

Betrachtung der Kristallinitätsentwicklung in mikrokristallinem Dünnschicht-Silizium mit in-situ Raman-Spektroskopie

Thomas Fink

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 405

ISBN 978-3-95806-289-4

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
IEK-5 Photovoltaik

Betrachtung der Kristallinitätsentwicklung in mikrokristallinem Dünnschicht-Silizium mit in-situ Raman-Spektroskopie

Thomas Fink

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 405

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-289-4

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
 Zentralbibliothek, Verlag
 52425 Jülich
 Tel.: +49 2461 61-5368
 Fax: +49 2461 61-6103
 zb-publikation@fz-juelich.de
 www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2018

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 405

D 82 (Diss., RWTH Aachen University, 2017)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-289-4

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird der Zusammenhang zwischen der Abscheidung von hydrogeneriertem mikrokristallinem Silizium ($\mu\text{-Si:H}$), der Entwicklung des kristallinen Volumenanteils und den Eigenschaften von Silizium-Dünnschichtsolarzellen untersucht. Mikrokristallines Silizium ist ein heterogenes Mischphasenmaterial und setzt sich aus kristallinen und amorphen Bereichen, Korngrenzen und Hohlräumen zusammen. Zur Herstellung von $\mu\text{-Si:H}$ wird standardmäßig das Verfahren der plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung (PECVD) verwendet. Der kristalline Volumenanteil von $\mu\text{-Si:H}$ ist von fundamentaler Bedeutung für die Materialqualität und lässt sich mit der Raman-Kristallinität abschätzen. Die günstigsten Eigenschaften von $\mu\text{-Si:H}$ für den Einsatz als Absorberschicht in Solarzellen werden im Übergangsbereich zu hydrogeneriertem amorphem Silizium (a-Si:H) und bei Raman-Kristallinitäten zwischen 60 % und 70 % beobachtet.

Um die Entwicklung der Raman-Kristallinität in Wachstumsrichtung zu charakterisieren, wurde ein institutseigener experimenteller Aufbau verwendet, der die Aufnahme von Raman-Spektren während der Siliziumabscheidung mit hoher Tiefenauflösung von < 10 nm ermöglicht. Dieser bereits bestehende Aufbau zur in-situ Raman-Spektroskopie wurde in der vorliegenden Arbeit weiterentwickelt: Es wurde ein Beschichtungsschutz entworfen, der die Beschichtungsrate auf den Raman-Optiken im PECVD-Reaktor um eine Größenordnung reduziert. Zudem wurden die Optikmaterialien für die Aufnahme der Raman-Spektren von $\mu\text{-Si:H}$ optimiert und die Datenauswertung wurde automatisiert.

Das homogene Siliziumwachstum im für Solarzellen relevanten Kristallinitätsbereich wird im Allgemeinen durch Wachstums- bzw. Prozessdrifte verhindert. Durch die in-situ Detektion der Raman-Spektren und das Nachregeln der Prozesseinstellungen kann das Schichtwachstum von $\mu\text{-Si:H}$ kontrolliert und Wachstums- bzw. Prozessdrifte können ausgeglichen werden.

Der erste Teil dieser Arbeit beschreibt das Wachstum von mikrokristallinem Silizium im für Solarzellen relevanten Kristallinitätsbereich. Obwohl die Prozesseinstellungen während der Deposition der Absorberschicht konstant waren, wurde ein absoluter Anstieg der Raman-Kristallinität um 20 % festgestellt. Zur Kompensation des inhomogenen Schichtwachstums wurden die Flüsse der Prozessgase in einem zweistufigen Verfahren angepasst. Hierdurch wurde ein konstantes Schichtwachstum bei einer Raman-Kristallinität von etwa 60 % in Wachstumsrichtung erreicht. Solarzellen mit diesen Kristallinitätsprofilen zeigten eine um absolut 0,4 % erhöhte Solarzellenkonversionseffizienz, die auf einen Anstieg der Kurzschlussstromdichte und eine Zunahme des Füllfaktors zurückzuführen ist. Jedoch wurden die höchsten Füllfaktoren, Kurzschlussstromdichten und offenen Klemmspannungen bei Solarzellen mit unterschiedlichen, nicht konstanten Kristallinitätsprofilen detektiert.

Im zweiten Teil der Arbeit wird eine Studie zum Wachstum des mikrokristallinen Siliziums auf unterschiedlich texturierten Substratoberflächen präsentiert. Raue Oberflächentexturen dienen der Lichteinkopplung und dem Lichteinfang in der Absorberschicht und lassen sich gemäß ihrer Strukturierung gruppieren. Auf schmalen bzw. breiten kraterartigen, ungeordneten Substratoberflächen wurde eine signifikante Abnahme der Raman-Kristallinität für Oberflächenöffnungswinkel kleiner als $(115 \pm 10)^\circ$ beobachtet. Auf periodisch geordneter Substratmorphologie sinkt die Raman-Kristallinität linear mit zunehmender Anzahl an Nanostrukturen. Die zweistufige Anpassung der Prozessgase wurde verwendet, um auf verschieden texturierten, breiten kraterartigen Substratoberflächen Absorberschichten mit konstantem Kristallinitätsprofil abzuscheiden. Auf diese Weise wurde unabhängig von der Substratmorphologie eine signifikante Steigerung der Solarzellenkonversionseffizienz erzielt, die maßgeblich auf die Erhöhung des Füllfaktors zurückzuführen ist. Die Kompensation morphologiebedingter Wachstumsunterschiede wurde auf schmalen kraterartigen Strukturen demonstriert. Die kontrollierte Abscheidung der Absorberschichten ermöglicht es, die photovoltaischen Parameter (Füllfaktor, Kurzschlussstromdichte und offene Klemmspannung) von Solarzellen mit unterschiedlich texturierten Frontkontakten unabhängig von der Raman-Kristallinität zu vergleichen.

Abstract

In this thesis, the correlation between the preparation of hydrogenated microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si:H}$), the evolution of the crystalline volume fraction and the performance of thin-film silicon solar cells is investigated. Microcrystalline silicon is a heterogeneous mixed phase material, composed of crystalline and amorphous domains, grain boundaries and voids. For the fabrication of $\mu\text{c-Si:H}$ plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) is a commonly used technique. The crystalline volume fraction of $\mu\text{c-Si:H}$ is of fundamental importance for the material quality and can be estimated by the Raman crystallinity. Most favorable material properties for the application as absorber layer in solar cells are detected close to the transition to hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) and for Raman crystallinities between 60 % and 70 %.

To characterize the evolution of the Raman crystallinity in growth direction, an institution's internal setup was used that enables the monitoring of Raman spectra during the silicon deposition with high depth resolution of < 10 nm. The already existing setup was developed further in this thesis: A coating protection was designed to reduce the coating rate on the Raman optics in the PECVD-reactor by one order of magnitude. Moreover, the optical materials were optimized for the detection of the Raman spectra of $\mu\text{c-Si:H}$ and the data analysis was automatized.

In general, homogeneous silicon layer growth within the crystallinity range suitable for solar cells is prevented by growth and process drifts. By means of the in-situ detection of the Raman spectra and the readjustment of the process settings silicon layer growth was controlled and growth respectively process drifts were compensated.

The first part of this thesis addresses the microcrystalline silicon growth in the crystallinity range suitable for solar cells. Although process settings were constant during the deposition of the absorber layer, an absolute increase of the Raman crystallinity by 20 % was observed. For

the compensation of the inhomogeneous layer growth process gas flows were adapted in two steps. As a result, constant layer growth with Raman crystallinities of approximately 60 % was achieved in growth direction. Solar cells with these crystallinity profiles exhibited strongly enhanced solar cell conversion efficiency by 0.4 % absolute, which can be attributed to an increase of the short circuit current density and fill factor, respectively. However, highest fill factors, short circuit current densities and open circuit voltages were detected for different, non-constant crystallinity profiles.

In the second part of this thesis a study on the growth of microcrystalline silicon on various surface-textured substrates is presented. Rough surface textures enable light coupling and light trapping in the absorber layer and can be grouped according to their structure. On narrow resp. broad crater-like and disordered substrate surfaces a decrease of the Raman crystallinity was observed for crater opening angles below approximately $(115\pm 10)^\circ$. On periodically textured substrate morphologies Raman crystallinity decreases linearly with increasing number of nanostructures. The two-step adaption of the process gases was applied to deposit absorber layers with constant crystallinity profiles on broad crater-like substrate surfaces. As a result, significant enhancement of the solar cell conversion efficiency, which is mainly caused by an increase of the fill factor, was obtained. The compensation of morphology-related growth differences was demonstrated on narrow crater-like structures. The controlled deposition of absorber layers enables the comparison of the photovoltaic parameters (fill factor, short circuit current density and open circuit voltage) of solar cells with various textured front contacts independent of the Raman crystallinity.

Abkürzungsverzeichnis

PECVD	Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung engl.: „Plasma-enhanced chemical vapor deposition“
LPCVD	Niederdruck-CVD engl.: „Low-pressure chemical vapor deposition“
XRD	Röntgendiffraktometrie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskop engl.: „atomic force microscope“
RMS	Quadratisches Mittel engl.: „root-mean-squared“
TO	Transversal optisches Phonon
FWHM	Volle Halbwertsbreite engl.: „full width at half maximum“
DSR	Differenzielle spektrale Empfindlichkeit engl.: „differential spectral response“
MFC	Massendurchflussregler engl.: „mass flow controller“
OES	Optische Emissionsspektroskopie
MPP	Punkt maximaler elektrischer Leistung auf der Kennlinie engl.: „maximum power point“
Nd: YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser
$\mu\text{-Si:H}$	Hydrogeneriertes mikrokristallines Silizium
a-Si:H	Hydrogeneriertes amorphes Silizium
c-Si	Monokristallines Silizium
a-Si	Amorphes Silizium
ZnO:Al	Aluminium-dotiertes Zinkoxid
ZnO:B	Bor-dotiertes Zinkoxid
$(\text{CH}_3)_3\text{B}$	Trimethylboran
PH_3	Phosphin
BaF_2	Bariumfluorid
CaF_2	Calciumfluorid
Al_2O_3	Saphir
SiH_4	Silan
$\text{SiH}_3\cdot$	Silyl-Radikal
KOH	Kaliumhydroxid
HCl	Salzsäure
HF	Flusssäure
H_2	Wasserstoff
Ag	Silber
Si	Silizium
H·	Wasserstoffradikal
I	Raman-Intensität
I_a	Raman-Intensität des in den amorphen Bereichen ($\mu\text{-Si:H}$) gestreuten Lichts
I_{480}	Raman-Intensität bei 480 cm^{-1}
I_c	Raman-Intensität des in den kristallinen Bereichen ($\mu\text{-Si:H}$) gestreuten Lichts
I_{520}	Raman-Intensität bei 520 cm^{-1}
I_{500}	Raman-Intensität bei 500 cm^{-1}
I_C^{RS}	Raman-Kristallinität

$I_C^{RS, in}$	In-situ gemessene Raman-Kristallinität
m	Steigung des Kristallinitätsprofils
Δm	Fehler der Steigung des Kristallinitätsprofils
$I_C^{RS, ex}$	Ex-situ gemessene Raman-Kristallinität
$\overline{I_C^{RS, in}}$	Mittlere End-Kristallinität
$I_C^{RS, konst}$	Konstante Raman-Kristallinität der i-Schicht (theor.)
$I_C^{RS, p, konst}$	Konstante Raman-Kristallinität der p-Schicht (theor.)
$I_C^{RS, p}$	Raman-Kristallinität der p-Schicht
$I^{560-660}$	Integrierte Raman-Intensität zwischen 560 cm^{-1} und 660 cm^{-1}
$I^{500-530}$	Integrierte Raman-Intensität zwischen 500 cm^{-1} und 530 cm^{-1}
$\Delta I_C^{RS, in}$	Fehler der in-situ gemessenen Raman-Kristallinität
$\Delta I_C^{RS, ex}$	Fehler der ex-situ gemessenen Raman-Kristallinität
$\Delta \overline{I_C^{RS, in}}$	Fehler der mittleren End-Kristallinität
$I_C^{RS, theo}$	Berechnete Raman-Kristallinität
I_0^i	Anfangsintensität des Laserlichts vor der i-Schicht
I_0^p	Anfangsintensität des Laserlichts vor der p-Schicht
I_R^p	Intensität des in der p-Schicht Raman-gestreuten Lichts
I_R^i	Intensität des in der i-Schicht Raman-gestreuten Lichts
dI_R	In einem infinitesimalen Schichtdickenelement gestreute Raman-Intensität
V_{OC}	Offene Klemmspannung
R_{Diff}	Differentieller Widerstand
R_{OC}	Differentieller Widerstand bei V_{OC}
V_{Bi}	Eingebaute Spannung, engl.: „built-in voltage“
V_{Bias}	Inverse Bias-Spannung
V	Solarzellen-Spannung
EQE	Externe Quanteneffizienz
ΔEQE	Fehler der externen Quanteneffizienz
IQE	Interne Quanteneffizienz
TR_{Zelle}	Totale Zellreflexion
V_p	Potentialverlauf im Plasmaraum
V_{Bulk}	Potential im Plasma-Bulk
V_{RF}	Hochfrequente Wechselfeldspannung
ΔV	Spannungsdifferenz
I_S	Strom
I_{SC}	Kurzschlussstrom, engl.: „short circuit current“
I_{Ph}	Photostrom
J	Stromdichte
J_{SC}	Kurzschlussstromdichte
ΔI	Stromdifferenz
η	Solarzellenkonversionseffizienz
P_{in}	Strahlungsleistung
qV_{Bi}	Bandverbiegung
E_L	Leitungsband-Energie
E_V	Valenzband-Energie
p	p-dotierte Silizium-Schicht
i	Intrinsische Silizium-Schicht
n	n-dotierte Silizium-Schicht
d_{Debye}	Debye-Länge
d	Silizium-Schichtdicke
d_p	Dicke der p-Schicht
d_R	Radikal-Durchmesser
d_{ZnO}	Schichtdicke des Zinkoxids
d_{Ges}	Gesamte Schichtdicke
d_{inf}	Informationstiefe eines Raman-Spektrums
p	Periodenlänge periodisch texturierter Nanostrukturen

k_B	Boltzmann-Konstante
eV	Elektronenvolt
e	Euler'sche Zahl
T	Gastemperatur
T_H	Heizer-Temperatur
t_{HF}	Ätzdauer in Flußsäure
t	Depositionsdauer
$t_{\text{Deposition}}$	Gesamte, für die Abscheidung der Absorberschicht verwendete Depositionsdauer
$t_{H\text{Plasma}}$	Behandlungsdauer mit einem Wasserstoff-Plasma
E_F	Fermi-Energie
E_γ	Photonenenergie
q	Elementarladung
Σ	Proportionalitätskonstante
R_{Grenz}	Anteil des Lichts, welches an einer glatten Grenzfläche reflektiert wird
R	Depositionsrate
p_D	Depositionsdruck
P_{RF}	Eingestellte Leistungsdichte
SC	Silankonzentration
SC_i	Anfängliche Silankonzentration
ΔSC	Steigung der Silankonzentration
SC_K	Silankonzentration bei einer Depositionszeit von 180 s
SC_B	Gesamtanstieg/-abfall der Silankonzentration während des späteren Schichtwachstums
f_{RF}	Frequenz der Wechselfspannung
R_{\square}	Durch Vier-Punkt-Messung bestimmter Schichtwiderstand
∇	Gradientenoperator
λ_{Laser}	Laserwellenlänge
λ_{mW}	Mittlere freie Wellenlänge, engl.: „mean free path“
λ_1	Untere Grenze der Wellenlänge für die Bestimmung der externen Quanteneffizienz
λ_2	Obere Grenze der Wellenlänge für die Bestimmung der externen Quanteneffizienz
Φ	Photonenflussdichte
Φ_{SiH_4}	Fluss des Monosilans
Φ_{H_2}	Fluss des Wasserstoffs
V_{MPP}	Spannung am MPP
I_{MPP}	Strom am MPP
P_{MPP}	Leistung am MPP
FF	Füllfaktor
λ	Wellenlänge
$1/\lambda$	Wellenzahl
α_{Si}	Absorptionskoeffizient für mikrokristallines Silizium
α_L	Absorptionskoeffizient bei der Wellenlänge des Laserlichts
$\alpha_{L,i}$	Absorptionskoeffizient des Laserlichts in der i-Schicht
α_R	Absorptionskoeffizient des Raman-gestreuten Lichts
$\alpha_{R,i}$	Absorptionskoeffizient des Raman-gestreuten Lichts in der i-Schicht
α_{Mittel}	Mittlerer Absorptionskoeffizient
n_I	Ionendichte
n_e	Elektronendichte
n_1	Brechungsindex Material 1
n_2	Brechungsindex Material 2
n_{ZnO}	Brechungsindex von Zinkoxid
σ_a	Standardabweichung des Messrauschens zwischen 400 cm^{-1} und 450 cm^{-1}
σ_S	Standardabweichung des Messrauschens zwischen 560 cm^{-1} und 660 cm^{-1}
W^α	Winkelverteilung
$W_{\text{max}}^{\alpha_1}$	Winkelverteilungsmaximum der Substratoberfläche
$\Delta W_{\text{max}}^{\alpha_1}$	Fehler von $W_{\text{max}}^{\alpha_1}$
$W_{\text{max}}^{\alpha_2}$	Winkelverteilungsmaximum der Absorberschichtoberfläche
$\Delta W_{\text{max}}^{\alpha_2}$	Fehler von $W_{\text{max}}^{\alpha_2}$

ρ	RMS-Rauigkeit
ξ	Korrelationslänge
A	Oberflächenvergrößerung
x, y	Ortskoordinaten
$z(x,y)$	z -Koordinate am Punkt (x, y)
h	Kratertiefe
b	Kraterbreite
θ	Einfallswinkel der Wasserstoffradikale
β	Neigungswinkel eines Oberflächenelements
α	Oberflächen- bzw. Krateröffnungswinkel

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden	5
2.1 Silizium-Dünnschichtsolarzellen	5
2.1.1 Funktionsweise und Kenngrößen von Dünnschichtsolarzellen	5
2.1.2 Hydrogeneriertes amorphes und mikrokristallines Silizium	9
2.1.3 Lichteinfang in Dünnschichtsolarzellen.....	13
2.2 Charakterisierungsmethoden	15
2.2.1 Rasterkraftmikroskopie	15
2.2.2 Rasterelektronenmikroskopie	19
2.2.3 Raman-Spektroskopie	19
2.2.4 Solarzellenkontaktierung und Aufnahme von Solarzellen-Kennlinien	22
2.2.5 Externe Quanteneffizienz	23
2.3 Herstellung von hydrogeneriertem mikrokristallinem Silizium	24
2.3.1 Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD).....	25
2.3.2 Konfiguration der PECVD-Reaktoren	27
2.3.3 Prozesseinstellungen und Depositionsbedingungen.....	28
2.4 In-situ Raman-Spektroskopie	30
3 Optimierung des in-situ Raman-Aufbaus und der Datenanalyse	35
3.1 Modifikationen des optischen Zugriffs im PECVD-Reaktor	35
3.1.1 Linsenmaterial.....	36
3.1.2 Beschichtungsschutz für die Linse	37
3.1.3 Beschichtungsreduktion des Quarzplättchens	39
3.2 Signalanalyse bei geringen Silizium-Schichtdicken	43
3.2.1 Ex-situ Charakterisierung der anfänglichen Wachstumsphase.....	44
3.2.2 Auswirkungen der Lasereindringtiefe auf die Bestimmung der Raman-Kristallinität.....	45
3.2.3 Bestimmung des Substratuntergrunds	48
3.2.4 Zeitliche Entwicklung der Signalbeiträge	51
3.2.5 Zusammenfassung	54

3.3	Konfidenzintervalle der Kristallinitätsprofile	56
3.4	Zusammenfassung	59
4	Auswirkungen kontrolliert abgeschiedener Absorberschichten auf die Solarzelleneigenschaften	61
4.1	Entwicklung der Raman-Kristallinität bei konstanten Prozesseinstellungen	62
4.1.1	Optimales Kristallinitätsprofil bei konstanten Prozesseinstellungen	62
4.1.2	Reproduzierbarkeit von Absorberschichten	65
4.1.3	Prozesskontrolle	66
4.2	Auswirkungen einer modifizierten Raman-Kristallinität während der anfänglichen Wachstumsphase	69
4.2.1	Bestimmung der Wachstumsrate bei unterschiedlicher Silankonzentration	69
4.2.2	Optimierung der anfänglichen Wachstumsphase	70
4.2.3	Einfluss der anfänglichen Wachstumsphase auf die externe Quanteneffizienz	73
4.2.4	Einfluss eines Wasserstoffplasmas auf die p-dotierten Schichten und Auswirkungen auf die Solarzelleneigenschaften	75
4.3	Auswirkungen einer modifizierten Raman-Kristallinität während des späteren Schichtwachstums	78
4.4	Zusammenfassung	81
5	Wachstumskontrolle für mikrokristallines Silizium auf unterschiedlich texturierten Substratoberflächen	83
5.1	Entwicklung der Raman-Kristallinität auf unterschiedlich texturierten Substratoberflächen	84
5.1.1	Schichtwachstum auf breiten, kraterartigen Strukturen	84
5.1.2	Schichtwachstum auf schmalen, kraterartigen Strukturen	89
5.1.3	Schichtwachstum auf periodischen Imprint-Strukturen	92
5.1.4	Zusammenfassung	96
5.2	Korrelation zwischen der Oberflächengeometrie und der Entwicklung der Raman-Kristallinität	98
5.2.1	Bestimmung und Entwicklung der Oberflächenwinkelverteilung	98
5.2.2	In-situ Charakterisierung der Oberflächenwinkelverteilung	102
5.2.3	Korrelation zwischen der Raman-Kristallinität und der Oberflächenwinkelverteilung	104
5.2.4	Diskussion zur Kristallisierung von mikrokristallinem Silizium auf rauen Substratoberflächen	106
5.2.5	Zusammenfassung	109
5.3	Prozesskontrolle für das Wachstum von Absorberschichten mit konstantem Kristallinitätsprofil auf breiten kraterartigen Strukturen	110
5.3.1	Mikrokristallines Schichtwachstum auf breiten kraterartigen Substratoberflächen bei konstanten Prozesseinstellungen	110

5.3.2	Kontrollierte Siliziumabscheidung auf breiten kraterartigen Strukturen.....	114
5.3.3	Elektrische und optische Charakterisierung von Solarzellen mit kontrolliert abgeschiedenen Absorberschichten auf breiten kraterartigen Substrattexturen	117
5.3.4	Zusammenfassung	122
5.4	Kompensation morphologiebedingter Wachstumsdrifte auf schmalen kraterartigen Strukturen .	123
5.4.1	Mikrokristallines Schichtwachstum auf schmalen kraterartigen Substratoberflächen bei identischen Prozesseinstellungen	124
5.4.2	Anpassung der Prozesseinstellungen für die Siliziumabscheidung auf schmalen kraterartigen Strukturen	126
5.4.3	Charakterisierung von Solarzellen mit deckungsgleichen Kristallinitätsprofilen auf schmalen kraterartigen Substrattexturen.....	127
5.4.4	Zusammenfassung	131
5.5	Zusammenfassung	132
6	Zusammenfassung und Ausblick	135
	Anhang	141
	Literaturverzeichnis	147
	Danksagung	165

1 Einleitung

Für die Erzeugung erneuerbarer Energien stellt die Nachhaltigkeit von Rohstoffen einen wichtigen Grundpfeiler dar. Das Rohstoffvorkommen von Silizium ist nahezu unerschöpflich, da die Erdkruste zu etwa 25,8 % aus diesem Element besteht [1]. Die jährlich auf der Erde ankommende Sonnenenergie übersteigt den globalen Primärenergieverbrauch um mehr als das 7000-fache [2]. Solarzellen aus Silizium bieten eine elegante Möglichkeit, die solare Strahlung in elektrischen Strom umzuwandeln. Die erste hocheffiziente, aus kristallinem Silizium bestehende Solarzelle wurde 1954 von Chapin, Fuller und Paerson [3] hergestellt. Neben kristallinem Silizium wird auch Dünnschicht-Silizium in photovoltaischen Bauelementen verwendet [4, 5]. Einsatzbereiche für dieses Material bieten Heterostruktur- oder Dünnschicht-Solarzellen. Heterostruktursolarzellen sind von großer industrieller Bedeutung und erreichen Modul-Wirkungsgrade von bis zu 25,6 % [6]. In Dünnschicht-Solarzellen können die Trägermaterialien aus Glas durch flexible, günstige Materialien ersetzt werden [7]. Zudem ermöglichen die in Dünnschicht-Solarzellen erreichten hohen Spannungen den Einsatz in der Wasserstoffgewinnung [8].

