallinen anstelle von amorphen n-Schichten beim n-p-Kontakt in Stapelzellen erhöhte den Wirkungsgrad aufgrund der genannten Kontaktverbesserung von 7,4 auf 8,5 % (damit um 15 % relativ). Gleichzeitig ist die lichtinduzierte Alterung (Degradation) der Stapelzelle gegenüber der Einfachzelle stark herabgesetzt.

Schließlich wurden Versuche zur Modulverschaltung durch eine Lithographietechnik durchgeführt, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht abgeschlossen werden konnten.

INHALTSVERZEICHNIS

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

1.2 Ziel dieser Arbeit

2 Experimentelles

2.1 Präparation von Schichten und Schichtsystemen

2.2 Laterale Strukturierung

2.2.1 Motivation und Allgemeines

2.2.2 Strukturierung von TCO

2.2.3 Strukturierung von a-Si:H

2.2.4 Strukturierung von Silber (Ag)

2.3 Charakterisierung

2.3.1 Schichtdickenbestimmung

2.3.2 Leitfähigkeitsmessung

2.3.3 Optische Messungen

2.3.4 Ramanmessung

2.3.5 I-V-Kennlinienmessung

2.3.6 Lokale Stromausbeute

2.3.7 Kontaktwiderstandsmessung

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 n-dotierte Schichten

3.1.1 Amorphe n-Schichten

3.1.2 Mikrokristalline n-Schichten

3.2 Schichtsysteme

3.2.1 n-Ag-Rückseitenkontakt

3.2.2 TCO-p-Übergang

3.2.3 n-p-Übergang der Stapelzelle

3.2.4 pin Solarzellen

3.2.5 Stapelzellen

4 Zusammenfassung

Literaturverzeichnis

Anhang: Modulverschaltung

Idee und Entwurf einer Modulverschaltung

Konzept und Operatives

Ergebnisse

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Amorphes hydrogeniertes Silizium (a-Si:H) hat sich zu einem Grundstoff für vielfältige Anwendungen entwickelt. Ein weites Einsatzgebiet für a-Si:H sind z.B. optoelektronische Geräte wie Kopierer, Scanner und Flüssigkristallbildschirme, für die Dünnschichttransistoren, Photoleiter und Bildsensoren aus a-Si:H Anwendung finden [2].

Auch Solarzellen werden basierend auf amorphem Silizium hergestellt. Im Labor ist bei ca. 1 cm² Zellengröße ein Wirkungsgrad von 13 % erzielt worden [3], während der Wirkungsgrad käuflicher Module etwa die Hälfte beträgt [4]. Zellen mit geringerem Wirkungsgrad finden heute vorwiegend in Taschenrechnern und Armbanduhren Anwendung.

Einem stark vermehrten Einsatz von a-Si:H in großflächigen Modulen steht bisher als Haupthindernis die Lichtdegradation (Staebler-Wronski-Effekt) entgegen [5], bei der das Licht im Material Defekte erzeugt, die den Wirkungsgrad der Solarzelle im Laufe des Betriebes drastisch senken.

Eine Möglichkeit, den Endwirkungsgrad zu steigern, besteht in der Ausführung der Solarzelle als Stapelzelle.

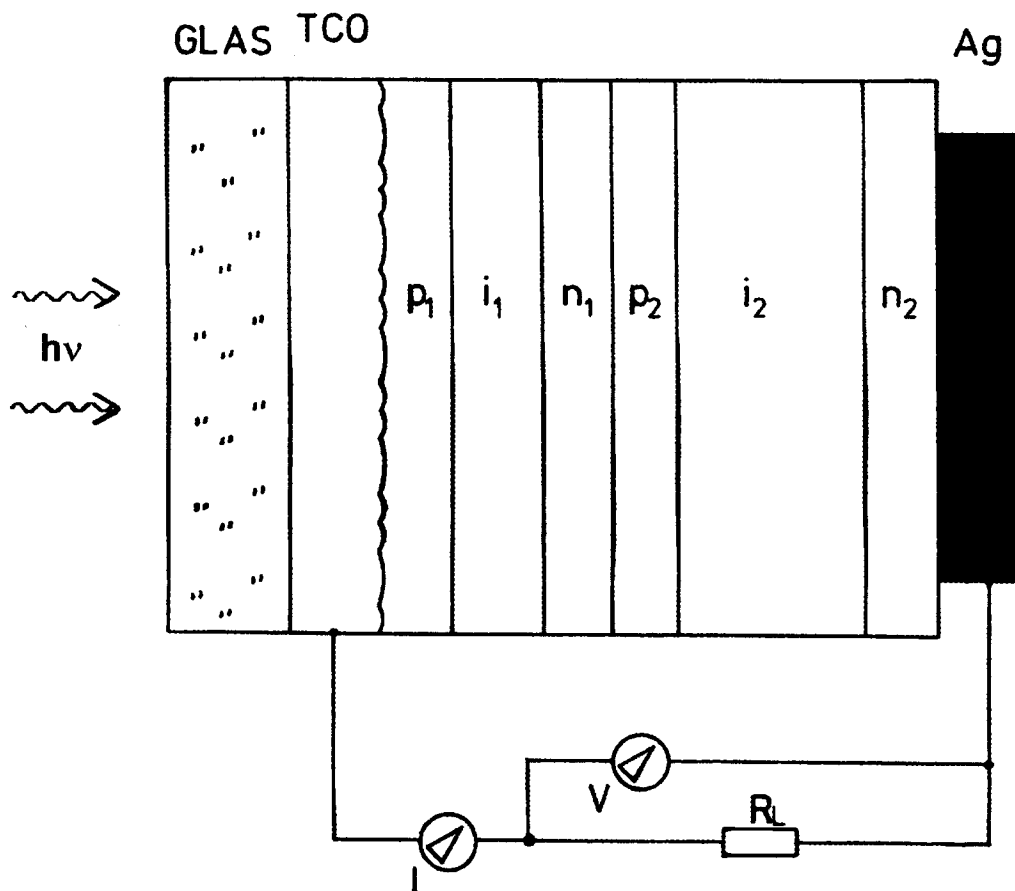


Abb. 1: Schichtaufbau einer Stapelzelle ("PINPIN").

Die Schichtdicken sind nicht maßstabgetreu.

Eine Stapelzelle zeichnet sich durch mehrere hintereinander angeordnete Zellenstrukturen aus. In Abb. 1 ist die doppelte pin-Struktur (pinpin) dargestellt. TCO – das ist ein elektrisch leitfähiges und transparentes Halbleitermaterial (transparent conductive oxide) – und Silber dienen als elektrische Kontakte.

Gegenüber einer analog aufgebauten Einfachzelle (pin) werden die Schichten bei der Stapelzelle dünner ausgeführt, so daß die Gesamtdicke fast unverändert bleibt. Diese ist durch das möglichst vollständig in der oder den i-Schichten zu absorbierende Sonnenspektrum in Verbindung mit den Absorptionseigenschaften des a-Si:H gegeben.

Der Wirkungsgrad der Solarzelle wird im Laufe des Betriebes verringert, weil durch entstehende Defekte (Staebler-Wronski-Effekt) die Sammlungslänge der Ladungsträger sinkt. Deren Verhältnis zur i-Schichtdicke bestimmt das Verhältnis des Stromes zur Zahl der ursprünglich erzeugten Ladungsträger. Durch die geringere i-Schichtdicke steigt die elektrische Feldstärke in der i-Schicht und damit die Sammlungslänge. Die i-Schichtdicke bestimmt also überproportional ihr Verhältnis zur Sammlungslänge. Damit ist die Stapelzelle hinsichtlich der Degradation stark begünstigt.

Nachteil der Stapelzelle ist die zusätzliche Absorption von Licht in den in der Zellenmitte gelegenen n- und p-Schichten, weil dort generierte Ladungsträger in der Regel nicht zum Stromfluß beitragen. Außerdem tritt ein zusätzlicher n-p-Kontakt auf, der elektrische Verluste mit sich bringt. Ein dritter Nachteil der Stapelzelle ist die stark erhöhte Zahl der Grenzflächen, weil Schichtbereiche in der Nähe von Grenzflächen bewirken, daß dünne Schichten defektreicher sind als dicke. Dies führt wie bei photogenerierten Defekten zu erhöhter Rekombination und damit geringerem Wirkungsgrad.

Diese zusätzlichen Probleme der Stapelzelle sind einfacher beherrschbar als die stärkere Degradation der Einzelzellen, so daß der Endwirkungsgrad (d.h. der Wirkungsgrad nach Degradation) der Stapelzellen höher ist. Zudem ergibt sich bei diesem Konzept die Möglichkeit, zwei unterschiedliche i-Schichten zu verwenden, die an das Sonnenspektrum und sein Absorptionsverhalten besser angepaßt sind (Tandemzelle).

1.2 Ziel dieser Arbeit

In dieser Arbeit werden Schichten im Hinblick auf die schon angesprochene Kontaktproblematik in Solarzellen hergestellt und charakterisiert.

Bei den Schichten stehen mikrokristalline n-Schichten ($\mu\text{c-Si:H(n)}$) für Stapelzellen im Vordergrund. Untersucht werden die Einflüsse der verschiedenen Präparationsbedingungen auf die Schichteigenschaften, wobei die Leitfähigkeit im Vordergrund steht.

Die elektrischen Eigenschaften der Kontakte der Solarzelle werden systematisch untersucht. Dazu werden spezielle Schichtanordnungen hergestellt, die die Kontaktwiderstände der Front- und der Rückseitenkontakte, sowie des in der Stapelzelle relevanten n-p-Übergangs einzeln meßbar machen. In diesem Zusammenhang werden sowohl amorphe als auch mikrokristalline n-Schichten eingesetzt.

Die untersuchten Schichten und Kontakte werden in Solarzellen (pin-Einfachzellen und pinpin-Stapelzellen) eingesetzt, deren Kenndaten bestimmt werden.

Schließlich wird eine Modulverschaltung beschrieben. Dieses mehr technologische Thema wird im Anhang dargestellt. Die thematischen Zusammenhänge sind die Kontaktproblematik und die schon für Kontaktwiderstandsuntersuchungen entwickelte Strukturierung.

Die Arbeit gliedert sich im einzelnen wie folgt:

Kapitel 2 zu experimentellen Bedingungen beginnt in Kapitel 2.1 mit der Schichtherstellung. Dabei steht die Anlage zur Halbleiterdeposition im Vordergrund.

In Kapitel 2.2 wird die Schichtstrukturierung erläutert, die für die Kontaktwiderstandsuntersuchungen und die Modulverschaltung benötigt werden.

In Kapitel 2.3 werden die verschiedenen Meßverfahren vorgestellt. Im Mittelpunkt steht dabei das hier aufgebaute Verfahren der Kontaktwiderstandsbestimmung für Schichten geringer Leitfähigkeit (Kap. 2.3.7).

In Kapitel 3 folgen die Ergebnisse mit Diskussion, zunächst für die Schichten in Kapitel 3.1. Wegen experimenteller Rahmenbedingungen werden amorphe phosphor-dotierte Schichten ($a\text{-Si:H}(n)$; n für n -dotiert) mit Wasserstoff-Gasverdünnung hergestellt. Diese werden im Vergleich zu amorphen n -Schichten charakterisiert, die nach einem vorgegebenen "Rezept" präpariert sind (Kap. 3.1.1).

In Kapitel 3.1.2 werden die mikrokristallinen n -Schichten ($\mu\text{c-Si:H}(n)$ bzw. μc) ausführlich behandelt. Die Untersuchung beschränkt sich unter Variation vieler Präparationsparameter zunächst auf die Leitfähigkeit. Schichten einer Depositionsparameterkombination werden dann mit optischen Untersuchungen sowie Ramanmessungen genauer charakterisiert.

In Kapitel 3.2 werden die Ergebnisse für Schichtsysteme erörtert: Kontaktschichten der Solarzelle – insbesondere unter Beteiligung der amorphen und mikrokristallinen n -Schichten – werden untersucht und durch ihren Kontaktwiderstand charakterisiert: Der Rückseitenkontakt (n -Silber) in Kapitel 3.2.1; der Frontkontakt – ein TCO- p -Übergang in Kapitel 3.2.2; schließlich der in der Stapelzelle auftretende n - p -Übergang in Kapitel 3.2.3. Innerhalb der Schichtsysteme schließen sich Solarzellenstrukturen an und zwar Einfachzellen (Kap. 3.2.4) und Stapelzellen (Kap. 3.2.5). Beide werden unter den Gesichtspunkten verschiedener n -Schichten und der Kontaktproblematik diskutiert.

Schließlich wird im Anhang eine Modulverschaltung vorgestellt: Thematisch liegt die Verwandtschaft in der dabei ebenfalls auftretenden Kontaktproblematik sowie in der schon für Kontaktwiderstandsuntersuchungen notwendigen Strukturierung. Diese wird bei der Modulverschaltung für alle Schichten mit Lithographietechnik und naßchemischer Ätzung vorgenommen, weil sie einerseits industriell nutzbare und andererseits am ISI verfügbare Verfahren sind.

2 Experimentelles

2.1 Präparation von Schichten und Schichtsystemen

Zur Herstellung von Halbleiterschichten wird eine kommerzielle Plasmadepositionsanlage verwendet. Hersteller dieser Anlage ist GSI (Glasstech Solar Inc., geliefert durch MRG Material Research Group).

Das Verfahren beruht darauf, daß die in Form von Hydriden zugeführten Gasmoleküle in einem Plasma zersetzt werden. Es scheidet sich dann eine Schicht auf dem geheizten Substrat ab. Im Fall einer Zufuhr von Silan (SiH_4) entsteht eine amorphe hydrogenisierte Siliziumschicht (a-Si:H). Das Verfahren heißt plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD – Plasmagestütztes chemisches Abscheidungsverfahren).

Die Anlage besteht aus drei Depositions- oder Prozeßkammern, welche über eine zentrale Lade- und Transferkammer (load lock – LL) verbunden sind. Diese dient durch ein Transportsystem für das Substrat als Verbindung der Kammern, ohne daß die Gase der verschiedenen Reaktionskammern gemischt werden.

Die Gaszuführungen und Pumpeinrichtungen erfolgen für jede Prozeßkammer mit eigenen Gasleitungen (siehe Abb.2). Der Aufbau jeder Kammer ist gleichartig.

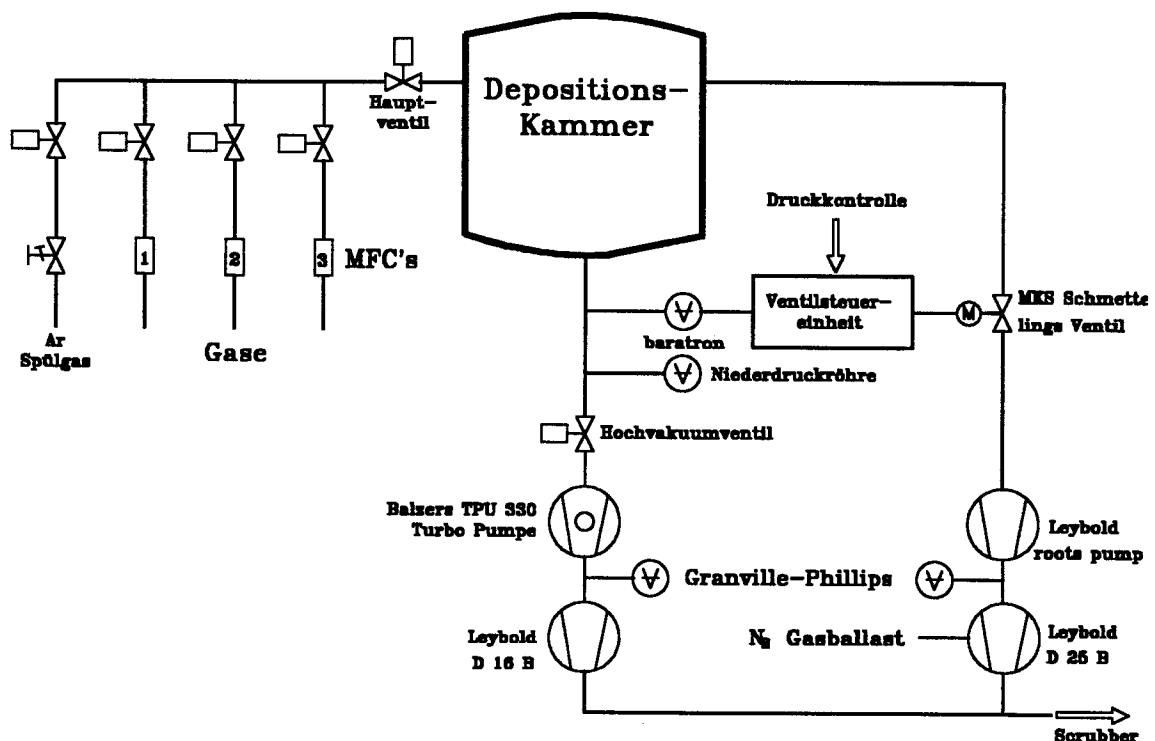


Abb. 2: Gasversorgungs- und Pumpschema.

Jede Kammer verfügt über einen Argon-Spülgasanschluß (Inertgas) (siehe Abb. 2 auf der Vorseite). Die anderen Gaszuführungen (Reaktivgase) sind mit Massenflußreglern (mass flow controller – MFC) ausgestattet. Die Gase können sowohl einzeln als auch gemeinsam mit Ventilen abgeschaltet werden.

Das Abpumpen der Gase während der Deposition erfolgt über ein druckgeregeltes Schmetterlingsventil durch einen Rootspumpstand, dessen Vorpumpe mit Stickstoffgasballast betrieben wird.

Zur Verringerung des Restgaseinflusses wird vor jeder Deposition über einen Turbopumpstand ein Hochvakuum ($\sim 10^{-8}$ Torr) erzeugt.

An jede der Kammern ist Silan angeschlossen, an Kammer 1 zusätzlich Methan (CH_4) und 5% Diboran (B_2H_6) in Helium zur Herstellung von p-dotierten Schichten und an Kammer 3 zusätzlich Wasserstoff (H_2) und 5 % Phosphin (PH_3) in Silan analog für n-Schichten. In Kammer 2 werden undotierte (intrinsische) i-Schichten deponiert. Typische Gasmengen sind 5 bis 100 sccm (standard cubic centimeter per minute – Gasmenge, die einem cm^3 je Minute bei Normaldruck entspricht). Bei Gasgemischen werden in dieser Arbeit die Flüsse der einzelnen Gaskomponenten aufgeführt.

Der innere Kammernaufbau dient den Abscheidebedingungen sowie dem Transport des Substrates (siehe Abb. 3 auf der rechten Seite).

Die Substrattemperatur T_s wird über einen Heizer, der sich in einem Abstand von ca. 1,5 cm über dem metallenen Substrathalter befindet, durch Wärmestrahlung gesteuert. Die Heizertemperatur liegt im Bereich von 200 bis 320 °C, was einer – nicht direkt kontrollierten – Substrattemperatur T_s von ca. 130 bis 210 °C entspricht.

Das Plasma wird mit einer Frequenz von 13,56 MHz betrieben. Dazu wird ein Hochfrequenzgenerator mit Verstärker verwendet, dessen Signal durch eine Impedanz-Anpassungsschaltung (Matchbox) abgestimmt wird. Das Signal wird mit einem abgeschirmten Kabel zu einer planen, kreisrunden Elektrodenplatte ($\varnothing = 13,5$ cm) geführt. Sie befindet sich während der Deposition in einem Abstand von 2 cm unter dem Substrat in der Depositionskammer. Das Substrat mit Substrathalter wirkt als Gegenelektrode, da der Halter geerdet ist; der Plasmabereich ist durch eine geerdete Abschirmung (shield) eingeschränkt. Die Plasmaleistung wird durch ein Wattmeter gemessen, das zwischen Verstärker und Matchbox angeschlossen ist. Die Abstimmung der Impedanz-Anpassungsschaltung erfolgt durch Minimierung der reflektierten Leistung. Diese wird für Leistungsangaben abgezogen ($P = P^* - P_{\text{reflektiert}}$). Die vom Plasma tatsächlich aufgenommene Leistung kann durch vektorielles Messen von Spannung und Strom der Elektrode vor und nach der Plasmazündung bestimmt werden [6]. Durch P wird die in den Kabeln, in der Matchbox und im Reaktor umgewandelte Leistung mitgemessen.

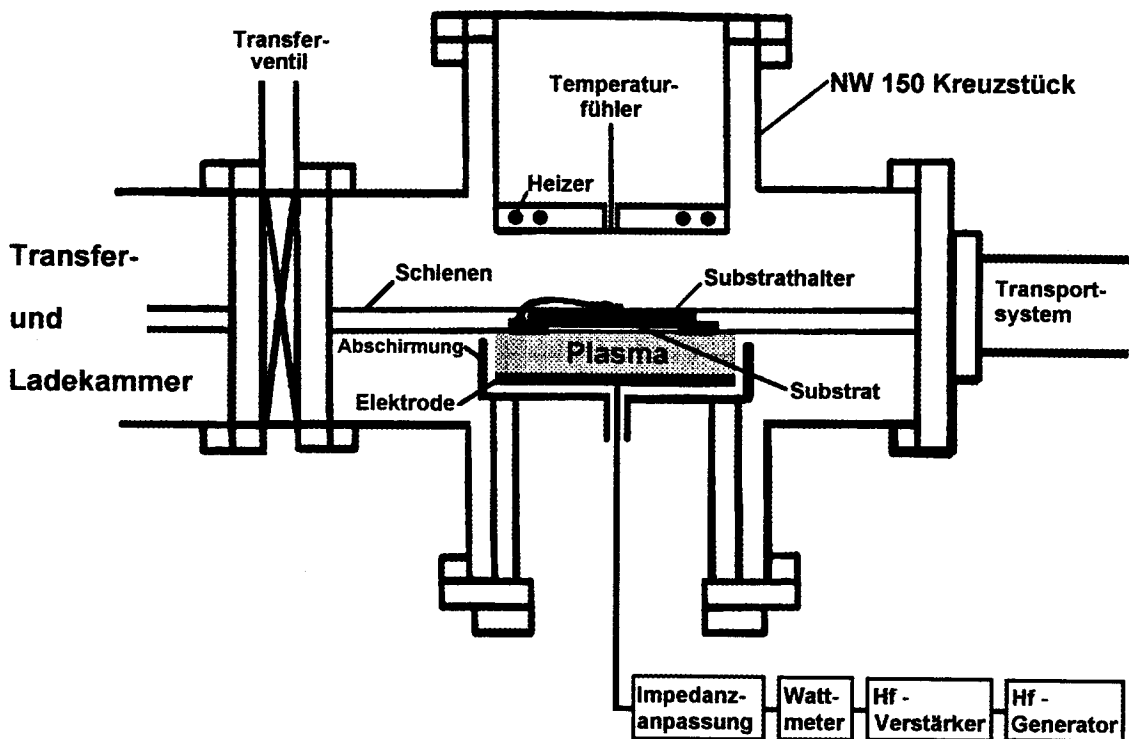


Abb. 3: Kammraufbau.

Der Gasfluß erfolgt senkrecht zur Bildebene.

Der Substrathalter besteht aus einem Halterahmen und einer Rückplatte, die durch ihre Gewichtskraft das Substrat fixiert. Es kann durch ein federbalg-gedichtetes Transportsystem auf Schienen in jede Kammer bewegt werden.

Der Standardprozeß einer Solarzellendeposition besteht in der Deposition der einzelnen Schichten p, i und n, wobei zwischen p- und i-Schicht zusätzlich eine Anpassungsschicht (buffer b) in der p-Kammer deponiert wird.

Als Frontkontakt für Solarzellen werden mit TCO beschichtete Glassubstrate verwendet, die mit der Depositionsanlage geliefert wurden. Dabei handelt es sich um fluordotiertes Zinnoxid ($\text{SnO}_2\text{:F}$). TCO steht für transparent conductive oxide – transparentes leitfähiges Oxid.

Als rückseitige Kontaktschicht der Solarzellen sowie als Kontaktstreifen zum TCO wird Silber (Ag) verwendet. Es wird in einem von der Depositionsanlage getrennten Pumpstand durch thermisches Verdampfen aus einem Schiffchen in einer Schichtdicke von ca. $0,5 \mu\text{m}$ aufgebracht.

2.2 Laterale Strukturierung

2.2.1 Motivation und Allgemeines

Strukturierungen in der ca. $10 \times 10 \text{ cm}^2$ großen Fläche – "horizontale" Richtung genannt – der Glassubstrate bzw. der darauf befindlichen Schichten sind notwendig für die Teilung in mehrere kleinere Solarzellen, die Verschaltung zu einem Modul, die Vermessung von Schichteigenschaften und für Kontaktwiderstandsuntersuchungen.

Neben der einfachen Strukturierung durch Verwendung von Aufdampfmasken wird die photolithographische Strukturierung in Kombination mit naßchemischem Ätzen eingesetzt, da sie durch den institutseigenen Reinraum im Gegensatz zu den in der photovoltaischen Industrie inzwischen üblichen Laserstrukturierungsverfahren verfügbar war. Das photolithographische Verfahren eignet sich wegen seiner Genauigkeit grundsätzlich zur Modulverschaltung [7].

2.2.2 Strukturierung von TCO

Die TCO-beschichteten Glassubstrate wurden fertig bezogen. Deshalb kamen nur nachträgliche Strukturierungsverfahren in Frage.

Ein einfaches Strukturierungsverfahren besteht im Diamantsägen. Die erforderliche Schnitttiefe ergibt sich weniger aus der TCO-Schichtdicke als aus einer oft vorhandenen Welligkeit des Glases.

Die folgende Abbildung zeigt das Tiefenprofil eines mit einer Diamantsäge senkrecht zur Abbildungsebene gesägten Ritzes.

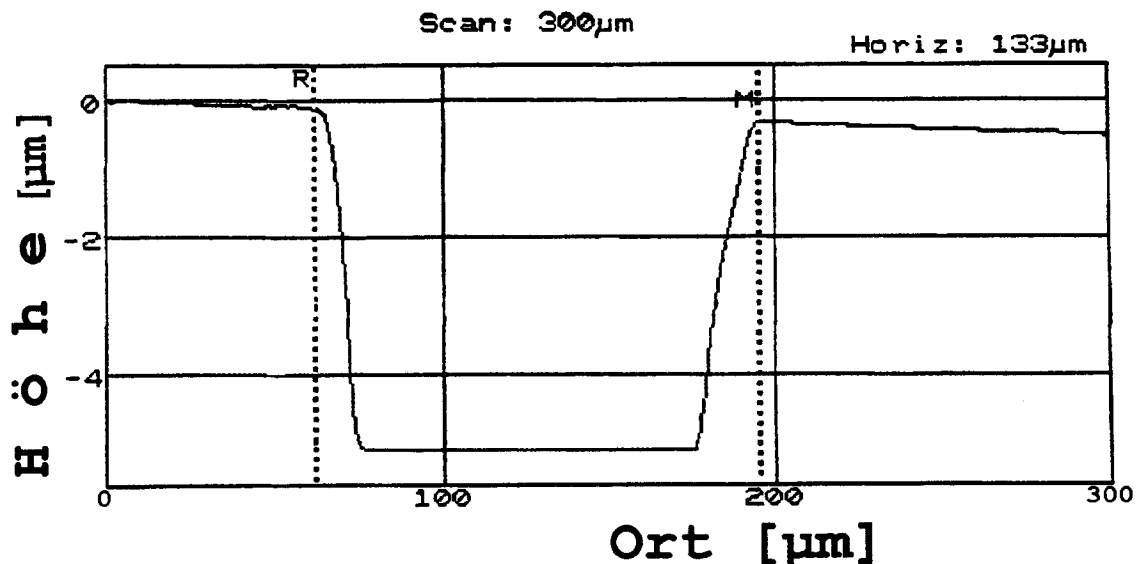


Abb.4: Tiefenprofil eines gesägten Ritzes in ein TCO-beschichtetes Glassubstrat, gemessen mit einem mechanischen Höhenprofilmeßgerät senkrecht zur Schnittrichtung (siehe Kap. 2.3.1).

Man erkennt in der Abbildung einen Ritz von ca. 130 μm Breite und ca. 5 μm Tiefe. Die Oberfläche innerhalb des Schnittes ist fast parallel zur Substratoberfläche und im Rahmen der Meßgenauigkeit glatt. Die Flanken sind steil, aber nicht genau symmetrisch. Die Schnittbreite weicht von der nominellen Sägeblattbreite von 125 μm nur wenig ab.

Eine Widerstandsmessung über so erzeugte Ritze zeigt durch drastisch erhöhte Werte ($> \text{G}\Omega$) an, wenn die Schnitttiefe an allen Stellen ausgereicht hat, um das TCO vollständig zu entfernen. Dieses Verfahren eignet sich zur Bestimmung des Flächenwiderstandes $R_{\square} = \frac{U}{I} \times \frac{b}{l} = \frac{1}{\sigma \times d}$ (siehe Kap. 2.3.2). Es ergab sich $R_{\square} = 7,4 \Omega$. Bei unstrukturiertem TCO gehen in die Messung die oft inhomogenen Randbereiche ein.

Ein weiteres Strukturierungsverfahren besteht im naßchemischen Ätzen. Allerdings ist $\text{SnO}_2\text{:F}$ chemisch sehr beständig, so daß es von Glas nur mit Hilfe von atomarem Wasserstoff abgeätzt werden kann [8,9].

Atomarer Wasserstoff wird durch Salzsäurezugabe zu Zinkpulver dargestellt, wobei folgende Reaktion abläuft: $\text{Zn} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + 2\text{H}$. Der entstehende atomare Wasserstoff reagiert stark exotherm zu molekularem Wasserstoff ($2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$), jedoch mit einer Verzögerung ($\sim \frac{1}{2} \text{ s}$) [10]. In dieser Verzögerungszeit (status nascendi des Wasserstoffes) erfolgt die Lösung des SnO_2 .

Als günstig erwies sich die Verwendung einer flachbodigen Schale, die gleichmäßig mit Zinkpulver bestreut wurde. Eine gleichmäßige Verteilung gelingt leichter, wenn das Zinkpulver mit Ethanol befeuchtet ist, das vor der Ätzung verdunsten sollte. Feinkörniges Zinkpulver (Korndurchmesser 60 μm) ist nützlich, um einen gleichmäßigen Ätzerfolg in einem Ätzschritt zu erzielen. Das Glassubstrat wird mit der TCO-Schicht nach unten in die Schale gelegt und mit HCl übergossen.

Nicht zu entfernende TCO-Flächen werden durch verschiedene abdeckende Materialien vor dem Ätzangriff geschützt: Klebeband (Tesafilm oder das vom Platinenätzen bekannte säureresistente Klebeband), getrockneter Nagellack und Photolithographielack. Bei letzterem scheint kein spezieller erforderlich zu sein; es gelingt mit jedem verwendeten Typ (Hoechst AZ 1512, 1514 und 5210). Eine Härtung bei 120 $^{\circ}\text{C}$ war stets erforderlich, was die Ablösung des Lackes durch Propanol nicht einschränkt.

In der folgenden Abbildung ist analog zur Abbildung 4 ein Tiefenprofil eines mit Photolithographie in Kombination mit naßchemischer Ätzung erzeugten Grabens dargestellt.

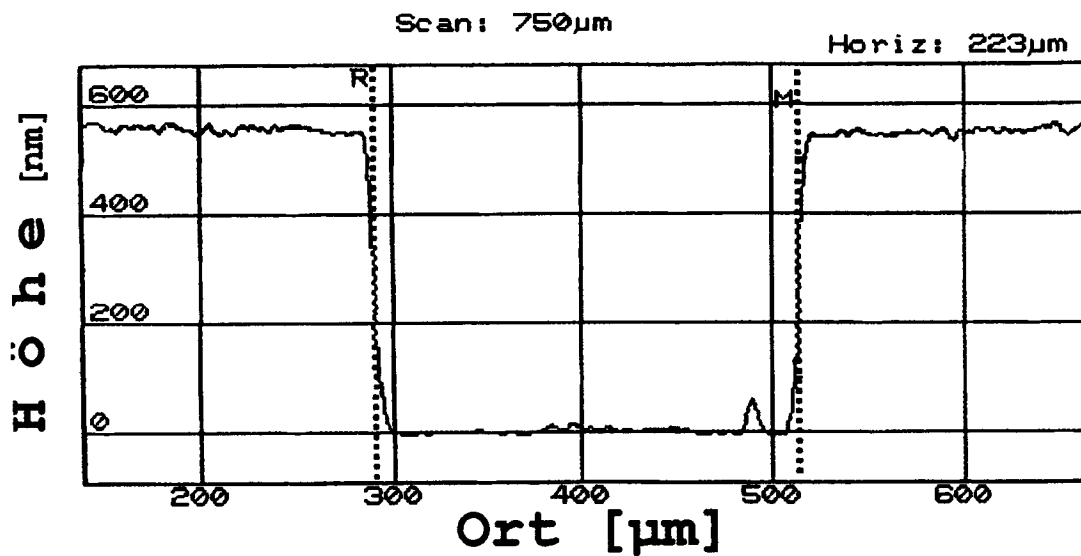


Abb. 5: Tiefenprofil eines mit Photolithographie strukturierten und naßchemisch geätzten Grabens in ein TCO-beschichtetes Glassubstrat, gemessen mit einem mechanischen Höhenprofilmeßgerät senkrecht zur Grabenrichtung (siehe Kap. 2.3.1)

Man erkennt in der Abbildung einen Graben von ca. 230 µm Breite und 0,55 µm Tiefe. Die Oberfläche innerhalb des Grabens ist nicht vollständig glatt, die Flanken sind steil und symmetrisch (man beachte die andere Skalierung gegenüber Abb. 4).

Eine Widerstandsmessung über so geätzte Gräben zeigt die erfolgreiche Ätzung durch Werte oberhalb von einigen GΩ an. Deshalb ist sicher, daß die hier zu Null definierte Höhe (leveling-Funktion des Höhenprofilmeßgerätes; siehe Kap. 2.3.1) die Glasoberfläche anzeigt. Aus Messungen an verschiedenen Substraten ergibt sich die TCO-Schichtdicke mit 540 – 650 nm. Mit dem Flächenwiderstand von $R_{\square} = 7,4 \, \Omega$ folgt für die Leitfähigkeit des TCO: $\sigma_{\text{TCO}} = 2300 \, (\Omega\text{cm})^{-1}$ (Formeln siehe Kap. 2.3.2).

Die selektive Ätzung des TCO erlaubt auch die optische Charakterisierung des Glas-TCO-Schichtsystems bei den fertig bezogenen Substraten. Das Ergebnis ist in Abb. 6 dargestellt (siehe rechte Seite).

Man erkennt eine Transmission des Glases von rund 90 % in weiten Teilen des sichtbaren Spektrums. Durch die TCO-Beschichtung nimmt die Transmission stark ab und wird stärker wellenlängenabhängig. Man erkennt schwach ausgeprägte Interferenzeffekte durch die TCO-Schicht.

Messungen des Glases nach verschiedenen Ätzungen ergeben im Rahmen der Meßgenauigkeit dasselbe Ergebnis, so daß sichergestellt ist, daß das TCO am Ort der Messung tatsächlich vollständig abgeätzt ist.

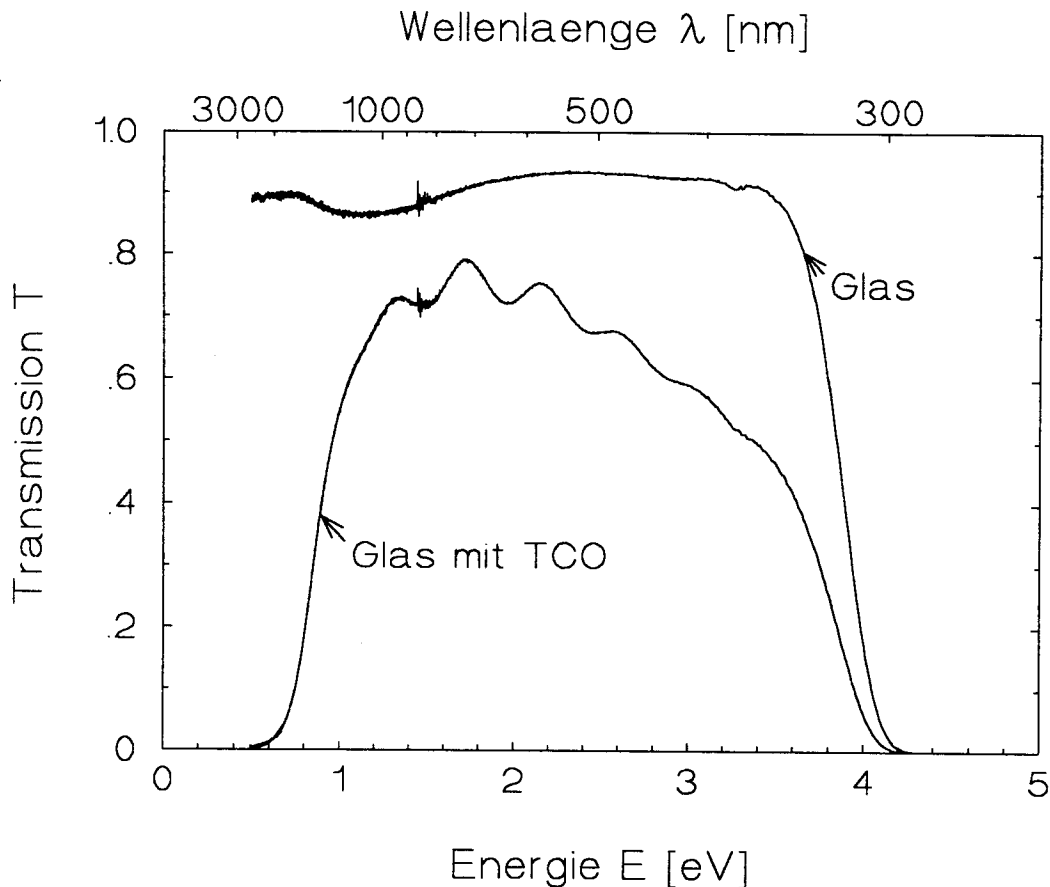


Abb. 6: Optische Transmission (ohne gestreute Anteile) des Substrates (= "Glas mit TCO") und des Glases nach Abätzung des TCO. (Zur Meßmethode siehe Kap. 2.2.3.)

2.2.3 Strukturierung von $a\text{-Si:H}$

Amorphes Silizium wird im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich mit dem Ziel der Modulverschaltung strukturiert. Als Ätzlösung wird KOH verwendet. Die Ätzrate ist temperaturbestimmt und in weitem Bereich konzentrationsunabhängig. Die Ätzrate beträgt bei 50 °C für die i-Schicht ca. 5 nm/s, während sie für die p-Schicht etwa zehnmal geringer ist. Als Ätzmaske wird – aus im Anhang erläuterten Gründen – eine strukturierte Silberschicht benutzt, die sich als genügend resistent gegen KOH erwies, während der Photolack Hoechst AZ 1512 vom KOH vollständig aufgelöst wurde.

2.2.4 Strukturierung von Silber (Ag)

Die einfachste Strukturierungsmöglichkeit für Silber besteht in der Verwendung einer Maske beim Aufdampfen. Auf diese Weise wird z.B. der Silber-Rückseitenkontakt für Solarzellen strukturiert.

Bei einer Modulverschaltung kann diese Strukturierungsmöglichkeit wegen der geforderten Genauigkeit Schwierigkeiten bereiten. Zudem bestünde folgendes Problem: Durch ihre schmalen, langen und dünnen Stege hinge die Maske mit einem Abstand zum Substrat; erforderlich wäre also eine Aufdampfrichtung von oben nach unten.

Für die Modulverschaltung wird Silber mit Photolithographie strukturiert und geätzt. Diese Ätzung erfolgte bei Raumtemperatur (22 °C) mit folgendem Rezept:

Eisen-III-nitrat	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	150 g
Salpetersäure	HNO_3	250 ml
Wasserstoffperoxid	H_2O_2	8 ml
Wasser	H_2O	625 ml (= ad 1 l)

Ohne H_2O_2 ist die Ätzrate geringer, bei zu viel H_2O_2 entstehen Löcher im Photolack.

Ätzversuche mit Methanol (CH_3OH), Ammoniaklösung (NH_4OH) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) (Verhältnis 4:1:1) lösten zwar das Silber auf, lösten es jedoch auch dort von der Unterlage ab, wo Photolack aufgebracht war.

2.3 Charakterisierung

Die ersten drei hier sehr kurz beschriebenen Verfahren sind Standardmethoden. Die Raman-Auswertemethode ist eine am Institut für Schicht- und Ionentechnik für poröse Siliziumschichten entwickelte Methode, die hier nur so weit beschrieben wird, wie es für diese Arbeit nötig ist. Dasselbe gilt für I-V-Kennlinienmessungen und LBIC, die innerhalb der Abteilung Photovoltaik bereitstehen. Das letzte, ausführlich beschriebene Verfahren wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut.

2.3.1 Schichtdickenbestimmung

Schichtdicken werden mit einem mechanischen Höhenprofilmeßgerät bestimmt (Dektak 3030 Auto II Surface Profiling System). Es mißt Profile von Oberflächen mit einer Spitze von 12,5 µm Durchmesser bei konstanter Auflagekraft. Zum Messen von Schichtdicken sind daher Schichtstufen erforderlich, die in der Regel nachträglich durch Abkratzen, Ätzen oder Abziehen der Schichten erzeugt werden. Abb. 4 zeigt ein typisches Meßsignal, das auch – wie z.B. in Abb. 5 – in eine waagerechte Lage (leveling) gebracht werden kann, indem die Höhe an den "R" und "M" genannten beweglichen Marken die Höhe 0 neu definieren.

2.3.2 Leitfähigkeitsmessung

Schichtleitfähigkeiten werden mit Kontaktpaaren aus aufgedampftem Silber bestimmt. Ein Gleichstrom I wird mit einer Konstantstromquelle eingespeist. (SMU Keithley 238. Source measure unit. Es handelt sich um eine geregelte Strom- und Spannungsquelle, die in allen 4 Quadranten – also auch als Stromsenke – arbeitet.) Mittels Vierpunkt-Meßtechnik wird der Spannungsabfall U gemessen. (Keithley 614 Elektrometer. Innenwiderstand $5 \times 10^{13} \Omega$). Mit $\sigma = \frac{I}{U} \times \frac{l}{b \times d}$ folgt die Leitfähigkeit σ für bekannte Dicke d der Schicht (siehe Kap. 2.3.1) und Länge l bzw. Breite b des Bereiches zwischen den Kontakten. Der Flächenwiderstand (oder systematisch: flächenspezifischer Widerstand) $R_{\square}$ ergibt sich aus $R_{\square} = \frac{U}{I} \times \frac{b}{l} = \frac{1}{\sigma \times d}$. Die Einheit von $R_{\square}$ ist das Ohm (Ω), manchmal findet man auch $[R_{\square}] = \Omega/\square$.

Für hochleitfähige, dicke Schichten wird mit einer solchen Anordnung der Kontaktwiderstand gemessen. Hier fällt er mit höchstens einigen Ωcm^2 [1] jedoch gegenüber dem Flächenwiderstand nicht ins Gewicht, weil dieser bei den vorliegenden dünnen Schichten ($< 1 \mu\text{m}$) im $\text{k}\Omega$ - oder $\text{M}\Omega$ -Bereich liegt.

2.3.3 Optische Messung

Transmission und Reflexion werden im Wellenlängenbereich von 250 bis 2500 nm in 1 nm Schritten vermessen. Dazu steht ein Spektralphotometer zur Verfügung (Zweistrahlphotometer Perkin Elmer Lambda 19). Ein Beispiel einer Transmissionsmessung findet sich in Abb. 6. Die Messungen erfolgen jeweils so, daß die Glasseite der Probe zur Strahlquelle zeigt; das aus dem direkten Strahlengang gestreute Licht wird nicht mitgemessen.

Bei bekannter Dicke d einer Schicht kann aus Transmission und Reflexion der Absorptionskoeffizient α bestimmt werden: $\alpha = -\frac{1}{d} \times \ln \frac{T}{1-R}$ [11]. Die Berücksichtigung der Reflexionsmessung hat gegenüber einem Ansatz konstanter oder verschwindender Reflexion den Vorteil, daß die durch die Schichtdicke gegebenen Interferenzen die Auswertung von α nicht beeinflussen. Dazu muß bei der Transmissions- und der Reflexionsmessung dieselbe Schichtdicke vorliegen – idealerweise derselbe Meßort.

2.3.4 Ramanmessung

Bei Ramanmessungen wird mit Hilfe eines Lasers Licht eingestrahlt und die inelastische Streuung gemessen. Man stellt sich bei Festkörpern vor, daß das Lichtsignal mit den Gitterschwingungen der Probe (Phononen) wechselwirkt. Deshalb gibt das Ramansignal Aufschluß über die statistische mikroskopische Struktur einer Schicht. Das Ramansignal wird als die Intensität des gestreuten Lichtes in Abhängigkeit der absoluten Frequenzverschiebung (FV) bezüglich der eingestrahlteten Frequenz dargestellt.

Kristallines Silizium (c-Si) hat das Ramanhauptsignal bei $FV = 520 \text{ cm}^{-1}$, amorphes Silizium (a-Si:H) dagegen bei $FV = 480 \text{ cm}^{-1}$. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Ramanspektroskopie vorwiegend zur Untersuchung von mikrokristallinen Schichten eingesetzt. Es handelt sich dabei um eine Mischphase aus amorphen Anteilen und Kristalliten. Der Name "mikrokristallin" wird verwendet, wenn das Ramansignal den Hauptpeak bei 520 cm^{-1} hat. Die – historisch bedingte – Bezeichnung besagt nicht, daß das Material überwiegend in Kristalliten vorliegt, und auch nicht, daß die Kristallite im μm -Bereich liegen. Die Bezeichnung dient lediglich der Abgrenzung sowohl zu amorphen als auch zu polykristallinen Proben.

Eine Auswertemethode für die Ramanmessung beruht auf der scharfen Unterscheidung zwischen amorpher und (mikro-)kristalliner Phase. Es werden dabei zu einem linearen Untergrund drei gaußkurvenförmige Peaks addiert, deren Lage, Breite und Höhe zur Anpassung an die Meßkurve variiert werden. Diese drei Peaks repräsentieren den transversal-optischen (TO) Peak für die kristalline Phase mit einer $FV \sim 520 \text{ cm}^{-1}$, den longitudinal-optischen (LO) Peak und den TO Peak für die amorphe Phase mit einer $FV \sim 440 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$. Dieses Verfahren ergibt einen "amorphen" Anteil des Ramansignals durch Berechnung der relativen Anteile der TO-Peaks für die beiden Phasen.

Eine andere Auswertemethode benutzt die Tatsache, daß kleine Kristallite eine asymmetrische Form des Ramanpeaks verursachen, während mehrere Effekte die Lage des Peakmaximums verschieben. Für poröses Silizium – ein einkristallines Netzwerk mit einer Vielzahl kleiner Ätzkanäle (Durchmesser $\sim 10 \text{ nm}$) – wurde von den Kollegen der Raman-Gruppe (ISI-HL) eine Auswertemethode entwickelt, die die Kristallitgrößenverteilung bestimmt. Der Hauptgedanke ist dabei, zuerst aus der Theorie die Form der Ramanspektren für diskrete Kristallitgrößen zu berechnen. Eine Ramanmessung wird dann durch Superposition dieser auf gleiche Streuintensitäten normierten Modellspektren simuliert, wobei die Verschiebungen der Modellspektren vorwiegend durch die wenig verbreiterte Seite des Peaks ($FV > 520 \text{ cm}^{-1}$) bestimmt sind und der relative Anteil der Modellspektren sich in erster Linie aus der Anpassung der verbreiterten Peakflanke ($FV < 520 \text{ cm}^{-1}$) ergibt. Zusätzlich werden als freie Fitparameter ein linearer Untergrund und die Intensität eines aus der Literatur entnommenen a-Si-Modellspektrums angepaßt.

Die Auswertung beruht auf 32 Modellspektren für Kristallite mit einem Durchmesser zwischen 1,25 und 15 nm. Größere Kristallite unterscheiden sich in der Peakform nur wenig. Es wird nach relativen Ramanintensitäten ausgewertet, weil es bisher nicht gelang, die relativen Streuquerschnitte zu berechnen. Eine detaillierte Beschreibung findet sich in [12], eine Diskussion der Streuquerschnitte in [13].

Im Gegensatz zum angenommenen Modell kann bei unseren mikrokristallinen Schichten nicht davon ausgegangen werden, daß defektfreie Kristallite vorliegen. Deshalb untersucht man hier nicht die Kristallitgröße, sondern die Phononenkohärenzlänge (Pkl), ohne zu beantworten, wodurch diese eingeschränkt ist.

Die beiden beschriebenen Verfahren führen zu unterschiedlichen Ergebnissen. Beispielsweise kann das Modellspektrum mit einer Kristallitgröße von 2 nm durch drei Gaußkurven näherungsweise beschrieben werden. Sofern ein solches Spektrum gemessen würde, würde die Simulation ausschließlich Kristallite von 2 nm angeben, während die andere Auswertung eine Mischung aus amorpher und mikrokristalliner Phase ergäbe, bei der die Lage der als amorphe Peaks interpretierten Gaußkurven verschoben wäre.

Nur in Kombination mit anderen Meßverfahren ergibt sich also eine sichere Interpretation der Raman-Meßdaten.

2.3.5 I-V-Kennlinienmessung

Strom-Spannungs-Kennlinien (I-V-Kennlinien) von Solarzellen werden unter einem Sonnensimulator (WACOM WXS-140S-Super) gemessen. Es handelt sich um eine AM 1.5 Simulation mit 1000 W/m². Angeschlossen ist die schon erwähnte Konstantstromquelle Keithley 238. Der Widerstand über die Anschlußleitungen und Relais beträgt ca. ½ Ω. Aufgenommen werden die Stromwerte I zu den schrittweise variiert vorgegebenen Spannungswerten U. Dabei werden die Leerlaufspannung V_{oc} (d.h. verschwindender Strom), die Kurzschlußstromdichte j_{sc} (d.h. verschwindende äußere Spannung), der Wirkungsgrad η und der Füllfaktor FF – das ist das Verhältnis der maximal abgegebenen Leistung zur fiktiven Leistung V_{oc} × j_{sc} – als Kenngrößen bestimmt. Außerdem bestimmen wir die Steigung der Kennlinie im Punkt V_{oc} und definieren damit einen "Serienwiderstand": $R_s = \left. \frac{\partial U}{\partial I} \right|_{V=V_{oc}}$. Der Zusammenhang mit dem

Serienwiderstand in einem Solarzellenersatzschaltbild ist z.B. in [14] diskutiert.

Auch die TCO-n-p-Silber- und TCO-n-Silber-Schichtsysteme (Kap.3.2.2) werden an diesem Meßplatz vermessen.

2.3.6 Lokale Stromausbeute

I-V-Kennlinienmessungen unter homogener Beleuchtung erlauben nicht die Untersuchung von lateralen Inhomogenitäten, die kleiner als die Zellenflächen sind. Deshalb wurde LBIC (Light Beam Induced Current) entwickelt. Es handelt sich um einen durch eine Mikroskoptik gebündelten Lichtstrahl, der zeilenweise über die Solarzelle geführt wird, wobei der in der Solarzelle erzeugte Kurzschlußstrom mit Lock-In-Technik gemessen wird. Die Ortsauflösung ist durch den Meßstrahldurchmesser (minimal 30 µm) gegeben. Eine genaue Beschreibung findet sich in [15,16].

2.3.7 Kontaktwiderstandsmessung

Zur Messung von Kontaktwiderständen (specific contact resistance oder contact resistivity) zwischen amorphen Schichten und Metall haben Schade und Smith eine Meßmethode vorgestellt [1]. Diese wurde zunächst zur Untersuchung des Kontaktwiderstandes zwischen amorphen n-Schichten und aufgedampftem Silber eingesetzt und in der Folgezeit erweitert angewandt auf mikrokristalline n-Schichten und Silber sowie TCO und amorphe p-Schichten. Die n-Silber-Systeme entsprechen dem Rück-, das TCO-p-System dem Frontkontakt der Solarzelle. Die für kristalline Halbleiter übliche Meßanordnung mit lateral-eingespeistem Stromfluß ist für amorphes Silizium ungünstig, weil der Flächenwiderstand von amorphem Silizium im Verhältnis zum Kontaktwiderstand zwischen der n-Schicht und dem Metall aufgrund der geringen spezifischen Leitfähigkeit groß ist. Dieser hohe Schichtwiderstand erlaubt jedoch die Messung des Kontaktwiderstandes in einer vertikalen Stromflußanordnung. Die Methode wird zunächst für das System aus amorpher n-Schicht und Silber beschrieben.

Die zu wählende Geometrie muß eine vertikale und homogene Einspeisung eines Stromes I in die amorphe Schicht über zwei Kontakte auf definierter Fläche erlauben. Neben einem dieser Kontakte wird ein dritter auf das a-Si:H aufgebracht. Zwischen den beiden nebeneinander liegenden Kontakten wird ein Spannungsabfall U beobachtet. Unter bestimmten Voraussetzungen gilt für den Kontaktwiderstand $R_{KW} = U/I$.

Zunächst wird die Geometrie vorgestellt, danach die Gültigkeit obiger Gleichung gezeigt und schließlich die Übertragung auf die anderen Systeme diskutiert.

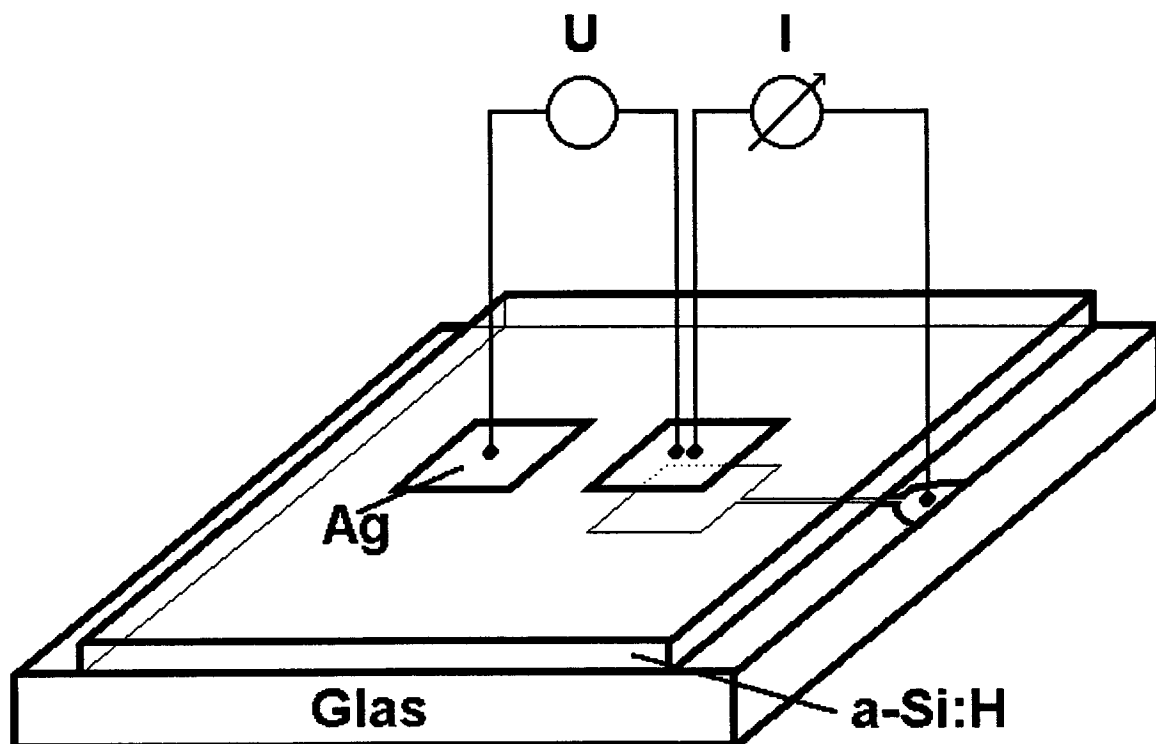


Abb. 7: Prinzipbild zur Geometrie der Kontaktwiderstandsmessung.