Als Absorbermaterialien in Dünnschicht-Solarzellen werden hydrogeneriertes amorphes (a-Si:H) und mikrokristallines Silizium ($\mu\text{c-Si:H}$) verwendet. Die erste Solarzelle mit einer Absorberschicht aus a-Si:H wurde 1976 von Carlson und Wronski hergestellt [9]. Zur Abscheidung von Solarzellen mit mikrokristallinen Absorberschichten waren die Arbeiten von Vetterl et al. [10] und Meier et al. [11] wegweisend. Strukturell stellt mikrokristallines Silizium ein heterogenes Mischphasenmaterial mit kristallinen und amorphen Bereichen, Korngrenzen und Hohlräumen dar [10]. Eine fundamentale Kenngröße von mikrokristallinem Silizium ist der kristalline Volumenanteil, welcher über das Massenverhältnis zwischen den Kristalliten und amorphen Bereichen in $\mu\text{c-Si:H}$ definiert ist. Optimale Absorberschichteigenschaften für den Einsatz in Solarzellen werden in einem schmalen Prozessfenster nahe dem Phasenübergang zu a-Si:H und bei einem kristallinen Volumenanteil von 60 % bis 70 % beobachtet [10, 12-16].

Ein weit verbreitetes Verfahren zur Herstellung von Dünnschicht-Silizium ist die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) [10, 17, 18]. Bei dieser Methode werden Prozessgase über eine hochfrequente Wechselspannung zwischen zwei Elektroden dissoziiert. Die darüber bereitgestellten Präkursor-Teilchen werden zur Deposition von Dünnschicht-Silizium auf einem Substrat verwendet. Ein großer Vorteil des PECVD-Verfahrens besteht darin, dass die dünnen Silizium-Schichten großflächig abgeschieden werden können [18].

Die Deposition von $\mu\text{c-Si:H}$ mit PECVD ist stets mit Prozess- und Wachstumsdriften verbunden, die einen konstanten kristallinen Volumenanteil im für Solarzellen günstigen Kristallinitätsbereich verhindern. Prozessdrifte, die ein homogenes Wachstum unterdrücken, wurden beispielsweise von Donker et al. untersucht und sind unter anderem auf Diffusionseffekte der Prozessgase und ein plasmainduziertes Aufheizen des Substrats zurückzuführen [13]. Bei mittleren Kristallinitäten wurde beobachtet, dass sich die Kristallite mit zunehmender Schichtdicke konisch in Wachstumsrichtung verbreitern [10, 19]. Dieser Wachstumsdrift kann besonders während der anfänglichen Wachstumsphase zu einem starken Anstieg des kristallinen Volumenanteils führen [10, 19]. Außerdem ist bekannt, dass die raue Oberflächenmorphologie von Substraten, die für eine effiziente Lichtabsorption in der Solarzelle essentiell ist, die Materialqualität der aufwachsenden Schicht beeinträchtigt [20-22].

Um Zugang zur Entwicklung der Materialstruktur in Wachstumsrichtung zu erlangen, wurden verschiedene in-situ Diagnostik-Methoden eingesetzt. Bei der optischen Emissionsspektroskopie wurden Plasmaparameter während der PECVD-Abscheidung detektiert [23, 24]. Die Methode ermöglicht jedoch keinen direkten Zugriff auf die Materialeigenschaften. Das Verfahren der Ellipsometrie bietet eine hohe Tiefenauflösung [25, 26], stößt allerdings an seine Grenzen, wenn die wachsende Oberfläche stark unterschiedliche Topographien aufweist.

In dieser Arbeit wird ein institutseigener experimenteller Aufbau verwendet, der die in-situ Aufnahme von Raman-Spektren ermöglicht [27]. Aus den Raman-Spektren wird mit der Raman-Kristallinität eine Kenngröße zur Abschätzung des kristallinen Volumenanteils ermittelt [19, 28, 29]. In dem Versuchsaufbau wird die Anregung der Raman-Streuung und die

Sammlung des Raman-gestreuten Lichts über eine Durchführung in der PECVD-Elektrode erzielt [30]. Dabei können Raman-Spektren bei herkömmlichen Wachstumsraten ($\sim 0,5$ nm/s) mit einer Tiefenauflösung von < 10 nm in Wachstumsrichtung detektiert werden. Folglich lassen sich für die in der Regel $1 \mu\text{m}$ bis $2 \mu\text{m}$ dicken Absorberschichten Wachstumsprofile erstellen, die Rückschlüsse auf die Entwicklung der Raman-Kristallinität zulassen [31].

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, den Zusammenhang zwischen den Prozesseinstellungen, der Entwicklung der Raman-Kristallinität von mikrokristallinem Silizium und den Eigenschaften von Silizium-Dünnschichtsolarzellen zu untersuchen und Wachstumsdrifte auszugleichen.

In **Kapitel 2** wird eine Übersicht zu den theoretischen Grundlagen von Solarzellen und den Materialeigenschaften von amorphem und mikrokristallinem Silizium gegeben. Außerdem werden die verwendeten experimentellen Methoden präsentiert und der institutseigene Aufbau zur in-situ Raman-Spektroskopie vorgestellt.

In **Kapitel 3** werden Untersuchungen zur Siliziumbeschichtung der Kammeroptiken präsentiert und die Datenanalyse der in-situ detektierten Raman-Spektren wird behandelt. Wie in [32] erläutert wurde, verringert sich die Signalintensität des in-situ detektierten Raman-Lichts durch die hohe Beschichtung der Kammeroptiken. Hierdurch nimmt das Signal-Rausch-Verhältnis während der Siliziumabscheidung ab.

In **Kapitel 4** werden Experimente zum mikrokristallinen Wachstum bei konstanten Prozesseinstellungen beschrieben. Es wird vorgestellt, wie sich ein homogenes Schichtwachstum durch das Nachregeln der Prozesseinstellung realisieren lässt und welche Auswirkungen eine konstante Entwicklung der Raman-Kristallinität auf die Solarzelleneigenschaften hat. Zudem wird diskutiert, ob sich die Materialqualität der mikrokristallinen Absorberschicht durch gezielte Veränderungen der Prozesseinstellungen erhöhen lässt.

In **Kapitel 5** werden Untersuchungen zum mikrokristallinen Wachstum auf Substratoberflächen, die verschiedene Mechanismen der Lichtkopplung und des Lichteinfangs abdecken, präsentiert. Die Parametrisierung der verschiedenen texturierten Substrate mit Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen wird vorgestellt und die Korrelation zwischen der Substratmorphologie und der Entwicklung der Raman-Kristallinität erörtert.

Außerdem wird in diesem Kapitel beschrieben, wie sich das mikrokristalline Wachstum auf unterschiedlich texturierten Substraten durch die Nachführung der Prozesseinstellungen kontrollieren lässt.

In **Kapitel 6** werden die Resultate dieser Arbeit zusammengefasst und es wird ein Ausblick präsentiert.

2 Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zur Herstellung und Charakterisierung von Dünnschichtsolarzellen aus hydrogeneriertem amorphem (a-Si:H) und mikrokristallinem ($\mu\text{c-Si:H}$) Silizium erörtert. Zur Einführung in die Thematik wird die Funktionsweise von Dünnschichtsolarzellen beschrieben (s. Kapitel 2.1). Anschließend werden Methoden vorgestellt, die zur Charakterisierung der funktionalen Schichten dienen und in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden (s. Kapitel 2.2). In Kapitel 2.3 wird auf das Verfahren der plasmaunterstützten, chemischen Gasphasenabscheidung (PECVD) eingegangen. Das Wachstum von mikrokristallinem Silizium lässt sich während der PECVD-Abscheidung mit der in [32] entwickelten Technologie der in-situ Raman-Spektroskopie beobachten. Der dazu notwendige Versuchsaufbau wird in Kapitel 2.4 präsentiert.

2.1 Silizium-Dünnschichtsolarzellen

Im Folgenden werden zunächst Dünnschichtsolarzellen allgemein betrachtet und die charakteristischen Kenngrößen dieser Bauelemente werden definiert. Danach werden die elektrischen und optischen Eigenschaften von a-Si:H und $\mu\text{c-Si:H}$ und die daraus resultierenden Konsequenzen für den Einsatz in Silizium-Dünnschichtsolarzellen diskutiert. Zudem werden verschiedene Konzepte für den Lichteinfang in den Solarzellen erläutert.

2.1.1 Funktionsweise und Kenngrößen von Dünnschichtsolarzellen

Um die Strahlungsleistung des Sonnenlichts in einem Halbleiter in elektrische Leistung umzuwandeln, müssen die Photonen im Festkörper absorbiert und die angeregten Ladungsträger räumlich getrennt werden. Herkömmliche, siliziumbasierte Solarzellen bestehen aus mono- bzw. polykristallinem Silizium und weisen eine Bandlücke von 1,12 eV auf [33, 34]. Als Bandlücke wird der energetische Abstand zwischen dem Valenz- und dem

Leitungsband im Halbleiter bezeichnet. Zur Anregung eines Elektrons vom Valenz- in das Leitungsband ist mindestens die Energie vom Betrag der Bandlücke erforderlich. Bei Photonenenergien $E_\gamma > 1,12$ eV und ausreichender Schichtdicke (einige 100 μm) absorbiert monokristallines Silizium den Großteil der solaren Strahlung. Die Separation der Elektron-Loch-Paare, die bei der Absorption erzeugt werden, erfolgt durch das elektrische Feld an einem weniger als 1 μm breiten pn-Übergang [3] (zu den physikalischen Hintergründen eines pn-Übergangs s. [35-37]). Obwohl der pn-Übergang nur einen geringen Volumenanteil in den Absorberschichten einnimmt, ermöglicht die hohe Diffusionslänge der Ladungsträger in mono- bzw. polykristallinem Silizium eine effiziente Ladungsträgersammlung [38].

Im Gegensatz zu mono- und polykristallinem Silizium ist die Diffusionslänge in a-Si:H und $\mu\text{c-Si:H}$ deutlich geringer [4, 39]. Die Trennung der Elektronen und Löcher erfolgt in diesen Materialien durch ein elektrisches Feld, welches Ladungsträger mit unterschiedlichem Vorzeichen dazu zwingt, in entgegengesetzte Richtungen zu driften. Hierdurch wird verhindert, dass die Elektronen und Löcher unmittelbar nach ihrer Anregung wieder rekombinieren. Die Schichtabfolge einer Solarzelle mit einem eingebauten elektrischen Feld ist in Abbildung 2.1 a) skizziert. In der dargestellten Konfiguration dringt das Licht durch das Glassubstrat in die Solarzelle ein. Die p- und n-dotierten Schichten sind typischerweise 20 nm bis 40 nm dick und induzieren auf Grund ihrer verschiedenen Polarität ein elektrisches Feld in der Absorberschicht. Die Absorberschichten sind undotiert („i-Schicht“) und üblicherweise 300 nm (a-Si:H) bzw. 1300 nm ($\mu\text{c-Si:H}$) dick. Sowohl der texturierte Front- als auch der raue Rückkontakt dienen der Streuung des einfallenden bzw. nicht absorbierten Lichts. Auf diese Weise wird die Schichtdicke, die das Licht im Absorbermaterial durchläuft, effektiv verlängert [40]. Als Frontkontakt kann Aluminium dotiertes Zinkoxid (ZnO:Al) verwendet werden [41]. Dieses Material ist zugleich leitfähig und für den größten Teil des solaren Spektrums transparent. Der Rückkontakt besteht beispielsweise aus thermisch aufgedampftem Silber.

In Abbildung 2.1 b) ist ein vereinfachtes Energieband-Diagramm der pin-Solarzelle aus Abbildung 2.1 a) schematisch dargestellt. Unter Kurzschlussbedingungen (Front- und Rückkontakt lastfrei verbunden) ist die Fermi-Energie E_F idealerweise flach. Folglich sind das Leitungs- und das Valenzband energetisch „verbogen“ [37]. Die Höhe der Bandverbiegung ist abhängig von der Dotierkonzentration und wird durch das Produkt aus der eingebauten

Spannung V_{Bi} (engl.: „built-in voltage“) und der Elementarladung q beschrieben. Wird in der i-Schicht ein Elektronen-Loch-Paar erzeugt, driften die Ladungsträger im elektrischen Feld in Richtung der dotierten Schichten. Dem Vorzeichen ihrer Ladung entsprechend bewegen sich die Elektronen zur n- und die Löcher zur p-Schicht (s. Abbildung 2.1 b)). Da die Solarzellenkontakte kurzgeschlossen sind, fließen die Ladungsträger, die nicht rekombinieren, mit einem Photostrom I_{ph} ab [37].

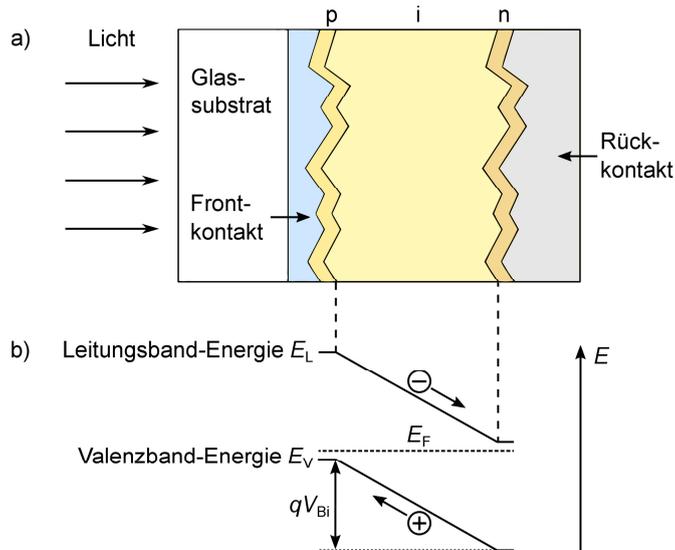


Abbildung 2.1: a) Schematische Zeichnung des Aufbaus einer pin-Dünnschichtsolarzelle. b) Skizziertes Energieband-Diagramm für die in a) gezeigte Solarzelle unter Kurzschlussbedingungen. Durch die n- und p-dotierten Schichten „verbiegen“ sich die Energiebänder um qV_{Bi} , wobei q für die Elementarladung und V_{Bi} für die eingebaute Potentialdifferenz steht. Unter Kurzschlussbedingungen ist die Fermi-Energie E_F idealerweise flach.

Bei offenen elektrischen Kontakten und konstanter Ladungsträgertrennung (konstante Beleuchtungsintensität) baut sich ein elektrisches Feld auf, welches entgegengesetzt zu dem durch die Dotierschichten verursachten elektrischen Feld verläuft. Infolgedessen reduziert sich die Verbiegung der Energiebänder von qV_{Bi} auf $q(V_{Bi}-V_{OC})$ [37, 42]. Dabei steht V_{OC} für die offene Klemmspannung (engl.: „open circuit voltage“), die zwischen dem Front- und dem Rückkontakt abgegriffen werden kann.

Die vollständige Strom-Spannungs-Charakteristik einer Solarzelle wird durch eine Kennlinie beschrieben (s. Abbildung 2.2). Der in der Solarzelle erzeugte Photostrom I_{ph} ist im Idealfall

identisch zu dem Strom, der extern unter Kurzschlussbedingungen gemessen wird (I_{SC} , engl.: „short circuit current“). Allerdings sind bei realen Solarzellen Shunt- und Serienwiderstände zu berücksichtigen, wodurch sich I_{ph} und I_{SC} voneinander unterscheiden [37]. Darüber hinaus wird der Strom in der Praxis häufig, in den folgenden Kapiteln grundsätzlich, als Strom pro Flächeneinheit angegeben (Stromdichte J in mA/cm^2). Auf diese Weise können Solarzellen mit unterschiedlicher Fläche direkt miteinander verglichen werden.

Anhand der Solarzellenkennlinie kann die Definition der Solarzellenkonversionseffizienz η veranschaulicht werden. Die Solarzellenkonversionseffizienz η gibt den Wirkungsgrad an, mit dem die solare Strahlungsleistung P_{in} in elektrische Leistung umgewandelt wird. Die elektrische Leistung berechnet sich aus dem Produkt des Stroms mit der Spannung. Der Punkt auf der Kennlinie, an dem die elektrische Leistung maximal ist, wird nachstehend MPP genannt (engl.: „maximum-power-point“) und die dazu gehörige Leistung wird mit P_{MPP} bezeichnet (s. Abbildung 2.2). Damit ermittelt sich die Solarzellenkonversionseffizienz aus

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{P_{in}} . \quad (2.1)$$

Eine weitere wichtige Kenngröße zur Solarzellencharakterisierung ist der Füllfaktor FF . Dieser berechnet sich mit

$$FF = \frac{P_{MPP}}{V_{OC} I_{SC}} = \frac{V_{MPP} I_{MPP}}{V_{OC} I_{SC}} \quad (2.2)$$

und gibt anschaulich das Verhältnis zwischen zwei Rechtecken mit den Kantenlängen V_{MPP} und I_{MPP} bzw. V_{OC} und I_{SC} wieder (s. Abbildung 2.2). Dabei steht V_{MPP} für die Spannung und I_{MPP} für den Strom am MPP. Der Füllfaktor ist ein Maß für die Qualität der funktionalen Schichten (Front- bzw. Rückkontakt; p-, i- und n-Schicht): Für gute Dünnschichtsolarzellen zeigt der Füllfaktor Werte um 70 % [10, 43]. Niedrige FF können auf eine mäßige Qualität der i-Schicht und auf erhöhte Rekombinationsverluste der Ladungsträger hinweisen [37]. Zudem sind bei geringen FF ungünstige (hochohmige) Kontaktschichten oder strukturelle Materialfehler der i-Schicht in Betracht zu ziehen.

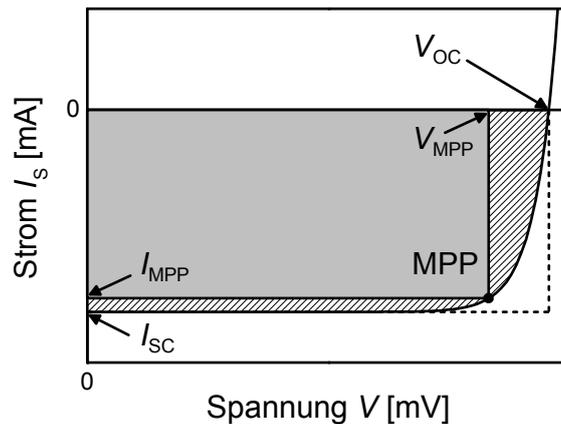


Abbildung 2.2: Skizze einer Solarzellenkennlinie mit dem Strom I_s als Funktion der Spannung V . Eingezeichnet sind die Schnittpunkte der Kennlinie mit der Abszisse (offene Klemmspannung V_{OC}) und der Ordinate (Kurzschlussstrom I_{SC}). Der Punkt auf der Kennlinie, an dem die Solarzelle die maximale Leistung entnommen werden kann, wird mit MPP bezeichnet (engl.: „maximum-power-point“).

2.1.2 Hydrogeneriertes amorphes und mikrokristallines Silizium

Für Solarzellen geeignetes amorphes Silizium wurde erstmals von Chittick [44] und Spear [45] deponiert. Die Abscheidung von mikrokristallinem Silizium wurde erstmals von Vepřek und Mareček dokumentiert [46]. Für die Prozessierung beider Materialien ist die Zufuhr von Wasserstoff von fundamentaler Bedeutung [47-50]. Die Gründe hierfür werden nachstehend erläutert. Zudem werden die für Solarzellen relevanten strukturellen und elektrooptischen Eigenschaften von amorphem und mikrokristallinem Silizium diskutiert.

Zur Beschreibung der Struktur von amorphem Silizium ist es hilfreich, den Aufbau von monokristallinem Silizium (c-Si) zu betrachten. In c-Si ist jedes Atom durch vier kovalente Bindungen mit den Nachbaratomen verbunden. Da alle Winkel zwischen den Bindungen gleich groß ($\sim 109,5^\circ$) und die Bindungslängen konstant sind ($\sim 2,35 \text{ \AA}$), befinden sich die Nachbaratome auf den Eckpunkten eines imaginären Tetraeders [37]. In amorphem Silizium variieren sowohl die Winkel als auch die Bindungslängen zufallsverteilt um etwa $\pm 10\%$ [51-53]. Während hierdurch die Nahordnung im Kristall näherungsweise erhalten bleibt, geht die Fernordnung und damit die Gitterperiodizität verloren. Wegen der Unordnung in amorphem Silizium ist der Impuls der Ladungsträger im Valenz- und Leitungsband nicht mehr eindeutig bestimmt [54]. Dadurch ist es möglich, Elektronen ohne Beteiligung zusätzlicher Phononen in

das Leitungsband anzuregen [37, 54]. Amorphes Silizium wird dementsprechend auch als „quasi“-direkter Halbleiter bezeichnet.