Wie in Abb. 7 dargestellt, handelt sich um ein Glassubstrat, auf das zunächst eine Silberstruktur aufgedampft wird (dünn eingezeichnet): Ein 1 cm^2 großes, quadratisches Feld mit einer Kontaktzuführung zum Glasscheibenrand. Dann wird eine amorphe n-Schicht deponiert, die nur den Rand des Glases nicht bedeckt. Schließlich werden zwei Silberkontakte aufgedampft, von denen einer vertikal (deckungsgleich) über dem Kontakt positioniert ist, der unter der n-Schicht liegt; der zweite, gleichformatige, hat einen Abstand von 1.5 mm zu ihnen.

Zu obiger Abbildung ist zu bemerken, daß es sich um eine Prinzipzeichnung handelt. Die typischen Schichtdicken sowohl der Silber- als auch der Halbleiterschichten betragen einige hundert nm, die lateralen Abmessungen sind hingegen in der Größenordnung von cm^2 .

Über die beiden deckungsgleich übereinanderliegenden Kontakte wird ein Strom I eingespeist. Gleichzeitig wird die Spannung U zwischen den beiden oberen Kontakten gemessen. Zum Verständnis ist das in Abb. 8 dargestellte Ersatzschaltbild sinnvoll.

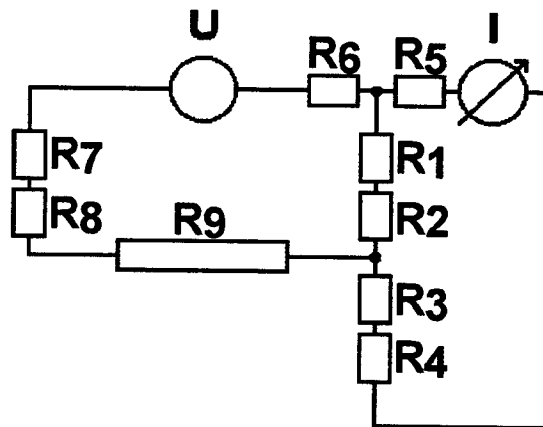


Abb. 8: Ersatzschaltbild der in Abb. 7 gezeigten Kontaktanordnung.

Das Gerät unter I ist wieder die Konstantstromquelle (siehe Kap. 2.3.2), die gleichzeitig die zur Aufrechterhaltung des vorgebbaren Stromes notwendige Spannung U_I anzeigt. Als Spannungsmeßgerät bei U wird das hochohmige Elektrometer verwendet (siehe Kap. 2.3.2).

Die Zuordnung der Widerstände R_1 bis R_9 der Abb. 8 zur Kontaktanordnung von Abb. 7 ist folgende:

R_1 repräsentiert den gesuchten Kontaktwiderstand eines n-Silber-Übergangs, bei dem wie beim rückseitigen Solarzellenkontakt erst die n-Schicht deponiert und dann Silber aufgedampft wird. Der Schichtwiderstand der n-Schicht zwischen den übereinanderliegenden Kontaktflächen wird gemeinsam durch R_2 und R_3 dargestellt. R_4 ist der Kontaktwiderstand Ag – n, der wegen der Depositionsreihenfolge nicht gleichwertig zu R_1 ist. R_5 gibt die Widerstände der Kabel wieder. R_6 entspricht in seiner Bedeutung für diesen Zweig derjenigen von R_5 . Dementsprechend sind R_7 und R_8 wie R_1 bzw. R_2

zu interpretieren. R_9 repräsentiert den Bahnwiderstand der n-Schicht zwischen den benachbarten Silber-Kontaktflächen. Die Aufteilung des Schichtwiderstandes der übereinanderliegenden Kontakte in zwei Widerstände (R_2 und R_3) ist wegen der Verbindung mit der benachbarten dritten Kontaktfläche erforderlich.

Das Verfahren beruht darauf, daß durch den eingepprägten Strom I am Kontaktwiderstand (R_1) und an einem Teil des Schichtwiderstandes (R_2) ein Spannungsabfall auftritt. Dieser ist durch den Kontaktwiderstand (R_1) bestimmt, weil der Schichtwiderstand (Summe aus R_2 und R_3) aufgrund der geringen Schichtdicke klein ist. Wegen des hohen Innenwiderstandes des Spannungsmeßgerätes fällt derselbe Spannungsbetrag dort ab. Im folgenden wird dies im einzelnen gezeigt.

Der konstante, eingespeiste Strom I teilt sich zwischen den Ästen von R_1 und R_2 bzw. R_6 bis R_9 und dem Spannungsmeßgerät nach dem Kehrwert des Widerstandsverhältnisses der Teilkreise auf. Die Summe $R_1 + R_2$ ist höchstens U_I/I und beträgt in der Praxis weniger als 1Ω , der Widerstand des anderen Kreises beträgt mindestens soviel wie der Meßgeräteinnenwiderstand von $5 \times 10^{13} \Omega$. Dadurch werden R_1 und R_2 fast vollständig vom Strom I durchflossen.

Der Spannungsabfall an R_1 und R_2 ist wegen der Parallelschaltung gleich demjenigen im Teilkreis des Spannungsmeßgerätes. Dies geschieht im Verhältnis der Widerstände. Eine Abschätzung ergibt bei einer Leitfähigkeit σ von ca. $10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$ und einer Schichtdicke von 100 nm für den Bahnwiderstand R_9 ca. $1,5 \text{ M}\Omega$, was typisch für Leitfähigkeitsmessungen ist (Kap. 2.3.2; dort findet sich auch die erforderliche Formel). Dementsprechend ergibt sich für die Widerstände durch die amorphe n-Schicht zwischen den übereinander angeordneten Kontaktpaaren ($R_2 + R_3$ bzw. $R_7 + R_8$) ein Wert von ca. $1 \text{ m}\Omega$. Der bei weitem größte Widerstand im Teilkreis des Spannungsmeßgerätes ist demnach der Meßgeräteinnenwiderstand, an dem daher auch die Spannung praktisch vollständig abfällt.

Man mißt also mit dem Spannungsmeßgerät den gemeinsamen Spannungsabfall an R_1 und R_2 , der beim Strom I entsteht: $(R_1 + R_2) = U/I$. Dies entspricht R_1 , sofern der Spannungsabfall an R_2 vernachlässigbar ist; diese Bedingung ist wegen obiger Bestimmung von $(R_2 + R_3)$ zu $1 \text{ m}\Omega$ identisch mit der Forderung, daß der Kontaktwiderstand selbst größer ist als $1 \text{ m}\Omega$. Andernfalls entsteht eine systematische Ungenauigkeit bei der Bestimmung des Kontaktwiderstandes in der absoluten Größe von R_2 . Die Relation zwischen R_2 und R_3 ist für den beim n-Silber-System mit amorpher n-Schicht vorliegenden Fall $R_1 \gg (R_2 + R_3)$ unerheblich.

Damit ist gezeigt, daß gilt: $R_1 = U/I$.

Die wesentlichen Elemente dieser Vereinfachung lassen sich auch im Ersatzschaltbild darstellen, das in Abb. 9 gezeigt ist.

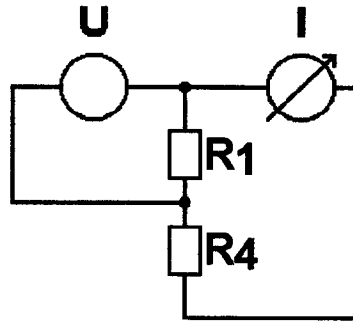


Abb. 9: Vereinfachtes Ersatzschaltbild zur Kontaktanordnung von Abb. 7.

Abb. 9 zeigt das vereinfachte Ersatzschaltbild, das die wesentlichen Widerstände enthält. Die geregelte Stromquelle speist über die Silber-Kontakte einen Strom in die Schicht ein, wobei die dazu erforderliche Spannung durch die Kontaktwiderstände R_1 und R_4 zwischen Silber und n-Schicht bestimmt ist. Der Innenwiderstand des Meßgerätes erzwingt dort den gleichen Spannungsabfall wie an R_1 , der der gesuchte Kontaktwiderstand ist. Dieser Widerstand im Verhältnis zur Kontaktfläche ergibt den in den Einheiten Ωcm^2 angegebenen spezifischen Kontaktwiderstand.

Die kritischen Grenzen für die Anwendbarkeit können so formuliert werden:

1. Es muß eine dünne Schicht vorliegen im Verhältnis zur Kontaktfläche und zur Spaltlänge, d.h. $R_9 \gg R_2$.
2. Der Widerstand zwischen den nebeneinanderliegenden Kontakten soll sehr viel größer als der Kontaktwiderstand sein, d.h. $R_9 \gg R_1$.
3. Das Verhältnis des Bahnwiderstandes R_9 der nebeneinanderliegenden Kontakte zum Innenwiderstand des Meßgerätes ist die höchstmögliche relative Genauigkeit des Meßwertes. Der Meßgenauigkeit dient also: $R_{\text{Innenwiderstand}} \gg R_9$.
4. Der zu messende Kontaktwiderstand R_1 hat höchstens die absolute Genauigkeit eines Bruchteils des vertikalen Schichtwiderstandes R_2 , wobei nur der gesamte Schichtwiderstand ($R_2 + R_3$) bestimmt ist.
5. Die n-Schicht darf keine Löcher haben, weil dies einem Parallelschluß neben den Widerständen R_1 bis R_4 zwischen den übereinanderliegenden Kontakten entspräche, so daß der Strom I nicht notwendig durch R_1 flösse.
6. Die übereinanderliegenden Kontakte (hier beide Silber) müssen selbst so leitfähig sein, daß eine homogene Stromdichte am Kontaktwiderstand auftritt.

Das hier für den Kontakt n-Silber bei amorpher n-Schicht beschriebene Verfahren wird im Rahmen dieser Arbeit auch auf die Systeme mit mikrokristalliner n-Schicht und Silber sowie TCO und amorpher p-Schicht angewandt.

Für das System mit mikrokristalliner n-Schicht ist die wesentliche Änderung gegenüber dem bisher angenommenen System die erhöhte Leitfähigkeit dieser Schicht. Dabei kann der Bahnwiderstand zwischen den nebeneinanderliegenden Kontakten R_0 (bei einer Leitfähigkeit von höchstens $100 (\Omega\text{cm})^{-1}$ und einer Schichtdicke von maximal 500 nm) zu wenigstens 30Ω abgeschätzt werden. Der zu messende Kontaktwiderstand sollte also – siehe Bedingung 2 – kleiner als 30Ω sein.

Das Verfahren kann somit auf den Kontakt n-Silber bei mikrokristalliner n-Schicht angewandt werden und hat dabei eine höhere Genauigkeit als das Meßverfahren mit lateraler Stromeinspeisung, das aufgrund der erhöhten n-Schichtleitfähigkeit auch gut möglich ist.

Das Meßverfahren kann auch auf den TCO-p Übergang angewandt werden. Die Schwierigkeiten bestehen in der geringeren p-Schichtleitfähigkeit (ca. $10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$ hier statt $10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$ beim a-Si:H(n)) und der geringen TCO Schichtleitfähigkeit ($R_{\square} = 7 \Omega$) im Vergleich zum Silber.

Deshalb wird die Geometrie etwas variiert und in folgender Schnittabbildung dargestellt:

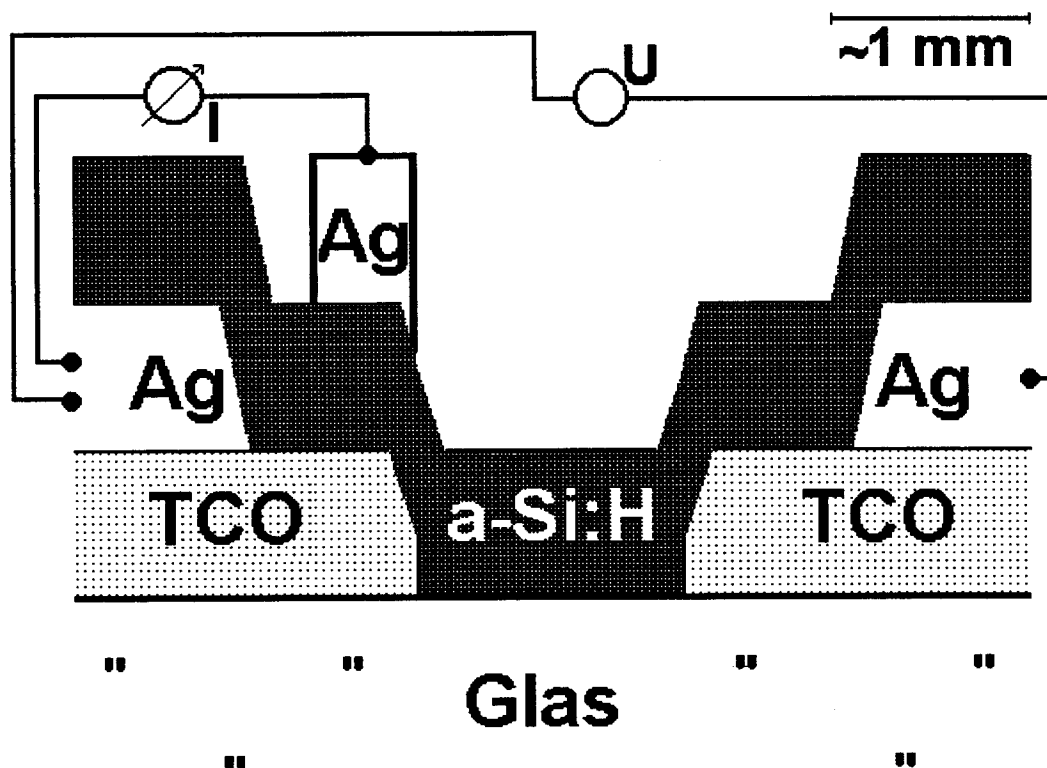


Abb. 10: Skizze eines Schnittes durch die Schichtanordnung bei der TCO-p-Kontaktwiderstandsbestimmung.

Die Breite der TCO- und Ag-Kontakte, die hier senkrecht zur Bildebene steht, beträgt 1 cm.

Abb. 10 zeigt einen Schnitt durch die 1 cm breite Schichtstruktur zur Bestimmung des Kontaktwiderstandes zwischen TCO und p-Schicht. Interessant ist wegen der Solarzellenanwendung der Kontakt auf der Glasseite von der p-Schicht aus gesehen, so daß gegenüber der bisher beschriebenen Rückseitenkontaktuntersuchung die Funktionen der Kontakte ober- und unterhalb der amorphen Schicht vertauscht sind.

Es werden zwei TCO-Kontakte mit einem Abstand von ca. 1,5 mm strukturiert, auf die weiter außen Silberfelder zur Verringerung des TCO-Ausbreitungswiderstandes aufgebracht werden. Dann folgt die p-Schicht, auf die ein Silberkontakt aufgedampft wird, der vertikal über dem TCO angeordnet ist, jedoch so, daß keine Abdeckung des Bereiches erfolgt, der unter der p-Schicht mit Silber kontaktiert war.

Im Unterschied zur Skizze erfolgt wie bei der Rückseitenkontaktuntersuchung die Kontaktierung der unter der p-Schicht liegenden Silber-Kontakte mit bis zum Glasscheibenrand reichenden dünnen Silberstreifen.

Das TCO wird auf einer Länge von 0.85 mm nicht vom (unteren) Silber kontaktiert, während die Breite des oberen Silberkontaktes 0.5 mm beträgt. Der Strom fließt im TCO also auf einer Länge von 0.35 bis 0.85 mm, was aufgrund des TCO-Flächenwiderstandes von $R_{\square} = 7.4 \Omega$ einen Widerstand von $(0.4 \pm 0.2) \Omega$ ergibt, der keine entscheidende Rolle spielt, weil die Ungenauigkeit durch die im folgenden diskutierte p-Schichtleitfähigkeit gegeben ist. Weil der Spannungsabfall in der TCO-Schicht vernachlässigbar ist, ist Bedingung 6 (siehe Seite 21) erfüllt.

Die p-Schichtdicke wurde so gewählt, daß sie vertikal (d.h. $R_2 + R_3$) 10Ω haben sollte. Dies entspricht bei einer Leitfähigkeit $\sigma = 10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$ und einer Fläche von 0.05 cm^2 einer Schichtdicke von 5 nm oder (bei einer Depositionsrate von ca. $2,4 \text{ \AA/s}$) 20 s Depositionszeit. R_9 – also der horizontale Widerstand – beträgt dann ca. $3 \times 10^{11} \Omega$ (Formel siehe Kap. 2.3.2), was im Vergleich zum Meßgeräteeigenen Widerstand immer noch gering ist. (Die Messung ergab $R_9 = 5.5 \times 10^{11} \Omega$.) Ein Kurzschluß zwischen TCO und (oberem) Silber kann wegen der Größe von 10Ω leicht gefunden werden. Unsicher ist besonders die Schichtdicke. Denn es ist durchaus nicht sicher, daß bei einer Depositionsrate von $2,4 \text{ \AA/s}$, die mit einer Schichtdicke von einigen hundert nm auf Corning 7059 Glas bestimmt wurde, eine Deposition von 20 s Dauer auf zwei unterschiedlichen Oberflächen (TCO bzw. Glas) richtig beschrieben wird. Solarzellen mit Depositionszeiten von 20 s bei der p-Schicht haben jedoch Eigenschaften, die auf einige nm Schichtdicke auf dem TCO schließen lassen. Die Übereinstimmung der Messung mit der Abschätzung von R_9 zeigt dasselbe für Glas.

Die Meßmethode ließ offen, ob der zwischen den übereinanderliegenden Kontakten in der Halbleiterschicht abfallende Widerstand abgezogen werden muß oder nicht. Dieser Widerstand wirkt sich also in einer Meßungenauigkeit aus, die quantitativ im Rahmen der Ergebnisse behandelt wird (siehe Kap. 3.2.2).

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 n-dotierte Schichten

3.1.1 Amorphe n-Schichten

Amorphe n-Schichten der Solarzellen wurden nach einem vorgegebenen Rezept in unserer Anlage unter folgenden Depositionsbedingungen hergestellt:

Gesamtfluß Fl	H ₂ /SiH ₄	PH ₃ /SiH ₄	p	P	T _s	t _{Dep}
[sccm]			[mTorr]	[W]	[°C]	[s]
50	0	0.01	300	4	210	210

Unter dem Phosphingehalt PH₃/SiH₄ ist das Flußverhältnis der Gase zu verstehen. Analoges gilt für die Wasserstoffverdünnung H₂/SiH₄; hier wurde also ohne Wasserstoffgasfluß deponiert.

Auf Glassubstraten (Corning 7059) ergaben sich für dickere Schichten (> 100 nm) eine Schichtleitfähigkeit von $(1 \text{ bis } 2) \times 10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$, eine Depositionsrate von 1,2 Å, eine E₀₄-Bandlücke von 1.84 eV und eine Tauc-Bandlücke von 1.83 eV. Die E₀₄-Bandlücke ist die Energie E, bei der der optische Absorptionskoeffizient $\alpha 10^4 \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Wenn $\sqrt{\alpha E}$ über E aufgetragen wird, gibt es im höheren Energiebereich einen linearen Zusammenhang (bei a-Si:H handelt es sich im Gegensatz zu c-Si um einen direkten Halbleiter); dieser ergibt extrapoliert bei $\sqrt{\alpha E} = 0$ den Wert der Tauc-Bandlücke. Der Wert der E₀₄-Bandlücke ist durch das optische Verhalten in eben diesem Energiebereich bestimmt. Bei der Tauc-Bandlücke liegt der bandlückenbestimmende Energiebereich höher. Damit ist nicht genau dasselbe Ergebnis zu erwarten.

Da im weiteren Verlauf dieser Arbeit vorrangig mikrokristalline n-Schichten abgeschieden werden sollten (siehe Kap. 3.1.2), wurden andere Massenflußregler an der n-Kammer installiert. Dies war notwendig, weil mikrokristalline n-Schichten mit einer hohen Wasserstoffverdünnung präpariert werden (z. B. [17]), so daß Flußregler für SiH₄ und PH₃ gewählt wurden, die beide nur etwa 1/15 des bisherigen Maximalflusses zulassen. Damit kann das vorgegebene amorphe Rezept nicht beibehalten werden, und es muß zunächst eine Möglichkeit geschaffen werden, amorphe n-Schichten für den Einsatz in Solarzellen zu präparieren. Im Zuge des Umbaus wurde auch eine neue Impedanzanpassungsschaltung (Matchbox) installiert.

Bei proportional herabgesetzten Flußverhältnissen mit 7 sccm Gesamtfluß ergeben sich nicht dieselben Schichteigenschaften wie beim vorgegebenen Rezept. Gleichzeitig war eine Verschmutzung des Reaktors erkennbar.

Unsere Interpretation ist, daß die Verweilzeit der Gase bei stark herabgesetztem Fluß sehr groß wird. Dies kann der Grund sowohl der veränderten Schichteigenschaften als auch der Reaktorverschmutzung sein.

Es werden neue Depositionsbedingungen für amorphe n-Schichten angegeben, bei deren Bewertung die Eigenschaften der Schichten des vorgegebenen Rezeptes als Vergleich dienen.

Die Verweilzeit der Gase wird verringert, indem auch für amorphe n-Schichten ein Wasserstoffgasfluß eingestellt wird. Bei erhöhter Plasmaleistung, verdoppeltem Gesamtdruck und einer Wasserstoffverdünnung von $\text{H}_2/\text{SiH}_4 = 3$ ergibt sich eine verringerte Leitfähigkeit von $\sigma = 9 \times 10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$. Bei weiter erhöhter Wasserstoffverdünnung ($\text{H}_2/\text{SiH}_4 = 15$) nimmt σ auf $1 \times 10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$ ab. Bei $\text{H}_2/\text{SiH}_4 = 3$ ergibt eine Erhöhung des Phosphingehaltes auf $\text{PH}_3/\text{SiH}_4 = 0.025$ eine Leitfähigkeit von $\sigma = 1.4 \times 10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$. Dies lag im Bereich der Leitfähigkeiten, die mit dem vorgegebenen Rezept erzielt wurden. Die Depositionsrate betrug $1,7 \text{ \AA/s}$.

So präparierte Schichten sind vor dem Einsatz in Solarzellen optisch charakterisiert worden. Das Ergebnis zeigt Abb. 11.

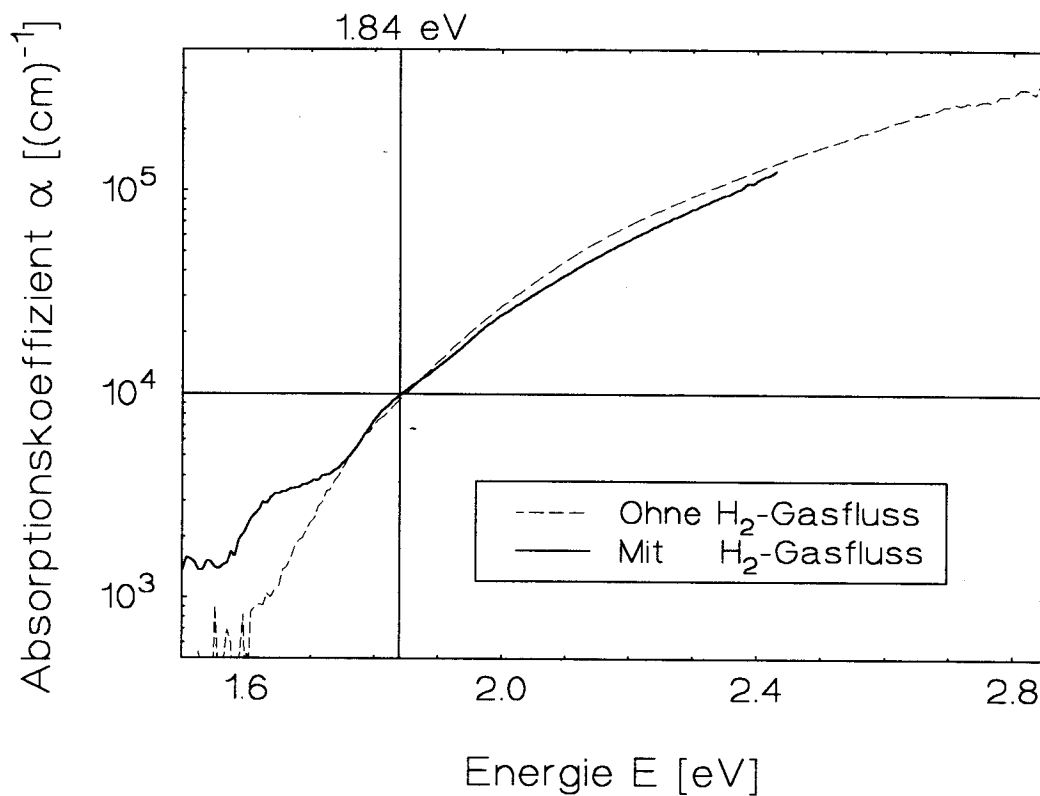


Abb. 11: Optische Absorptionskoeffizienten α aufgetragen über der Energie für zwei amorphe n-Schichten mit bzw. ohne Wasserstoffgasfluß bei der Herstellung.

Zu den in Abb. 11 dargestellten Schichten gehören folgende Depositionsbedingungen:

	Fl [sccm]	H_2/SiH_4	PH_3/SiH_4	p [mTorr]	P [W]	T_s [°C]
Ohne H_2	50	0	0.01	300	4	210
Mit H_2	36	3	0.025	600	5	210

Abb. 11 zeigt im Bereich oberhalb von 1,75 eV einen nahezu identischen Absorptionskoeffizienten beider Schichten, für die die E_{04} -Bandlücke 1,84 eV beträgt. Unterhalb von 1,75 eV ist die Absorption der mit Wasserstoffgasfluß hergestellten Schicht erhöht.

Die erhöhte Absorption kann ihre Ursache in einer erhöhten Zahl von Defekten haben, die im Zusammenhang mit der höheren Dotierstoffkonzentration nicht zu einer verminderten Leitfähigkeit führen muß [18]. Diese Fragestellung ist jedoch an dieser Stelle nicht weiter behandelt worden, weil sich beim Einsatz in Solarzellen die Schichten – wie in Kapitel 3.2.4 gezeigt werden wird – als geeignet herausstellten und in dieser Arbeit die mikrokristallinen n-Schichten im Vordergrund stehen.

3.1.2 Mikrokristalline n-Schichten

Aus der Literatur ist bekannt, daß mikrokristalline Siliziumschichten bei starker Wasserstoffverdünnung $H_2/SiH_4 \approx 100$ durch PECVD hergestellt werden können. Ein weiterer Unterschied gegenüber den für amorphes Silizium üblichen Präparationsparametern ist die stark erhöhte Plasmaleistungsdichte. Den Arbeiten verschiedener Autoren [17, 19 – 22] entnimmt man folgende Bereiche für die verschiedenen Prozeßparameter, wenn unsere Reaktorbedingungen berücksichtigt werden (insbesondere muß bei der Plasmaleistungsdichte die Geometrie berücksichtigt werden):

H_2/SiH_4	PH_3/SiH_4	p [mTorr]	P [W]	T_s [°C]
30 – 200	0.0002 – 0.025	300 – 1500	4 – 60	200 – 260

Ein Teil der Experimentatoren hat zur Vergrößerung der Bandlücke zusätzlich Methan (CH_4) verwendet.

Ausgehend von diesen Angaben, wurden geeignete Depositionsbedingungen gesucht. Die Depositionstemperatur sollte dabei nicht erhöht werden, da die bei einer Solarzelle bereits deponierte p-i-Schichtfolge mitgeheizt würde. Zunächst wurden Schichten von einigen hundert nm Schichtdicke auf Corning 7059 Glassubstraten deponiert und die Leitfähigkeit untersucht. Einzeln variiert wurden dabei folgende Parameter:

- Gesamtdruck p,
- Wasserstoffverdünnung H_2/SiH_4 ,
- Phosphingehalt PH_3/SiH_4 ,
- Hf-Leistung P und
- Substrattemperatur T_s .

Dabei wurde versucht, eine möglichst hohe Leitfähigkeit zu erzielen.

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Gesamtdruck ist in Abb. 12 dargestellt.

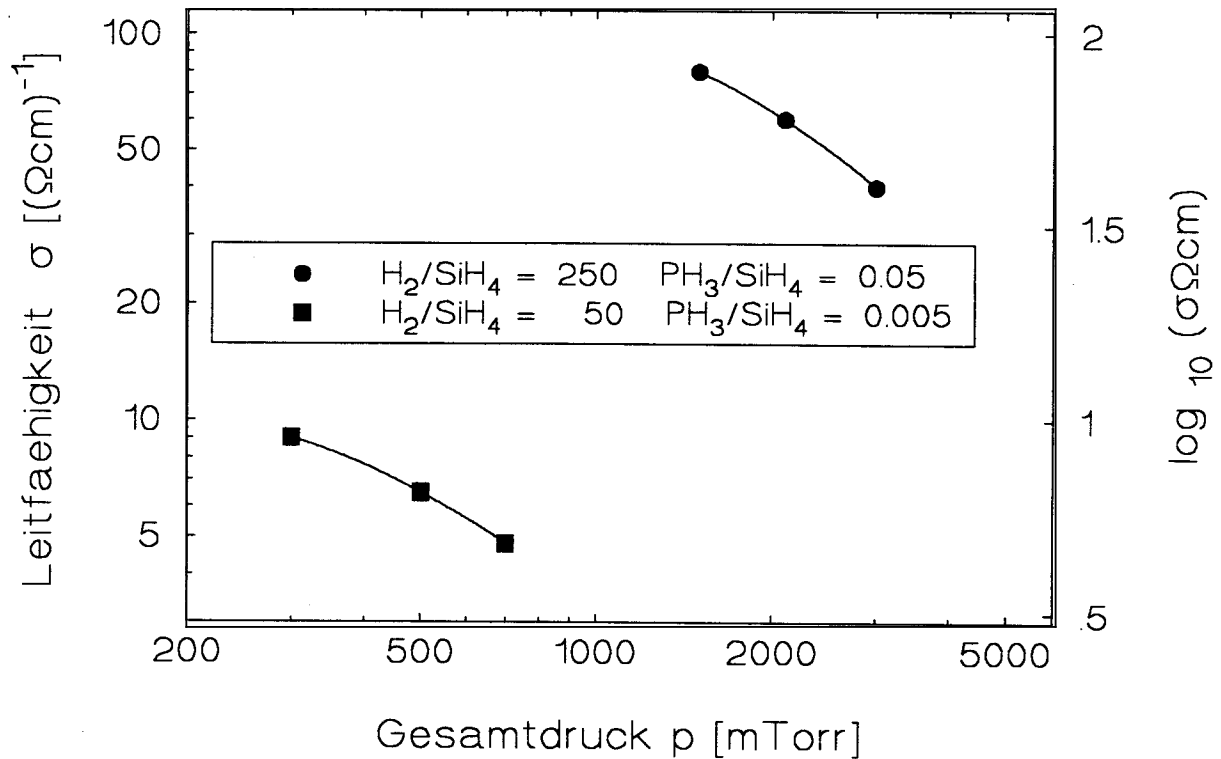


Abb. 12: Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Gesamtdruck.

Gemeinsame Parameter sind:

Fl = 180 sccm, P = 25 W und $T_s = 210^\circ\text{C}$.

In dieser und den folgenden Abbildungen ist die Leitfähigkeit logarithmisch skaliert.

Man erkennt für zwei Kurven, die in unterschiedlichen Druckbereichen dargestellt sind und über unterschiedliche Verdünnungen und Phosphingehalte verfügen, bei jeweils gleichbleibenden Gaszusammensetzungen einen Abfall der Leitfähigkeit mit steigendem Gesamtdruck. Die im höheren Druckbereich verlaufende Kurve zeigt die insgesamt höhere Leitfähigkeit.

Die hier bei $p = 1500$ mTorr eingezeichnete Schicht hat die höchste im Rahmen dieser Arbeit festgestellte Leitfähigkeit von $80 (\Omega\text{cm})^{-1}$. Dies ist nach unserem Kenntnisstand auch die höchste Leitfähigkeit für mikrokristalline n-Schichten, über die für 13,56 MHz Standard PECVD bisher überhaupt berichtet wurde.

Der Anstieg der Leitfähigkeit bei verkleinertem Druck kann ein Effekt des Kammerdruckes selbst, oder auch des Silanpartialdruckes oder der Gasverweilzeiten sein. Die Kombination mit der höchsten Leitfähigkeit wurde mit 20 % erhöhtem Fluß deponiert, wodurch sich die Leitfähigkeit nicht ändert. Letzteres scheidet damit aus.

Bei weiterer Verringerung des Kammerdruckes (1000 bzw. 200 mTorr) treten für beide Kurven Bereiche auf, bei denen das Plasma nicht mehr stabil brennt, d.h. es flackert sichtbar. Deshalb werden die Kurven nicht dorthin fortgesetzt.

Für höheren Druck (6000 bzw. 1000 mTorr) treten verspannte Schichten auf: Sie platzen auf, sobald sie aus der Ladekammer entnommen werden. Da sie in der Ladekammer mit Stickstoff belüftet werden, sich aber erst an Luft verändern, kann auf Oxidationseffekte geschlossen werden. Bei beiden Kurven treten diese Effekte in ähnlicher Weise als Totaldruckeffekte zutage, jedoch in verschiedenen Druckbereichen. Zu beachten ist, daß außer dem Druck auch die Verdünnung geändert wurde. Es handelt sich jeweils um etwa den gleichen Silanpartialdruck. Der zur Bestimmung des Silandruckes naheliegende Ansatz $p_{\text{Silan}}^* = \frac{\text{Gesamtdruck}}{\text{Verdünnung}} = \frac{p}{\frac{H_2}{SiH_4}}$ gilt wegen

gasartabhängiger Pumpleistung nicht, jedoch ist der Silanpartialdruck über weite Druck- und Gaszusammensetzungsbereiche linear zu diesem Quotienten ($p_{\text{Silan}} = \text{Konst.} \times p_{\text{Silan}}^*$) [22]. Es gilt für beide Kurven für die zum Silanpartialdruck proportionale Größe p_{Silan}^* , daß bei $p_{\text{Silan}}^* \leq 4$ mTorr das Plasma flackert und bei $p_{\text{Silan}}^* \geq 20$ mTorr verspannte Schichten auftreten.

Abbildung 12 zeigt die insgesamt höhere Leitfähigkeit der Kurve mit höherer Verdünnung und höherem Kammerdruck. Dies ist hier gleichbedeutend mit der Aussage, daß die Leitfähigkeit unter demselben Silanpartialdruck bei höherer Verdünnung höher ist. Um den Einfluß der Gase H_2 und SiH_4 im einzelnen genauer zu untersuchen, wurde bei konstantem Gesamtdruck ($\cong$ Wasserstoffpartialdruck) die Verdünnung variiert. Das Ergebnis ist in Abb. 13 gezeigt.

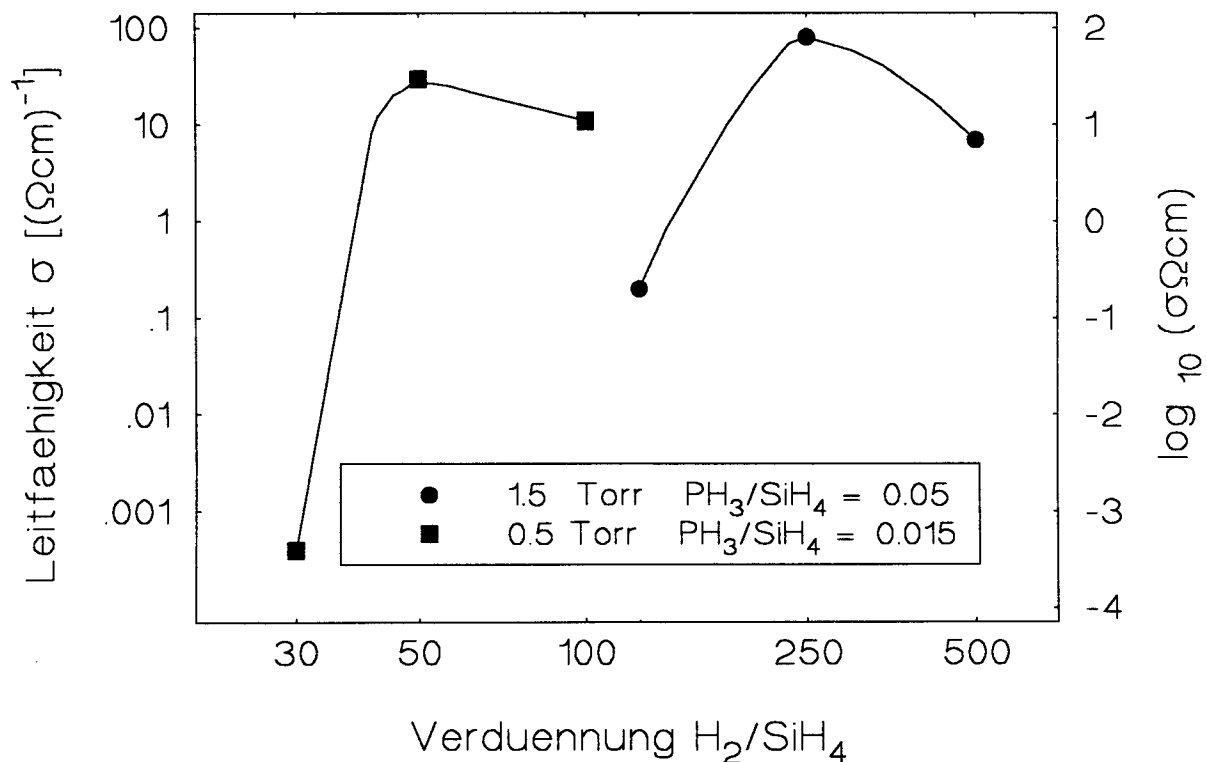


Abb. 13: Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der H_2 -Verdünnung (Dilution).
Gemeinsame Parameter sind: $Fl = 180$ sccm, $P = 25$ W und $T_s = 210$ °C.

Durch die Auftragung der Leitfähigkeit über dem – H_2 -Verdünnung genannten – Verhältnis der Flüsse von H_2 zu SiH_4 erkennt man, daß für beide Kurven eine Verdünnung existiert, bei der die Leitfähigkeit maximal wird. Die Leitfähigkeit sinkt bei geringer werdender Verdünnung sehr stark. Das Maximum der Leitfähigkeit wird bei verschiedenem Gesamtdruck erreicht; im Rahmen der Genauigkeit der Bestimmung handelt es sich um denselben Silanpartialdruck.

Es tritt hier eine Schicht auf, deren Leitfähigkeit geringer ist, als diese für amorphe n-Schichten bei gleichem Phosphingehalt erwartet werden kann. In der Literatur ist über einen solchen Effekt bereits für sehr dünne Schichten berichtet worden [22, 23, 24]. Die Kapitelüberschrift besagt nicht, daß alle hier vorgestellten Schichten tatsächlich mikrokristallin sind.

Neben Silan und Wasserstoff wird bei der Deposition noch Phosphin zugeführt, dessen Einfluß auf die Leitfähigkeit in Abb. 14 dargestellt ist.

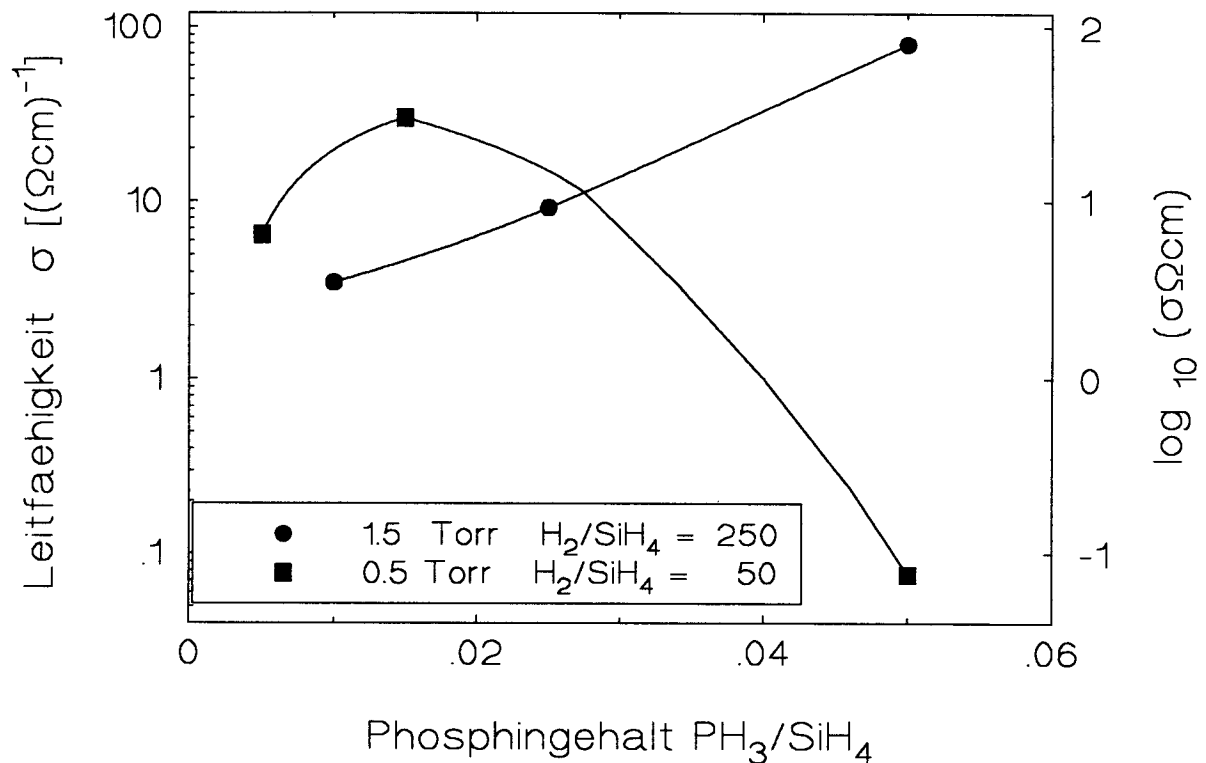


Abb. 14: Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Phosphingehalt.

Gemeinsame Parameter sind: $F_l = 180$ sccm, $P = 25$ W und $T_s = 210$ °C.

Die Abbildung zeigt für hohe Verdünnung ($H_2/SiH_4 = 250$) und hohen Kammerdruck ($p = 1,5$ Torr; damit: $p_{SiH_4}^* = 6$ mTorr) im Bereich eines Phosphingehaltes von 0.01 bis 0.05 eine mit dem Phosphingehalt ansteigende Leitfähigkeit. Dagegen erkennt man ein Maximum in der Leitfähigkeit bei Variation des Phosphingehaltes bei geringerer Verdünnung ($H_2/SiH_4 = 50$) und geringerem Kammerdruck ($p = 0.5$ Torr; damit: $p_{SiH_4}^* = 10$ mTorr).

Es besteht nicht die Möglichkeit, den Phosphingehalt größer als 5% zu wählen, weil als Dotiergasgemisch 5% PH_3 in SiH_4 verwendet wird.

Unabhängig von der Frage, ob die hier stets ansteigende Kurve ein Maximum unter- oder oberhalb von 5% aufweist, kann festgestellt werden, daß der Phosphingehalt, der zur Optimierung der Leitfähigkeit zu wählen ist, mit der hohen Verdünnung größer ist. Dies ist auch der Grund, weshalb bisher (siehe Abb. 12 und 13) und auch im weiteren Verlauf (Abbildung 15) bei unterschiedlichen Druck- und Verdünnungsbereichen stets der Phosphingehalt verändert wird.

Nach der Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Gase wurde der Einfluß der Plasmaleistung untersucht. Insbesondere Conte et al. haben dies schon durchgeführt [17] und zwar in einem sehr ähnlichen Reaktor¹. Hier soll der Einfluß der Plasmaleistung in verschiedenen Druck- und Gaszusammensetzungsbereichen verglichen werden. Das Ergebnis der Leistungsvariation unter Einbeziehung der Daten von Conte et al. ist in Abb. 15 dargestellt.

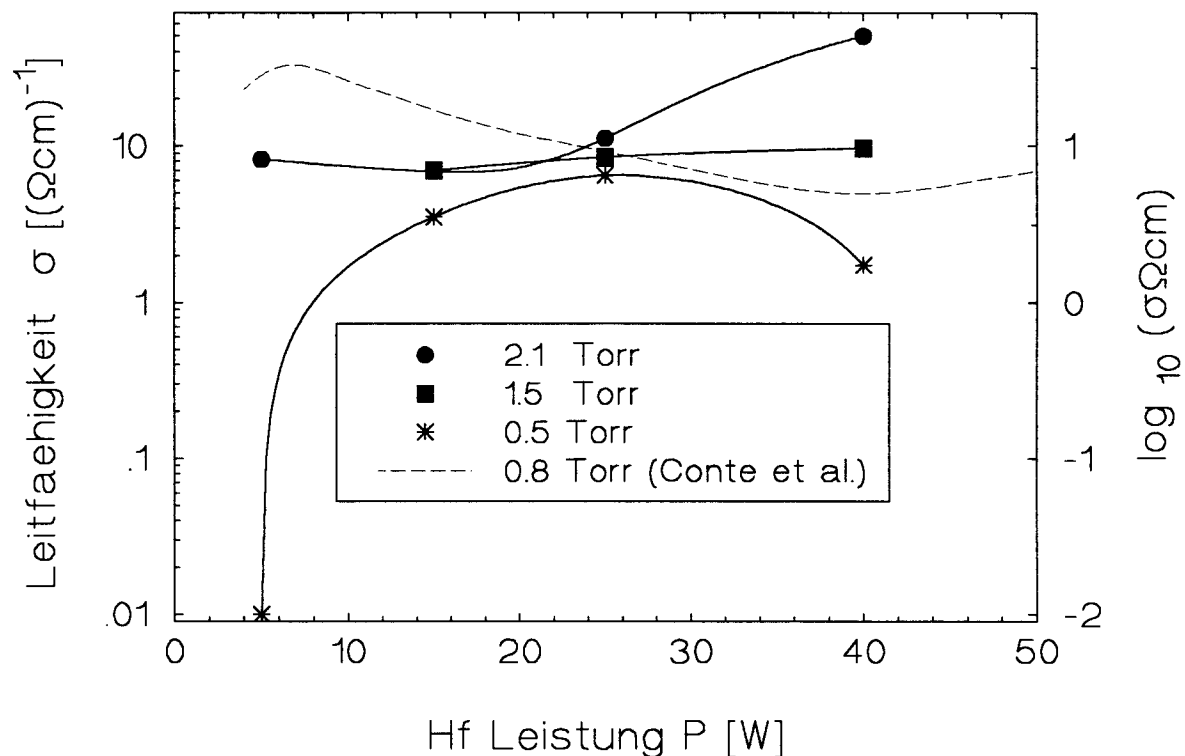


Abb. 15: Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Plasmaleistung. Hier wurden mehr Parameter variiert, als im Diagramm gekennzeichnet sind (siehe Tabelle auf der rechten Seite oben).

¹Die Depositionsanlage stammt von demselben Hersteller, wobei sowohl die Konzeption als auch die Realisierung (z.B. bei den Reaktorabmessungen) ähnlich sind.

Folgende Tabelle zeigt die Depositionsparameter, die in Abb. 15 variiert sind. Die Kurven sind über die Totaldruckwerte zuzuordnen.

	p [mTorr]	Fl [sccm]	H ₂ /SiH ₄	PH ₃ /SiH ₄
	2.1	180	250	0.05
	1.5	210	250	0.025
	0.5	180	50	0.005
Conte:	0.8	?	100	0.01

Gemeinsamer Parameter ist $T_s = 210\text{ °C}$.

Die Untersuchung von Conte beruht auf 6 Meßpunkten. Eine weitere Kurve derselben Gruppe bei 730 mTorr hat einen ganz ähnlichen Verlauf.

Man erkennt in der Abbildung für die Kurve bei 0,5 Torr ein Maximum in der Leitfähigkeit bei 25 W, wobei die Leitfähigkeit nur für sehr kleine Leistungen stark fällt. Die Kurve bei 1,5 Torr zeigt eine nur sehr geringe Änderung der Leitfähigkeit im Bereich zwischen 15 und 40 W, während für 2,1 Torr Gesamtdruck die Leitfähigkeit in demselben Bereich mit der Plasmaleistung steigt. Der Abfall der Leitfähigkeit setzt sich jedoch nicht mit sinkender Leistungsdichte unterhalb von 15 W fort. Die Kurve von Conte et al. weist ein Leitfähigkeitsmaximum bei geringer und ein Leitfähigkeitsminimum bei hoher Leistungsdichte auf.

Die Variation der Leitfähigkeit unter veränderter Leitungsdichte ist eher gering, bis auf die dramatische Abnahme der Leitfähigkeit bei 0,5 Torr. Über einen ähnlich drastischen Effekt für abnehmende Plasmaleistungsdichte haben auch Dirani et al. schon berichtet [20].

Aufgrund der hier durchgeführten Untersuchungen kann darüber hinaus nur festgestellt werden, daß das Leistungsoptimum von der Gaszusammensetzung abhängt. Dabei ist zu beachten, daß die Plasmaleistung (Abb. 15) und der Gesamtdruck (Abb. 12) in der Regel einen eher geringeren Einfluß auf die Leitfähigkeit zeigen als die Verdünnung (Abb. 13) und der Phosphorgehalt (Abb. 14).

Als fünfter Depositionsparameter wurde die Depositions- oder Substrattemperatur variiert. Dazu werden die Leitfähigkeitsergebnisse für amorphe und mikrokristalline Schichten in Abb. 16 gezeigt.

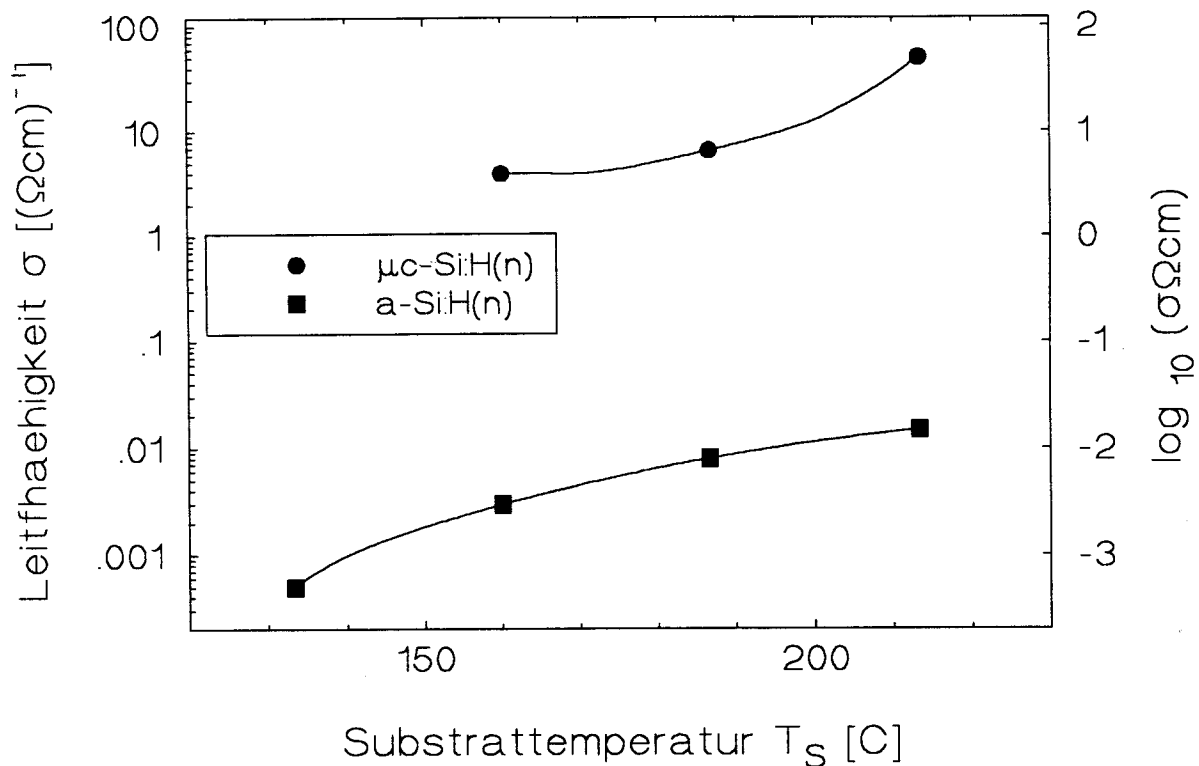


Abb. 16: Substrattemperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für a- und $\mu\text{c-Si:H(n)}$.

Die Depositionsparameter der in Abb. 16 dargestellten Schichten sind:

	Fl [sccm]	H ₂ /SiH ₄	PH ₃ /SiH ₄	p [mTorr]	P [W]
$\mu\text{c-Si:H(n)}$	180	250	0.05	2100	25
a-Si:H(n)	36	3	0.025	600	5

Im Diagramm ist erkennbar, daß die Leitfähigkeit für höhere Depositionstemperaturen für beide Materialien steigt, dabei ist der Anstieg bei höheren Temperaturen für mikrokristalline n-Schichten stärker als für amorphe.

Die mikrokristallinen n-Schichten – insbesondere bei den Präparationsparametern, die die höchste Leitfähigkeit ergaben – werden weiter charakterisiert. Dabei wird zunächst aus optischen Messungen der Absorptionskoeffizient bestimmt und in Abb. 17 dargestellt (siehe rechte Seite).