Die variierenden Winkel- und Bindungslängen in amorphem Silizium haben zur Folge, dass die Energiebänder keine definierten Kanten, sondern in die Bandlücke hineinreichende Bandausläufer (engl.: „tail states“) aufweisen [37, 54]. Zwischen den Bandausläufern des Valenz- und des Leitungsbands sind weitere, „tief“ in der Bandlücke liegende Zustände zu beobachten [55]. Diese sind wie folgt zu erklären: Mit zunehmenden Atomabständen kommt es in amorphem Silizium zu Verspannungen, welche über Bindungsbrüche relaxieren und ungesättigte Elektronenpaarbindungen (engl.: „dangling bonds“) hinterlassen. Die ungesättigten Bindungen stellen Rekombinationszentren für Ladungsträger dar und erzeugen Zustände in der Bandlücke. In reinem amorphem Silizium (ohne Wasserstoff) beträgt die Dichte an ungesättigten Bindungen etwa 10^{20} cm^{-3} . Bei einer Atomanzahldichte von $4,9 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ([56], a-Si) ergibt sich ein Anteil an Atomen mit ungesättigter Bindung von 0,2 %. Da dieser Prozentsatz zu hohen Rekombinationsverlusten in der Absorberschicht führen würde, ist reines amorphes Silizium ungeeignet für die Anwendung in Solarzellen. Die Dichte an ungesättigten Bindungen lässt sich jedoch durch die Passivierung mit Wasserstoff um mehrere Größenordnungen auf 10^{16} cm^{-3} bis 10^{18} cm^{-3} reduzieren [57]. Mit Wasserstoff passiviertes a-Si wird hydrogeneriertes amorphes Silizium (a-Si:H) genannt.

Die vorangegangenen Erläuterungen zur Verteilung der energetischen Zustände sind hilfreich zur Interpretation des Absorptionsverhaltens von amorphem Silizium. In Abbildung 2.3 ist der Absorptionskoeffizient von a-Si:H als Funktion der Wellenlänge λ bzw. der Energie E_γ dargestellt (Daten zur Grafik aus [58]). Der Absorptionskoeffizient von c-Si ist ebenfalls abgebildet und dient als Referenz. Für Energien zwischen 1,8 eV und 2,5 eV liegt der Absorptionskoeffizient von a-Si:H bis zu einer Größenordnung über dem Absorptionskoeffizienten von c-Si. Kristallines Silizium ist im Gegensatz zu a-Si:H ein indirekter Halbleiter [59]. Folglich werden in c-Si zusätzliche Phononen für optische Übergänge benötigt, wodurch sich die Absorptionswahrscheinlichkeit reduziert. Die Bandlücke von a-Si:H ist abhängig von der strukturellen Unordnung [60] und vom Wasserstoffgehalt [61]. Sie kann zwischen 1,6 eV und 1,9 eV schwanken [62] und liegt damit deutlich über der Bandlücke von c-Si (1,12 eV, [33, 34]). Dementsprechend können in a-Si:H-

Dünnschichtsolarzellen deutlich höhere V_{OC} erreicht werden als in kristallinen Solarzellen [37, 63].

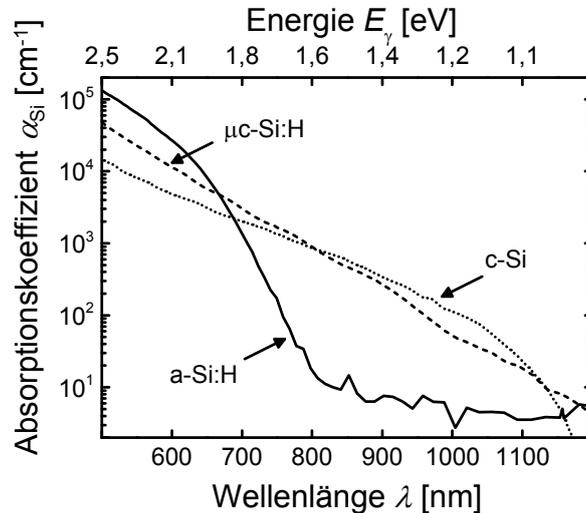


Abbildung 2.3: Absorptionskoeffizient α_{Si} von kristallinem (c-Si), mikrokristallinem (μ c-Si:H) und amorphem Silizium (a-Si:H) als Funktion der Wellenlänge λ bzw. der Energie E_γ . Die Daten zu der gezeigten Grafik stammen aus [58] und wurden mittels photothermischer Deflektionsspektroskopie aufgenommen.

Im Gegensatz zu amorphem Silizium stellt mikrokristallines Silizium ein heterogenes Gemisch aus Kristalliten, amorphen Bereichen, Korngrenzen und Hohlräumen (engl.: „voids“) dar. Zur Veranschaulichung der Materialzusammensetzung ist in Abbildung 2.4 eine schematische Zeichnung aufgeführt, die aus XRD- (Röntgendiffraktometrie), TEM- (Transmissionselektronenmikroskopie) und Raman-Messungen abgeleitet wurde [10]. Die Wachstumsrichtung des abgeschiedenen Siliziums verläuft dabei senkrecht zum verwendeten Substrat (z.B. Glas). Gemäß der physikalischen Eigenschaften der mikrokristallinen Schicht sind drei Bereiche zu unterscheiden:

Bei einem hohen kristallinen Volumenanteil (linker Bereich in Abbildung 2.4) sind säulenartige Kristallite zu beobachten, welche sich über die gesamte Schichtdicke erstrecken. Die Kristallite sind durch Hohlräume voneinander getrennt und bestehen aus einer Agglomeration etwa 20 nm großer „Körner“ (engl.: „grains“) [19, 64]. Während innerhalb der Körner eine nahezu perfekte monokristalline Gitterstruktur beobachtet wird, bilden sich an den Korngrenzen Zwillingsdefekte [64] und Stapelfehler [65]. Genau wie in amorphem

Silizium sind auch in mikrokristallinem Silizium ungesättigte Elektronenpaarbindungen vorhanden. Diese sind nach [66] vornehmlich an den Grenzflächen der säulenartigen Kristallite lokalisiert und lassen sich teilweise mit Wasserstoff passivieren. Der Wasserstoffgehalt in hydrogeneriertem mikrokristallinem Silizium beträgt dabei $\sim 2\text{-}5\%$ [67]. Nichtsdestotrotz wird bei hohem kristallinen Volumenanteil eine für Solarzellen ungünstige Defektdichte gemessen [68]. Zudem degradiert $\mu\text{-Si:H}$ unter Atmosphäreneinfluss, da durch die vorhandenen Hohlräume Sauerstoff eingebaut wird [69, 70]. Die Absorptionskoeffizienten von hochkristallinem $\mu\text{-Si:H}$ und c-Si verlaufen erwartungsgemäß ähnlich (s. Abbildung 2.3). Dementsprechend verhält sich $\mu\text{-Si:H}$ bei optischen Übergängen wie ein indirekter Halbleiter mit einer Bandlücke von $1,1\text{ eV}$ [71].

Bei niedrigem kristallinen Volumenanteil (rechter Bereich in Abbildung 2.4) sind die Körner deutlich kleiner, unregelmäßig geformt und in eine Matrix aus amorphem Silizium eingebettet [19]. Da die Ladungsträgermobilität in diesem Bereich stark eingeschränkt ist, sind mikrokristalline Absorberschichten mit geringem kristallinen Volumenanteil ebenfalls ungeeignet für den Einsatz in Solarzellen [58, 72, 73].

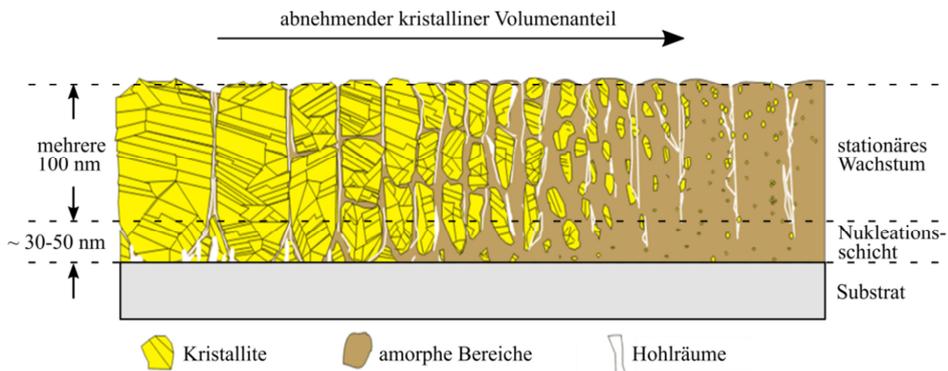


Abbildung 2.4: Schematische Übersicht zur Materialstruktur von mikrokristallinem Silizium bei unterschiedlichem kristallinem Volumenanteil. Die Grafik wurde [10] entnommen und die Beschriftung ins Deutsche übersetzt.

Die höchsten Wirkungsgrade von mikrokristallinen Solarzellen werden bei einem mittleren kristallinen Volumenanteil zwischen 60% und 70% beobachtet [10, 12-16]. Wie in Abbildung 2.4 skizziert ist, sind die Kristallite in diesem Fall mit amorphem Silizium bedeckt. Hierdurch werden die inneren Grenzflächen passiviert [37] und die Defektdichte ist

gegenüber hochkristallinem $\mu\text{-Si:H}$ reduziert [68]. In Abbildung 2.4 ist außerdem zu erkennen, dass sich die Kristallite zu Beginn des Siliziumwachstums konisch verbreitern [25]. Diese Annahme ist stark verallgemeinert: Die anfängliche Entwicklung des kristallinen Volumenanteils ist abhängig von den Herstellungsbedingungen und vom Substrat [19, 22, 74, 75]. Folglich ist eine Aussage zur anfänglichen Wachstumsphase nur durch eine tiefenaufgelöste Charakterisierungsmethode wie der in-situ Raman-Spektroskopie möglich [31].

Um das Wachstum von hydrogeniertem mikrokristallinem Silizium zu erklären, werden in der Literatur drei verschiedene Modelle vorgeschlagen: Das Oberflächendiffusionsmodell [76, 77], das Ätzmodell [76, 78] und das Wachstumszonenmodell [79, 80]). Eine anschauliche Erläuterung der Modelle ist in [49] zu finden. Die vorgestellten Ansätze haben gemeinsam, dass der Wasserstoff für die Kristallisierung der wachsenden Schicht elementar ist. Demnach stellt die Dosierung des Wasserstoffs während der Abscheidung von $\mu\text{-Si:H}$ einen sensiblen Prozessparameter dar.

2.1.3 Lichteinfang in Dünnschichtsolarzellen

Zur effizienten Absorption des Sonnenlichts in Dünnschichtsolarzellen wird der Front- bzw. Rückkontakt texturiert (s. Abbildung 2.1 a)). In Abhängigkeit von der verwendeten Struktur kann dabei die Lichteinkopplung in die Solarzelle und die Lichtstreuung in der Absorberschicht verbessert werden. Eine Zusammenfassung über fortschrittliche Techniken des Lichtmanagements in Dünnschichtsolarzellen bieten [81] und [82].

Für die Einkopplung des Sonnenlichts in die Solarzelle sind die Reflexionsverluste zwischen dem Frontkontakt und der Absorberschicht zu minimieren. Der Anteil des von einer glatten Grenzfläche reflektierten Lichts R_{Grenz} berechnet sich nach den Fresnel-Formeln [83] über

$$R_{\text{Grenz}} = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 . \quad (2.3)$$

Dabei bezeichnen n_1 und n_2 die Brechungsindizes der beiden Medien, die durch die Grenzfläche voneinander getrennt sind. Aus Gleichung (2.3) folgt, dass die Differenz

zwischen n_1 und n_2 für eine minimale Reflexion möglichst gering sein muss. In der Praxis lässt sich ein gradueller Brechungsindexübergang zwischen n_1 und n_2 durch kraterartige Strukturen realisieren, wobei die mittlere Tiefe und Breite der Krater kleiner als die Wellenlänge des einfallenden Lichts sein sollte. Verläuft der Lichtweg zuerst durch das Medium mit dem Brechungsindex n_1 , so nehmen die Volumenanteile des Mediums mit n_2 beim Auftreffen des Lichts auf der rauen Grenzfläche kontinuierlich und nicht sprunghaft zu (s. Abbildung 2.5 a)). Dementsprechend wird die Reflexion an der Grenzschicht reduziert.

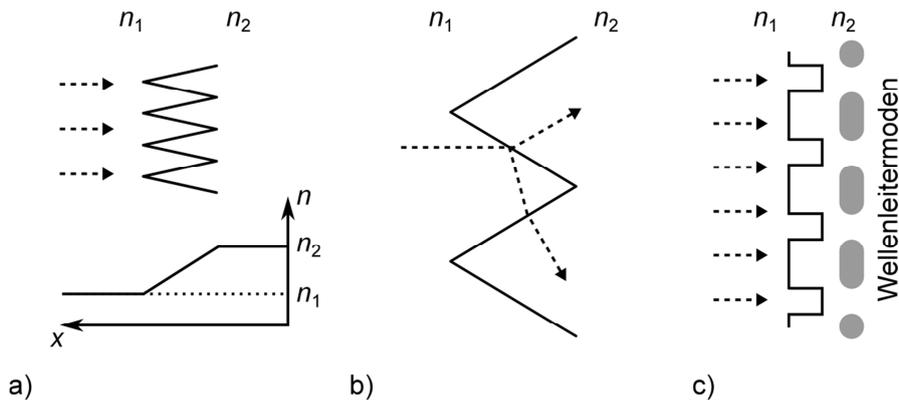


Abbildung 2.5: Skizze zur Veranschaulichung verschiedener optischer Prozesse an der Grenzfläche zweier Materialien mit den Brechungsindizes $n_1 < n_2$: a) Brechungsindexgradient an kraterartigen Strukturen, deren mittlere Tiefe und Breite kleiner ist als die Lichtwellenlänge. b) Lichtstreuung an kraterartigen Strukturen, deren mittlere Tiefe und Breite etwa so groß sind wie die Lichtwellenlänge. c) Kopplung des einfallenden Lichts an Wellenleitermoden durch Beugung an periodisch texturierten Strukturen.

Auf Grund der dünnen Absorberschichtdicke in Silizium-Dünnschichtsolarzellen wird das Licht im roten und infraroten Spektralbereich nur unzureichend absorbiert [40]. Zur Erhöhung der Absorption muss die effektive Weglänge, die das Licht in der Absorberschicht durchläuft, verlängert werden. Hierzu haben sich kraterartige bzw. pyramidale Strukturen bewährt, deren Tiefe und Breite in etwa so groß wie die Wellenlänge des einfallenden Lichts ist [40, 41, 84]. Das Licht, welches nicht zurückreflektiert wird, verläuft nach der Streuung an der Oberfläche auf schrägem Weg durch die Absorberschicht (s. Abbildung 2.5 b)). Falls das Licht nach einfachem Durchgang durch die Absorberschicht nicht absorbiert wurde, besteht die Möglichkeit zur diffusen Reflexion am Rückkontakt. Idealerweise wird das Licht dabei so in die Solarzelle zurückgestreut, dass es in der Absorberschicht gefangen ist. Nach Yablonoivitch et al. [85, 86] kann die effektive Weglänge durch Streuprozesse theoretisch um einen Faktor

von $4n_{\mu\text{-Si:H}}^2 \approx 50$ verlängert werden (Brechungsindex von $\mu\text{-Si:H}$ bei einer Lichtwellenlänge von 800 nm [87]: $n_{\mu\text{-Si:H}} \approx 3,6$).

Eine alternative Methode zur Erhöhung der Absorptionswahrscheinlichkeit bei langen Wellenlängen bieten periodisch texturierte Front- bzw. Rückkontakte [88]. Bei der Verwendung der periodischen Strukturen kann das Licht durch Beugung an Wellenleitermoden in der Absorberschicht koppeln (s. Abbildung 2.5 c)) [89]. Es ist Gegenstand aktueller Diskussionen, ob ungeordnete oder periodisch texturierte Strukturen für den Lichteinfang in Absorberschichten geeigneter sind [90, 91].

2.2 Charakterisierungsmethoden

In diesem Abschnitt werden Methoden vorgestellt, die zur Charakterisierung der funktionalen Schichten in der Solarzelle und zur Untersuchung der photovoltaischen Kenngrößen (η , J_{SC} , V_{OC} , FF) verwendet werden. Die Textur des Frontkontakts kann mit einem Rasterkraft- und einem Rasterelektronenmikroskop parametrisiert werden. Der kristalline Volumenanteil der mikrokristallinen Silizium-Schichten lässt sich aus Raman-Spektren abschätzen. Zur Bestimmung der photovoltaischen Parameter η , J_{SC} , V_{OC} und FF werden die Solarzellen-Kennlinien an einem Sonnensimulator gemessen. Die Kurzschlussstromdichte J_{SC} kann zudem aus der spektralen Empfindlichkeit der Solarzellen ermittelt werden.

2.2.1 Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop (nachstehend kurz AFM genannt, engl.: „atomic force microscope“) wurde von Binnig et al. entwickelt und hat sich als Standardverfahren für die Abbildung von Oberflächentopographien etabliert [92]. Die Methode basiert auf dem mechanischen Abtasten einer Probe und ermöglicht eine Auflösung bis in den atomaren Skalenbereich [93]. Ein großer Vorteil dieser Technologie ist, dass sowohl leitfähige als auch und nicht leitfähige Oberflächen untersucht werden können.

Das Herzstück des AFMs besteht aus einer Spitze, die sich am Ende einer elastischen Blattfeder befindet und an ihrer schmalsten Stelle wenige Nanometer breit ist (s. Abbildung 2.6). Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Nicht-Kontakt-Modus wird die

Blattfeder mit ihrer Eigenfrequenz angeregt und schwingt infolgedessen resonant. Wird die Sonde langsam in Richtung der zu testenden Oberfläche gefahren, treten für Abstände unterhalb etwa 10 nm Van-der-Waals-Kräfte auf, welche die Frequenz der Federschwingung verändern. Sobald von dem angeschlossenen elektrischen Regelkreis eine Modulation der Frequenz registriert wird, bewegt sich der Messkopf zum nächsten Punkt auf der Oberfläche. Die Auslenkung der Blattfeder wird optisch nachverfolgt, indem ein Laser auf die Rückseite der Blattfeder fokussiert und der Rückreflex von einem Vier-Feld-Sensor detektiert wird (s. Abbildung 2.6).

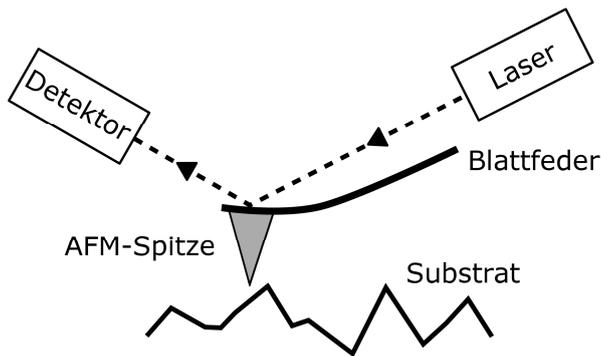


Abbildung 2.6: Skizze zum Messprinzip eines Rasterkraftmikroskops.

Die Experimente dieser Arbeit wurden an einer *Nanostation 300* der Firma *Surface Imaging Systems (SIS)* durchgeführt. Nach den Herstellerangaben haben die verwendeten Silizium-Spitzen an ihrer dünnsten Stelle einen Radius von unter 8 nm und sind insgesamt 15 μm lang [94]. Die Oberflächen der Proben wurden zeilenweise gescannt und die Auflösung wurde auf 10 nm/Messpunkt eingestellt.

Zur Analyse der AFM-Aufnahmen können die untersuchten Texturen in zwei Kategorien unterteilt werden: Ungeordnete, kraterartige Strukturen und periodisch angeordnete Strukturen. Die Tiefe und Breite der ungeordneten Strukturen schwankt zufallsverteilt. Zur statistischen Beschreibung dieser Oberflächen wurde in der Literatur eine Vielzahl an Parametern definiert [95]. Als wichtige Kenngrößen sind die Oberflächenvergrößerung A , die RMS-Rauigkeit ρ (RMS, engl.: „root-mean-squared“), die Korrelationslänge ξ und die Winkelverteilung W^α zu nennen. Die Oberflächenvergrößerung A ist ein Maß für die Erhöhung des Flächeninhalts einer rauen Struktur gegenüber einer glatten Oberfläche. Die

RMS-Rauigkeit ρ , die Korrelationslänge ξ und die Winkelverteilung W^α geben die mittlere Tiefe, die mittlere Breite und die Winkelverteilung der Oberfläche an und sind in Abbildung 2.7 a) veranschaulicht (zur Definition von ρ und ξ siehe [95]). Die Winkelverteilung W^α ist für diese Arbeit von besonderer Bedeutung (s. Kapitel 5.2) und wird daher ausführlicher erläutert (s. Abbildung 2.7 b)): Die Höhenverteilungen aus den AFM-Messungen sind skalare Felder $z(x,y)$ der Ortsvariablen x und y . Für jeden Messpunkt von $z(x,y)$ kann mit Hilfe der Nachbarpunkte ein Oberflächenelement definiert werden, welches die xy -Ebene unter einem Winkel β schneidet. Zur Berechnung des Winkels ist zuerst der Gradient $\vec{\nabla}$ von $z(x,y)$ zu bestimmen:

$$\vec{\nabla}z(x,y) = \begin{pmatrix} \frac{\partial z(x,y)}{\partial x} \\ \frac{\partial z(x,y)}{\partial y} \end{pmatrix}. \quad (2.4)$$

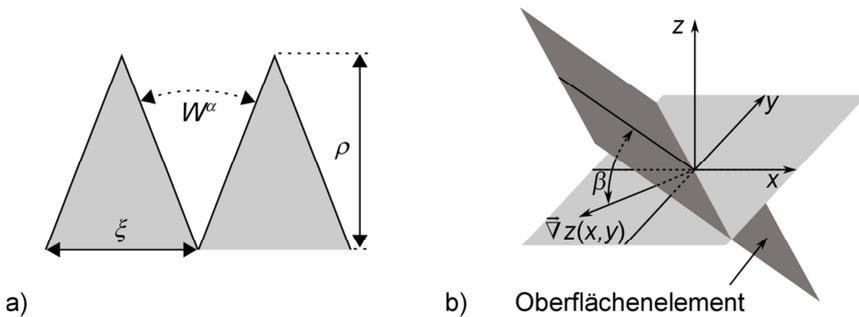


Abbildung 2.7: a) Statistische Kenngrößen zur Parametrisierung einer rauen Oberfläche: Korrelationslänge ξ , Winkelverteilung W^α und RMS-Rauigkeit ρ . b) Bestimmung des Neigungswinkels β zwischen dem Oberflächenelement und der xy -Ebene über den Gradienten $\vec{\nabla}$ der Funktion $z(x,y)$.

Der Gradientenvektor $\vec{\nabla}z(x,y)$ liegt in der xy -Ebene und zeigt in Richtung des stärksten Anstiegs des Oberflächenelements. Da der Betrag des Gradientenvektors $|\vec{\nabla}z(x,y)|$ die maximale Steigung des Oberflächenelements angibt, lässt sich der Winkel β aus

$$\beta = \tan^{-1}(|\vec{\nabla}z(x,y)|) \quad (2.5)$$

ermitteln. Der Oberflächenöffnungswinkel α kann schließlich über $\alpha = 180^\circ - 2\beta$ definiert werden, wobei die dazugehörige Verteilungsfunktion W^α genannt wird (s. Abbildung 2.7 a)).

Bei der Winkelbestimmung mit dem Rasterkraftmikroskop ist zu beachten, dass die Messspitze selbst eine endliche Ausdehnung aufweist. Aus diesem Grund ist jede AFM-Abbildung immer eine Faltung zwischen der Topographie der Oberfläche und der geometrischen Form der Spitze. In Abbildung 2.8 ist ein repräsentatives Höhenprofil der realen kraterartigen Struktur dargestellt (ZnO:Al, 140 s in Flusssäure geätzt), für welche im Rahmen dieser Arbeit die steilsten Neigungsgrade gemessen wurden. Zudem ist die AFM-Spitze maßstabsgetreu eingezeichnet. Diese hat laut Herstellerangaben einen Öffnungswinkel von etwa 25° [94]. Aus Abbildung 2.8 geht hervor, dass der Einfluss der Spitzengeometrie auf die gemessene Winkelverteilung der kraterartigen Strukturen vernachlässigbar ist.

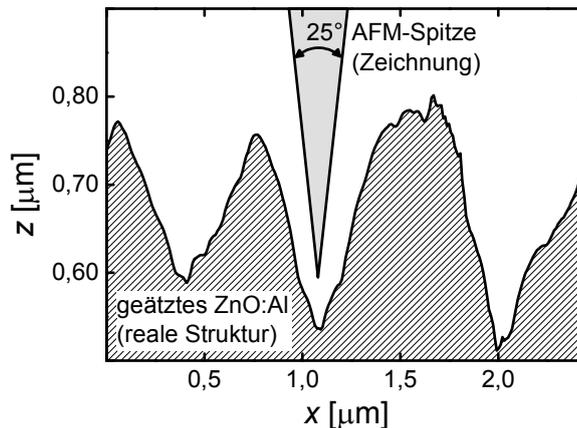


Abbildung 2.8: Vergleich der Topographie einer realen kraterartigen Struktur (ZnO:Al, 140 s in Flusssäure geätzt) und der in dieser Arbeit verwendeten AFM-Spitze (maßstabsgetreue Zeichnung).

Die periodisch texturierten Substrate können durch die Form der strukturgebenden Elemente und über ihre Periode parametrisiert werden. Die strukturgebenden Elemente sind beispielsweise in [90] aufgeführt. Dort ist zu erkennen, dass die kubischen Erhebungen steile Flanken aufweisen, die mit dem AFM nicht aufzulösen sind. Informationen über die Form der Erhebungen können jedoch aus Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen gewonnen werden.

2.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Das Grundprinzip eines Rasterelektronenmikroskops besteht darin, dass ein Elektronenstrahl (Primärstrahl) durch elektrische und magnetische Felder auf ein wenige Nanometer großes Oberflächenelement einer Probe fokussiert wird [96]. Dabei werden die Elektronen mit der Spannung von einigen Kilovolt (hier: 3 kV) beschleunigt und dringen tief in die Probe ein. Auf dem Weg des Primärstrahls durch das Material kommt es zur Auslösung von Sekundärelektronen. Da die Sekundärelektronen meist eine geringe Bewegungsenergie aufweisen, können nur diejenigen Teilchen die Probe verlassen und zum Detektor gelangen, die nahe der Oberfläche angeregt werden. Dementsprechend hängt die Intensität der detektierten Teilchen vom relativen Neigungswinkel zwischen dem Oberflächenelement und dem Primärstrahl ab: Bei großem Neigungswinkel passiert der Primärstrahl die Probe nahe der Oberfläche und die Intensität der emittierten Sekundärelektronen ist hoch. Falls der Primärstrahl senkrecht auf die Probe trifft, werden im Mittel tiefere Bereiche angeregt, wodurch sich die Intensität der emittierten Sekundärelektronen verringert. Resultierend wird eine Topographie, die sich aus vielen unterschiedlich geneigten Oberflächenelementen zusammensetzt, über die Intensitätsverteilung der detektierten Sekundärelektronen dargestellt [97]. Obwohl hierdurch detaillierte Abbildungen der Probenoberfläche im Nanometerbereich möglich sind, können relative Höhen mit der Methode der Rasterelektronenmikroskopie nicht aufgelöst werden. Zudem lassen sich auf Grund elektrostatischer Aufladungseffekte ausschließlich leitfähige Proben untersuchen.

Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden unter Hochvakuum-Bedingungen durchgeführt. Hierzu wurde ein kommerziell verfügbares Rasterelektronenmikroskop mit der Modellbezeichnung Zeiss LEO 1550 verwendet.

2.2.3 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie ist eine nicht-destruktive optische Methode, die zur Abschätzung des kristallinen Volumenanteils von mikrokristallinem Silizium eingesetzt wird [19, 28, 29]. Aus physikalischer Sicht basiert das Verfahren auf der unelastischen Streuung von Licht und geht auf Arbeiten von Smekal und Raman zurück [98, 99]. Eine ausführliche Beschreibung zum theoretischen Hintergrund der Raman-Spektroskopie ist in [100] und [101] zu finden.

Wenn ein Photon auf einen Halbleiter trifft, kann es elastisch oder unelastisch gestreut werden. Während der deutlich wahrscheinlicheren elastischen Rayleigh-Streuung findet kein Energieaustausch statt und die Energie des Photons bleibt unverändert [102]. Bei unelastischen Stößen wechselwirken die Photonen mit Phononen des untersuchten Gitters. Als Phonon wird eine kollektive Schwingung der Gitteratome bezeichnet, welche mathematisch wie ein Quasi-Teilchen behandelt wird und nur diskrete Energien aufweisen kann. In Folge der Photon-Phonon-Wechselwirkung können Phononen erzeugt (Stokes-Streuung [103]) oder vernichtet (Anti-Stokes-Streuung) werden. Bei der Erzeugung eines Phonons verringert sich die Energie des gestreuten Photons um die Phononen-Energie (Stokes-Verschiebung). Hingegen wird die Energie des Photons bei der Vernichtung des Phonons um die Phononen-Energie erhöht (Anti-Stokes-Verschiebung). Da sich das Gitter vor der Anti-Stokes-Streuung in einem angeregten Zustand befinden muss, ist dieser Vorgang weniger wahrscheinlich als die Stokes-Streuung [104]. Hieraus folgt, dass die Lichtintensität des Anti-Stokes-gestreuten Lichts geringer ist. Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit ausschließlich der Stokes-Anteil des Raman-verschobenen Lichts betrachtet.

Die Stokes-Verschiebung ist abhängig von der untersuchten Materialstruktur. Mikrokristallines Silizium stellt ein heterogenes Gemisch aus unterschiedlich strukturierten Bereichen dar. Demnach eignet sich die Raman-Spektroskopie zur Untersuchung dieses Materials. Ein typisches Raman-Spektrum von $\mu\text{c-Si:H}$ ist in Abbildung 2.9 gezeigt. Dort ist die Stokes-Verschiebung relativ zur Laserwellenzahl aufgetragen, wobei die Laserwellenzahl gleich null gesetzt wurde. Das von c-Si bekannte Phonon bei 520 cm^{-1} (transversal optisches Phonon TO, [105]) ist auch im Spektrum von $\mu\text{c-Si:H}$ zu beobachten und kann dem Licht zugeordnet werden, welches in den kristallinen Bereichen des Materials gestreut wird (s. Abbildung 2.9) [105]. Ein weiterer Übergang bei 480 cm^{-1} resultiert aus der Raman-Streuung in den amorphen Domänen (TO in amorphem Siliziums [48, 106]).

Die spektrale Breite der Raman-Moden lässt sich mit der Halbwertbreite FWHM (engl.: „full width at half maximum“) beschreiben, wobei die FWHM über die volle Breite eines Übergangs bei halber Maximalintensität definiert ist. Während das transversal optische Phonon in c-Si eine Halbwertsbreite von $\text{FWHM} = 4,6\text{ cm}^{-1}$ aufweist [105], ist die Raman-Mode in mikrokristallinem Silizium bei 520 cm^{-1} mit $\text{FWHM} \approx 15\text{ cm}^{-1}$ etwas verbreitert (s. Abbildung 2.9). Der Unterschied erklärt sich dadurch, dass neben den Übergängen bei

520 cm^{-1} und 480 cm^{-1} eine weitere Mode bei ungefähr 500 cm^{-1} existiert, welche auf Stapelfehler [65] bzw. Zwillingsdefekte [19] in den kristallinen Bereichen von $\mu\text{c-Si:H}$ zurückzuführen ist. Die Verbreiterung des transversal optischen Phonons bei 480 cm^{-1} (FWHM $\approx 70 \text{ cm}^{-1}$, s. Abbildung 2.9) ist ebenfalls bekannt und auf die fehlende Fernordnung in den amorphen Bereichen zurückzuführen [29].

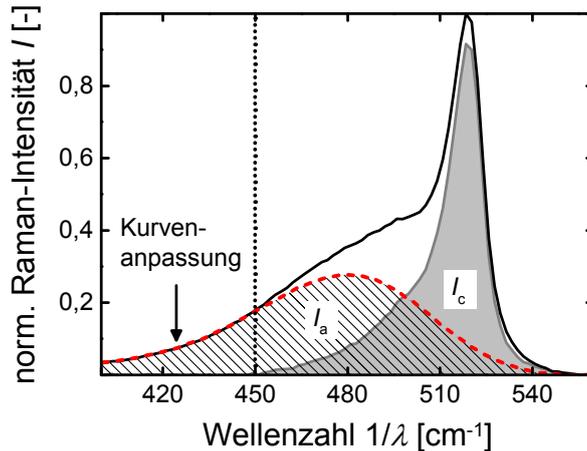


Abbildung 2.9: Raman-Spektrum von mikrokristallinem Silizium in Abhängigkeit von der Wellenzahl $1/\lambda$. Durch Anpassen des Spektrums einer amorphen Referenz (Intensität I_a) kann die Intensität des Raman-gestreuten Lichts aus den kristallinen Bereichen (I_c) bestimmt werden.

Die Intensitäten der Übergänge bei 500 cm^{-1} (I_{500}) und 520 cm^{-1} (I_{520}) sind den kristallinen Bereichen im Material zuzuschreiben und werden addiert ($I_c = I_{500} + I_{520}$). Zur Ermittlung von I_c wird das Raman-Spektrum einer amorphen Referenz ($I_a = I_{480}$) im Wellenzahlbereich zwischen 400 cm^{-1} und 450 cm^{-1} an das Raman-Spektrum von $\mu\text{c-Si:H}$ angepasst (s. Abbildung 2.9). Damit lässt sich die sogenannte Raman-Kristallinität I_C^{RS} über

$$I_C^{\text{RS}} = \frac{I_c}{I_c + I_a} \quad (2.6)$$

definieren [19, 28, 107, 108]. Wie in einem Vergleich zwischen Raman- und Röntgenbeugungsexperimenten gezeigt wurde, stellt I_C^{RS} eine gute Abschätzung für den kristallinen Volumenanteil in $\mu\text{c-Si:H}$ dar [28, 108].

Zur Anregung des Raman-gestreuten Lichts werden in dieser Arbeit Laserwellenlängen von $\lambda_{\text{Laser}} = 532 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{Laser}} = 647 \text{ nm}$ verwendet. Da sich der Absorptionskoeffizient mit der Laserwellenlänge ändert (s. Abbildung 2.3), variiert das Probenvolumen, in dem das Laserlicht Raman-gestreut wird. Zur Charakterisierung des Probenvolumens wurde in [32] die Informationstiefe d_{inf} eingeführt. Mit d_{inf} wird die Dicke der Schicht angegeben, aus der das $2/e$ -fache des gestreuten Raman-Lichts stammt. Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz und [32] kann die Informationstiefe über $d_{\text{inf}} \approx 0,3/\alpha_{\text{Si}}$ approximiert werden [109]. In dieser Näherung bezeichnet α_{Si} den Absorptionskoeffizient bei λ_{Laser} . Bei einer Laserwellenlänge von $\lambda_{\text{Laser}} = 532 \text{ nm}$ wurden in [32] Informationstiefen von $d_{\text{inf}} = 56 \text{ nm}$ für a-Si:H und $d_{\text{inf}} = 125 \text{ nm}$ für $\mu\text{c-Si:H}$ ($I_{\text{C}}^{\text{RS}} \approx 75 \%$) berechnet. Im Gegensatz dazu ergeben sich bei $\lambda_{\text{Laser}} = 647 \text{ nm}$ deutlich größere Informationstiefen von $d_{\text{inf}} = 625 \text{ nm}$ für a-Si:H und $d_{\text{inf}} = 833 \text{ nm}$ für $\mu\text{c-Si:H}$ ($I_{\text{C}}^{\text{RS}} \approx 75 \%$). Für diese Abschätzung wurden die Absorptionskoeffizienten von a-Si:H und $\mu\text{c-Si:H}$ aus Abbildung 2.3 extrahiert (a-Si:H: $\sim 8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $\mu\text{c-Si:H}$: $\sim 6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$).

Die Laserwellenlänge von $\lambda_{\text{Laser}} = 647 \text{ nm}$ wird auf Grund ihrer hohen Informationstiefe zur Bestimmung der mittleren Raman-Kristallinität der mikrokristallinen Silizium-Schichten eingesetzt. Der dazu verwendete Versuchsaufbau ist in [108] dargestellt. Der Laser mit der Wellenlänge $\lambda_{\text{Laser}} = 532 \text{ nm}$ dringt weniger tief in die zu untersuchenden Schichten ein und eignet sich zur in-situ Charakterisierung des mikrokristallinen Schichtwachstums [32]. Der Versuchsaufbau zur in-situ Raman-Spektroskopie wird in Kapitel 2.4 erläutert. Die ex-situ Messungen mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{Laser}} = 532 \text{ nm}$ wurden in dieser Arbeit an einem kommerziell verfügbaren *Raman Renishaw inVia Mikroskop* durchgeführt.

2.2.4 Solarzellenkontaktierung und Aufnahme von Solarzellen-Kennlinien

Die funktionalen p-, i- und n-Schichten der Solarzellen wurden auf insgesamt $10 \times 10 \text{ cm}^2$ großen Substraten abgeschieden. Um den leitfähigen Frontkontakt aus ZnO:Al nach der Siliziumdeposition partiell freizulegen, wurden die p-, i- und n-Schichten entlang bestimmter Linien, die durch eine Schattenmaske vorgegeben waren, mit einem Diamantstift mechanisch durchkratzt (s. Abbildung 2.10). Im nächsten Schritt wurde Silber thermisch aufgedampft, bis eine Schichtdicke von etwa 6 \AA erreicht war. Neben den Linien mit freigelegtem

Frontkontakt wurden $1 \times 1 \text{ cm}^2$ große Flächen mit Silber beschichtet. Diese Regionen bilden die Rückkontakte der Solarzellen und werden als „aktive“ Flächen bezeichnet.

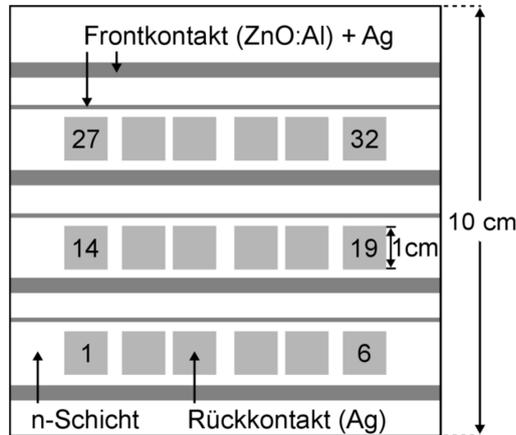


Abbildung 2.10: Skizze zur Kontaktierung der Solarzellen (Ansicht von der Glasseite). Als Frontkontakt wurde kathodenzerstäubtes ZnO:Al verwendet. Der Rückkontakt bestand aus thermisch aufgedampftem Silber (Ag). Das Gesamtsubstrat hat eine Gesamtfläche von $10 \times 10 \text{ cm}^2$ und die „aktiven“ Flächen der Solarzellen waren jeweils $1 \times 1 \text{ cm}^2$ groß.

Zur Aufnahme der Solarzellen-Kennlinien wird die Solarzellenstromdichte bei unterschiedlichen Spannungen und unter Beleuchtung in einem Klasse A Sonnensimulator gemessen. Eine Übersicht zum Aufbau des verwendeten Sonnensimulators mit der Modellbezeichnung *Wacom-WXS-140S-Super* ist in [110] zu finden. Die Beleuchtung im Sonnensimulator erfolgt durch eine Kombination aus einer Halogen- und Xenon-Lampe und ist dem AM1,5-Spektrum der Sonne nachempfunden (AM, engl.: „air mass“). Als AM1,5-Spektrum wird das solare Spektrum bezeichnet, welches nach 1,5-fachem Atmosphärendurchgang auf der Erdoberfläche gemessen werden kann [111]. Die Strahlungsintensität des AM1,5-Spektrums beträgt dabei 100 mW/cm^2 . Da diese Leistungsdichte ausreicht, um die Solarzelle signifikant aufzuheizen, wird die Probe aktiv auf konstant $25 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt.

2.2.5 Externe Quanteneffizienz

Die externe Quanteneffizienz *EQE* wird über das DSR-Verfahren bestimmt (DSR, engl.: „differential spectral response“). Diese Methode ist in [112] beschrieben, der verwendete

Versuchsaufbau in [113] aufgeführt. Mit der externen Quanteneffizienz wird die Wahrscheinlichkeit angegeben, mit der ein Photon in ein Elektron übergeht. Die Anzahl der Elektronen pro Flächeneinheit berechnet sich aus dem Quotienten der Stromdichte J und der Elementarladung q . Die Photonenflussdichte Φ beschreibt die Anzahl der einfallenden Photonen pro Flächen- und Zeiteinheit. Damit kann die externe Quanteneffizienz über

$$EQE(\lambda) = \frac{J(\lambda)}{q \Phi(\lambda)} \quad (2.7)$$

definiert werden. Wie in Gleichung (2.7) zu erkennen ist, sind die externe Quanteneffizienz, die Stromdichte und die Photonenflussdichte Funktionen der Wellenlänge λ . Neben der Bestimmung der Gesamtstromdichte J_{SC} aus der Solarzellen-Kennlinie kann J_{SC} auch über die externe Quanteneffizienz ermittelt werden. Dazu wird Gleichung (2.8) nach $J(\lambda)$ umgestellt und über den relevanten Wellenlängenbereich des AM1,5-Spektrums integriert:

$$J_{SC} = q \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} EQE(\lambda) \Phi(\lambda) d\lambda . \quad (2.8)$$

Für λ_1 und λ_2 wurden in dieser Arbeit Werte von 300 nm und 1100 nm verwendet.

Die externe Quanteneffizienz wird standardgemäß unter Kurzschlussbedingungen aufgenommen. Nach Kapitel 2.1.1 beträgt die Bandverbiegung in diesem Fall qV_{Bi} . Durch das Anlegen einer inversen Bias-Spannung V_{Bias} kann die Bandverbiegung um einen Betrag von qV_{Bias} erhöht werden. Ergibt sich unter diesen Bedingungen eine signifikante Steigerung der EQE , so ist dies ein Hinweis auf Probleme bei der Ladungsträgersammlung in der Solarzelle [37].

2.3 Herstellung von hydrogeneriertem mikrokristallinem Silizium

Zur Deposition von $\mu\text{-Si:H}$ wurde in dieser Arbeit das PECVD-Verfahren verwendet. Nachfolgend werden zuerst die Grundlagen dieser Methode erläutert. Anschließend wird der Versuchsaufbau präsentiert und die Prozesseinstellungen werden erörtert.

2.3.1 Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD)

Das PECVD-Verfahren ist ein Standard-Prozess zur Deposition von hydrogeniertem mikrokristallinem Silizium und basiert auf der Ionisation von Präkursor-Gasen in einem Plasma [114]. Als Plasma wird ein Gemisch aus teilweise oder vollständig ionisierten Gasen bezeichnet [115]. Eine ausführliche Übersicht über PECVD-Prozesse und Grundlagen der Plasmaphysik ist in [37] und [116] zu finden.

Um ein Gas zu ionisieren, können elektrische Wechselfelder eingesetzt werden. In den Wechselfeldern werden (stets vorhandene) freie Elektronen beschleunigt. Erreichen die Elektronen dabei eine genügend hohe kinetische Energie, so können Gasteilchen stoßionisiert und das Plasma gezündet werden. Die zur Zündung notwendige Spannung ist vom Elektrodenabstand und Gasdruck abhängig und kann anhand der Paschenkurve ermittelt werden [117]. Bei einer Anregungsfrequenz im MHz-Bereich können die geladenen Ionen dem elektrischen Feld auf Grund ihrer großen Masse nicht mehr folgen. Wenn die Wechselfelder in einem Plattenkondensator generiert werden, sind die positiv geladenen Ionen in einem mittleren Bereich zwischen den Platten lokalisiert (s. Abbildung 2.11). Dieser Bereich wird auch „Plasma-Bulk“ genannt. Die Verteilung der Ionendichte n_i und der Elektronendichte n_e ist in Abbildung 2.11 skizziert. Dort ist zudem der zeitlich gemittelte Verlauf des elektrischen Potentials V_p im Plasmaraum veranschaulicht. In einer breiten Zone, in der die Ionendichte zwischen den Kondensatorplatten hoch ist, beträgt das Potential konstant $V_p = V_{\text{Bulk}}$. Die negativ geladenen Elektronen können die Elektroden wegen ihrer geringen Masse erreichen. Um trotzdem Ladungsneutralität im Plasma zu gewährleisten, fällt das Potential innerhalb einer schmalen Randschicht kontinuierlich ab [118]. Hierdurch werden elektrische Felder erzeugt, welche die Ionen in Richtung der Elektroden beschleunigen und die Elektronen abbremsen. Die Verringerung des Potentials ist asymmetrisch, da die Elektroden im Allgemeinen unterschiedlich groß sind: Auf der geerdeten Elektrode sinkt das Potential auf null. Hingegen ist in der Nähe der RF-Elektrode, an der eine hochfrequente Wechselspannung anliegt, eine Reduktion des Potentials auf $V_{\text{RF}} < 0$ festzustellen (RF engl.: „radio frequency“).