Diese Abbildung enthält zum Vergleich den Absorptionskoeffizienten einer amorphen Schicht, für die dieselben Daten wie in Abb. 11 zugrunde gelegt werden. Zusätzlich ist die mikrokristalline Schicht mit der höchsten Leitfähigkeit ausgewertet. Die Depositionsbedingungen für beide Schichten sind in der Tabelle zu Abb. 16 (siehe

oben) dargestellt. Die Depositionstemperatur beträgt 210 °C. Zum Vergleich ist die Kurve des kristallinen Materials hinzugefügt².

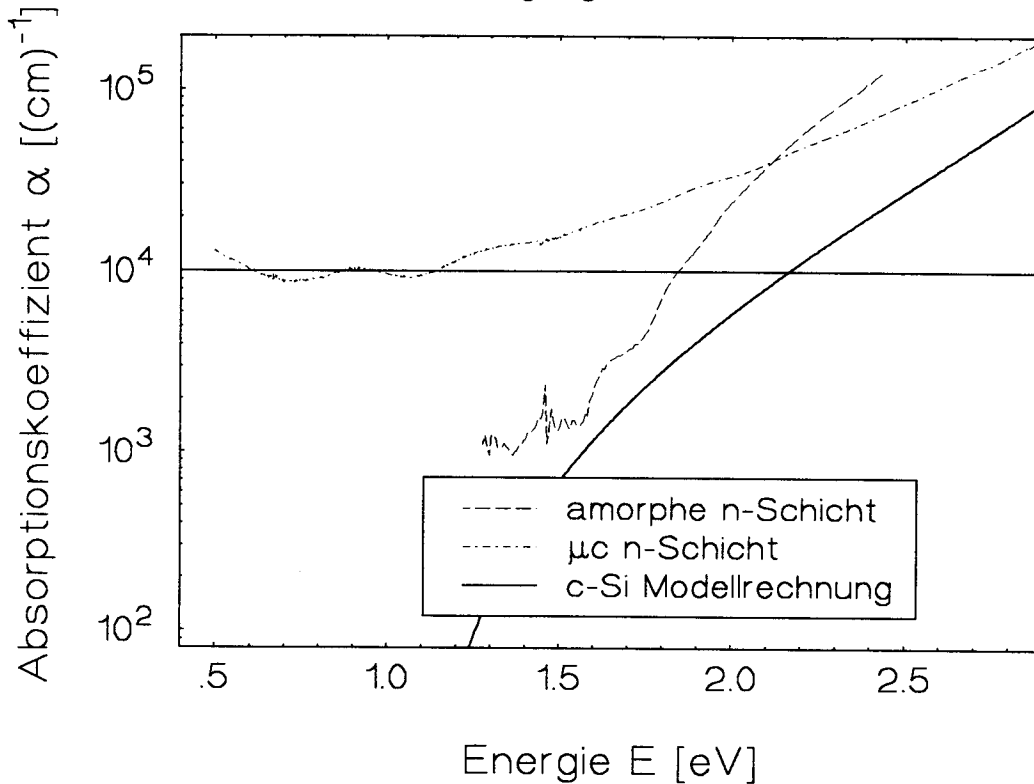


Abb. 17: Optischer Absorptionskoeffizient α aufgetragen über der Energie, für amorphe und mikrokristalline n-Schichten sowie für eine c-Si-Modellrechnung.

Der Absorptionskoeffizient der mikrokristallinen Schicht hat im Bereich von 0.5 bis 1.2 eV einen Wert von etwa 10^4 cm^{-1} (Grundabsorption), während der Absorptionskoeffizient für die amorphe Schicht unterhalb der E_{04} -Bandlücke von 1.84 eV kleiner ist. Der Anstieg des Absorptionskoeffizienten zu höheren Energien ist bei der mikrokristallinen Probe erheblich flacher als bei der amorphen n-Schicht, so daß über 2,1 eV der Absorptionskoeffizient der amorphen n-Schicht höher ist als der der mikrokristallinen.

Die Angabe der E_{04} -Bandlücke, wie es bei amorphen Schichten üblich ist, ist bei mikrokristallinen Schichten nicht sinnvoll. Vergleiche zwischen Werten von E_{04} -Bandlücken sind schon innerhalb von amorphen Schichten nur sinnvoll, solange die Steigungen der Kurven miteinander vergleichbar sind, denn sonst wirkt sich die – in Grenzen beliebige – Wahl des Wertes 10^4 in der Weise aus, daß sie festlegt, welche Schicht die größere Bandlücke hat. Die mikrokristalline Schicht entspricht in ihrem Verlauf auch nicht einer Addition von c-Si-Modellrechnung und Grundabsorption.

²Dabei handelt es sich um eine Modellrechnung nach Forouhi und Bloomer. Sie berechnen die Dispersionsrelation aus einem quantenmechanischen Ansatz eines Ein-Elektronen-Modells, mit dem die experimentellen Daten durch eine einfache Parametrisierung angepaßt werden [25].

Eine mikrokristalline Schicht besteht aus Anteilen amorpher und mikrokristalliner Phasen (siehe die spätere Raman-Charakterisierung). In der mikrokristallinen Phase beträgt die Bandlücke wie im kristallinen Material 1,1 eV. Bei einem solch komplexen System reicht die hier gewählte Auswertemethode nicht aus, um eine "Bandlücke" anzugeben. Vielmehr beschränkt sich das Ergebnis auf die Feststellung, daß im Bereich niedriger Energie die Absorption der mikrokristallinen Schicht höher liegt als die der amorphen. Dies ist für den Einsatz in Stapelzellen kritisch und wird deshalb an anderer Stelle noch diskutiert (siehe Kap. 3.2.5).

Die Schicht mit der höchsten Leitfähigkeit wird durch Ramanspektroskopie weiter charakterisiert. Das Ergebnis der Messung ist in Abb. 18 dargestellt.

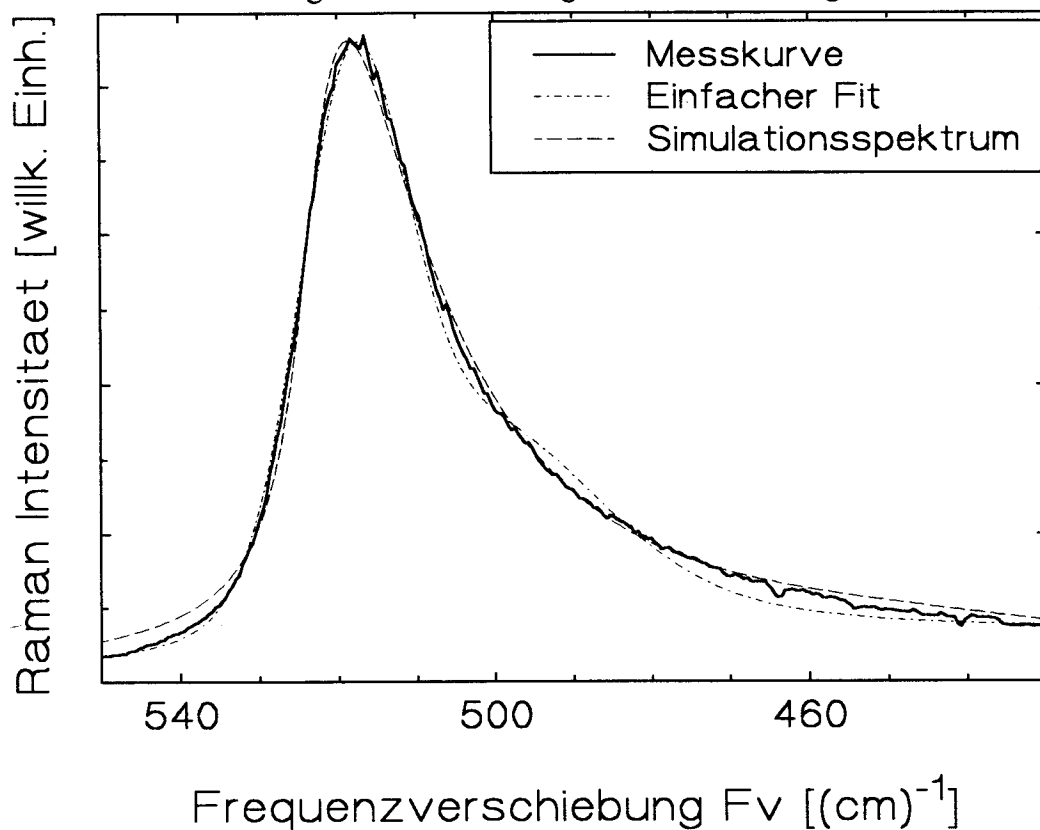


Abb. 18: Ramansignal einer μc n-Schicht.

Dazu die zwei Kurven, die sich aus den Auswertungen nach Kap. 2.3.4. ergeben.

Depositionsbedingungen der maximalen Leitfähigkeit (siehe Seite 27).

Laserwellenlänge $\lambda_L = 457 \text{ nm}$, Laserleistungsdichte $p_L = 13 \text{ W/cm}^2$.

In der Abbildung ist die Intensität des inelastisch gestreuten Lichtes als Funktion der Frequenzverschiebung FV – gemessen in Wellenzahlen $(\text{cm})^{-1}$ – dargestellt. Dabei zeigt die Abszissenachse nach rechts in Richtung steigender Energie und damit fallender Wellenzahlen. Man erkennt einen Peak mit einem Maximum bei 520 cm^{-1} , dessen Flanke zu kleinen FV hin verbreitert ist. Die Auswertung der Messung nach

den beiden in Kap. 2.3.4 beschriebenen Verfahren ergibt jeweils eine Kurve als Annäherung an die Messung, die beide in der Abbildung dargestellt sind und im folgenden diskutiert werden.

Der einfache Fit beruht auf der Simulation mit drei Gaußkurven. Mit dem Untergrund ($f(x) = -0,334 \times x + 215,5$) und einem Ansatz $f(x) = B \times e^{-((x-A)^2/C)}$ für jede Kurve ergibt sich der beste und in Abb. 18 gezeichnete Fit für folgende drei Kurven:

A (Lage)	$[(\text{cm})^{-1}]$	518,19	503,85	481,01
B (Höhe)	[willk. Einh.]	617,60	280,83	40,52
C (Breite)	$[(\text{cm})^{-2}]$	15,70	36,91	59,30

Bei dieser Auswertemethode interpretiert man den Peak bei 518 cm^{-1} als TO Ramanstreubeitrag der kristallinen Phase (ungestörte Sollage $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$) und dementsprechend die anderen als Streubeitrag der amorphen Phase: Bei 504 cm^{-1} als TO (Sollage $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$) und bei 481 cm^{-1} als LO (Sollage $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$). Die Integration über die Peaks (das Integral ist proportional zu $B \times \sqrt{C}$) ergibt für die beiden TO-Peaks einen relativen Ramanstreubeitrag der beiden Phasen, also einen amorphen Anteil des Ramanspektrums von 41 %. Fit- und Meßkurve weichen auf der fallenden Flanke von 515 bis 480 cm^{-1} um bis zu 8 % voneinander ab.

Die zweite Auswertemethode simuliert das Spektrum durch 32 Modellspektren, einen Untergrund und einen amorphen Anteil ohne Verschiebung oder Verbreiterung. Der relative integrale Beitrag der 32 Modellspektren ist in Abb. 19 dargestellt.

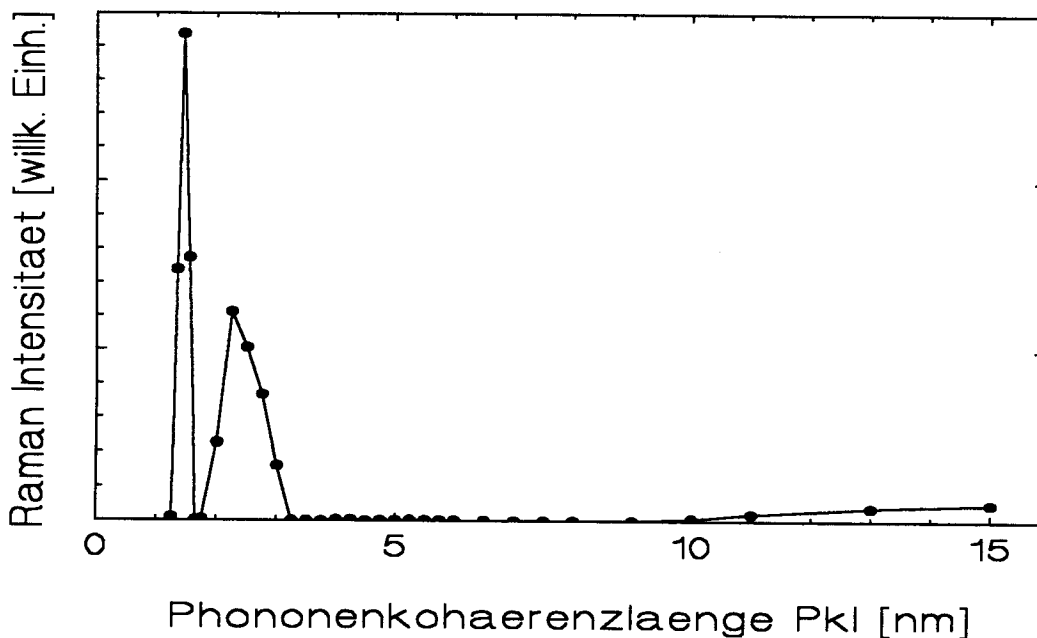


Abb. 19: Auftragung der relativen integralen Anteile von 32, die kristalline Phase repräsentierenden, Modellspektren über der Phononenkohärenzlänge (Pkl), die bei der Berechnung der theoretischen Modellspektren vorgegeben war, zur Simulation des Ramanspektrums der Abb. 18.

Man erkennt in Abb. 19, daß die Verteilung bei 1,45 und 2,35 nm Pkl konzentriert ist, sowie, daß es einen leichten Anstieg bei Pkl von mehr als 10 nm gibt.

Zusätzlich muß angegeben werden, daß der integrale amorphe Anteil der Simulation 32 % beträgt. Das Ergebnis dieser Auswertemethode in Anwendung auf die Ramanmessung, die in Abb. 18 dargestellt ist, kann in Tabellenform folgendermaßen zusammengefaßt werden:

	Pkl	Integraler Anteil am	
	[nm]	Raman-Spektrum	
		[%]	
amorphe Phase	–	32	
kristalline Phase	1.45 ± 0.1	41	} zusammen: 68 %
"	2,35 ± 0.39	25	
"	>10	2	

Simulation und Meßkurve weichen auf der fallenden Flanke von 515 bis 480 cm⁻¹ um bis zu 4 % voneinander ab.

Zu einer Messung sind hier die Ergebnisse mittels zweier Auswertemethoden vorgestellt. Die Diskrepanz beruht auf den diesen Auswertemethoden zugrunde liegenden unterschiedlichen Ansätzen.

Im ersten Fall bedeutet das, daß ein Fit mit drei Gaußkurven gelingt; es wird jedoch weder die Gaußform noch die Lage der Peaks physikalisch begründet. Eine falsch angenommene Peakform führt zu Schwankungen des Fit's um die Meßkurve und genau das beobachtet man für diese Methode in Abb. 18.

Im zweiten Fall bedeutet es, daß für dieses Material mit erheblichem amorphen Anteil im Ramanspektrum dieser richtig berücksichtigt werden muß, damit die Analyse der kristallinen Ramanstreubeiträge nicht auf Streubeiträge angewendet wird, die zum Teil nicht vom Kristallinen herrühren; auch dann gelänge vermutlich aufgrund der Vielzahl der Fitparameter eine hohe Übereinstimmung zwischen Fit- und Meßkurve³.

³ Bei der hier beobachteten scharfen Verteilung ist allerdings festzustellen, daß die Zahl der für einen gleichwertigen Fit mit drei frei gewählten Kristallitgrößen tatsächlich benötigten Parameter nicht größer ist, als für den "einfachen" Fit.

Der "einfache" Fit hat Lage, Höhe und Breite für den TO-Peak des c-Si (kurz TO-c), sowie für TO-a. Die relative Lage und Höhe von TO-a und LO-a kann fest vorgegeben werden, so daß für LO-a nur ein Parameter bleibt. Zusammen sind das 7 Parameter.

Die Simulation bei drei Pkl kann durch folgende Fitparameter erfolgen: Man simuliere das gemessene Spektrum mit Pkl, Peaklage und Höhe eines Modellspektrums, dazu Pkl und Höhe eines zweiten und Höhe eines dritten bei 15 nm (oder einkristallin), deren Lage durch die Lage des ersten festliegen. Dazu kommt die Höhe des amorphen Spektrums, zusammen also ebenfalls 7 Parameter.

Die Abweichung zwischen Meßkurve und Simulation bei 540 cm^{-1} spricht für falsch angenommenen Untergrund oder falsch angenommenen amorphen Anteil. Das Verfahren stellt die Lage der Modellspektren durch die steile Flanke des Peaks (um 530 cm^{-1}) fest und dort besteht eine Abweichung von bis zu 1 cm^{-1} .

Insgesamt kann festgestellt werden, daß die Analyse der Ramandaten nach der ersten Methode den kristallinen Anteil nicht richtig berücksichtigt, die Analyse nach der zweiten Methode jedoch möglicherweise den amorphen Anteil nicht.

Der naheliegende Vergleich mit anderen Meßverfahren zur Bestimmung der Kristallitgröße erfolgte nicht im Rahmen dieser Arbeit (siehe dazu z.B. [17]). Eine solche Charakterisierung derselben mikrokristallinen Schichten mit anderen Verfahren (Elektronenbeugungsexperimente und Transmissionselektronenmikroskopie) wurde vor der Fertigstellung der Arbeit begonnen; darüber wird an anderer Stelle berichtet. Hier sei nur bereits gesagt, daß diese Verfahren nicht eine Kristallitgröße von nur wenigen nm ergeben. Deshalb wurde hier von der Phononenkohärenzlänge Pkl gesprochen, ohne auszusagen, ob sie durch Kristallitgrenzen eingeschränkt ist.

Zusammenfassend kann für die mikrokristallinen Schichten festgestellt werden, daß hochleitfähige mikrokristalline n-Schichten bei 13,56 MHz Standard-PECVD in weiten Bereichen von Depositionsparametern präpariert werden können. Die Leitfähigkeiten sind dabei stark von der Wasserstoffverdünnung, dem Phosphingehalt und der Depositionstemperatur aber weniger stark von der Plasmaleistung und dem Kammerdruck abhängig. Die Absorption ist im Bereich der Energielücke sehr hoch. Die Ramanmessungen ergeben ein überwiegend durch die kristalline Phase dominiertes Spektrum, das durch die Annahme von Phononenkohärenzlängen in der kristallinen Phase von wenigen nm gut beschrieben werden kann.

Dazu kommen noch 2 Parameter des Untergrundes (Geradengleichung), und abgezogen werden muß ein Parameter für die absolute Höhe des Spektrums. Dies ist jedoch für beide Verfahren gleich.

3.2 Schichtsysteme

3.2.1 Der n-Silber-Rückseitenkontakt

Ausgehend von der Fragestellung, ob der Rückseitenkontakt der pin Solarzelle einen entscheidenden Einfluß auf die Kennlinie hat, wird der n-Silber-Kontakt mit verschiedenen n-Schichten und einigen Behandlungsmöglichkeiten untersucht.

In Abb. 20 wird dazu die Kennlinie eines Kontaktes zwischen amorpher n-Schicht und Silber vorgestellt.

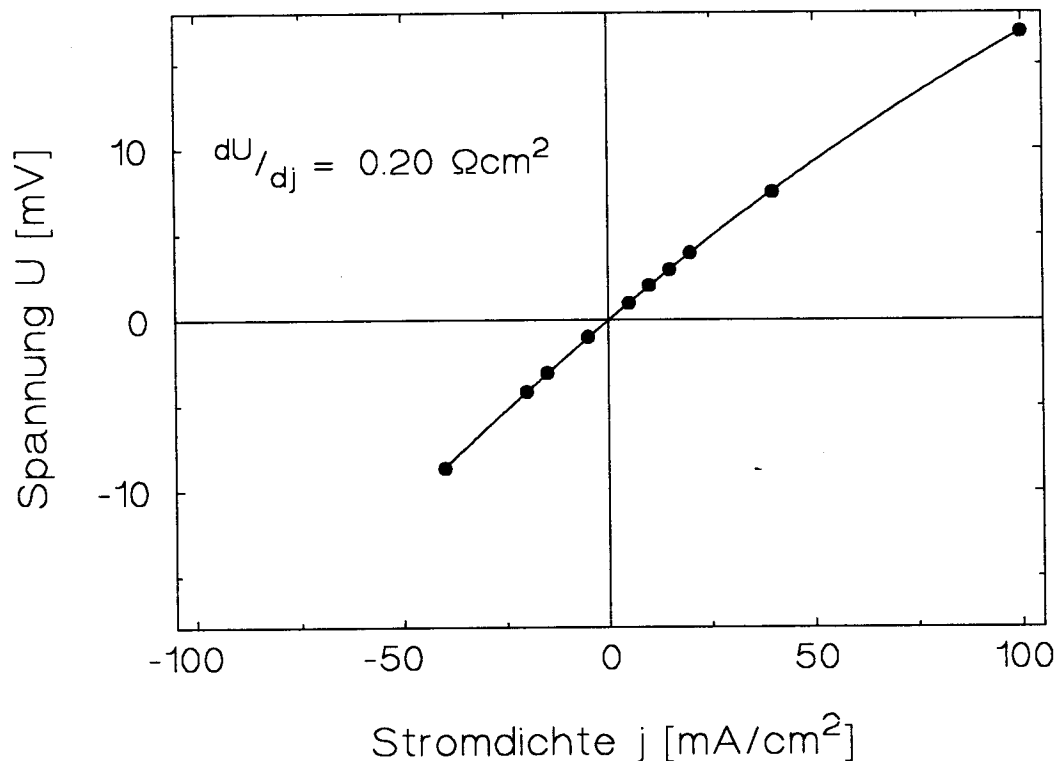


Abb. 20: Kennlinie eines a-Si:H(n)-Ag Kontaktes.

Deposition der n-Schicht ohne Wasserstoffgasfluß.

Zur Meßmethode siehe 2.3.7.

Abb. 20 zeigt einen fast linearen Kennlinienverlauf des n-Silber-Kontaktes. Die Steigung der Kennlinie ergibt den spezifischen Kontaktwiderstand $R_{KW} = 0.20 \Omega\text{cm}^2$.

Die in der Solarzelle auftretende Stromdichte liegt bei einigen mA/cm², die dortige Stromrichtung wurde in Abb. 20 als positiv definiert. Alle beobachteten n-Silber-Kontakte hatten für amorphe n-Schichten einen solchen ohmschen Kennlinienverlauf über den Bereich der solarzellentypischen Stromdichte hinaus. Deshalb genügt zur Charakterisierung die Größe des Kontaktwiderstandes; es ist nicht erforderlich, jeweils die gesamte Kennlinie zu diskutieren⁴.

⁴Die ohmsche Eigenschaft gilt nach Wey grundsätzlich für jeden amorph-Metall-Übergang [26], während Schade und Smith [1] mit oberflächlichen Oxidationseffekten argumentieren, deren Ergebnisse nichtohmsche Kennlinien sind. Die klarste Begriffsbildung hat Berger [27],

Auf jedem Substrat sind mehrere Anordnungen der Art der Abb. 7 realisiert, so daß 6 Meßwerte pro Substrat aufgenommen werden. Bei 5 Substraten und insgesamt 30 Meßwerten ergibt sich $R_{KW} = (0.188 \pm 0.024) \Omega\text{cm}^2$. Die relative statistische Schwankung der Einzelwerte auf einer Scheibe war etwa doppelt so groß wie diejenige der Mittelwerte der Scheiben, was die Unempfindlichkeit des n-Silber-Kontaktes gegen – auch bei Solarzellen praktizierten – Detailunterschieden in der Behandlung zwischen n-Deposition und Aufdampfen (mit oder ohne N_2 -Abblasen vor der Aufdampfung, 10 Minuten bis 17 Stunden Abkühlen in der Ladekammer, Zeit mit Luftkontakt zwischen Depositionsanlage und Aufdampfpumpstand ca. 15 Minuten bis 2 Stunden) zeigt.

Die mit Wasserstoff hergestellten amorphen n-Schichten zeigten bei zwei weiteren Substraten dasselbe ohmsche Verhalten und innerhalb der Schwankungsbreite denselben Kontaktwiderstandswert.

Ein so kleiner Widerstand hat keinen nennenswerten Einfluß auf die Solarzellenkennlinie.

Um zu bestätigen, daß es sich um den in der Solarzelle auftretenden Kontaktwiderstand handelt, mußten zwei weitere Experimente durchgeführt werden:

Die in der Solarzelle auftretende n-Schicht ist – durch die Depositionszeit von 210 s statt hier 35 Minuten – erheblich dünner. Es wird hier geprüft, ob die Dicke der n-Schicht in diesem Bereich den Wert des Kontaktwiderstandes beeinflusst. Im Anschluß an die Betrachtungen zu den Gültigkeitsgrenzen der Methode (siehe Kap. 2.3.7) kann eine ca. 30 nm dicke n-Schicht, wie sie nach 210 s besteht, verwendet werden. Dabei ist jedoch mittels des Spannungsabfalles U_I zur Aufrechterhaltung von I zu kontrollieren, ob Meßfelder mit Kurzschlüssen zwischen der oberen und der unteren Silber-Schicht auftreten. Nach Auswahl der Meßfelder nach diesem Kriterium wurde $R_{KW} = (0.23 \pm 0.03) \Omega\text{cm}^2$ aus 6 Meßwerten auf zwei Substraten ermittelt. Bei der Auswahl handelt es sich um eine Auswahl der höchsten Werte. Deshalb verwundert der etwas höhere Wert nicht. Es kann geschlossen werden, daß der Kontaktwiderstand nicht von der n-Schichtdicke abhängt. Auch hier zeigte sich für die Schichtpräparation mit Wasserstoffzugabe kein anderes Verhalten.

der den ohmschen Kontakt vom gleichrichtenden Kontakt nicht durch seinen grundsätzlichen physikalischen Mechanismus abgrenzt, sondern durch die Forderung, „daß er keine Minoritätsträger in den Halbleiter injiziert...; außerdem soll der Spannungsabfall vernachlässigbar klein sein...“, dann läßt sich die Gleichrichtercharakteristik in bekannter Weise durch eine Gerade annähern.“ (S. 19). Für die Anwendung stark dotierter Kontaktschichten in Solarzellen ist es also berechtigt, von einem ohmschen Kontakt zum Metall zu sprechen und damit auch einen Kontakt durch den Wert des Kontaktwiderstandes zu charakterisieren, solange die Kontaktcharakteristik nicht nennenswert von einer Geraden abweicht.

Zweitens ist die Topologie des Kontaktes in der Solarzelle anders. Dies beruht darauf, daß bei der Solarzelle als Substrat TCO verwendet wird, das eine Rauigkeit aufweist. Diese hat das Ziel, Licht zu beugen, so daß es in der Zelle zugunsten der Absorption einen gegenüber der Schichtdicke verlängerten Weg zurücklegt. Für eine rauhe Halbleiter-Metall-Grenzfläche gilt, daß die Silber-Oberfläche ihrer großen Leitfähigkeit wegen eine Äquipotentialfläche bildet, und daher der Spannungsabfall durch einen Kontaktwiderstand senkrecht zur lokalen Oberfläche auftritt. Der Wert des Kontaktwiderstandes kann durch die dabei auftretenden Feldspitzen sowie durch eine effektiv größere Fläche verändert sein. Beides gilt für eine rauhe n-Silber-Grenzfläche in gleicher Weise für die Solarzelle und für die Meßanordnung, weshalb zur Prüfung dieses Effektes bei der Meßanordnung dieselbe Rauigkeit erzielt werden muß wie in der Solarzelle. Dazu wird das TCO eines Substrates mit Ausnahme der Stellen der Kontaktfelder abgeätzt. Anschließend bringt man die schon bekannte Struktur auf. Dabei wird darauf geachtet, daß die Dicke der ersten Ag- zusammen mit der n-Schicht genauso groß ausfällt wie in der Solarzelle p-, i- und n-Schicht zusammen. Sofern die Schichten die Rauigkeit des TCO etwas ausgleichen, kann man bei gleicher Schichtdicke – auch bei unterschiedlichen Materialien und Depositionsverfahren – quantitativ denselben Ausgleichseffekt erwarten. Es ergab sich aus drei Meßwerten $R_{KW} = 0.21 \Omega\text{cm}^2$. Also wird durch die Oberflächenrauigkeit der n-Schicht der n-Silber-Kontaktwiderstand einer Solarzelle nicht beeinflusst.

Es wurde geprüft, ob der n-Silber-Kontakt durch einen Stromfluß, wie er in der Solarzelle auftritt, verändert wird. Dazu wurde eine Stromdichte von ca. 100 mA/cm^2 für 16 Stunden Dauer am Kontakt in der im Betriebszustand relevanten Stromrichtung erzeugt. Bei der anschließenden Messung des Kontaktwiderstandes tritt innerhalb der Reproduzierbarkeit des Meßwertes ($\sim 1\%$) keine Änderung auf.

Es bleibt die Frage, unter welchen Bedingungen der Kontaktwiderstand zwischen amorphen n-Schichten und Silber größer wird. Bei oxidierten n-Schichten ist die Qualität des Kontaktes vermutlich schlechter [1]. Deshalb wurde geprüft, ob Lagerung des Substrates nach Deposition der n-Schicht an Luft bei Raumtemperatur vor Aufdampfen der oberen Silber-Kontakte zu erhöhtem Kontaktwiderstand führt. Bei Lagerzeiten bis zwei Wochen wurde kein signifikanter Effekt gefunden.

Wird statt der Lagerung eine Wärmebehandlung (190°C ; ca. 1 Stunde) durchgeführt, beobachtet man eine Erhöhung des Kontaktwiderstandes auf ca. $1 \Omega\text{cm}^2$. Da das Substrat während der Deposition auf eine noch höhere Temperatur geheizt wird, handelt es sich um die Kombination aus Wärme und Luftkontakt, die den Kontaktwiderstand beeinflusst. Wenn nach Bruch des Vakuums aufgedampft wird, sollte eine Solarzelle zur sicheren Vermeidung dieses Effektes nach der Deposition im Vakuum auskühlen.

Eine Wärmebehandlung nach Silber-Aufdampfen ändert den Kontaktwiderstand in der Regel nicht. Nur sofern durch Erwärmung vor dem Aufdampfen wie beschrieben der Kontaktwiderstand erhöht ist, kann eine Änderung auf etwa die Hälfte des Wertes beobachtet werden ($R_{KW} = 0.6 \Omega\text{cm}^2$); dies ist jedoch noch immer deutlich erhöht.

Eine radikale Erhöhung des Kontaktwiderstandes wurde gefunden, nachdem nach der n-Deposition die Schicht versehentlich mit (ölhaltiger) Preßluft statt mit Stickstoff abgeblasen wurde: R_{KW} bis zu $11 \Omega\text{cm}^2$ war die Folge.

Das Meßverfahren wurde auch auf den Kontakt zwischen mikrokristalliner n-Schicht und Silber angewandt.

Bei der Messung an zwei Substraten ergibt sich für den Kontaktwiderstand (0.0092 ± 0.0017) Ωcm^2 aus den 12 Meßwerten. Auch hier ist die Kennlinienform weit über den solarzellentypischen Strombereich hinaus ohmsch.

Der Kontaktwiderstand ist hier erheblich unter dem Wert für amorphe n-Schichten. Bei der Anwendung in Solarzellen spielt ein so geringer Widerstand keine Rolle.

Die Versuche mit dünnen Schichten konnten nicht durchgeführt werden, weil dünne $\mu\text{-Si:H(n)}$ -Schichten auf Glas und Silber sehr ungleich aufwuchsen. Gleichzeitig wäre die beim Amorphen mögliche Kontrolle auf Kurzschlüsse bei einem Wert des Kontaktwiderstandes bei $10 \text{ m}\Omega$ schwierig.

Zusammenfassend ist zu diesem Kapitel festzuhalten, daß der Rückseitenkontakt der Solarzelle einen Kontaktwiderstand von $0,2 \Omega\text{cm}^2$ für amorphe n-Schichten aufweist und damit keinen nennenswerten Einfluß auf die Solarzellenkennlinie ausübt. Noch weit geringer ist der Kontaktwiderstand bei Verwendung der mikrokristallinen Schichten.

3.2.2 Der TCO-p-Übergang

Der TCO-p Übergang ist bei unserem Solarzellenaufbau der Frontkontakt, so daß ein Spannungsabfall an diesem Kontakt genauso auf die Kennlinie einwirkt, wie ein Spannungsabfall am n-Silber-Kontakt der Rückseite. Die geringen Leitfähigkeiten der am Frontkontakt beteiligten Schichten schränken bei der in dieser Arbeit angewandten Meßmethode zur Bestimmung des Kontaktwiderstandes die Meßgenauigkeit ein. Da die Methode mit lateral eingespeistem Strom ebenfalls unter dieser ungünstigen Voraussetzung leidet, handelt es sich trotzdem um die genauere Meßmethode.

Bei einer Fläche der übereinanderliegenden Kontakte von $1/20 \text{ cm}^2$ ergibt sich für einen Strom I von 0.5 mA (d.h. 10 mA/cm^2 und damit solarzellentypische Stromdichte) ein Spannungsabfall zwischen den unteren Kontakten von $U = 12$ bzw. 14 mV bei zwei Kontaktanordnungen (entsprechend Abb. 10).

Im folgenden wird aus diesen Werten der Kontaktwiderstand bestimmt, indem zunächst die p-Schichtleitfähigkeit und dann die Fläche berücksichtigt werden.

In Kap. 2.3.7 wurde erklärt, daß die Schichtdicke etwa 5 nm beträgt und der Widerstand zwischen den übereinanderliegenden Kontakten ca. 10 Ω . Bei der Vorstellung des Meßverfahrens wurde betont, daß die Aufteilung des Schichtwiderstandes zwischen den übereinanderliegenden Kontakten auf R_2 und R_3 unbekannt bleibt und nur die Summe $R_2 + R_3$ bestimmbar ist. Die Konsequenz dieser Tatsache ist, daß der Spannungsabfall über der p-Schicht von dem gemessenen U als Meßunsicherheit abgezogen werden muß. Der oben angegebene Widerstand von 10 Ω ist nur indirekt, das heißt aus Depositionsraten- und Leitfähigkeitsbestimmungen von dickeren Schichten (100 – 1000 nm) bestimmt. Für die hier vorliegende dünne Schicht auf zwei verschiedenen Substraten ist die Bestimmung der Schichtdicke nicht genau, so daß als Obergrenze dieses Widerstandes 15 Ω statt 10 Ω geschätzt wird. Dann ergibt sich bei 0,5 mA ein Spannungsabfall von höchstens 7,5 mV an der p-Schicht. Demnach liegt der Spannungsabfall am TCO-p-Kontakt innerhalb eines Bereiches von $U - 7,5$ mV und U , also zwischen 5 und 14 mV.

Damit ergibt sich als Kontaktwiderstand 10 bis 28 Ω . Aus der Fläche von 1/20 cm^2 kann der spezifische Kontaktwiderstand zwischen TCO und der p-Schicht ermittelt werden: 0,5 bis 1,4 Ωcm^2 .

Durch einen Kontaktwiderstand von ca. 1 Ωcm^2 wird der Wirkungsgrad nach der Abschätzung $\frac{\Delta\eta}{\eta} = R_{KW} \times \frac{J_{SC}}{V_{OC}}$ [1] für eine pin-Zelle mit einer Leerlaufspannung von $V_{OC} \sim 0.86$ V, einer Kurzschlußstromdichte von $j_{SC} \sim 14,5$ mA/cm² und 1 cm² Fläche (Werte siehe Kapitel 3.2.4) um relativ ca. 1,5 % vermindert, bei einer Stapelzelle mit etwa halbiertem j_{SC} und verdoppeltem V_{OC} ist der Effekt nur noch ein Viertel dessen (ca. 0,4 %).

3.2.3 Der n-p-Übergang der Stapelzelle

Die Motivation, mikrokristalline n-Schichten im Rahmen dieser Arbeit zu präparieren und zu untersuchen, waren die Literaturangaben über die, gegenüber amorphen n-Schichten stark verringerten, n-p Übergangswiderstände [28]. Dieser Übergang tritt in der Stapelzelle als innerer Kontakt zwischen den beiden pin-Zellen auf (siehe Abb. 1). Deshalb werden im Rahmen dieser Arbeit die Kontakte zwischen n- und p-Schichten unter Einsatz sowohl der amorphen als auch der mikrokristallinen n-Schichten charakterisiert.

Als Kontaktstruktur wird auf TCO die jeweilige n-, dann eine p-Schicht deponiert und anschließend Silber (maskenstrukturiert) aufgedampft. Diese Anordnung kann am

Meßplatz der Solarzellen (siehe Kap. 2.3.5) vermessen werden. Das Ergebnis ist in Abb. 21 dargestellt.

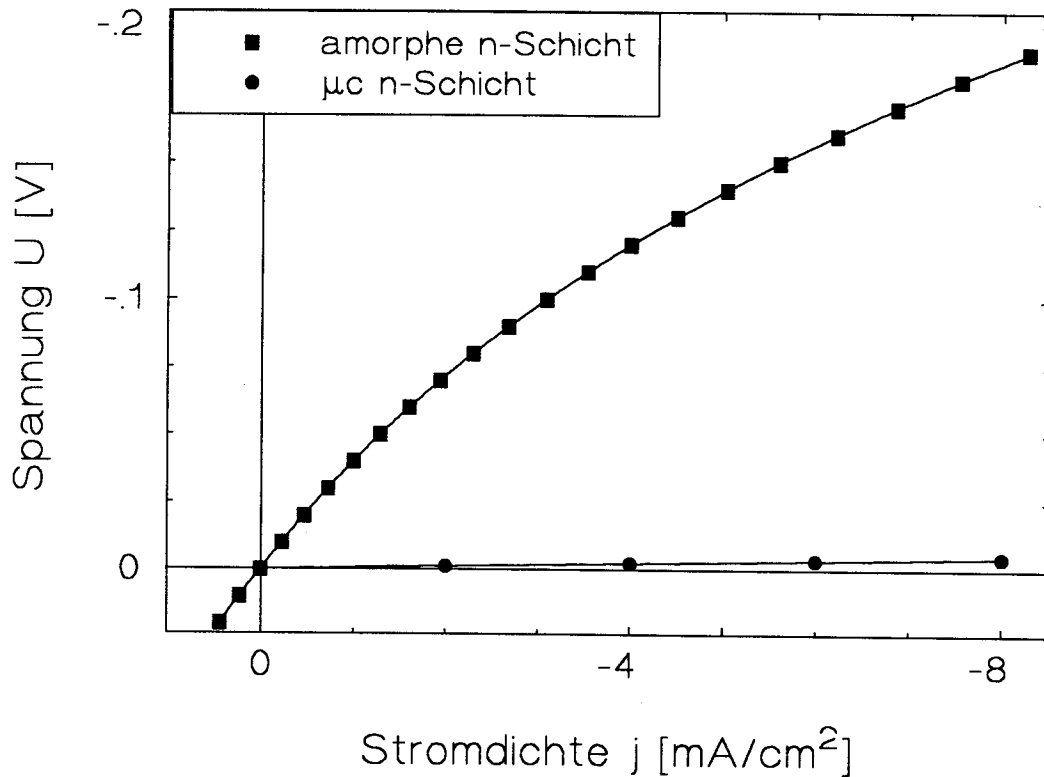


Abb. 21: Kennlinie der TCO-n-p-Ag Systeme für a-Si:H(n) und μ c-Si:H(n).

Durch die Meßanordnung ist die in der Zelle an diesem Kontakt auftretende Stromrichtung in dieser Abbildung negativ. Die typische Stromstärke in der Stapelzelle beträgt -6 bis -8 mA/cm² (siehe 3.2.5). Man erkennt in der Abbildung eine lineare Kennlinie für das TCO-n-p-Silber-System bei Verwendung einer mikrokristallinen n-Schicht⁵, der bei mehreren Meßfeldern $(0.7 \pm 0.1) \Omega$ bei 1 cm² Fläche entspricht, während die Kennlinie des a-Si:H(n)-Pendents nicht linear ist. Der Spannungsabfall ist jedoch sehr viel höher und entspricht bei einer für Stapelzellen typischen Stromdichte von $j = 7$ mA/cm² fast $U = 0.2$ V. Es wird der absolute ($R = \frac{U}{I}$) statt des differentiellen ($R = \frac{\partial U}{\partial I}$) Widerstandsbegriffes angewandt, weil in der Stapelzelle der Spannungsabfall U eine Verminderung des Wirkungsgrades bewirkt. Der Widerstand des TCO-n-p-Systems beträgt bei Verwendung der amorphen n-Schicht demzufolge $(28 \pm 0.5) \Omega$ bei 1 cm² Fläche.

⁵Es wurde dabei ein verdoppelter Kammerdruck (3 statt 1,5 Torr) gegenüber der höchstleitfähigen Schicht, die zur genaueren Charakterisierung herangezogen wurde, verwendet. Der Grund für diesen Wechsel ergibt sich aus der Solarzellenanwendung und wird später diskutiert. Abb. 12 gibt den Einfluß durch die Druckverdopplung auf die Schichtleitfähigkeit wieder.

Das TCO-n-p-Silber-System unterscheidet sich vom n-p-Kontakt der Stapelzelle durch folgende, systematisch aufgeführte Elemente: Erstens durch die äußeren Widerstände von Kabeln und Relais (siehe Kap. 2.3.5) und dem TCO-Ausbreitungswiderstand (siehe Kap. 2.2.2), zweitens durch den TCO-n-Kontakt und den n-Schichtwiderstand und drittens durch den p-Schichtwiderstand und den p-Silber-Kontakt. Die Punkte unter erstens und drittens sind für die beiden Systeme mit unterschiedlichen n-Schichten gleich.

Die unter erstens und zweitens genannten Elemente sind in einem TCO-n-Silber-System mit derselben Kontaktgröße (1cm^2) ebenfalls vorhanden. Zusätzlich tritt nur der bereits untersuchte n-Silber-Kontakt auf (siehe Kap. 3.2.1). Deshalb werden, entsprechend den beiden oben mit ihrer Kennlinie vorgestellten Systemen, je ein TCO-n-Silber-System charakterisiert, das im folgenden je nach verwendeter n-Schicht kurz " μc -Testsystem" bzw. "a-Testsystem" genannt wird. Es ergibt sich für das a-Testsystem ein Widerstand von $(2,2 \pm 0,5) \Omega$ bei 1 cm^2 Fläche. Die Subtraktion des n-Silber-Kontaktwiderstandes zur Bestimmung des Effektes der unter erstens und zweitens genannten Elemente ergibt $(2 \pm 0,5) \Omega$. Deshalb folgt für die Summe aus n-p-Kontakt und den unter drittens genannten Elementen ein Wert von $(26 \pm 0,7) \Omega$. Die analoge Messung mit dem μc -Testsystem ergab $(0,5 \pm 0,2) \Omega$. Dabei fällt der n-Silber-Kontaktwiderstand nicht ins Gewicht, so daß für die Summe aus n-p-Kontakt und den unter drittens genannten Elementen hier ein Wert von weniger als $0,5 \Omega$ folgt⁶. Die unter drittens genannten Effekte sind bei den beiden Systemen gleichwertig, so daß der letztgenannte Widerstandswert die Obergrenze für den Effekt darstellt.

Damit folgt ein in der Größe der Bestimmungsgenauigkeit von ca. $0,5 \Omega\text{cm}^2$ liegender n-p-Kontaktwiderstand bei Verwendung von mikrokristallinem n-dotiertem Silizium, während der entsprechende, in der Stapelzelle relevante, Widerstand bei Verwendung von ausschließlich amorphem Silizium ca. $25 \Omega\text{cm}^2$ beträgt.

Die bisherigen Ergebnisse des Kapitel 3.2 können in folgender Tabelle zusammengefaßt werden, in der der zwischen je zwei Materialien auftretende spezifische Kontaktwiderstand angegeben ist:

		spezifischer Kontaktwiderstand [Ωcm^2]
TCO	a-Si:H(p)	$1,0 \pm 0,5$
a-Si:H(n)	a-Si:H(p)	25 ± 1
μc -Si:H(n)	a-Si:H(p)	$< 0,5$
a-Si:H(n)	Ag	$0,20 \pm 0,02$
μc -Si:H(n)	Ag	$0,09 \pm 0,02$

⁶Die Angabe eines Wertes von $(0,2 \pm 0,3) \Omega$, die sich aus der Fehlerfortpflanzung ergibt, ist wegen des im Verhältnis zum Meßwert großen Fehlers unsinnig. Die Angabe einer Obergrenze ist für diesen Fall auch vollkommen genügend.

3.2.4 pin Solarzellen

Der Aufbau einer Stapelzelle ist schon in der Einleitung vorgestellt (Abb. 1); der einer Einzelzelle erfolgt analog mit einfacher pin-Struktur. Die i-Schichtdicke bzw. die Gesamtdicke beider i-Schichten beträgt in allen Fällen ca. 500 nm.

Im Rahmen dieser Arbeit wird an Einzelzellen geprüft, wie sich der Einsatz von mikrokristallinen – bzw. dünnen, unter für mikrokristallines Material typischen Depositionsbedingungen präparierten, – n-Schichten auf die Solarzellenparameter auswirkt. Dabei sollten drei Fragen geklärt werden: Ob sich durch die Verwendung solcher Schichten die Leerlaufspannung V_{oc} ändert, ob sich Probleme mit der i-Schicht – etwa durch die hohe Leistungsdichte sowie Wasserstoffverdünnung der direkt darauf deponierten n-Schicht – ergeben und ob sich die untersuchten Kontaktwiderstandseffekte in der Solarzellenkennlinie widerspiegeln.

Vor der Beschäftigung mit den mikrokristallinen n-Schichten steht jedoch anhand des vorgegebenen amorphen n-Schichtrezeptes eine Bewertung der mit Wasserstoffgasfluß präparierten amorphen n-Schichten (vergleiche Kap. 3.1.1) beim Einsatz in Solarzellen.

Dazu werden die Kennlinie zweier Solarzellen verglichen, bei deren Depositionen in einem Fall das vorgegebene amorphe n-Schichtrezept, im anderen Fall das neue verwendet werden.

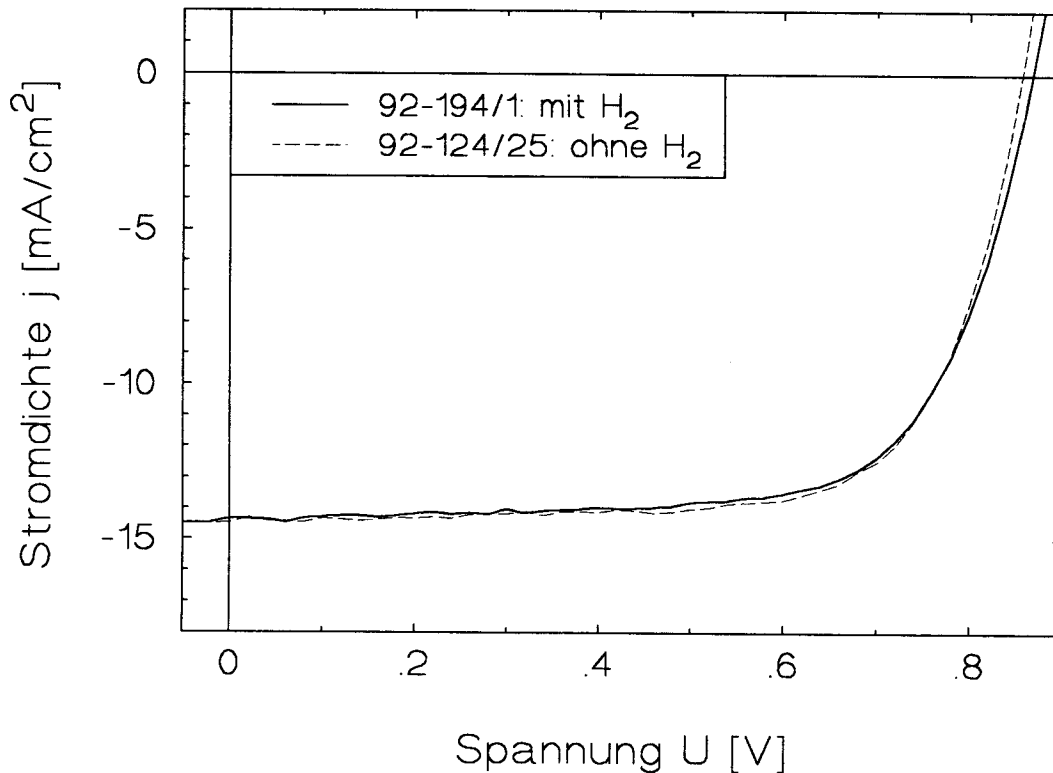


Abb. 22: PIN Kennlinien, deren amorphe n-Schichten mit bzw. ohne Wasserstoffgasfluß hergestellt sind. 92-194/1 mit und 92-124/25 ohne H₂-Gasfluß. Die Depositionsbedingungen wie in der Tabelle zur Abb. 11. Dabei ist die nominelle n-Schichtdicke jeweils 28 nm.

In Abb. 22 ist die für Solarzellen typische Auftragung der Kennlinie mit der Stromdichte über der Spannung vorgenommen. Die Solarzelle wirkt im Normalbetrieb als Stromquelle, hat demzufolge bei positiver außen anliegender Spannung einen negativen Stromfluß. Man erkennt zwei Kennlinien, die sich praktisch nur im Anstieg in der Nähe der Leerlaufspannung (um 0.86 V) unterscheiden. Die Kenndaten zu diesen Kurven sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

	Gasfluß	η [%]	V_{oc} [V]	j_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]
92-194/1	mit H ₂	8,67	0,867	14,4	69,4
92-124/25	ohne H ₂	8,73	0.856	14,4	70,7

Die Kenndaten bestätigen lediglich die Aussage des Kennlinienverlaufes: Die Abweichungen sind jeweils geringer als die Reproduzierbarkeit der Werte.

Offensichtlich hat die Deposition von amorphen n-Schichten mit oder ohne H₂-Verdünnung keinen nennenswerten Einfluß auf die Eigenschaften der mit diesen Schichten hergestellten Solarzellen.

Die Eigenschaften der n-Schicht sind für die Solarzelle vergleichsweise wenig kritisch, so daß diese Übereinstimmung in der Kennlinie nicht überrascht. Wegen dieses relativ schnell erzielten Erfolges unterblieb die genaue Charakterisierung und Optimierung des n-Schichtrezeptes mit Wasserstoffgasfluß (siehe Kap. 3.1.1).

Eine Bemerkung zu Schichtdickenangaben: Die Dicke von Schichten läßt sich mit einer akzeptablen Genauigkeit mit dem mechanischen Höhenprofilmeßgerät (siehe Kap. 2.3.1) nur bei größeren Schichtdicken bestimmen, als sie bei n-Schichten in Solarzellen vorliegen. Zudem ist die Erzeugung der erforderlichen Stufe bei der Deposition der n-Schicht auf der i-Schicht schwierig. Bei Schichtdicken von einigen hundert nm, wie sie zu Leitfähigkeits- und Absorptionsmessungen präpariert wurden, läßt sich eine Depositionsrate in Abhängigkeit der Präparationsparameter ermitteln, die hier den Schichtdickenangaben der n-Schichten in Zellen zugrunde gelegt wird. Weil nicht anzunehmen ist, daß die Depositionsrate gerade zu Beginn der Deposition gleichgroß und auch vom Untergrund unabhängig ist, wird die so ermittelte Schichtdicke als "nominelle Schichtdicke" bezeichnet.

Die Anwendung der mikrokristallinen Schichten in pin-Solarzellen ist das Hauptthema dieses Abschnittes, dem wir uns jetzt zuwenden. In gleicher Weise wie oben werden die Kennlinien zweier pin-Dioden verglichen, wobei die schon vorgestellte Zelle 92-194/1 als Referenz dient. Zunächst wird das n-Rezept mit der

höchsten Leitfähigkeit (siehe Kap. 3.1.2) bei gleicher nomineller Dicke eingesetzt. Die vergleichende Darstellung der Meßergebnisse findet man in Abb. 23.

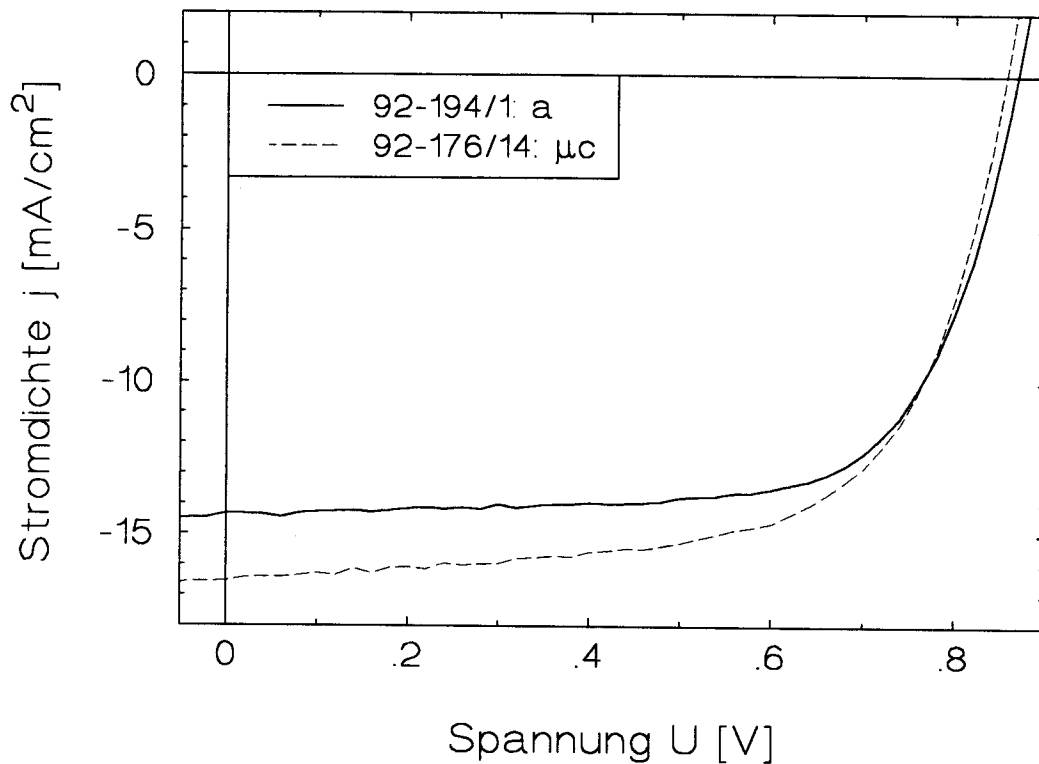


Abb. 23: PIN Kennlinien mit amorpher (92-194/1) bzw. mikrokristalliner (92-124/25) n-Schicht.