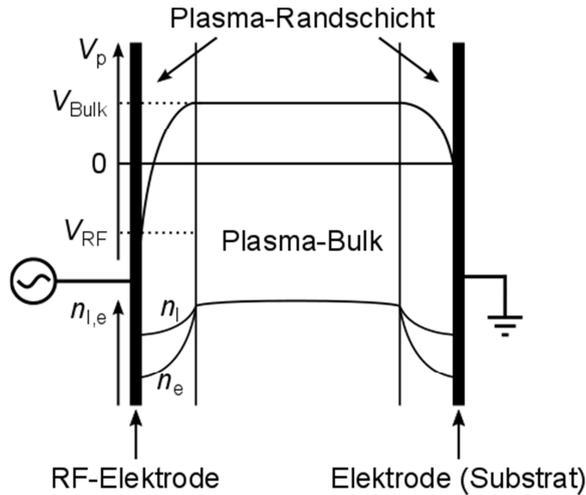


Abbildung 2.11: Skizze zur Veranschaulichung des Potentialverlaufs (V_p) in einem durch elektrische Wechselfelder generierten Plasma. Neben dem Potential ist die Dichteverteilung der Elektronen und Ionen eingezeichnet [116].

Zur Abscheidung von hydrogeniertem mikrokristallinem Silizium werden die Gase Monosilan (SiH_4) und Wasserstoff (H_2) verwendet [10]. Ein großer Vorteil der PECVD-Methode liegt darin, dass die kinetische Energie der Elektronen ausreicht, um das Monosilan-Molekül zu dissoziieren [114]. In Folge dessen kann auf eine thermische Dissoziation der Gase verzichtet und die Temperatur des Substrats, das als geerdete Elektrode fungiert, niedrig gehalten werden. Eine geringe Substrattemperatur ist wichtig für die Kristallisierung der wachsenden Schicht: Nach dem Oberflächendiffusionsmodell [77] ist die Wasserstoffbenetzung, welche für die Oberflächenbeweglichkeit der Präkursor essentiell ist, nur bei Temperaturen unterhalb von etwa 450°C möglich.

Durch die stoßinduzierte Dissoziation des Monosilans und weitere komplexe Wechselwirkungen im Plasma wird eine Vielzahl an Ionen, Radikalen, Molekülen und Atomen bereitgestellt. Für das Wachstum von $\mu\text{-Si:H}$ werden das Silyl-Radikal [49, 119-122] und das Wasserstoff-Radikal [76-79] als wichtigste Präkursor-Teilchen angesehen. Eine weiterführende Übersicht zu den Reaktionen in Silan-Wasserstoff-Plasmen ist in [114] zu finden.

2.3.2 Konfiguration der PECVD-Reaktoren

Nachdem die Grundlagen der plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung erläutert wurden, wird im Folgenden der experimentelle Aufbau vorgestellt, mit dem die mikrokristallinen Silizium-Schichten abgeschieden wurden. Die Depositionsanlage besteht aus insgesamt fünf evakuierten PECVD-Kammern (5-Kammer-Anlage, Ultrahochvakuum). Die drei für diese Arbeit relevanten PECVD-Kammern sind in Abbildung 2.12 dargestellt. Um Querkontaminationen zu vermeiden, wird die Abscheidung der Dotierschichten (p, n) und der intrinsischen Schichten (i) in verschiedenen Reaktoren durchgeführt. Die räumliche Trennung wird durch mechanische Schieber erreicht und der Transfer zwischen den PECVD-Kammern durch eine separate Transfer-Kammer im Ultrahochvakuum vollzogen. Die p- und n-Dotierung erfolgt mit Bor bzw. Phosphor. Hierzu wird dem Silan-Wasserstoff-Gemisch im p- bzw. n-Reaktor Trimethylboran ($(\text{CH}_3)_3\text{B}$) bzw. Phosphin (PH_3) zugefügt.

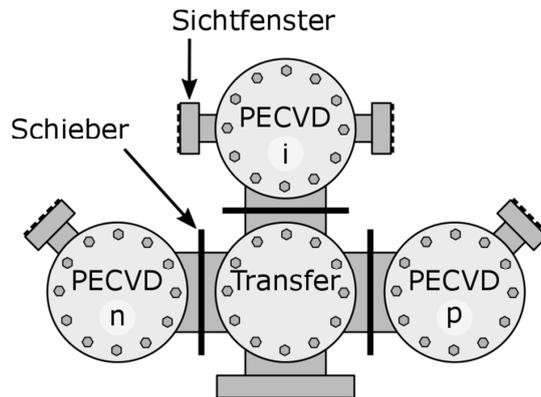


Abbildung 2.12: Übersicht zur Anordnung der PECVD-Kammern, welche zur Deposition der p-, i- und n-Schichten verwendet werden. Die PECVD-Kammern sind durch mechanische Schieber getrennt. Der Transfer zwischen den Reaktoren findet über eine Ladekammer im Ultrahochvakuum statt.

Die optische Durchführung zur in-situ Raman-Spektroskopie befindet sich in der i-Kammer. Der Aufbau dieses Reaktors ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Die Evakuierung der Kammer auf Ultrahochvakuum-Niveau erfolgt über eine Vor- und eine Turbomolekularpumpe. Kernelement der i-Kammer bildet ein Elektrodensystem aus dem geerdeten Substrathalter und der dazu parallel ausgerichteten Duschkopfelektrode, die über eine „Matchbox“ mit einem Hochfrequenzgenerator ($f_{\text{RF}} = 13,56 \text{ MHz}$) verbunden ist. Der Abstand der beiden Elektroden

beträgt 10 mm. Über dem Substrathalter ist ein Heizer angebracht, welcher nicht in direktem Kontakt zu der Elektrode steht.

Durch die Pumpen-Konfiguration lässt sich ein Basisdruck von etwa 10^{-7} Torr erreichen. Während der Silizium-Abscheidung kann der Depositionsdruck mit einem Schmetterlingsventil geregelt werden. Die Matchbox dient der Impedanz-Anpassung. Um eine homogene Gasverteilung zwischen den Elektroden zu gewährleisten, erfolgt der Gaseinlass über drei Druckstufen innerhalb der Duschkopfelektrode. Die Raman-Durchführung ist so in die Duschkopfelektrode integriert, dass der homogene Gaseinlass nur minimal gestört wird [32]. Darüber hinaus verhindert ein Gitter über der Raman-Durchführung eine Beeinträchtigung des Plasmas [30].

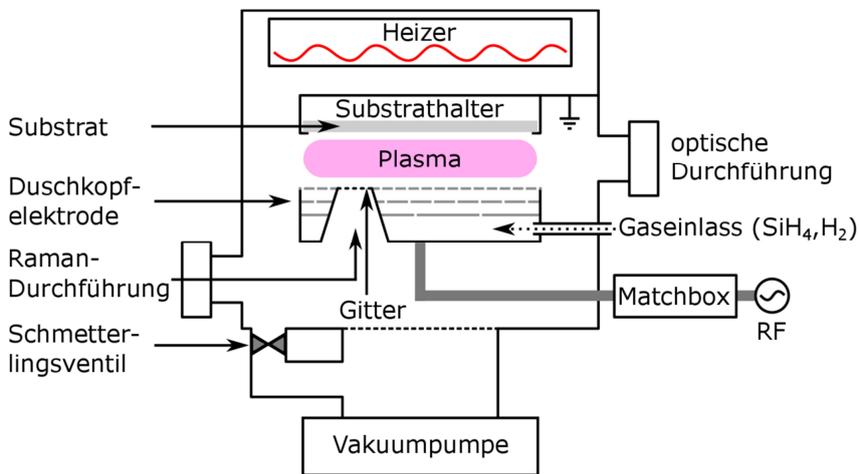


Abbildung 2.13: Schematischer Aufbau des PECVD-Reaktors, in dem die intrinsischen Schichten abgeschieden werden.

2.3.3 Prozesseinstellungen und Depositionsbedingungen

Für die Raman-Kristallinität I_C^{RS} der wachsenden Silizium-Schicht sind die Depositionsbedingungen maßgebend. Als Depositionsbedingungen werden in dieser Arbeit abscheidungsrelevante Substrat- und Plasmaeigenschaften bezeichnet. Wie nachfolgend erläutert wird, unterscheiden sich die Depositionsbedingungen im PECVD-Reaktor in der Regel von den Prozesseinstellungen und sind daher begrifflich voneinander abzugrenzen.

Sowohl die chemische bzw. strukturelle Zusammensetzung des Substrats [75, 123], als auch die Topographie der Substratoberfläche wirken sich auf I_C^{RS} aus [22]. Zudem bestimmt die Substrattemperatur die Bedeckung der Substratoberfläche mit Wasserstoff und beeinflusst so die Kristallisierung der wachsenden Schicht [77]. Zur Temperaturregulierung des Substrats wird ein ohmscher Heizwiderstand eingesetzt (s. Abbildung 2.13). Da der Wärmetransport zwischen Heizer und Substrat über Gaskonvektion bzw. Wärmestrahlung erfolgt, weichen die eingestellte Heizer-Temperatur T_H und die tatsächliche Temperatur des Substrats voneinander ab [32]. Darüber hinaus kann die Substrattemperatur während der Siliziumabscheidung variieren [124].

Wichtige Plasmaeigenschaften sind der Depositionsdruck, die Plasma-Leistungsdichte und die Silankonzentration. Mit steigendem Depositionsdruck sinkt die mittlere freie Weglänge λ_{mfW} (engl.: „mean free path“) der Plasma-Teilchen. Dementsprechend wird die kinetische Energie, mit der die Ionen nach der Beschleunigung in der Plasma-Randschicht auf die Elektroden treffen, durch Vielfachstöße verringert (s. Kapitel 2.3.1) [125]. Die Steuerung des Depositionsdrucks p_D erfolgt über ein Schmetterlingsventil im Bypass des Pumpensystems (s. Abbildung 2.13).

Bei unvollständiger Dissoziation der Gasmoleküle im Plasma kann die Depositionsrate R durch einen Anstieg der Plasma-Leistungsdichte erhöht werden. In [10] wurde gezeigt, dass die Depositionsrate bei hoher Leistungsdichte in Sättigung geht. Dieser Effekt ist durch die mit zunehmender Leistungsdichte ansteigende Verarmung des Monosilans zu begründen. Außerdem sind Leistungsverluste zu berücksichtigen, die zwischen dem Hochfrequenzgenerator und der RF-Elektrode auftreten können. Die eingestellte Leistungsdichte P_{RF} berechnet sich aus dem Quotienten zwischen der Leistung des Hochfrequenzgenerators und der RF-Elektrodenfläche.

Um die Raman-Kristallinität I_C^{RS} der Silizium-Schichten gezielt zu verändern, kann die Silankonzentration SC variiert werden [19, 24]. Wie beispielsweise in [10] demonstriert wurde, nimmt die Raman-Kristallinität I_C^{RS} mit abnehmender Silankonzentration SC zu. Der extern eingestellte Prozessparameter SC beeinflusst das Verhältnis zwischen dem Wasserstoff und den Silan-Präkursoren im Plasma und wird über

$$SC = \frac{\Phi_{\text{SiH}_4}}{\Phi_{\text{SiH}_4} + \Phi_{\text{H}_2}} \quad (2.9)$$

definiert [19, 24]. In Gleichung (2.9) bezeichnen Φ_{SiH_4} und Φ_{H_2} die mit Hilfe von Massendurchflussreglern kontrollierten Flüsse des Monosilans und Wasserstoffs. Relative Veränderungen der Silankonzentration im Plasma können mit optischer Emissionsspektroskopie (OES) in-situ beobachtet werden [23]. Eine quantitative Aussage über den realen Wert der Silankonzentration ist mit dieser Methode allerdings nicht möglich.

Nach der Einführung der Parameter T_H , p_D , P_{RF} und SC können die zur Deposition der mikrokristallinen p- und i-Schichten verwendeten Standard-Prozesseinstellungen angegeben werden (s. Tabelle 2.1). Die Prozesseinstellungen der Silankonzentration SC werden für die Abscheidung der intrinsischen Schichten häufig verändert und sind in den jeweiligen Ergebniskapiteln separat aufgeführt. Die Depositionszeiten der i-Schichten betragen während der gesamten Arbeit ungefähr 70 min. Bei einer typischen $\mu\text{c-Si:H}$ - Absorberschichtdicke von 1300 nm ergibt sich daraus eine Wachstumsrate von $R \approx 0,3$ nm/s.

Tabelle 2.1: Standardeinstellungen zur Abscheidung der mikrokristallinen p- und i-Schichten. Aufgeführt sind die Heizer-Temperatur T_H , der eingestellte Depositionsdruck p_D , die eingestellte Leistungsdichte P_{RF} und die Silankonzentration SC .

Schicht	T_H [°C]	p_D [Torr]	P_{RF} [W/cm ²]	SC [%]
p ($\mu\text{c-Si:H}$)	250	3,5	0,23	0,45
i ($\mu\text{c-Si:H}$)	200	10	~0,4	variabel

2.4 In-situ Raman-Spektroskopie

Um das Schichtwachstum von mikrokristallinem Silizium während der PECVD-Abscheidung zu beobachten, wurde von Muthmann ein optischer Aufbau zur in-situ Messung von Raman-Spektren entwickelt [32]. Aus den in-situ detektierten Raman-Spektren kann mit der Raman-Kristallinität ein fundamentaler Materialparameter in Wachstumsrichtung bestimmt werden. Dadurch wird es möglich, die Wechselwirkungen zwischen den Prozesseinstellungen und dem

Schichtwachstum zu untersuchen und Rückschlüsse auf Veränderungen der Depositionsbedingungen zu ziehen. Der experimentelle Aufbau zur in-situ Raman-Spektroskopie wird nachfolgend präsentiert (s. Abbildung 2.14). Für eine ausführliche Beschreibung sei auf [32] verwiesen.

Als Anregungsquelle dient ein Nd:YAG-Festkörperlaser mit einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{Laser}} = 532 \text{ nm}$. Der Dauerstrichlaser wird durch einen ersten Chopper in Pulse zerteilt. Nachdem der Laser die Zylinderlinse passiert hat, wird der divergierende Strahl über den Laser-Spiegel in den PECVD-Reaktor geleitet. In der Depositionskammer wird die aufgeweitete Laserwelle mit einer Linse, die unmittelbar unterhalb der Duschkopfelektrode angebracht ist, unter näherungsweise senkrechtem Einfallswinkel auf die Probe fokussiert. Das Raman-gestreute Licht wird mit derselben Linse gesammelt und verlässt die Vakuumkammer als paralleles Lichtbündel. Dieses muss vor dem Eintritt in das Spektrometer, welches aus einem Monochromator und einer Peltier-gekühlten CCD-Kamera besteht, einen Kerbfilter und zweiten synchronisierten Chopper durchlaufen.

An den Messaufbau sind verschiedene physikalische und technologische Anforderungen geknüpft. Für eine ausreichende Tiefenauflösung ist die Laserwellenlänge möglichst klein zu wählen (s. Kapitel 2.2.3). Aufgrund der geringen Raman-Verschiebung der Phononen in amorphem und mikrokristallinem Silizium muss der Laser zudem schmalbandig sein. Die Bandbreite des Nd:YAG-Festkörperlasers von 1 MHz ist hierfür ausreichend. Um die Seitenbänder des Lasers zu unterdrücken, wird ein Laserlinien-Filter eingesetzt (s. Abbildung 2.14). Das Laserlicht, welches an der wachsenden Silizium-Schicht Rayleigh-gestret wird und den Laserspiegel passiert, hat eine deutlich höhere Intensität als das Raman-gestreute Licht der Silizium-Schicht und wird vor dem Spektrometer durch den Kerbfilter blockiert.

Das Laserlicht ($\lambda_{\text{Laser}} = 532 \text{ nm}$) wird von der wachsenden Silizium-Schicht stark absorbiert (s. Abbildung 2.14), sodass diese sich aufheizen kann. Die Minimierung des Aufheizeffekts wird durch die Zerteilung des Anregungslasers in $200 \mu\text{s}$ lange Pulse erreicht. Bei der hier verwendeten Rotationsfrequenz der Chopper von 88 Hz und einer Anzahl von fünf Öffnungen ergibt sich eine Pulsfrequenz von 440 Hz. Dementsprechend beträgt der Arbeitszyklus, der sich über den Quotienten aus der Pulslänge und der reziproken Pulsfrequenz berechnet, etwa

10 %. Eine weitere Reduktion der Schichtaufheizung wird durch die Aufweitung des Laserstrahls durch die Zylinderlinse erreicht. Dadurch erhöht sich die Querschnittsfläche des Laserstrahls auf der Probe um einen Faktor von etwa 37 und die Leistungsdichte verringert sich um das 1/37-fache [32].

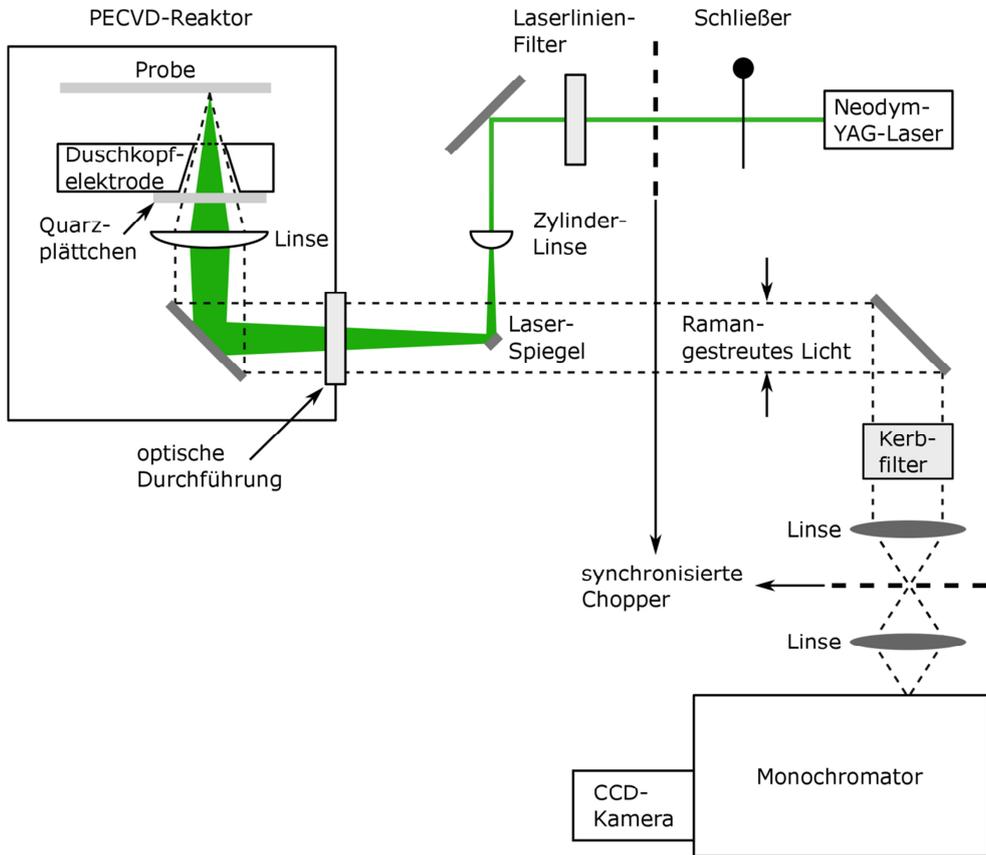


Abbildung 2.14: Experimenteller Aufbau zur in-situ Aufnahme von Raman-Spektren während der plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung. Nähere Erläuterungen zur Abbildung sind im Text zu finden.

Nach [108] beträgt das Verhältnis zwischen der eingestrahlichten Laserintensität und der Intensität des detektierten, Raman-gestreuten Lichts ungefähr 10^{11} . Aufgrund der niedrigen Effizienz sind das Signal-Rausch-Verhältnis und die Sammlung des Raman-gestreuten Lichts zu optimieren. Ein unvermeidliches Untergrundsignal ist das Plasma-Licht. Um diesen Beitrag vom Raman-gestreuten Licht der wachsenden Silizium-Schicht zu trennen, wird das

Plasma-Licht mit dem Spektrometer aufgenommen. Hierzu wird der Laser durch den Schließer zeitweise blockiert (s. Abbildung 2.14). Zur Sammlung des Raman-gestreuten Lichts innerhalb eines möglichst großen optischen Akzeptanzwinkels wurde die Raman-Durchführung mit einer konischen Verbreiterung konstruiert. Da sich die Raman-Durchführung in der Nähe des Plasma-Raums befindet, ist die Beschichtung der fokussierenden Linse zu vermeiden. Dies wird durch ein Quarzplättchen erreicht, welches unmittelbar oberhalb der Linse angebracht ist [32]. In dieser Arbeit wurde die Beschichtung des Glasplättchens reduziert. Die Erläuterungen dazu folgen in Kapitel 3.1.

Zwischen zwei aufgenommen Raman-Spektren liegt in dieser Arbeit eine zeitliche Dauer von 25 s bzw. 45 s. Mit der Wachstumsrate von $R \approx 0,3 \text{ nm/s}$ berechnet sich die mittlere deponierte Schichtdicke pro Raman-Spektrum zu etwa 7 nm bzw. 15 nm.

3 Optimierung des in-situ Raman-Aufbaus und der Datenanalyse

In diesem Kapitel wird die Messunsicherheit der in-situ detektierten Raman-Kristallinität minimiert. Hierzu wurden sowohl der Aufbau zur in-situ Raman-Spektroskopie als auch die Datenanalyse optimiert. Die wichtigsten Fehlerquellen bei der Bestimmung der Raman-Kristallinität sind das Messrauschen und die Subtraktion des Linsen- bzw. Substratuntergrunds [32].

Eine Möglichkeit, den Linsenuntergrund mit hoher Genauigkeit von den Raman-Spektren zu subtrahieren, wird in Kapitel 3.1 vorgestellt. In diesem Abschnitt wird zudem ein Beschichtungsschutz für die Optiken im PECVD-Reaktor präsentiert, durch den sich das Signal-Rausch-Verhältnis während der Deposition stabilisieren lässt.