Im Vergleich mit der als Referenz dienenden Kennlinie der Zelle mit amorpher n-Schicht erkennt man für die Zelle mit mikrokristalliner n-Schicht einen erhöhten Kurzschlußstrom. Gleichzeitig weist die Kennlinie eine größere Steigung im Bereich niedrigerer Spannung (< 0.6 V) auf, so daß der Füllfaktor kleiner ist. Zudem ist die Leerlaufspannung etwas geringer, wobei die Kennlinie dabei in diesem Bereich eine etwas höhere Steigung aufweist. Die Kenndaten sind wieder in Tabellenform zusammengefaßt:

	n-Schicht	η [%]	V_{oc} [V]	j_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]
92-194/1	amorph	8,67	0,867	14,4	69,4
92-176/14	μc	9,03	0,855	16,5	64,1

Am augenfälligsten sind die Unterschiede im Kurzschlußstrom und im Füllfaktor. Die Leerlaufspannung V_{oc} beider Zellen stimmt hier überein, während in der Literatur berichtet wird, daß die Leerlaufspannung durch Verwendung mikrokristalliner Schichten auch erhöht sein kann [29].

Der erhöhte Strom beruht nicht auf einer Verbesserung der Zelleneigenschaften. Die hochleitfähige mikrokristallinen-Schicht erlaubt vielmehr einem Teil des räumlich neben der Zelle absorbierten Lichtes, zum Stromfluß beizutragen. Diese von uns "Stromsammeleffekt" genannte Beobachtung wirkt sich auf die Kenndaten der Zelle außer durch einen erhöhten Kurzschlußstrom noch durch einen verringerten Füllfaktor aus, der hier beobachtet wird, obwohl im Bereich der Leerlaufspannung die Steigung größer ist. Es handelt sich um einen Stromsammeleffekt, was mit LBIC (siehe Kap. 2.3.6) gezeigt werden kann. Für drei verschiedene pin-Zellen, von denen zwei den Depositionen von Abb. 23 entsprechen, wird in Abb. 24 das jeweilige LBIC-Signal gezeigt, das entsteht, wenn mit dem Lichtstrahl die Außenkante einer Zelle überfahren wird.

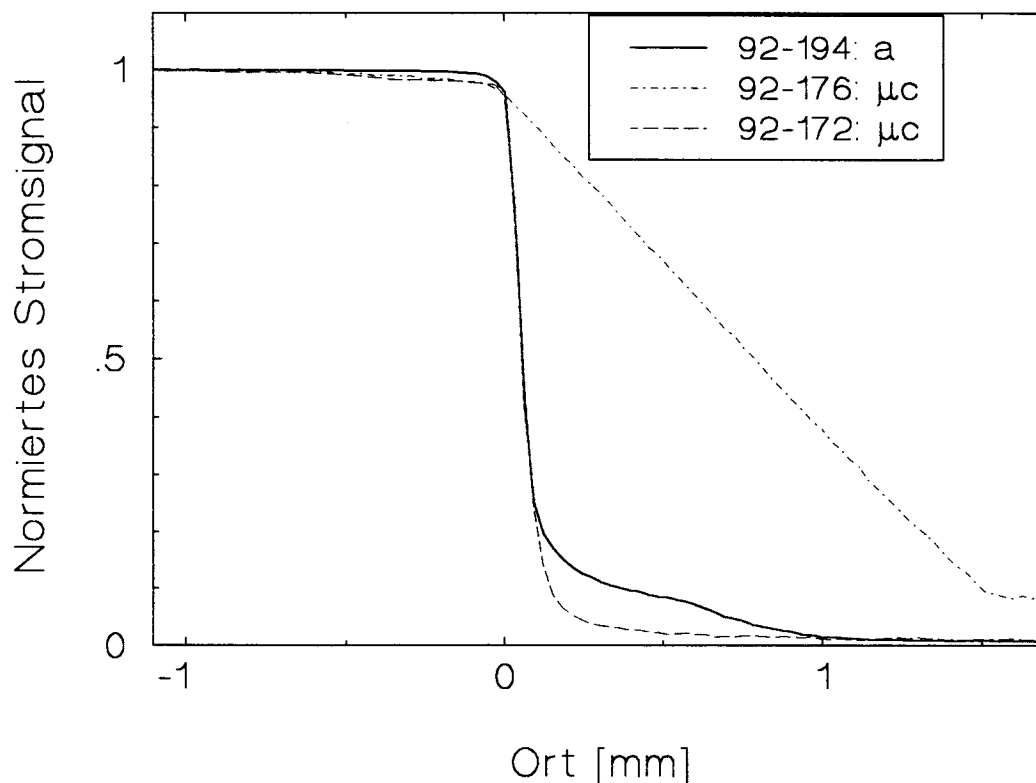


Abb. 24: LBIC-Signale von Messungen, bei denen der Lichtfleck sowohl innerhalb (negative x-Werte) als auch außerhalb (positive x-Werte) des Rückseitenkontaktes auftrifft, gemessen an drei pin Solarzellen mit verschiedenen n-Schichten.

In Abb. 24 erkennt man bei der durchgezogenen Linie den LBIC-Signalverlauf für eine pin-Zelle mit amorpher n-Schicht (92-194; es handelt sich damit um dieselbe Referenz wie in Abb. 23). Es zeigt sich am Rand des Rückseitenkontaktes (Ort $x = 0$) ein steiler Abfall des Stromsignales auf einen Bruchteil des Ausgangswertes. Der Abfall der Kurve auf einen verschwindenden Wert ist etwas verlangsamt. Die zweite Kurve (92-176) zeigt das Signal über einen Zellenrand bei der Deposition, die mit hohem

Kurzschlußstrom und mit niedrigem Füllfaktor der Solarzellenkennlinie in Abb. 23 gekennzeichnet ist und bei der mit dem höchstleitfähigen n-Schichtrezept eine nominelle Schichtdicke von 28 nm vorliegt. Mit der Depositionsnummer 92-172 ist eine entsprechende Kurve für eine Zelle dargestellt, bei der die n-Schicht gegenüber 92-176 mit einer nominellen Dicke von nur 8 nm deponiert wurde⁷. Dabei erkennt man ein bei $x > 0$ fast verschwindendes Signal. Der typische Füllfaktor beträgt für die Zellen bei der Deposition 92-172 $FF = 70,1\%$.

Der sehr langsame Signalabfall am Rand der Solarzelle, wie er bei 92-176 dargestellt ist, entspricht unter der homogenen Beleuchtung des Sonnensimulators einem Strombeitrag von den der Zelle benachbarten Gebieten. Wenn diese aber zum Stromfluß beitragen, ist die auf die Solarzellenfläche bezogene Stromdichte scheinbar erhöht. Man erkennt sogar, daß die Kurve ab 1.5 mm Abstand vom eigentlichen Solarzellenrand nicht weiter fällt; dies ist der Abstand, in dem die nächste Zelle beginnt, so daß sogar ein Strombeitrag von benachbarten Zellen unter dem Sonnensimulator mitgemessen wird.

Dieser Effekt tritt bei den anderen beiden Zellen nicht auf. Der nur unvollständige Abfall des Signals bei der pin-Zelle mit amorpher n-Schicht (92-194) liegt in der Meßzeit begründet, innerhalb der der verwendete Lock-In-Verstärker eine so drastische Meßsignaländerung nicht korrekt registriert. Die anderen beiden Messungen beruhen auf Signalanstiegen, so daß das Meßsignal bei Erreichen des Rückseitenkontaktrandes nicht sofort den stationären Wert erreicht, sondern knapp darunter bleibt. Der geringfügige Anstieg des Signals von 92-172 im unmittelbar neben der Zelle liegenden Bereich beruht entweder auf Streulicht des Meßstrahles, oder auf einem durch die rauen Grenzflächen in die Zelle gestreuten Lichtanteil [30] oder auf einem geringfügigen Effekt der für 92-176 beschriebenen Art.

Die erhöhte n-Schichtleitfähigkeit ergibt unter der homogenen Beleuchtung des Sonnensimulators einen Strombeitrag der Flächen, die der Silber-Rückseitenkontaktierung unmittelbar benachbart sind. Dies wirkt auf die Kennlinie wie eine zusätzliche, parallelgeschaltete Solarzelle, die den Kurzschlußstrom erhöhen sollte. Der horizontale Stromfluß in der n-Schicht ergibt für diese zusätzliche Zelle einen erhöhten Serienwiderstand, der den Füllfaktor verringern sollte. Die Kennlinien (Abb. 23) bestätigen beides in ausgezeichneter Weise. Außerdem ist bei den verschiedenen Zellen mit unterschiedlichen Flächen der Rückseitenkontakte ($0,1 - 1 \text{ cm}^2$) desselben Substrates ein größerer Effekt dieser Art aufgetreten, je kleiner die Zellenfläche war. Es ergab sich für $0,1 \text{ cm}^2$ große Silberflächen eine scheinbare Stromdichte von über 20 mA/cm^2 .

⁷Außerdem wurde der Gesamtdruck verdoppelt, was aber keinen nennenswerten Einfluß hat. (3 statt 1,5 Torr; siehe Abb. 12)

Die LBIC-Messung, wie sie in Abb. 24 dargestellt ist, ergibt für pin-Solarzellen mit amorphen n-Schichten das Ergebnis, daß die Rückseitenkontaktfläche der effektiven Solarzellenfläche entspricht, während bei Verwendung mikrokristalliner n-Schichten zu beachten ist, ob Strombeiträge aus den der Rückseitenkontaktierung benachbarten Gebieten zum Stromfluß beitragen. Dieser Effekt hängt von den Präparationsbedingungen der n-Schicht ab und wirkt sich als Stromsignalanstieg und Füllfaktorabnahme aus, wobei die Größe des Einflusses von der Solarzellenfläche abhängt.

Unter bestimmten Voraussetzungen kann der Bahnwiderstand der n-Schichten in der pin-Zelle direkt gemessen werden. Oben wurde diskutiert, daß die Bahnwiderstände über horizontale Strukturen wegen der dünnen Schichten viel größer als die vertikalen Widerstände sind. Dies ist bei 92-176 aufgrund der sehr großen Leitfähigkeit der n-Schicht im Vergleich zu den anderen verwendeten Schichten nicht der Fall. Die Leitfähigkeit im Dunkeln zwischen zwei benachbarten Zellen-Rückseitenkontakten (Kontaktbreite 1 cm, -abstand 0,15 cm) kann dann entweder durch die n-Schicht (Bahnwiderstand über horizontale Struktur) oder über die Frontkontakte durch die i-Schichten (vertikal durch die Schicht) bestimmt sein. Für letzteren Fall ist die hohe Leitfähigkeit des unstrukturierten TCO verantwortlich für die elektrische Verbindung der zwei Solarzellenvorderseiten, wobei die p-Schichten wegen ihrer geringen Dicke und (im Vergleich zur i-Schicht) hohen Leitfähigkeit keine Rolle spielen. Entscheidend ist der Widerstand der in Sperrichtung betriebenen Solarzelle.

Für 92-194 (a-Si:H(n)) und 92-172 ($\mu\text{c-Si:H(n)}$) ohne Stromsammeleffekt) ergeben sich im Dunkeln Widerstände von einigen M Ω ; für 92-176 ($\mu\text{c-Si:H(n)}$ mit Stromsammeleffekt) dagegen $R = 5,5 \text{ k}\Omega$. Da die gleichen i-Schichten vorliegen, muß der deutlich geringere Widerstand bei 92-176 durch die n-Schicht zwischen den Solarzellenflächen bestimmt sein, womit sich $R_{\square} = 36 \text{ k}\Omega$ ergibt. Die nominelle Schichtdicke beträgt 28 nm.

Daraus ergibt sich eine nominelle Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{nominell}} = 9,8 (\Omega\text{cm})^{-1}$ für die n-Schicht in der Zelle (Formeln siehe Kap. 2.3.2).

Kap. 3.2.5: Stapelzellen

Schließlich wurden die amorphen und mikrokristallinen n-Schichten in Stapelzellen eingesetzt. Dabei steht der Einfluß des n-p-Kontaktes auf die Solarzellenkennlinie im Vordergrund des Interesses. Es wurden deshalb zwei Stapelzellen präpariert, deren einziger Unterschied in der Deposition bei der n_1 -Schicht liegt (zur Benennung siehe Abb. 1). In einem Fall entsprechen die n-Schicht-Depositionsbedingungen denjenigen von 92-194 (amorphe n-Schicht) und im anderen denjenigen von 92-172 (für mikrokristalline Schichten typische Präparationsbedingungen ohne Stromsammeleffekt). Um größtmögliche Vergleichbarkeit zu erzielen, wurden in der hinteren Zelle in beiden Fällen amorphe n-Schichten verwendet (n_2).

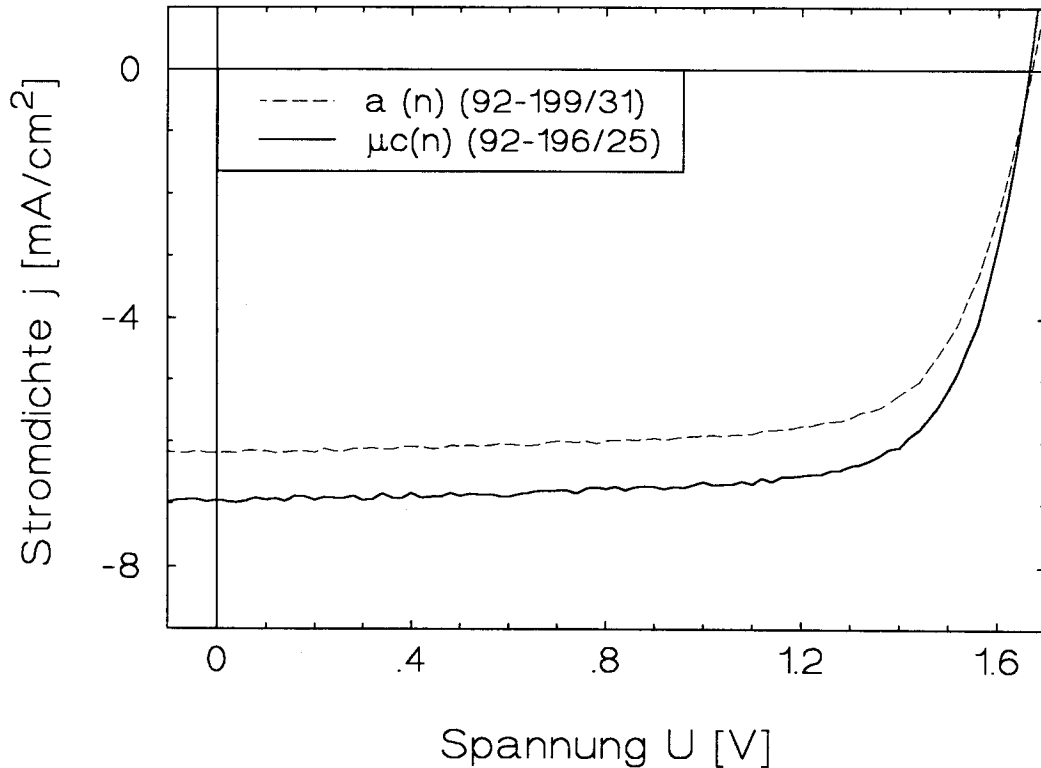


Abb. 25: PINPIN Kennlinien. Die in Zellenmitte auftretenden n-Schichten (n_1) weisen unterschiedliche, für amorphe bzw. mikrokristalline Schichten typische, Depositionsbedingungen auf.

Gegenüber den vorgestellten Kennlinien von Einfachzellen weisen die Stapelzellen eine etwa verdoppelte Leerlaufspannung und eine etwa halbierte Kurzschlußstromdichte auf, wie es nach einem einfachen Ersatzschaltbild auch erwartet wird. Man beobachtet bei den beiden Stapelzellen ein fast gleiches V_{oc} , während j_{sc} für die Stapelzelle mit der amorphen n-Schicht deutlich sichtbar geringer ist. Ein weiterer – allerdings mit dem Auge anhand der Kennlinie nicht so leicht sichtbarer – Unterschied besteht im Füllfaktor, der für dieselbe Zelle ebenfalls geringer ist. In Tabellenform stellen sich die Kenndaten so dar:

	Erste n-Schicht	η [%]	V_{oc} [V]	j_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	R_s [Ω]
92-199/31	amorph	7,4	1,67	6,17	71,9	25,1
92-196/25	" μc "	8,52	1,66	6,95	73,7	16,2

Die Depositionsbedingungen der mikrokristallinen n-Schicht wurde so gewählt, daß kein Effekt aufgrund der Querleitfähigkeit zu erwarten ist (n_1 ist wie n in 92-172). Mit LBIC kann im Falle der Stapelzelle der Effekt nicht direkt untersucht werden. Der Lichtstrahl erzeugt in der i-Schicht erst die zur Registrierung des zu messenden Stromes erforderliche Leitfähigkeit, und diese würde bei einer Querleitung in n_1 bei

Beleuchtung außerhalb der kontaktierten Zone in i_2 nicht mehr innerhalb der Zellenfläche bestehen.

Weil der Stromsammeleffekt ausgeschlossen ist, erwartet man bei verbesserten Kontakteigenschaften des inneren n-p-Kontaktes einen erhöhten Füllfaktor, der mit einer Verringerung des Serienwiderstand genannten – aus der Kennlinie bestimmten – R_s einhergehen sollte. Man beobachtet ein um $9\ \Omega$ verringertes R_s in Kombination mit einer Füllfaktorzunahme von (relativ) 2,5 %. Nach der oben angegebenen Faustformel (Kap. 3.2.2) erwartet man bei $\Delta R_s = 9\ \Omega$ eine Füllfaktorzunahme von 3,5 %. Der Füllfaktorunterschied beruht also auf einer Verbesserung des Serienwiderstandes, dessen Unterschied in den beiden untersuchten Stapelzellen durch den n-p-Kontakt bestimmt ist.

Für den Anstieg der Kurzschlußstromdichte können zwei Effekte verantwortlich sein: Erstens führt die Absorption von Licht in den beiden unterschiedlichen n_1 -Schichten zu einer unterschiedlichen Beleuchtungsstärke der i_2 -Schicht. Zweitens kann der Stromunterschied auch durch den veränderten inneren n-p-Kontakt hervorgerufen werden. Die außen verschwindende Spannung sagt nicht aus, daß im Punkt j_{sc} die am inneren Kontakt abfallende Spannung verschwindet. Damit ist eine Änderung in j_{sc} durch den n-p-Kontakt möglich.

Für den verbesserten n-p-Kontakt erwartet man eine Abnahme des Serienwiderstandes um ca. $25\ \Omega$ (siehe Kap. 3.2.3), während der Unterschied in R_s nur $9\ \Omega$ beträgt. Zwei Ursachen sind möglich: Die hier gewählte Bestimmungsmethode (R_s) für einen Serienwiderstand ist nicht sehr zuverlässig. Verschiedene Verfahren zur Bestimmung von Serienwiderständen aus einer Kennlinie ergeben verschiedene Werte [14]. Das hier gewählte Verfahren zeichnet sich durch die Einfachheit der Auswertung und nicht durch große Genauigkeit aus. Zweitens ist die Schichtdicke der n-Schicht sehr gering. Für die Solarzelle hat sie die schon erwähnte nominelle Dicke von 8 nm, während die entsprechende TCO-n-p-Silber-Struktur eine n-Schicht mit nomineller Dicke von 60 nm aufweist. Bei so dünnen n-Schichten kann nicht ausgeschlossen werden, daß ihre Oberfläche bzw. die n-p-Grenzfläche dann verändert ist.

Das Konzept der Stapelzelle verspricht, wie schon in der Einleitung betont wurde, eine Verringerung der Degradation. Ziel unserer ersten Degradationsexperimente ist es, diesen Effekt anhand der hier vorgestellten Einzel- und Stapelzellen zu untersuchen. Unter dem Sonnensimulator werden dazu ein Teil der Zellen der Depositionen 92-194 (Einzelzelle; Kennlinie siehe Abb. 23) und 92-196 (Stapelzelle; Kennlinie siehe Abb. 25) für 10 Stunden gealtert. Unter dem nicht für Dauerbetrieb ausgelegten Sonnensimulator kann keine – als Standard geltende – 1000-Stunden Alterung durchgeführt werden. Sie wird deshalb mit einer sogenannten "schnellen Alterung" unter intensiver monochromatischer Beleuchtung simuliert, in deren Anschluß die

Kennlinie wieder unter dem Solarsimulator vermessen wird. Die Abnahme des Wirkungsgrades durch die Degradation ist in Abb. 26 dargestellt.

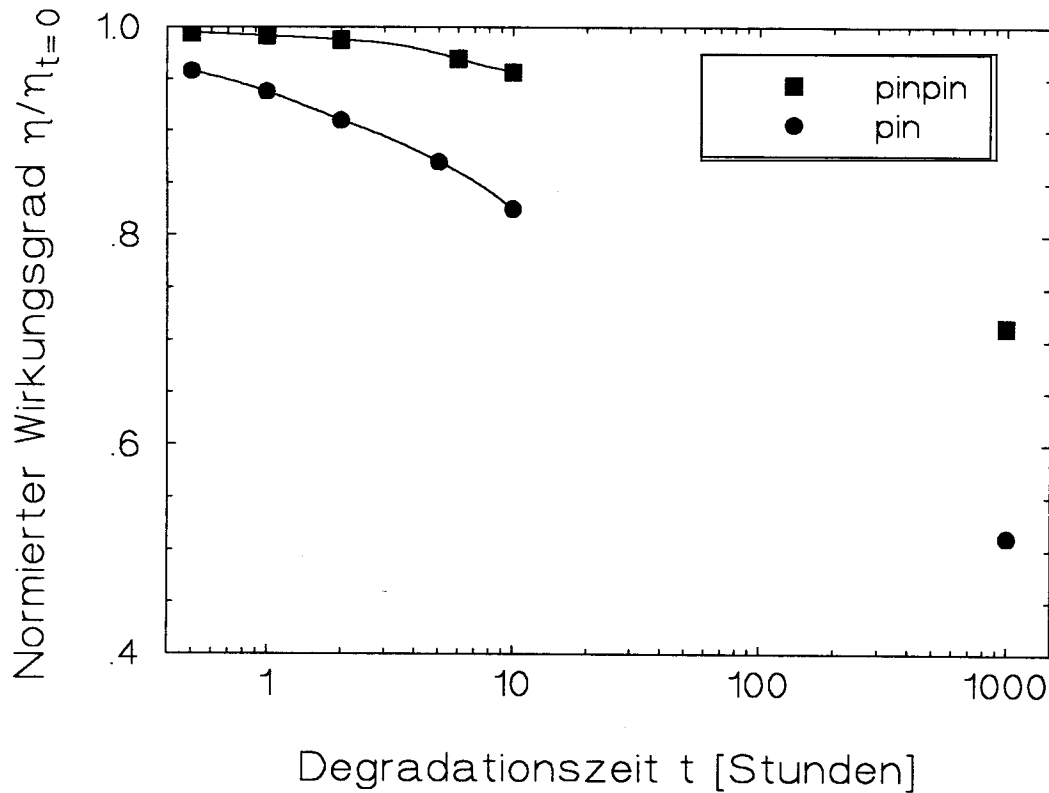


Abb. 26: Abnahme des Wirkungsgrades (Degradationskurven) einer pin-Einfachzelle und einer pinpin-Stapelzelle. Die Lichtalterung im Bereich bis zu 10 Stunden erfolgt unter einem Solarsimulator (siehe Kap. 2.3.5) bei 27°C, die 1000-Stunden Werte mit einer "schnellen Degradation" einer monochromatischen intensiven Laserstrahlung, die so gewählt wurde, daß sie mindestens einer 1000-Stunden-Alterung entspricht.

Die pinpin-Stapelzelle zeigt eine im Vergleich zur pin-Einfachzelle stark verringerte Wirkungsgradabnahme. Im Bereich bis 10 Stunden, in dem die Alterung unter dem Sonnensimulator erfolgte, ist die Wirkungsgradabnahme der Einfachzelle etwa viermal größer: Nach 10 Stunden für die Stapelzelle ca. 4 % und für die Einfachzelle ca. 18 %. Nach der "schnellen Alterung" (1000-Stunden-Werte in Abb. 26) ergibt sich für die pin-Zelle eine Abnahme des Wirkungsgrades auf etwa die Hälfte, während die Stapelzelle einen Abfall um ca. ein Viertel zeigt.

Es muß angemerkt werden, daß durch die große Wellenlänge der Laserstrahlung bei der schnellen Alterung die untere Zelle im Stapel relativ stärker degradiert wird als bei sonnenähnlichen Spektren. Deshalb kann festgestellt werden, daß die Wirkungsgradabnahme nach 1000 Stunden im für die Stapelzelle ungünstigsten Fall nur etwa die Hälfte derjenigen der Einfachzelle beträgt.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden neben Arbeiten zur lithographischen Strukturierung und zur Modulverschaltung an einer Dreikammer Plasmadepositionsanlage verschiedene n-dotierte Schichten präpariert und charakterisiert.

Erstens wurden amorphe n-Schichten ohne und mit Wasserstoffverdünnung hergestellt. Dabei wurde für beide Fälle dieselbe Leitfähigkeit in der Größenordnung von $10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$ erzielt.

Zweitens wurden Depositionsparameter für mikrokristalline n-Schichten gesucht. In Abhängigkeit von fünf einzeln variierten Präparationsparametern wurde die Leitfähigkeit untersucht. Der Präparationsparametersatz, der die höchste Leitfähigkeit von $80 (\Omega\text{cm})^{-1}$ – unseres Wissens nach überhaupt für 13,56 MHz PECVD – ergab, wurde verwendet, um die Schichten weiter zu charakterisieren: Ramanmessungen zeigen für die Schicht einen Hauptpeak bei 520 cm^{-1} , wie er für mikrokristalline Schichten erwartet wurde. Zwei Auswerteverfahren ergaben – bei im einzelnen unterschiedlichen Zahlen – einen überwiegenden Anteil durch die mikrokristalline Phase in der Schicht, während eines der Auswerteverfahren zusätzlich eine Aussage über die Phononenkohärenzlänge zuließ, die demnach bei nur einigen Nanometer lag. Die optische Charakterisierung ergab einen hohen Absorptionskoeffizienten von ca. $10^4 (\text{cm})^{-1}$ im Bereich von 0,5 bis 1,2 eV, während die Absorption im Energiebereich über 2,1 eV für die mikrokristallinen Schichten geringer war als für eine damit verglichene amorphe n-Schicht.

Kontaktwiderstandsuntersuchungen für die in Solarzellen auftretenden Schichtpaare wurden unter besonderer Berücksichtigung der verschieden hergestellten n-Schichten durchgeführt. Dazu wurde ein Meßverfahren nach Schade und Smith [1] aufgebaut. Dabei ergab sich für die n-Silber-Kontakte ein Kontaktwiderstand von ca. $0.2 \Omega\text{cm}^2$ für die amorphen und einer von ca. $0.01 \Omega\text{cm}^2$ für die mikrokristallinen n-Schichten. Beide Werte sind klein genug, um auf den Wirkungsgrad von amorphen Siliziumsolarzellen einen nur verschwindend kleinen Einfluß auszuüben. Bei Anwendung dieses Meßverfahrens auf das TCO-p-System, das dem Frontkontakt der Solarzelle entspricht, ergab sich ein Kontaktwiderstand von ca. $1 \Omega\text{cm}^2$, wobei die geringen Schichtleitfähigkeiten dabei eine Meßungenauigkeit von ca. $0.5 \Omega\text{cm}^2$ bewirkten. Für den im Inneren einer pinpin-Stapelzelle auftretenden Kontakt zwischen n- und p-Schicht wurde für eine amorphe n-Schicht ein Widerstand von ca. $25 \Omega\text{cm}^2$ ermittelt. Dieser Wert war bei Verwendung einer mikrokristallinen n-Schicht drastisch reduziert, so daß der ermittelte Meßwert in der Größe der dabei vorliegenden Meßungenauigkeit von $0.5 \Omega\text{cm}^2$ lag.

Die verschiedenen präparierten Schichten wurden im Anschluß daran in Solarzellen eingesetzt. Für die verschiedenen amorphen n-Schichten ergab sich kein wesentlicher Unterschied in der Solarzellencharakteristik der Einzelzellen. Durch den Einsatz von mikrokristallinen n-Schichten ergab sich zunächst ein scheinbar erhöhter Kurzschlußstrom bei verringertem Füllfaktor. Beides konnte eindeutig mit einem sogenannten "Stromsammeleffekt" erklärt werden, bei dem es sich um Strombeiträge der der Zellenkontaktierung benachbarten Bereiche handelt. Dieser Stromsammeleffekt ist auf die erhöhte Schichtleitfähigkeit der mikrokristallinen n-Schicht zurückzuführen, die in der Zelle bis zu etwa $10 (\Omega\text{cm})^{-1}$ beträgt. Dieser Stromsammeleffekt kann durch Verwendung geeignet präparierter n-Schichten vermieden werden.

Ziel der Entwicklung der mikrokristallinen Schichten war der Einsatz in Stapelzellen, bei denen der Vorteil des geringeren inneren n-p-Kontaktwiderstandes genutzt werden sollte. Durch die Verwendung einer mikrokristallinen n-Schicht anstelle der Verwendung einer amorphen n-Schicht am inneren n-p-Kontakt konnte eine Verbesserung des Stapelzellenwirkungsgrades um mehr als 1 % absolut (ca. 15 % relativ) demonstriert werden.

Bei Degradationsexperimenten an den präparierten Stapelzellen ist die Abnahme des Wirkungsgrades durch die Lichteinstrahlung gegenüber einer Einfachzelle in den ersten 10 Stunden auf ein Viertel, nach 1000 Stunden auf mindestens die Hälfte gesenkt.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Schade, Z. E. Smith
Contact resistance measurements for hydrogenated amorphous silicon solar cell structures
J. Appl. Phys. **59**, 1682 (1986)
- [2] P. G. Le Comber
Present and future applications of amorphous silicon and its alloys
J. Non-Cryst. Sol. **115**, 1 (1989)
- [3] K. Miyachi et al.
Fabrication of single PIN type solar cells with a high conversion efficiency of 13.0 %.
Proc. 11th E. C. PVSEC, Montreux, Schweiz (1992) (noch nicht erschienen)
- [4] Phototronics Solartechnik GmbH
ASI-Modul PM 608 A für Netzparallelbetrieb
Datenblatt, August 1992
(Der Hersteller gibt die Nennleistung mit ">27 W" an, teilte jedoch auf Nachfrage mit, daß die Anfangsleistung 37 W beträgt. Der Wirkungsgrad beträgt (bei einer Fläche von $98 \times 58 \text{ cm}^2$) demnach $\eta = 6,5 \%$.)
- [5] D. C. Staebler, C. R. Wronski
Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si
Appl. Phys. Lett. **31**, 292 (1977)
- [6] C. Beneking et al.
Silane deposition plasma and reactor characterization in the VHF range
Proc. 11th E. C. PVSEC, Montreux, Schweiz (1992) (noch nicht erschienen)
- [7] W. Juergens et al.
Economical patterning of series connected a-silicon modules
Proc. 7th E. C. PVSEC, Sevilla, Spanien, 494 (1986)
- [8] K. L. Chopra et al.
Transparent conductors - a status review
Thin solid films **102**, 1 (1983)
- [9] Patrick Chabloz
Panneau de a-Si:H fait a base de serigraphie (Projet de semestre)
Institut de Microtechnique, Universite de Neuchatel, Frankreich (1990)
- [10] Hans Breuer
dtv-Atlas zur Chemie
München (1983)
- [11] Y. Hishikawa et al.
An approach to high-efficiency a-Si solar cells by accurate determination and analysis of the optical absorption coefficient
Proc. 9th E. C. PVSEC, Freiburg, 39 (1989)
- [12] H. Munder et al.
A detailed raman study of porous silicon
Thin Solid Films, **221**, 27 (1992)
- [13] E. Bustarret et al.
Experimental determination of the nanocrystalline volume fraction in Silicon thin films from raman spectroscopy
Appl. Phys. Lett. **52**, 1675 (1988)
- [14] C. Ulrichs
Dynamischer und spektraler Response amorpher Silizium-Solarzellen
Institut für Halbleiterphysik und Optik, TU Braunschweig (1990) (Diplomarbeit)
- [15] Th. Kulessa et al.
Detection of local shunts, pinholes and thickness inhomogeneities in a-Si solar cells by

- light beam induced current (LBIC)
Proc. 11th E. C. PVSEC, Montreux, Schweiz (1992) (noch nicht erschienen)
- [16] T. Kulesa
Aufbau eines L B I C (Light Beam Induced Current) Meßplatzes für amorphe Siliziumsolarzellen
Institut für Schicht- und Ionentechnik, KFA, Jülich, Jül-2545 (1991) (Diplomarbeit)
- [17] G. Conte et al.
Low power deposition of highly conductive nc-Si:H Layer
Proc. 11th E. C. PVSEC, Montreux, Schweiz (1992) (noch nicht erschienen)
- [18] A. Madan and M. P. Shaw
The physics and application of amorphous semiconductors,
Academic Press, Boston, Mass., USA (1988)
- [19] G. Lucovsky et al.
Barrier-limited transport mechanisms in doped $\mu\text{c-Si}$ and $\mu\text{c-Si}_3\text{C}_2$
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **219**, 377 (1991)
- [20] E. A. T. Dirani et al.
Characterization of highly conductive phosphorus doped $\mu\text{c-Si:H}$ Films
Proc. 10th E. C. PVSEC, Lisboa, Portugal 181 (1991)
- [21] F. Demichelis et al.
Physical properties of undoped and doped microcrystalline SiC:H deposited by PECVD
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **219**, 413 (1991)
- [22] M. Trijssenaar et al.
Highly conductive micro-crystalline p- and n-type layers for amorphous silicon tandem solar cells
Proc. 11th E.C. PVSEC, Montreux, Switzerland (1992) (noch nicht erschienen)
- [23] T. Shimada et al.
Structural and photoelectric properties of ultra thin silicon films prepared by glow discharge method under microcrystalline-formation conditions
Proc. 9th E.C.PVSEC, Freiburg, 81 (1989)
- [24] L. Yang et al.
Microcrystalline silicon in a-Si:H based multijunction solar cells
Proc. MRS Fall meeting, Boston (1992) (noch nicht erschienen)
- [25] Forouhi und Bloomer
Optical properties of crystalline silicon semiconductors and dielectrics
Phys. Rev. B **38**, 1865 (1988)
- [26] H.Y.Wey
Surface of amorphous semiconductors and their contact with metals
Phys. Rev. B **13**, 3495 (1976)
- [27] H. Berger
Modellbeschreibung planarer ohmscher Metall-Halbleiterkontakte
RWTH, Aachen (1970) (Dissertation)
- [28] Y. Uchida
Light induced degradation in amorphous silicon solar cells
Proc. 7th E. C. PVSEC, Sevilla, Spanien 395 (1986)
- [29] Guimarães et al.
Use of $\mu\text{c-Si:H}$ wide band gap n- and p-type materials for producing solar cells by TCDDC System
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **118**, 617 (1988)
- [30] F. Leblanc et al.
Optical absorption, light trapping and power dissipation in a-Si:H solar cells analysed by photothermal deflection spectroscopy
J. Non-Cryst. Sol. **137&138**, 1165 (1991)

Anhang: Modulverschaltung

Idee und Entwurf einer Modulverschaltung

Zu Demonstrationszwecken wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, eine Modulverschaltung auf $10 \times 10 \text{ cm}^2$ großen Substraten durchzuführen. Dies wird hier gesondert erläutert, weil dabei vorwiegend technologische Verfahrensfragen behandelt werden.

Grundlage der Behandlung im Rahmen dieser Arbeit sind die thematischen Bezüge zum Hauptteil:

- Strukturierungsverfahren, die ausgewählt und angewandt werden müssen, sind schon bei den Kontaktwiderstandsmessungen erprobt.
- Die Kontaktproblematik wiederholt sich bei der Modulverschaltung vom Front- zum Rückseitenkontakt.

Konzept und Operatives

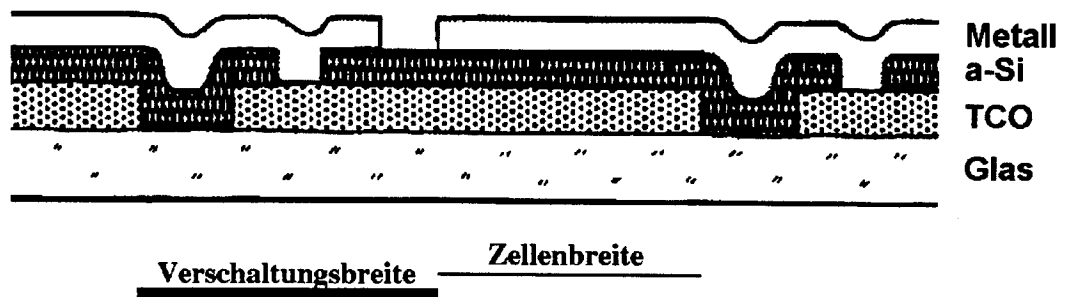
Es muß eine Verschaltung vorgenommen werden, die dazu dient, die Rückseite jeder Zelle mit der Vorderseite je einer Nachbarzelle zu verbinden (Reihenschaltung nebeneinanderliegender Solarzellenfelder). Die von kristallinen Zellen bekannte Kontaktierung der Vorderseite mit dünnen Metallstegen (grid-lines) ist aufgrund des hohen p-Flächenwiderstandes nicht praktikabel.

Als Verfahren der Strukturierung wird die Photolithographie gewählt. In unserem Fall liegt der Grund in der Verfügbarkeit dieses Verfahrens, wobei es durch seine Positioniergenauigkeit und Flankensteilheit grundsätzlich eine relativ kleine Verschaltungsbreite ermöglicht [7]. Betont werden muß an dieser Stelle, daß von uns kein Einstieg in die kommerzielle Nutzung einer Modulverschaltung geplant ist, weil wir unsere Depositionsanlage nur auf Forschungszwecke ausgerichtet haben.

Kombiniert wird die Photolithographie mit naßchemischen Ätzverfahren, deren Ätzrezepte in Kap. 2.2 aufgeführt sind.

Zwei mögliche Verschaltungsprinzipien zeigt Abb. 27.

Getrennte Spalte:



Überlappende Spalte:

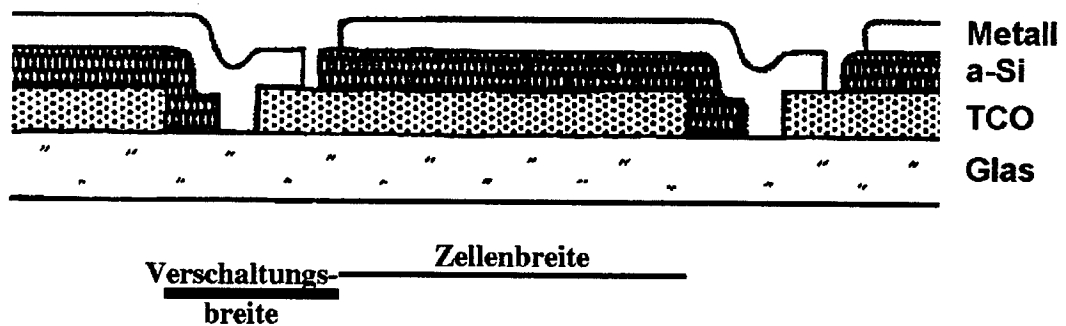


Abb. 27: Zwei Verschaltungsmethoden für Dünnschichtsolarzellen (nach einer Arbeit von Juergens et al. [7]).

Beiden Verfahren (und Abbildungsteilen) ist folgendes gemeinsam: Der Spalt im TCO bewirkt die elektrische Isolation der beiden Frontkontakte der einander benachbarten Solarzellen. Denselben Effekt erzielt der Spalt im Silber hinsichtlich der beiden Rückseitenkontakte. Der Spalt in den Halbleiterschichten bewirkt in Kombination mit der relativen Verschiebung der Spalte zueinander die Verbindung zwischen dem Rückseitenkontakt einer Zelle und dem Vorderseitenkontakt einer benachbarten.

Die beiden Verschaltungsmethoden unterscheiden sich in der Größe der relativen Verschiebung der Spalte im Verhältnis zu den Spaltbreiten.

In der Arbeit von Juergens et al. [7] wird die erforderliche Verschaltungsbreite bei festgelegten Spaltbreiten und Maßtoleranzen berechnet, woraus eine geringere – und

damit günstigere – Verschaltungsbreite für einander überlappende Spalte folgt. Deshalb wird dieses Prinzip gewählt, ohne daß hier die Abmessungen optimiert sind.⁸

Die normale Schrittabfolge (nachfolgend "A" genannt) ist folgende:

- A1. Lackstrukturierung für die Ätzung des TCO.
(a. Reinigen, b. Photolack aufschleudern, c. Belichten, d. Entwickeln)
- A2. Ätzen des TCO.
- A3. Nachbearbeiten:
(e. Photolack entfernen, f. Reinigen)
- A4. Deposition der a-Si:H-Schichten.
- A5. Lackstrukturierung für die Ätzung des a-Si:H (a. – d. wie bei A1.).
- A6. Ätzung des a-Si:H.
- A7. Nachbearbeitung (e. + f. wie bei A3.)
- A8. Ag aufdampfen
- A9. Lackstrukturierung für die Ätzung des Ag (a. – d. wie bei 1).
- A10. Ätzung des Ag.
- A11. Nachbearbeitung: Photolack entfernen.

Problematisch an diesem Verfahren ist folgendes: Gut isolierender Photolack wird auf die n-Schicht aufgebracht. Das für einen niederohmigen n-Silber-Kontaktwiderstand notwendige vollständige Entfernen des Photolackes ohne Schädigung der dünnen und rauen n-Schicht bereitet Schwierigkeiten

Deshalb wurde hier ein anderer Weg beschritten: Auf die unstrukturierten Halbleiterschichten wird ganzflächig Silber aufgebracht (nachfolgend Ag₁ genannt). Dieses wird mit Photolack so strukturiert, wie die Halbleiterschichten strukturiert werden sollen. Dann werden die Halbleiterschichten strukturiert, indem das Ag₁ als Strukturierungsmaske verwendet wird. Anschließend wird nochmals Silber aufgebracht (analog Ag₂), um schließlich doch Silber so strukturieren zu können, wie es nach dem Verschaltungsentwurf aussehen soll.

Der Vorteil besteht darin, daß der Photolack, der die Halbleiterschichten strukturieren soll, nicht mehr von diesen selbst, sondern vom Silber entfernt werden kann, bei dem wegen seiner hohen Leitfähigkeit keine vollständige Entfernung erforderlich ist. Zweitens kann die Rückseitenmetallisierung unmittelbar nach der Deposition erfolgen, was guten Kontakt zwischen n-Schicht und Silber garantiert (siehe Kap. 3.2.1).

⁸Die Optimierung der Abmessungen hängt letztendlich auch von der Frage ab, wie groß der Flächenwiderstand des verwendeten TCO – oder entsprechenden Frontkontaktes – ist: Breite Zellenstreifen sind ungünstig wegen des TCO-Flächenwiderstandes, schmale Zellenstreifen wegen des höheren Anteils der Verschaltungsbreite an der Gesamtbreite. Die Abmessungsoptimierung kann erst nach der Wahl des Strukturierungsverfahrens, der Positioniergenauigkeit und des TCO erfolgen.

Damit sieht der Ablauf folgendermaßen aus:

- B1. – B4. wie A1. – A4.
- B5. Ag₁ aufdampfen
- B6. Lackstrukturierung für die Ätzung des Ag₁ (entspricht A5.).
- B7. Ätzung des Ag₁.
- B8. Ätzung des a-Si:H (entspricht A6.).
- B9. Nachbearbeitung: Reinigen (entspricht zum Teil A7.).
- B10. – B14. wie A8. – A11. mit Ag₂

Hinzugekommen sind zwei Prozeßschritte, nämlich das Aufdampfen und das Abätzen von Ag₁ (B5. und B7.). Im Schritt B9. kann die Entfernung des Photolackes gegenüber A7. entfallen, weil die Ätzung in KOH viele Photolacke auflöst (z. B. den hier verwendeten Hoechst AZ 1512), so daß insgesamt nur ein Prozeßschritt mehr auftritt, mit dem man sich die geringere Kontaktproblematik erkauft.

Die Änderung in der Prozeßfolge ist auf jedes Verfahren übertragbar, das auf selektiver Ätzung der Halbleiterschichten nach strukturiertem Abdecken beruht. Dabei ist das Siebdruckverfahren zu nennen, weil bekannt ist, daß die Halbleiterschichten durch die Entfernung der Druckpasten geschädigt werden [7]. Dabei wird der Mehraufwand in zwei Prozeßschritten bestehen, wenn nicht eine Druckpaste auf Ag₁ (bzw. Analogon zu Schritt B6.) Verwendung findet, die durch die Ätzung in KOH automatisch wieder entfernt wird.

Ergebnisse

Zunächst soll gezeigt werden, daß die hier vorgestellte Verschaltungsmethode tatsächlich zu der gewünschten Verschaltung führt. Dazu wird das Oberflächenprofil einer Verschaltung in Abb. 28 gezeigt.

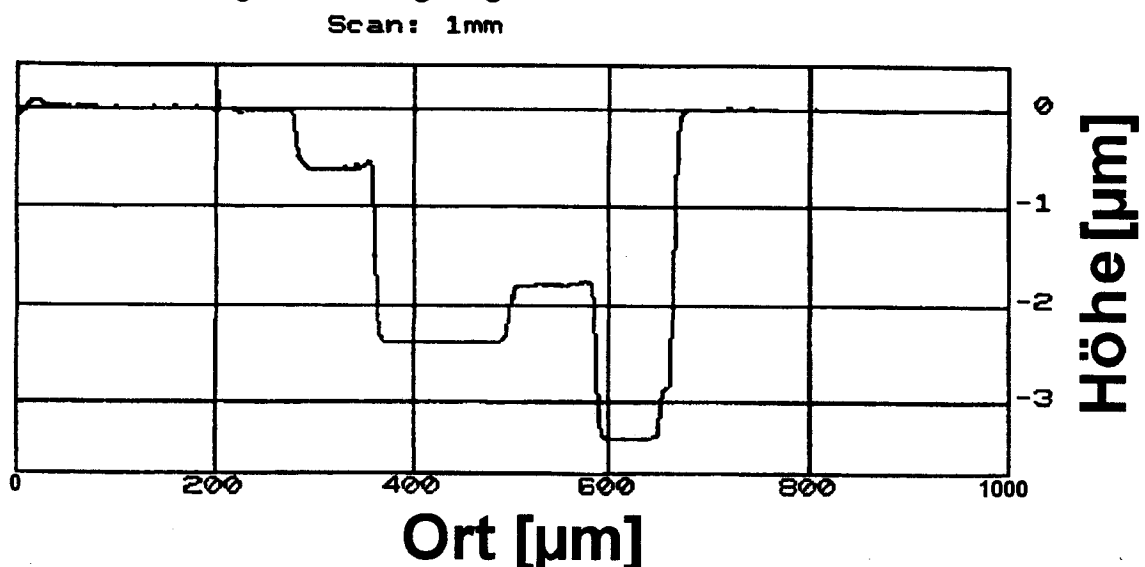


Abb. 28: Oberflächenprofil einer Verschaltung gemessen mit einem mechanischen Höhenprofilmeßgerät (siehe Kap. 2.3.1)

Mit Hilfe der Leveling-Funktion ist hier die Höhe 0 beiderseits der Verschaltung definiert, die damit die Höhe der Summe aller Schichten markiert. Dazwischen ist durch die drei Ätzschritte eine mehrfach gestufte Oberflächenstruktur zu erkennen, die in Anlehnung an die Symbolik von Abb. 27 in einer weiteren Abbildung interpretiert wird. Diese Interpretation bezieht sich auf die Frage, welche Schicht eine Stufe hervorruft. Unter Berücksichtigung der bekannten Schichtdicken und der Lithographiemasken ergibt sich Abbildung 29.

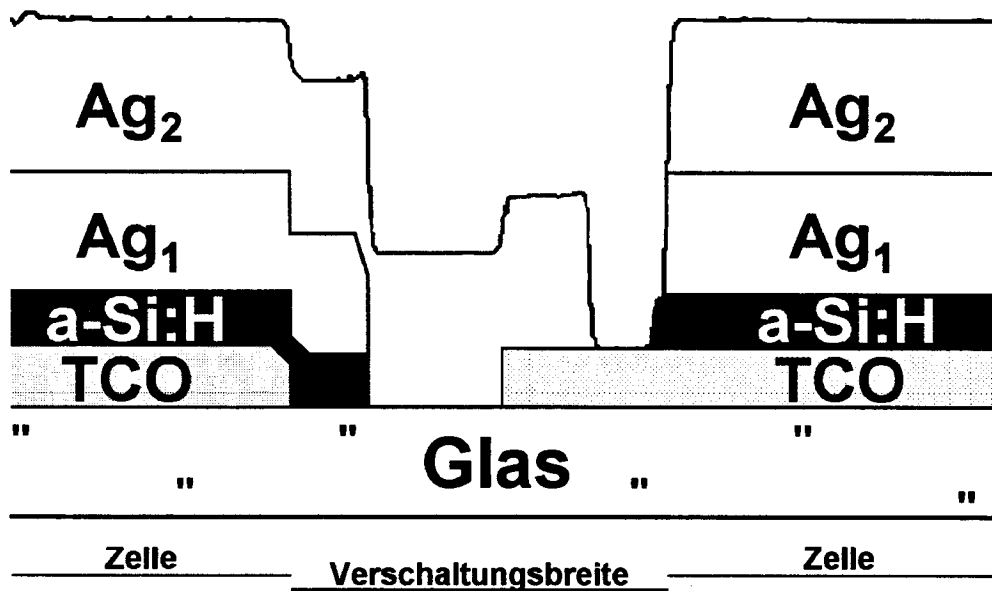


Abb. 29: Interpretation von Abb. 28. Die obere Linie ist das gemessene und in Abb. 28 gezeigte Oberflächenprofil. Die zugeordneten tieferliegenden – glatt dargestellten – Schichtgrenzen sind Interpretationen aufgrund der jeweils bekannten Schichtdicke in Übereinstimmung mit den Lithographiemasken. Die Glasdicke ist nicht maßstabgetreu.

Die Abb. 29 zeigt eine wie in Abb. 27 bei den überlappenden Spalten dargestellte Verschaltungsanordnung, die dort auch beschrieben ist. Die genauen Abmessungen ergeben sich aus den Lithographiemasken, während die Folge der Schichtgrenzen typisch für das Verfahren ist: Bei der Ätzung des Halbleiters wird die Ag_1 -Schicht benutzt, die deshalb zunächst genauso strukturiert ist. Dies gilt auf der in der Abbildung linken Seite des Spaltes nach fertiggestellter Verschaltung weiterhin, während auf der anderen Seite des Spaltes durch den Ätzschritt für Ag_2 (B13.) natürlich das Ag_1 mitabgeätzt wird und dort eine gemeinsame Ag_1 - Ag_2 -Stufe erzeugt.

Es bestand eine weitere Problematik, die den Erfolg – eine funktionsfähige Modulverschaltung mit Nachweis der Kennlinie – letztendlich verhinderte: Nach der Ätzung des Halbleiters weisen die Zellenflächen Löcher auf, die zum großen Teil mit bloßem Auge sichtbar sind. Diese werden durch das Bedampfen mit Ag_2 geschlossen

und erzeugen so Kurzschlüsse zwischen dem Front- und dem Rückseitenkontakt einer jeden Zelle. Dementsprechend kann keine Modulkennlinie vorgestellt werden.

Das Problem besteht darin, daß es nicht gelang, auf aufgedampftem Silber Photolack so aufzubringen, daß eine lochfreie Ätzung entsteht. Die Ursache liegt nicht in Löchern in der Silberschicht vor der Ätzung. Es besteht kein Grund zu der Annahme, daß der Photolack von der Silberätzung angegriffen wird. Vielmehr vermute ich ungenügende Reinigung des Substrates vor dem Aufschleudern des Photolackes als Ursache. Viele Reinigungsverfahren eignen sich jedoch nicht für aufgedampftes Silber.

Diese Fragestellung konnte allerdings aus Zeitgründen im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht vollständig behandelt werden, so daß kein fertiges Modul demonstriert werden kann.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen aber, daß die lithographische Strukturierung des Schichtsystems in der dargestellten Weise prinzipiell möglich ist.

Danksagung

Herrn Prof. H. Lüth danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Institut anzufertigen.

Herr Prof. H. Wagner ermöglichte diese Arbeit in seiner Abteilung und unterstützte sie durch sein Interesse und seine Diskussionsbereitschaft.

Zu besonderem Dank bin ich Herrn Dr. C. Beneking verpflichtet, der mit seiner ständigen Diskussionsbereitschaft, seinem Hintergrundwissen und seiner experimentellen Erfahrung wertvolle Anregungen und größtmögliche Unterstützung gewährte.

Ich danke Herrn W. Appenzeller, der seine Unterstützung bei technischen Aufgaben sehr großzügig und schnell gewährte und bei Problemen aller Art half.

Ich danke den Herren B. Rech und M. Kubon für die fruchtbare Zusammenarbeit im Depositionslabor und die vielen Diskussionen.

Die Ramanmessungen mit ihren Auswertungen führten die Herren S. Fronhoff, H. Münder und M. G. Berger (alle ISI-HL) und Herr Peter Hapke (ISI-PV) durch. Allen danke ich auch für die Diskussionen über die Frage, "was man nun tatsächlich weiß".

Aus der Gruppe "Solarzellenmeßtechnik" bin ich in besonderer Weise den Herren Dr. Th. Eickhoff und F. Birmans verpflichtet. Die ganze Gruppe zeichnet sich durch sehr gute Zusammenarbeit mit unserer Depositionsgruppe aus.

Die "schnelle Degradation" besorgte dankenswerterweise Herr Dr. R. Carius.

Ich danke allen Mitarbeitern der Abteilung Photovoltaik, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, worin ich Herr W. Knörchen einschließe, der leider schon kurz nach Beginn dieser Arbeit in einen entfernteren Aufgabenbereich wechselte.

Unter den Mitarbeitern des Institutes sind Frau C. Flörke und Frau M. Nonn hervorzuheben, die die lithographischen Masken fertigten. Den Herren A. Steffens, J. Gräber, F. Schröteler und Frau A. Pracht danke ich für ihre Zusammenarbeit im Reinraum; bei den beiden letztgenannten möchte ich mich für den unsauber hinterlassenen Reinraum entschuldigen. Herr G. Hallmanns sagte freundlicherweise die TCO-Substrate.

Für die kritische Durchsicht von Teilen des Manuskriptes danke ich Herrn B. Rech und Frau K. Winz.

Ich danke meinen Eltern, die nicht nur durch ihre finanzielle Unterstützung mein Studium ermöglichten.

Ein besonderer Dank geht an meine Frau Claudia, die nicht nur etliche sprachliche Fehler beseitigte, sondern mich auch einige Monate lang mit dem Institut teilen mußte.

JÜI-2751

April 1993

ISSN 0366-0885