Zum Abzug des Substratsignals werden in-situ und ex-situ aufgenommene Raman-Messungen miteinander verglichen. Aus diesen Experimenten lassen sich Gesetzmäßigkeiten zur zeitlichen Entwicklung des Substratbeitrags empirisch ableiten (s. Kapitel 3.2).

Um die verbleibende Messunsicherheit zu quantifizieren, wurden für die untergrundbereinigten Kristallinitätsprofile Konfidenzintervalle berechnet (s. Kapitel 3.3).

3.1 Modifikationen des optischen Zugriffs im PECVD-Reaktor

Nachfolgend wird der Abzug des Linsenuntergrunds von den in-situ detektierten Raman-Spektren erörtert. Wegen der spektralen Ähnlichkeit des Linsenuntergrunds und der Raman-Spektren von $\mu\text{-Si:H}$ ist die exakte Trennung der beiden Signale schwierig. Zudem ist die in [32] verwendete Approximation eines konstanten Linsenuntergrunds nicht uneingeschränkt gültig: Die plankonvexe Linse dient der Fokussierung der anregenden Laserwelle und der Sammlung des Raman-gestreuten Lichts. Daher ist das in der Linse

generierte Untergrundsignal abhängig vom einfallenden Laserlicht und von der spekulär an der Probenoberfläche reflektierten Laserintensität. Der spekulär reflektierte Anteil des Laserlichts kann durch Interferenzeffekte während der anfänglichen Wachstumsphase [126] und durch eine veränderte Oberflächenmorphologie der wachsenden Schicht [127, 128] variieren. Um die zeitlich veränderlichen Signale der Linse und der wachsenden Schicht dennoch voneinander zu trennen, wurden verschiedene Linsenmaterialien getestet.

Auf Grund der Integration des optischen Zugriffs in die Duschkopfelektrode [32] ist die Beschichtung der Optiken und der damit verbundene Intensitätsverlust des Raman-Lichts unvermeidbar. Jedoch wurden in dieser Arbeit Techniken entwickelt, durch welche sich die Beschichtung der optischen Komponenten verringern lässt.

3.1.1 Linsenmaterial

Zur Diskussion geeigneter Linsenmaterialien wird der für in-situ Raman-Spektroskopie verwendete Wellenzahlbereich in drei Sektionen unterteilt (s. Abbildung 3.1 a)). Die Raman-Spektren von $\mu\text{-Si:H}$ wurden zwischen 400 cm^{-1} und 560 cm^{-1} detektiert (Bereich II). In diesem Wellenzahlbereich zeigt das Raman-Spektrum der Linse den bekannten Verlauf für Quarzglas [129] mit einem Übergang nahe dem Signal von amorphem Silizium (480 cm^{-1}) [48]. Daher ist die genaue Subtraktion des Linsensignals notwendig für die Bestimmung der Raman-Kristallinität. Um die Raman-Kristallinität unabhängig vom Linsenuntergrund zu ermitteln, wäre ein näherungsweise konstanter Verlauf des Linsenspektrums zwischen 400 cm^{-1} und 560 cm^{-1} zweckmäßig. Zudem wäre eine schmale Raman-Linie außerhalb dieses Wellenzahlbereichs von Vorteil (Bereich I oder Bereich III in Abbildung 3.1 a)). Dadurch könnte das Linsensignal eindeutig zugeordnet und vom Spektrum des mikrokristallinen Siliziums subtrahiert werden.

Die ex-situ detektierten Raman-Spektren der untersuchten Linsenmaterialien Bariumfluorid (BaF_2), Calciumfluorid (CaF_2) und Saphir (Al_2O_3) sind in Abbildung 3.1 b) gegen die Wellenzahl $1/\lambda$ aufgetragen. Das Raman-Spektrum von Saphir weist mehrere Raman-Linien in allen drei Bereichen auf. Daher ist dieses Material für die Linse ungeeignet. Die Spektren von BaF_2 und CaF_2 zeigen Übergänge bei 240 cm^{-1} und 320 cm^{-1} und sind zwischen 400 cm^{-1} und 560 cm^{-1} näherungsweise konstant. Folglich kommen diese beiden Linsenmaterialien für

in-situ Raman-Spektroskopie in Frage. Allerdings ist BaF_2 stark hygroskopisch. Demnach wäre eine Trübung der Linse während der Kammerreinigung denkbar. Zudem unterdrückt der zur in-situ Raman-Spektroskopie verwendete Kerbfilter das reflektierte Laserlicht bis zu einer Wellenzahl von $1/\lambda = 250 \text{ cm}^{-1}$ und somit den größten Teil der Raman-Linie von BaF_2 . Im Vergleich zu BaF_2 ist CaF_2 chemisch inert gegenüber Wasser und die Raman-Linie bei 320 cm^{-1} wird durch den Kerbfilter nicht abgeschwächt. Aus diesen Gründen ist Calciumfluorid Bariumfluorid als Linsenmaterial vorzuziehen. Mit Hilfe des Raman-Übergangs bei 320 cm^{-1} kann der Linsenuntergrund während der gesamten Deposition mit hoher Genauigkeit von den Raman-Spektren des mikrokristallinen Siliziums subtrahiert werden.

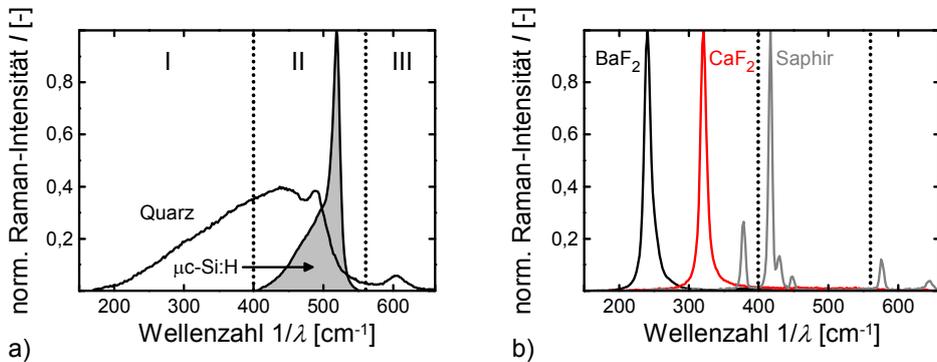


Abbildung 3.1: a) Ex-situ gemessene Raman-Spektren von a) Quarz bzw. mikrokrystallinem Silizium und b) von Bariumfluorid (BaF_2), Calciumfluorid (CaF_2) und Saphir (Al_2O_3) in Abhängigkeit von der Wellenzahl $1/\lambda$.

3.1.2 Beschichtungsschutz für die Linse

Zum Schutz der fokussierenden Linse vor der Beschichtung mit Silizium wurde in [32] ein Quarzplättchen verwendet, welches unmittelbar unterhalb der Duschkopfelektrode angebracht ist (s. Abbildung 3.2 a)). In dieser Anordnung liegt zwischen der Duschkopfelektrode und der geerdeten Linsenhalterung eine Spannung an. Das Volumen innerhalb dieses Zwischenraums ist während der Siliziumabscheidung mit Prozessgasen gefüllt. Zudem ist der Abstand zwischen Linse und Quarzplättchen mit 5 mm bis 10 mm deutlich größer als die Debye-Länge d_{Debye} , welche für die eingestellten Prozessparameter ($f_{\text{RF}} = 13,56 \text{ MHz}$, $P_{\text{D}} = 10 \text{ Torr}$) mit $d_{\text{Debye}} \approx 0,8 \text{ mm}$ abgeschätzt werden kann [32]. Der zweifache Wert der Debye-Länge ist ein Maß für die minimale Ausdehnung einer Kavität, ab der sich ein Plasma zünden lässt [116].

Somit ist nicht auszuschließen, dass zwischen der Duschkopfelektrode und der geerdeten Linsenhalterung ein parasitäres Plasma erzeugt wird. Das parasitäre Plasma würde zu einer Beschichtung der Linse führen. Außerdem wäre ein unkontrollierter Abfall der Leistungsdichte im Plasmaraum zwischen der Duschkopfelektrode und dem geerdeten Substrat zu erwarten (s. Abbildung 3.2 a)).

Um die Erzeugung des parasitären Plasmas zu verhindern, wurde das Quarzplättchen beidseitig mit Zinkoxid (ZnO:Al) beschichtet (s. Abbildung 3.2 b)). Dabei ist die Dicke des Zinkoxids so zu wählen, dass die Schicht bei einer Wellenlänge von $\lambda = 532 \text{ nm}$ antireflektierend wirkt. Für folgende Schichtdicken des Zinkoxids (d_{ZnO}) treten destruktive Interferenzen für das reflektierte Licht auf [130, 131]:

$$d_{\text{ZnO}} = \frac{m \lambda}{2 n_{\text{ZnO}}}, \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (3.1)$$

In Gleichung (3.1) steht n_{ZnO} für den Brechungsindex von ZnO:Al. Mit $n_{\text{ZnO}} \approx 2$ ergeben sich für ganzzahlige Vielfache von $d_{\text{ZnO}} = 133 \text{ nm}$ Minima für die reflektierte Intensität [87].

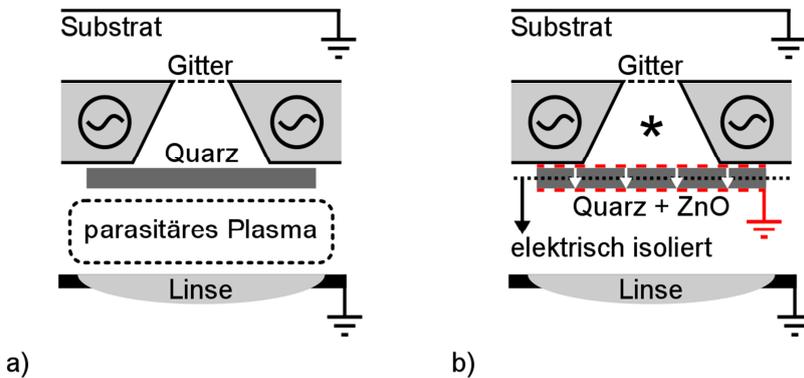


Abbildung 3.2: a) Schematische Zeichnung zum eingebauten Beschichtungsschutz (Quarzplättchen) ohne Zinkoxid [32]. An der Duschkopfelektrode liegt eine hochfrequente Wechselspannung an und die Linsenhalterung ist geerdet. Durch die Reduktion des Potentials zwischen diesen Komponenten kann ein parasitäres Plasma erzeugt werden. b) Das Quarzplättchen wurde beidseitig mit Zinkoxid (ZnO:Al) beschichtet. Dadurch liegt die Spannung an dem Quarzplättchen an und das Plasma zündet nicht mehr.

3.1.3 Beschichtungsreduktion des Quarzplättchens

In Kapitel 3.1.2 wurde eine Methode vorgestellt, die es erlaubt, die Siliziumbeschichtung der Linse zu verhindern. Nichtsdestotrotz wird das Quarzplättchen durch den geringen Abstand zum Plasmaraum während der Deposition beschichtet (s. Abbildung 3.2 a)) [32].

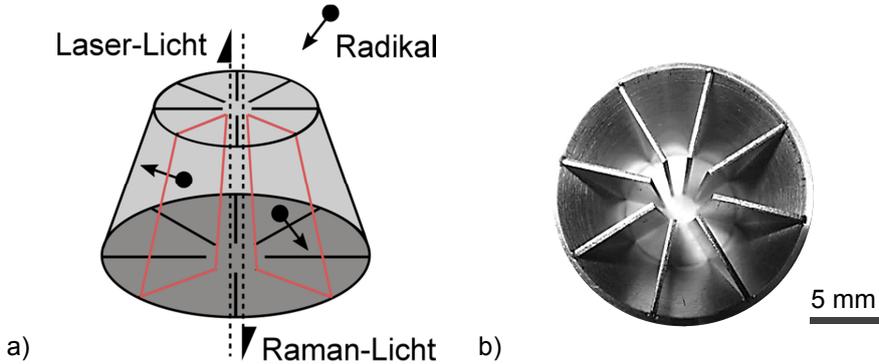


Abbildung 3.3: a) Seitenansicht (Zeichnung) und b) Untenansicht (Fotografie) des „Radikalfängers“, welcher zur Beschichtungsreduktion des Quarzplättchens entwickelt wurde. Der Radikalfänger wird in die Duschkopfelektrode eingesetzt (s. Markierung * in Abbildung 3.2 b)).

Zum Schichtwachstum tragen hauptsächlich die Radikale aus dem Depositionsplasma bei (s. Kapitel 2.3.1) [114, 119]. Für die Radikale lässt sich die mittlere freie Weglänge λ_{mfw} näherungsweise mit

$$\lambda_{mfw} = \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi} d_R^2 p_D} \quad (3.2)$$

bestimmen [132, 133]. Dabei steht $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ für die Boltzmann-Konstante, T für die Gastemperatur, d_R bezeichnet den Durchmesser des betrachteten Radikals und p_D ist die Variable für den Depositionsdruck (10 Torr). Mit $T \approx T_H = 200 \text{ °C}$ (T_H : Heizer-Temperatur) und $d_R \approx 1,5 \text{ Å}$ (Silylradikal, [134]) berechnet sich die mittlere freie Weglänge zu $\lambda_{mfw} \approx 90 \text{ µm}$. Die mittlere freie Weglänge λ_{mfw} ist deutlich kleiner als die Distanz zwischen dem Abschirmungsgitter und dem Quarzplättchen (1,6 cm). Die Radikale ändern somit durch elastische Stöße häufig ihre Richtung, bevor sie das Quarzplättchen erreichen. Hingegen

breiten sich die anregende Laserwelle und das Raman-gestreute Licht geradlinig zwischen dem Gitter und dem Quarzplättchen aus. Daraus folgt, dass die sich willkürlich bewegenden Radikale durch parallel zum Lichtweg angebrachte Barrieren bei vergleichsweise geringer Abschwächung der Laser- bzw. Raman-Intensität abgefangen werden können (s. Abbildung 3.3 a)).

Nach den obigen Überlegungen wurde ein Bauelement mit konzentrisch verlaufenden Lamellen realisiert (s. Abbildung 3.3 b)). Da die Intensität des Laser- bzw. Raman-Lichts nahe der optischen Achse am höchsten ist, befindet sich in der Mitte des „Radikalfängers“ eine Aussparung.

Die zusätzliche Flächenbelegung durch die Lamellen und den Kegelmantel beträgt etwa 30 %. Zur Bestimmung des daraus resultierenden Intensitätsverlusts wurde die Raman-Intensität von kristallinem Silizium mit und ohne Radikalfänger gemessen. Die Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Dort ist zu erkennen, dass der Radikalfänger einen relativen Intensitätsverlust von etwa insgesamt 20 % zur Folge hat. Trotz der hohen Flächenbelegung nehmen die Intensitäten der Laserstrahlung und des Raman-Lichts nur moderat ab.

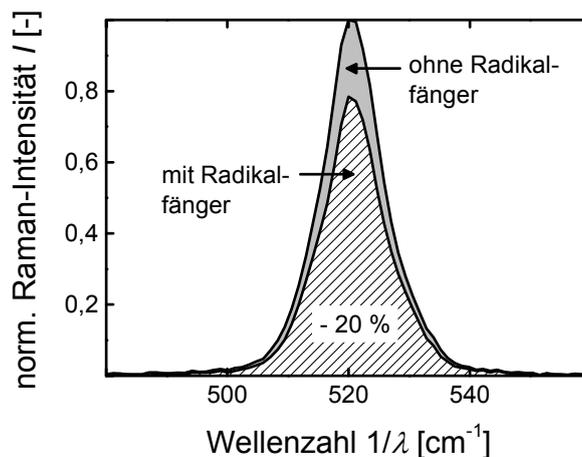


Abbildung 3.4: Intensität des Raman-Übergangs von kristallinem Silizium mit und ohne Radikalfänger. Gezeigt ist die normierte Raman-Intensität I in Abhängigkeit von der Wellenzahl $1/\lambda$.

In Abbildung 3.3 b) ist zu erkennen, dass die Lamellen spitze Kanten aufweisen. An diesen können während der Siliziumabscheidung hohe elektrische Feldstärken auftreten [135, 136],

die das homogene Schichtwachstum auf dem Substrat gegenüber des optischen Zugriffs möglicherweise beeinflussen. Um die laterale Homogenität der deponierten Schicht zu untersuchen, wurden zweidimensionale Scans der Si-Schichtdicke d und der Raman-Kristallinität $I_C^{RS,ex}$ ex-situ durchgeführt (s. Abbildung 3.5). Die Raman-Spektren der 1200 nm bis 1300 nm dicken Silizium-Schichten wurden mit einer Laserwellenlänge von $\lambda_{\text{Laser}} = 647$ nm gemessen. Wegen der hohen Informationstiefe bei dieser Wellenlänge sind die $I_C^{RS,ex}$ als mittlere Raman-Kristallinität der intrinsischen Schicht in Wachstumsrichtung zu interpretieren [137]. Die Silizium-Schichten wurden unter Standardbedingungen (s. Anhang A1) und bei einer konstanten Silankonzentration von $SC = 1.07\%$ (s. Abbildung 3.5 a)) bzw. $SC = 1.13\%$ abgeschieden (s. Abbildung 3.5 b)). In beiden Darstellungen ist jeweils ein 5×5 cm²-Ausschnitt der 10×10 cm² großen Probenfläche dargestellt.

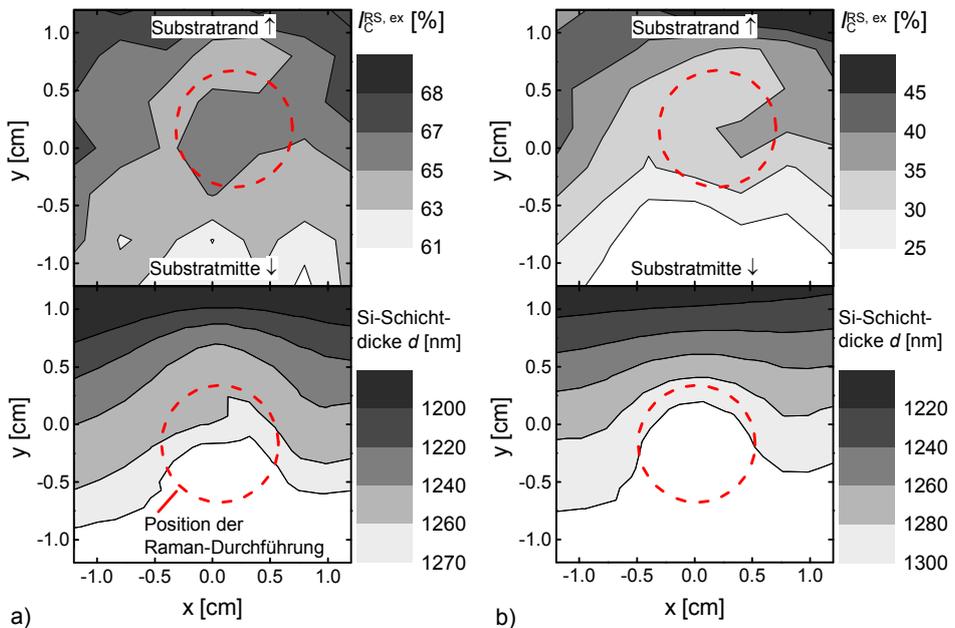


Abbildung 3.5: Laterale Homogenitätsverteilung der ex-situ bestimmten Raman-Kristallinität $I_C^{RS,ex}$ und der Si-Schichtdicke d für intrinsische Schichten mit a) hoher und b) niedriger Raman-Kristallinität. Die Raman-Spektren wurden mit einer Laserwellenlänge von $\lambda_{\text{Laser}} = 647$ nm gemessen. Die ungefähre Position der gegenüberliegenden Raman-Durchführung ist eingezeichnet. Die Auflösung der Scans beträgt 4 mm in x- und y-Richtung.

Die Silizium-Schicht in Abbildung 3.5 a) ($SC = 1.07\%$) zeigt Raman-Kristallinitäten im für Solarzellen relevanten Kristallinitätsbereich [10]. Sowohl für $I_C^{RS,ex}$ als auch für die Si-Schichtdicke d sind leichte Gradienten zwischen dem Substratrand und der Substratmitte zu erkennen. Diese Gradienten sind typisch für PECVD-prozessierte Silizium-Schichten und können vermutlich durch Diffusions- und Verarmungseffekte der Präkursor-Gase erklärt werden [23, 138]. In dem Bereich der Silizium-Schicht, der dem optischen Zugriff gegenüberliegt, ist die laterale Inhomogenität vernachlässigbar (s. Markierungen in Abbildung 3.5 a)). Die Probe, welche mit $SC = 1.13\%$ deponiert wurde (s. Abbildung 3.5 b)), zeigt vergleichsweise niedrige $I_C^{RS,ex}$. In dieser Schicht ist ein starker Gradient der Raman-Kristallinität zwischen dem Substratrand und der Substratmitte festzustellen. Die Erhöhung des Gradienten ist darauf zurückzuführen, dass die Empfindlichkeit der Raman-Kristallinität gegenüber äußeren Einflüssen bei geringer werdenden $I_C^{RS,ex}$ zunimmt [10, 19]. Trotz der hohen Empfindlichkeit in diesem Depositionsregime ist die laterale Inhomogenität der Absorberschicht, welche von der optischen Durchführung hervorgerufen wird, vernachlässigbar (s. Markierungen in Abbildung 3.5 b)).

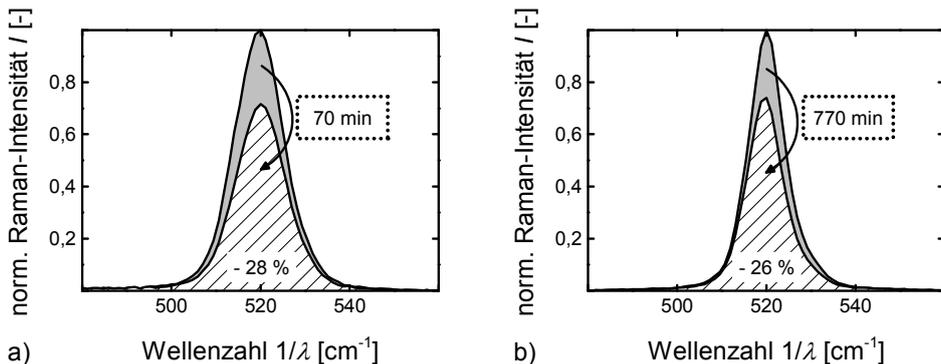


Abbildung 3.6: Intensitätsverlust der Raman-Übergänge von kristallinem Silizium a) mit und b) ohne den Radikalfänger aus Abbildung 3.3. Gezeigt ist die normierte Raman-Intensität I in Abhängigkeit von der Wellenzahl $1/\lambda$.

Die Funktionsweise des Radikalfängers kann durch die Raman-Intensität der kristallinen Referenz verifiziert werden. In Abbildung 3.6 a) ist zu erkennen, dass die Raman-Intensität ohne den Radikalfänger nach einer Depositionsdauer von 70 min um 28 % abfällt. Die Zeit von 70 min entspricht dem Intervall, welches zur Abscheidung einer Absorberschicht benötigt

wird (Standardbedingungen, s. Anhang A1). Daher sinkt das Signal-Rausch-Verhältnis während einer Deposition signifikant. Mit dem Radikalfänger beträgt die Zeit, in der die Intensität der kristallinen Referenz um 26 % reduziert wird, 770 min (s. Abbildung 3.6 b)). Folglich wird die Anzahl an Raman-Messungen, die ohne eine zwischenzeitliche Reinigung des Quarzplättchens in-situ durchgeführt werden können, um eine Größenordnung gesteigert. Als Resultat dessen bewirkt der Radikalfänger eine deutliche Stabilisierung des Signal-Rausch-Verhältnisses während der Siliziumabscheidung.

3.2 Signalanalyse bei geringen Silizium-Schichtdicken

In dieser Arbeit wurden die pin-Einfachsolarzellen überwiegend auf Corning[®]-Glas/ZnO:Al-Substraten gewachsen. Während der anfänglichen Wachstumsphase ist das an diesen Materialien Raman-gestreute Licht, im Folgenden Substratbeitrag genannt, vom Gesamtsignal zu subtrahieren. In [32] wurde die Höhe des Substratbeitrags mittels einer exponentiell abfallenden Funktion abgeschätzt. Im Exponenten dieser Funktion steht das Produkt aus dem Absorptionskoeffizienten der Silizium-Schicht und der Si-Schichtdicke. Die Absorption der Silizium-Schicht ist allerdings abhängig von der (unbekannten) Raman-Kristallinität und kann bei der Wellenlänge des Anregungslasers ($\lambda_{\text{Laser}} = 532 \text{ nm}$) um eine halbe Größenordnung variieren [126].

Nachfolgend wird eine Methode präsentiert, das Substratsignal unabhängig von der Raman-Kristallinität von den Raman-Spektren abzuziehen. Dazu wird die Entwicklung der Raman-Kristallinität während der anfänglichen Wachstumsphase mittels dünner Schichten ex-situ charakterisiert. Die experimentellen Ergebnisse werden anschließend mit den Resultaten eines einfachen Modells verglichen. Aus der Gegenüberstellung der ex-situ Messungen mit den in-situ detektierten Raman-Spektren werden Gesetzmäßigkeiten zur Ermittlung des Substratuntergrunds empirisch abgeleitet. Durch die Subtraktion des Substratbeitrags ist es möglich, die Intensität des Siliziumsignals für die betrachteten Schichtdicken zu ermitteln und eine Aussage zur Entwicklung des Signal-Rausch-Verhältnisses zu treffen.

3.2.1 Ex-situ Charakterisierung der anfänglichen Wachstumsphase

Für die Untersuchung der Raman-Kristallinität während der anfänglichen Wachstumsphase wurden zuerst etwa 35 nm dicke p-Schichten ($I_C^{RS,p} = 58\%$) auf einem Glas/ZnO:Al-Substrat abgeschieden. Anschließend wurden unter Standardbedingungen (s. Anhang A1) dünne intrinsische Schichten mit variabler Si-Schichtdicke deponiert. Neben der Si-Schichtdicke wurde die Silankonzentration SC verändert, um die Entwicklung der Raman-Kristallinität ($I_C^{RS,ex}$) bei unterschiedlichen Depositionsbedingungen zu studieren. Da die spektrale Auflösung und das Signal-Rausch-Verhältnis der ex-situ bestimmten Raman-Spektren ($\lambda_{\text{Laser}} = 532\text{ nm}$) signifikant höher waren als bei den in-situ Messungen, konnte der Abzug des Substrathintergrunds präzise durchgeführt werden. Der Fehler der ex-situ bestimmten Raman-Kristallinität betrug etwa $\Delta I_C^{RS,ex} \approx \pm 3\%$. Die Si-Schichtdicken wurden für $d > 100\text{ nm}$ mit einem Profilometer gemessen. Für $d < 100\text{ nm}$ wurden die Si-Schichtdicken mit Hilfe der Wachstumsrate, die sich für die Proben mit $d > 100\text{ nm}$ bestimmen lässt, abgeschätzt.

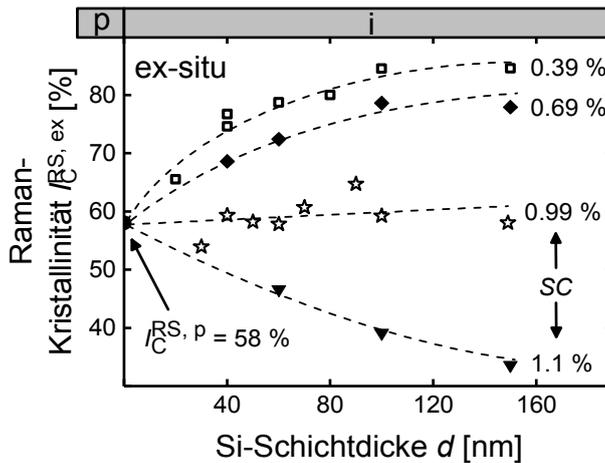


Abbildung 3.7: Ex-situ bestimmte Raman-Kristallinität $I_C^{RS,ex}$ von dünnen Schichten mit der Si-Schichtdicke d . Die Schichten wurden bei vier unterschiedlichen Silankonzentrationen SC abgeschieden. Zur Kennzeichnung der beobachteten Trends sind Hilfslinien eingezeichnet.

Die Raman-Kristallinität ist in Abbildung 3.7 gegen die Si-Schichtdicke d aufgetragen. Mit zunehmender Si-Schichtdicke und für verschiedene SC divergiert $I_C^{RS,ex}$. Während für

$SC = 0.39\%$ und $SC = 0.69\%$ ein starker Anstieg von $I_C^{RS,ex}$ zu erkennen ist, nimmt die Raman-Kristallinität für $SC = 1.1\%$ ab. Ein näherungsweise konstanter Verlauf von $I_C^{RS,ex}$ ist für $SC = 0.99\%$ zu beobachten.

Der gemeinsame Startpunkt von $I_C^{RS,ex}$ liegt nahe der Raman-Kristallinität der p-Schicht ($I_C^{RS,p} = 58\%$) und ist durch zwei Ursachen zu erklären: Zum einen wirkt die hochkristalline p-Schicht bei Depositionsbedingungen, die für das Wachstum von $\mu\text{c-Si:H}$ vorteilhaft sind, als Saatschicht und fördert ein Fortsetzen der Raman-Kristallinität [139]. Zum anderen hat die hohe Eindringtiefe des Anregungslasers ($\lambda_{\text{Laser}} = 532\text{ nm}$) zur Folge, dass das detektierte Raman-Signal während der anfänglichen Wachstumsphase aus der p- und der i-Schicht stammt [32, 137]. Die daraus resultierenden Folgen werden in Kapitel 3.2.2 erörtert.

3.2.2 Auswirkungen der Lasereindringtiefe auf die Bestimmung der Raman-Kristallinität

Der Einfluss der Lasereindringtiefe auf die experimentell ermittelte Raman-Kristallinität der Absorberschicht wird mit einem Modell abgeschätzt. In diesem Modell wird die kristalline Entwicklung der p- und i-Schicht vorgegeben und die Intensitäten des Raman-gestreuten Lichts werden für beide Schichten berechnet. Aus dem Vergleich der Intensitäten lässt sich ableiten, wie die gemessene Raman-Kristallinität auf Grund der Informationstiefe des Anregungslasers modifiziert wird.

Nach [140], [109] und [108] ist die in einem infinitesimalen Schichtdickenelement dx gestreute Intensität des Raman-Lichts

$$dI_R = \Sigma I_0 \alpha_L e^{-\alpha_L x} e^{-\alpha_R x} dx \quad (3.3)$$

proportional zur anregenden Laserintensität I_0 . Die Proportionalitätskonstante Σ ist abhängig vom Raman-Wirkungsquerschnitt in $\mu\text{c-Si:H}$ [141, 142] und vom Akzeptanzwinkel der Messapparatur [108]. Gleichung (3.3) beinhaltet, dass die Intensität der Anregungswelle ($\lambda_{\text{Laser}} = 532\text{ nm}$, Absorptionskoeffizient α_L) auf dem Weg zu dx exponentiell abgeschwächt

wird. Analog dazu wird die Intensität des Raman-gestreuten Lichts (Absorptionskoeffizient α_R) beim Austritt aus der Schicht exponentiell verringert. Für den Durchgang der Anregungswelle durch eine Schicht mit der Dicke d_{Ges} berechnet sich die gesamte Intensität des Raman-gestreuten Lichts aus

$$I_R = \Sigma I_0 \alpha_L \int_0^{d_{\text{Ges}}} e^{-\alpha_L x} e^{-\alpha_R x} dx \quad (3.4)$$

$$= \Sigma I_0 \frac{\alpha_L}{\alpha_L + \alpha_R} (1 - e^{-(\alpha_L + \alpha_R)d_{\text{Ges}}}). \quad (3.5)$$

In einem Modellexperiment, in dem die anregende Laserwelle auf ein zweilagiges System aus einer p- und einer i-Schicht trifft, sind die in Abbildung 3.8 gezeigten Intensitäten zu berücksichtigen. In der i-Schicht (Si-Schichtdicke d) wird nach Gleichung (3.5) Raman-gestreutes Licht mit der Intensität I_R^i erzeugt. Zur Berechnung der Intensität des in der p-Schicht gestreuten Raman-Lichts I_R^p (Gleichung (3.5)) ist zu beachten, dass die Anfangsintensität des Laserlichts I_0^i beim Passieren der i-Schicht gemäß

$$I_0^p = I_0^i e^{-\alpha_{L,i}d} \quad (3.6)$$

reduziert wird. Darüber hinaus nimmt die Intensität des in der p-Schicht generierten Raman-Lichts beim Durchgang durch die i-Schicht exponentiell ab:

$$I_R^{p,d} = I_R^p e^{-\alpha_{R,i}d}. \quad (3.7)$$

In den Gleichungen (3.6) und (3.7) bezeichnen $\alpha_{L,i}$ und $\alpha_{R,i}$ die Absorptionskoeffizienten der i-Schicht für das Laser- bzw. Raman-Licht. Die Absorptionskoeffizienten sind abhängig von der Raman-Kristallinität und in [58] für eine amorphe ($I_C^{\text{RS,ex}} \approx 0\%$) bzw. hochkristalline ($I_C^{\text{RS,ex}} \approx 75\%$) Silizium-Schicht angegeben. Für Silizium-Schichten mit einer von $I_C^{\text{RS,ex}} \approx 0\%$ bzw. $I_C^{\text{RS,ex}} \approx 75\%$ abweichenden Raman-Kristallinität kann der

Absorptionskoeffizient mittels linearer Interpolation ermittelt werden [143]. Für die modellierte Raman-Kristallinität der i- und p-Schicht wurde ein konstanter Verlauf angenommen ($I_C^{RS, konst}$ bzw. $I_C^{RS, p, konst}$). Diese Annahme stellt eine Vereinfachung der realen Gegebenheiten dar [10, 19].

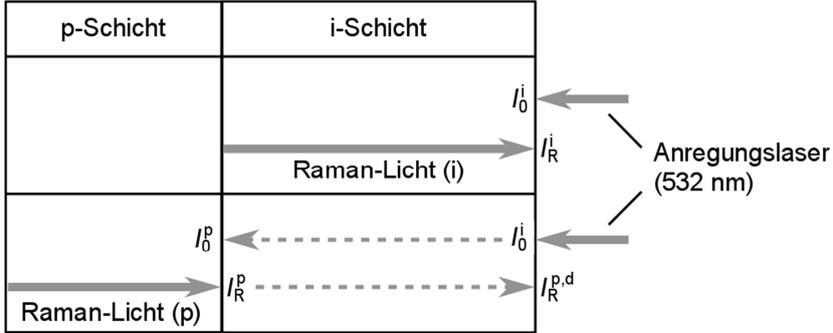


Abbildung 3.8: Modell zum Einfluss des Raman-gestreuten Lichts aus der p-Schicht auf die Bestimmung der i-Schicht-Kristallinität. Die Intensität des Anregungslasers verringert sich beim Eindringen in die i- bzw. p-Schicht exponentiell. Das dabei erzeugte Raman-gestreute Licht wird beim Durchgang durch die i- bzw. p-Schicht ebenfalls exponentiell abgeschwächt.

Anhand der in Abbildung 3.8 aufgeführten Intensitäten können Gewichtungsfaktoren für $I_C^{RS, konst}$ und $I_C^{RS, p, konst}$ definiert werden. Mit diesen Gewichtungsfaktoren lässt sich die Entwicklung der Raman-Kristallinität $I_C^{RS, theo}$ bestimmen, welche sich bei der Messung des modellierten Systems mit endlicher Eindringtiefe des Anregungslasers ergeben würde:

$$I_C^{RS, theo} = I_C^{RS, p, konst} \frac{I_R^{p,d}}{I_R^{p,d} + I_R^i} + I_C^{RS, konst} \frac{I_R^i}{I_R^{p,d} + I_R^i}. \quad (3.8)$$

Die Verwendung von Gleichung (3.8) wird nachfolgend an einem Beispiel demonstriert.

Für die p-Schicht werden die Raman-Kristallinität $I_C^{RS, p, konst} = 58\%$ und die Si-Schichtdicke ($d_p = 35$ nm) als konstant angenommen. Im Gegensatz dazu werden $I_C^{RS, konst}$ und die Si-Schichtdicke d der Absorberschicht variiert. Die Größe der Gewichtungsfaktoren in Gleichung (3.8) wird mit den Gleichungen (3.5) bis (3.7) berechnet. Die anfängliche Intensität des Anregungslasers (I_0^i) wird auf eins normiert.

Die Ergebnisse von $I_C^{RS, \text{theo}}$ sind in Abbildung 3.9 gegen die Si-Schichtdicke d aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Profile ($I_C^{RS, \text{theo}}$) von einem gemeinsamen Startpunkt bei $d = 0$ nm ausgehend mit zunehmender Si-Schichtdicke d divergieren und sich den vorgegebenen $I_C^{RS, \text{konst}}$ asymptotisch nähern. Dementsprechend ist anzunehmen, dass die Eindringtiefe des Anregungslasers einen signifikanten Einfluss auf die Bestimmung der Raman-Kristallinität während der anfänglichen Wachstumsphase hat. Der Einfluss der Eindringtiefe wird allerdings umso kleiner, je weniger sich $I_C^{RS, p, \text{konst}}$ und $I_C^{RS, \text{konst}}$ voneinander unterscheiden. Insbesondere im für Solarzellen relevanten Kristallinitätsbereich um 60 % sind die Abweichungen zwischen $I_C^{RS, \text{konst}}$ und $I_C^{RS, \text{theo}}$ bereits bei geringen Si-Schichtdicken vernachlässigbar.

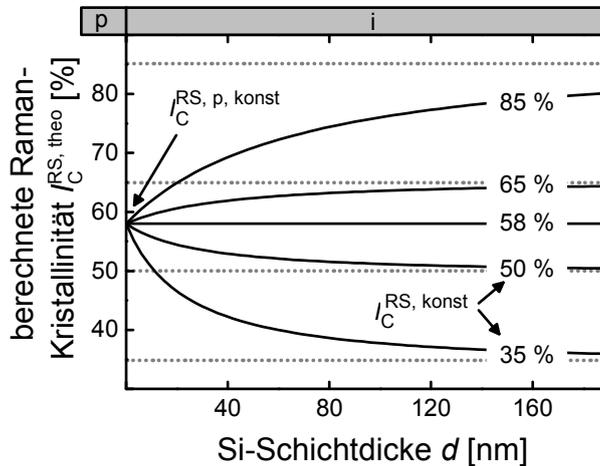


Abbildung 3.9: Für verschiedene (theoretisch) konstante i-Schicht-Kristallinitäten $I_C^{RS, \text{konst}}$ wird abgeschätzt, wie sich die Raman-Kristallinität der i-Schicht durch die Signalbeiträge aus der hochkristallinen p-Schicht ($I_C^{RS, p, \text{konst}} = 58\%$) mit zunehmender Si-Schichtdicke d verändern. Die berechneten Kristallinitätsprofile sind mit $I_C^{RS, \text{konst}}$ (Asymptote) gekennzeichnet. Für den Anregungslaser wird eine Wellenlänge von $\lambda_{\text{Laser}} = 532$ nm angenommen.

3.2.3 Bestimmung des Substratuntergrunds

Nach [32] zeigt das Glas/ZnO:Al-Substrat eine hohe Intensität des Raman-gestreuten Lichts bei Wellenzahlen um 480 cm^{-1} (TO-Phonon in a-Si:H). Dementsprechend ist die Subtraktion des Substratbeitrags kritisch für die Bestimmung der Raman-Kristallinität. In diesem

Abschnitt wird ein Verfahren präsentiert, welches einen akkuraten Abzug des Substratbeitrags ermöglicht.

Für die in Kapitel 3.2.1 diskutierten, dünnen Absorberschichten wurden Raman-Spektren mit dem in-situ Raman-Aufbau detektiert (Belichtungszeit 300 s). Nachdem der Linsenuntergrund von den Rohdaten subtrahiert wurde, verbleibt der Abzug des Substratsignals (Glas/ZnO:Al, s. Abbildung 3.10). Da die Raman-Kristallinität der Schichten aus den ex-situ durchgeführten Experimenten bekannt ist, kann der Substratbeitrag bestimmt werden. Dazu wurde das Raman-Spektrum des Substrats solange skaliert und von den in-situ aufgenommenen Raman-Spektren subtrahiert, bis die in-situ und ex-situ bestimmten Raman-Kristallinitäten identisch waren.

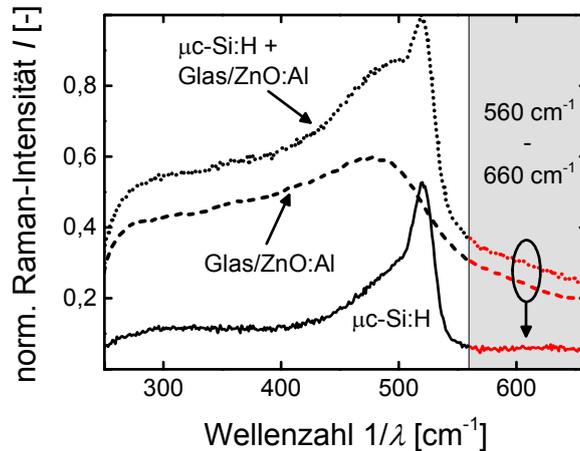


Abbildung 3.10: Von den mit dem in-situ Raman-Aufbau detektierten Spektren wurde der Substratuntergrund (Glas/ZnO:Al) subtrahiert. Daraus ergibt sich das Raman-Spektrum der mikrokristallinen Silizium-Schicht (der Linsenuntergrund wurde bereits zuvor von den Rohdaten abgezogen). Aufgetragen ist die normierte Raman-Intensität I gegen die Wellenzahl $1/\lambda$ bei einer Si-Schichtdicke von $d = 40$ nm und $SC = 0,99$ % ($I_C^{RS, ex} = 59,3$ %, s. Abbildung 3.7).

Ein vollständig untergrundbereinigtes, mit dem in-situ Raman-Aufbau detektiertes Raman-Spektrum ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Der für mikrokristallines Silizium relevante Wellenzahlbereich befindet sich zwischen $1/\lambda = 400$ cm^{-1} und $1/\lambda = 560$ cm^{-1} . In den Bereichen 300 $\text{cm}^{-1} \leq 1/\lambda \leq 400$ cm^{-1} und 560 $\text{cm}^{-1} \leq 1/\lambda \leq 660$ cm^{-1} verläuft die normierte Raman-Intensität I des untergrundbereinigten Spektrums näherungsweise konstant. Hingegen zeigt das Raman-Spektrum des Substratbeitrags einen signifikanten Anstieg

($300 \text{ cm}^{-1} \leq 1/\lambda \leq 400 \text{ cm}^{-1}$) bzw. Abfall ($560 \text{ cm}^{-1} \leq 1/\lambda \leq 660 \text{ cm}^{-1}$) der Intensität mit zunehmender Wellenzahl $1/\lambda$. Daher ist es naheliegend, die spektrale Information in diesen Wellenzahlbereichen zu verwenden, um den Skalierungsfaktor für das abzuziehende Substratsignal zu bestimmen (s. Abbildung 3.10). Allerdings ist anzumerken, dass zwischen $1/\lambda = 300 \text{ cm}^{-1}$ und $1/\lambda = 400 \text{ cm}^{-1}$ mehrere Raman-Übergänge des amorphen Siliziums beobachtet werden (300 cm^{-1} : longitudinal akustisches Phonon, 380 cm^{-1} : longitudinal optisches Phonon) [28, 48]. Obwohl die Phononen nicht aufgelöst werden können, modifizieren sie den spektralen Verlauf zwischen 300 cm^{-1} und 400 cm^{-1} . Zudem kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Laserflanke bzw. die Abschwächungsfunktion des Kerbfilters das Spektrum verändern. Im Gegensatz dazu sind zwischen $1/\lambda = 560 \text{ cm}^{-1}$ und $1/\lambda = 660 \text{ cm}^{-1}$ deutlich geringere Auswirkungen des Lasers und des Kerbfilters zu erwarten. Außerdem wurde in amorphem Silizium lediglich ein intensitätsarmer Raman-Übergang bei $1/\lambda \approx 610 \text{ cm}^{-1}$ detektiert [48]. Folglich eignet sich dieser Abschnitt des Spektrums besser zur Bestimmung des Substratbeitrags als der Bereich zwischen $1/\lambda = 300 \text{ cm}^{-1}$ und $1/\lambda = 400 \text{ cm}^{-1}$.

Es ist unbekannt, ob die untergrundbereinigten, in-situ gemessenen Raman-Spektren bei verschiedenen Raman-Kristallinitäten bzw. Si-Schichtdicken zwischen $1/\lambda = 560 \text{ cm}^{-1}$ und $1/\lambda = 660 \text{ cm}^{-1}$ ebenfalls konstant sind. Daher wurde der Vergleich zwischen den in-situ und ex-situ detektierten Raman-Spektren für ausgewählte Proben aus Abbildung 3.7 wiederholt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.11 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass alle in-situ aufgenommenen Raman-Spektren nach der Subtraktion des Substrats- bzw. Linsenuntergrunds zwischen $1/\lambda = 560 \text{ cm}^{-1}$ und $1/\lambda = 660 \text{ cm}^{-1}$ näherungsweise konstant verlaufen. Dementsprechend müssen die Raman-Spektren in dem genannten Wellenzahlbereich nach Abzug der beiden Untergrundsignale konstant sein. Diese empirische Gesetzmäßigkeit ist unabhängig von der Raman-Kristallinität bzw. Schichtdicke der wachsenden Schicht gültig und wird in dieser Arbeit zur Untergrundbereinigung des Substratbeitrags verwendet.

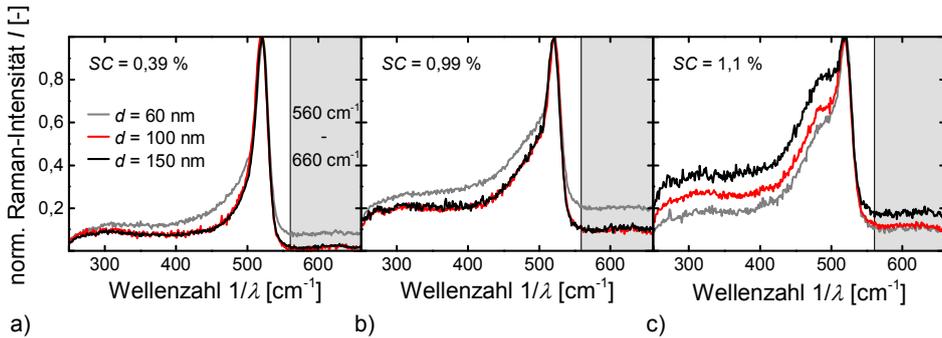


Abbildung 3.11: Analog zu Abbildung 3.10 wurde der Substratuntergrund von verschiedenen, mit dem in-situ Raman-Aufbau detektierten Spektren subtrahiert. Die gezeigten Proben unterscheiden sich in ihrer Si-Schichtdicke d , in der zur Herstellung verwendeten Silankonzentration SC und in der Raman-Kristallinität $I_C^{RS,ex}$. Gezeigt ist die normierte Raman-Intensität I als Funktion der Wellenzahl $1/\lambda$.

3.2.4 Zeitliche Entwicklung der Signalbeiträge

Mit der in Kapitel 3.2.3 vorgestellten Methode ist es möglich, den Substratuntergrund für beliebige Si-Schichtdicken von dem Raman-Licht der Silizium-Schicht zu trennen. Dadurch kann die zeitliche Entwicklung der Signalanteile differenziert betrachtet werden. Über die Intensitätsentwicklung des in der Silizium-Schicht Raman-gestreuten Lichts können direkt Aussagen zum Signal-Rausch-Verhältnis bei unterschiedlichen Schichtdicken getroffen werden.

Um die zeitliche Entwicklung der Signalbeiträge zu untersuchen, wurden auf einem Glas/ZnO:Al-Substrat und auf einem mit Chrom beschichteten Substrat zuerst p-dotierte und anschließend intrinsische Schichten unter Standardbedingungen (s. Anhang A1) abgeschieden (Deposition der i-Schicht: $SC = 0,99\%$, Cr-Schichtdicke: 200 nm). Während der Deposition der intrinsischen Schichten wurden Raman-Spektren in-situ gemessen. Anschließend wurde der Linsenuntergrund von den Raman-Spektren subtrahiert.

Nach Abbildung 3.10 und Abbildung 3.11 werden die Raman-Spektren im Wellenzahlbereich zwischen 560 cm^{-1} und 660 cm^{-1} vom Untergrundsignal des Substrats dominiert. Daher wurden die Raman-Intensitäten zwischen 560 cm^{-1} und 660 cm^{-1} integriert ($I^{560-660}$) und gegen die Si-Schichtdicke d aufgetragen. In Abbildung 3.12 ist auf dem mit Chrom beschichteten Substrat ein näherungsweise konstanter Verlauf von $I^{560-660}$ auf niedrigem Niveau zu erkennen. Dabei ergeben sich lediglich schwache, durch Interferenzeffekte bedingte

Intensitätsmodulationen. In den Raman-Spektren, die während der Siliziumabscheidung auf dem Glas/ZnO:Al-Substrat aufgenommen wurden, ist neben starken Interferenzen ein exponentieller Abfall von $I^{560-660}$ mit zunehmender Si-Schichtdicke d zu beobachten.

Die etwa 200 nm dicke Chrom-Schicht kann nicht von dem ankommenden Laser-Licht durchdrungen werden und verhindert die Generierung des Substratuntergrunds während der anfänglichen Wachstumsphase. Aus dem Vergleich der beiden in Abbildung 3.12 gezeigten Intensitätsverläufe folgt somit, dass der exponentielle Abfall von $I^{560-660}$ auf dem Glas/ZnO:Al-Substrat durch den mit zunehmender Si-Schichtdicke kleiner werdenden Substratbeitrag erklärt werden kann.

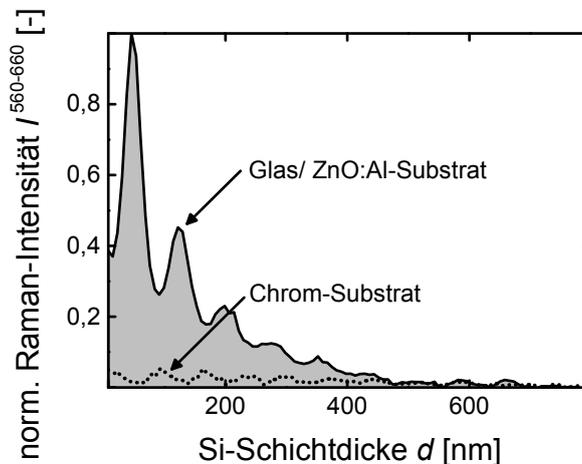


Abbildung 3.12: Normierte Raman-Intensität $I^{560-660}$ zwischen 560 cm^{-1} und 660 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Si-Schichtdicke d . Die Signale wurden während der Siliziumabscheidung auf einem Glas/ZnO:Al- bzw. Chrom-Substrat aufgenommen.

Zur Untersuchung der zeitlichen Entwicklung des Siliziumsignals wurde der in Abbildung 3.12 diskutierte Substratuntergrund von den Raman-Spektren subtrahiert. Zwischen 500 cm^{-1} und 530 cm^{-1} überwiegt die Intensität des in den kristallinen Bereichen gestreuten Raman-Lichts (s. Abbildung 3.10 und Abbildung 3.11). Entsprechend wurde die Intensität des Raman-gestreuten Lichts zwischen 500 cm^{-1} und 530 cm^{-1} integriert ($I^{500-530}$) und gegen die Si-Schichtdicke d aufgetragen (s. Abbildung 3.13). Es ist zu erkennen, dass $I^{500-530}$ für beide Proben mit größer werdender Si-Schichtdicke ansteigt. Das Glas/ZnO:Al-Substrat ist auf Grund der auftretenden Interferenzeffekte ungeeignet zur Identifikation des

genauen Verlaufs von $I^{500-530}$ (s. Abbildung 3.13 b)). Auf dem Chrom-Substrat scheint sich $I^{500-530}$ einem unbestimmten Maximalwert exponentiell anzunähern (s. Abbildung 3.13 a)). Nach Gleichung (3.5) ist für die Intensitätszunahme des in einer wachsenden Schicht Raman-gestreuten Lichts eine exponentielle Annäherung an eine Asymptote zu erwarten. Zur Quantifizierung der exponentiellen Annäherung wurde an die Wendepunkte von $I^{500-530}$ (Chrom-Substrat, Abbildung 3.13 a)) eine Funktion angepasst, welche Gleichung (3.5) addiert mit einer Konstanten entspricht. Dabei wurde für die Anregungswelle (532 nm) und für das Raman-gestreuete Licht der gleiche Absorptionskoeffizient $\alpha_{\text{Mittel}} = \alpha_L = \alpha_R$ verwendet. Zudem wurde in erster Näherung angenommen, dass α_{Mittel} unabhängig von der Si-Schichtdicke ist. Als Resultat dieser Kurvenanpassung ergibt sich ein gemittelter Absorptionskoeffizient von $\alpha_{\text{Mittel}} \approx 2,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (s. Abbildung 3.13 a)). Dieser Wert ist vergleichbar mit dem bekannten Absorptionskoeffizienten von $\mu\text{-Si:H}$ bei einer Wellenlänge von etwa 532 nm [58, 126].

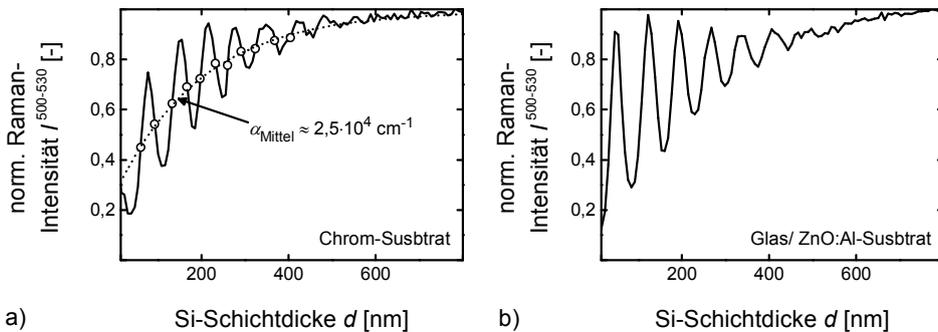


Abbildung 3.13: Normierte Raman-Intensität $I^{500-530}$ zwischen 500 cm^{-1} und 530 cm^{-1} als Funktion der Si-Schichtdicke d . Die Intensitäten resultieren aus den untergrundbereinigten Raman-Spektren, welche während der Siliziumabscheidung auf einem a) Chrom- bzw. b) Glas/ZnO:Al-Substrat aufgenommen wurden.

Auf Grund des gemittelten Absorptionskoeffizienten, welcher für die auf Chrom abgeschiedene Silizium-Schicht bestimmt wurde, lässt sich eine hohe Raman-Kristallinität der gewachsenen Schicht vermuten. Allerdings ist das Wachstum von mikrokristallinem Silizium abhängig von den Substrateigenschaften [75]. Um zu überprüfen, ob auf dem mit Chrom bedampften Substrat mikrokristallines Silizium deponiert wurde, wurde die Raman-Kristallinität $I_C^{\text{RS, in}}$ der Absorberschicht aus den in-situ detektierten Raman-Spektren bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.14 a) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass $I_C^{\text{RS, in}}$ mit zunehmender Si-Schichtdicke d von $I_C^{\text{RS, in}} \approx 55 \%$ auf $I_C^{\text{RS, in}} \approx 70 \%$ ansteigt.

Für die Raman-Kristallinität der p-Schicht auf dem Glas/ZnO:Al-Substrat wurde ebenfalls $I_C^{RS,p} \approx 58\%$ gemessen. Das Kristallinitätsprofil der i-Schicht auf dem Glas/ZnO:Al-Substrat ist in Abbildung 3.14 b) gezeigt. Analog zu den Messungen auf Chrom (s. Abbildung 3.14 a)) ist ein Anstieg der Raman-Kristallinität von $I_C^{RS,in} \approx 55\%$ auf $I_C^{RS,in} \approx 70\%$ festzustellen. Dieser Verlauf wird durch ex-situ bestimmte Raman-Kristallinitäten auf dünnen Schichten bestätigt ($I_C^{RS,ex}$, Abbildung 3.14 b)).

Aus den Erläuterungen folgt, dass die Trennung der einzelnen Signalbeiträge des Linsen- bzw. Substratuntergrunds und des Siliziumsignals korrekt durchgeführt wurde und der Substratbeitrag mit hoher Genauigkeit subtrahiert werden kann.

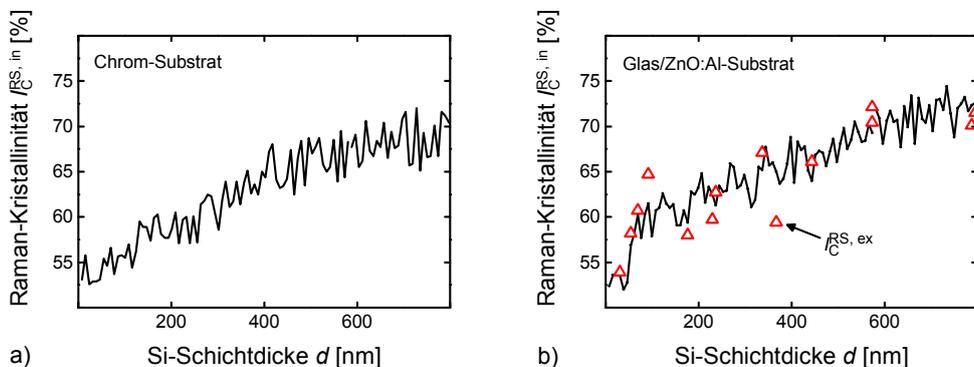


Abbildung 3.14: Entwicklung der Raman-Kristallinität $I_C^{RS,in}$ von mikrokristallinem Silizium in Abhängigkeit der Si-Schichtdicke d . Die Silizium-Schichten wurden auf einem a) Chrom- und einem b) Glas/ZnO:Al-Substrat abgeschieden. In b) ist zusätzlich die in dünnen Schichten ex-situ detektierte Raman-Kristallinität $I_C^{RS,ex}$ als Referenz gezeigt.

3.2.5 Zusammenfassung

In Kapitel 3.2 wurde eine Methode präsentiert, welche eine von der Raman-Kristallinität unabhängige Trennung des Siliziumsignals vom Substratuntergrund ermöglicht.

Zunächst wurde der Verlauf der Raman-Kristallinität während der anfänglichen Wachstumsphase anhand dünner Schichten ex-situ untersucht ($I_C^{RS,ex}$). Dabei wurde festgestellt, dass die $I_C^{RS,ex}$ trotz unterschiedlicher Depositionsbedingungen einen gemeinsamen Startpunkt nahe zur Raman-Kristallinität der p-Schicht aufweisen. Wie mit

einem einfachen Modell gezeigt wurde, kann die Divergenz von $I_C^{\text{RS, ex}}$ teilweise mit der Eindringtiefe des Anregungslasers erklärt werden.

Aus dem Vergleich zwischen $I_C^{\text{RS, ex}}$ und der in-situ gemessenen Raman-Kristallinität $I_C^{\text{RS, in}}$ ergibt sich, dass die Raman-Spektren zwischen 560 cm^{-1} und 660 cm^{-1} maßgeblich durch das Substratsignal beeinflusst werden. Während die Raman-Intensität der Silizium-Schicht in diesem Bereich näherungsweise konstant ist, wird für den Substratuntergrund eine mit zunehmender Wellenzahl geringer werdende Raman-Intensität beobachtet. Demnach ist dieser Wellenzahlbereich optimal zur Separation des Siliziumsignals vom Substratuntergrund geeignet.

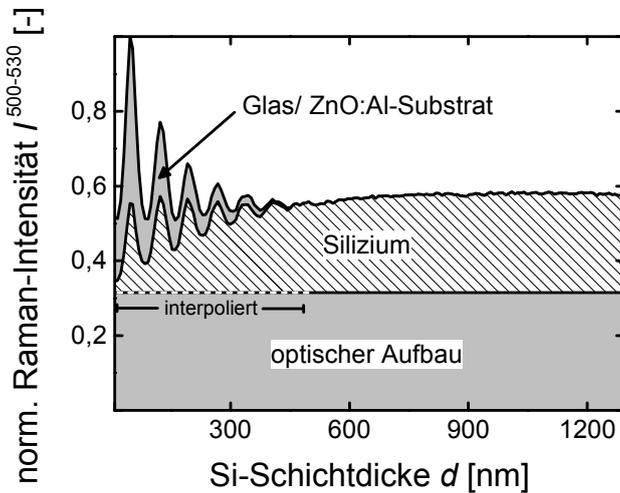


Abbildung 3.15: Übersicht zur Entwicklung der unterschiedlichen Signalbeiträge des Glas/ZnO:Al-Substrats, des Linsenuntergrunds und der wachsenden Silizium-Schicht. Aufgetragen ist die Raman-Intensität zwischen 500 cm^{-1} und 530 cm^{-1} als Funktion der Si-Schichtdicke d . Das Signal des Linsenuntergrunds wurde für $d < 500 \text{ nm}$ durch lineare Interpolation abgeschätzt.

In Abbildung 3.15 sind die Raman-Intensitäten einer wachsenden Silizium-Schicht und die Signale des Substrat- bzw. Linsenuntergrunds als Funktion der Si-Schichtdicke d dargestellt ($I^{\text{RS, in}}$). Das Untergrundsignal der Linse (optischer Aufbau) wurde für die anfängliche Wachstumsphase linear interpoliert. Für den Substratanteil ist neben deutlichen Interferenzen ein mit zunehmender Si-Schichtdicke exponentiell abfallender Signalbeitrag zu erkennen. Da die Intensität des Raman-gestreuten Lichts aus der Silizium-Schicht ebenfalls durch die

anfänglichen Interferenzen moduliert wird, ändert sich das Signal-Rausch-Verhältnis in Abhängigkeit von der Si-Schichtdicke.

3.3 Konfidenzintervalle der Kristallinitätsprofile

Nach Kapitel 3.1, Kapitel 3.2 und gemäß [32] sind die wichtigsten Fehlerquellen bei der Bestimmung der Raman-Kristallinität durch den Abzug des Linsen- bzw. Substratuntergrunds und durch das Messrauschen der in-situ detektierten Raman-Spektren gegeben.

Die Subtraktion des Linsenuntergrunds kann durch die Calciumfluorid-Linse mit der Raman-Linie bei $1/\lambda = 320 \text{ cm}^{-1}$ präzise durchgeführt werden. Die hieraus entstehende Unsicherheit wird daher im Folgenden vernachlässigt.

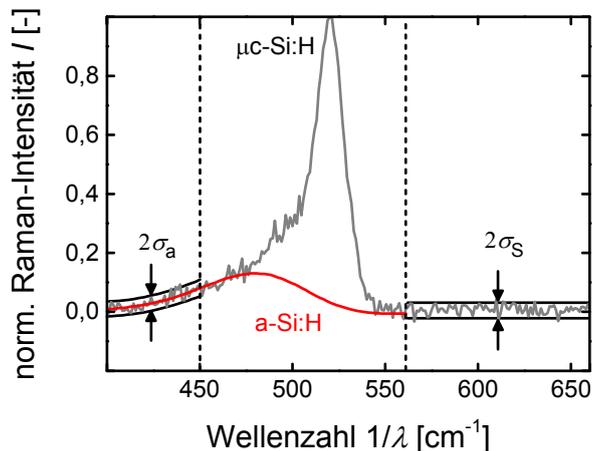


Abbildung 3.16: Typisches, in-situ gemessenes Raman-Spektrum von mikrokristallinem Silizium als Funktion der Wellenzahl $1/\lambda$. An das Signal des mikrokristallinen Siliziums wurde das Spektrum einer amorphen Referenz angepasst. Die Standardabweichungen des Rauschens in den Wellenzahlbereichen von 400 cm^{-1} bis 450 cm^{-1} bzw. von 560 cm^{-1} bis 660 cm^{-1} sind mit σ_a bzw. σ_s bezeichnet.

Der durch das Messrauschen verursachte Fehler wurde ähnlich zu [32] abgeschätzt: Zur Ermittlung der Raman-Kristallinität wurde an das Signal des mikrokristallinen Siliziums das Spektrum einer amorphen Referenz angepasst (s. Abbildung 3.16). Nach Kapitel 2.2.3 war hierzu der Wellenzahlbereich zwischen 400 cm^{-1} und 450 cm^{-1} zu verwenden. Für diesen Teil des Spektrums wurde die Standardabweichung des Messrauschens (σ_a) berechnet. Da die

Intensität der angepassten amorphen Referenz nur bis auf $\pm\sigma_a$ genau bestimmt werden kann (s. Abbildung 3.16), variiert die Raman-Kristallinität zwischen einem minimalen ($I_C^{RS, +\sigma_a}$) und einem maximalen ($I_C^{RS, -\sigma_a}$) Wert. Der durch das Messrauschen bedingte Fehler $\Delta I_C^{RS, \pm\sigma_a}$ lässt sich demnach mit

$$\Delta I_C^{RS, \pm\sigma_a} = \frac{I_C^{RS, -\sigma_a} - I_C^{RS, +\sigma_a}}{2} \quad (3.9)$$

angeben.

Zum Abzug des Substratuntergrunds wurde der Wellenzahlbereich zwischen 560 cm^{-1} und 660 cm^{-1} verwendet (s. Abbildung 3.16). Dabei war das Substratsignal so zu skalieren, dass das resultierende Spektrum der Silizium-Schicht ($\mu\text{c-Si:H}$) zwischen 560 cm^{-1} und 660 cm^{-1} konstant war. Die Genauigkeit des Substratabzugs ist ebenfalls von der Standardabweichung des Messrauschens (σ_s) abhängig. Je nach Höhe des subtrahierten Substratbeitrags kann die Raman-Kristallinität zwischen $I_C^{RS, +\sigma_s}$ und $I_C^{RS, -\sigma_s}$ schwanken. Daraus resultiert der Fehler für den Substratabzug:

$$\Delta I_C^{RS, \pm\sigma_s} = \frac{I_C^{RS, -\sigma_s} - I_C^{RS, +\sigma_s}}{2} . \quad (3.10)$$

Die mit den Gleichungen (3.9) und (3.10) berechneten Fehler sind abhängig von der Rauschamplitude. Statistisch gesehen sollten sich die gezeigten Messunsicherheiten somit teilweise kompensieren. Da der genaue Zusammenhang jedoch unbekannt ist, werden die Fehler in einer Maximalabschätzung addiert:

$$\Delta I_C^{RS, \text{in}} = \Delta I_C^{RS, \pm\sigma_a} + \Delta I_C^{RS, \pm\sigma_s} . \quad (3.11)$$

Der durch Gleichung (3.11) definierte Fehler $\Delta I_C^{RS, \text{in}}$ gibt die Unsicherheit für die Bestimmung der Raman-Kristallinität eines einzelnen Raman-Spektrums an. Zwischen den Einzelspektren werden bei einer Wachstumsrate von $R \approx 0,3 \text{ nm/s}$ etwa 7 nm bzw. 15 nm

dicke Silizium-Schichten abgeschieden (s. Abbildung 3.17). Bei einer Informationstiefe des Anregungslasers von etwa 125 nm ($\mu\text{-Si:H}$, [32]) bedeutet dies, dass das mit Raman-Spektroskopie untersuchte Volumen der wachsenden Schicht zwischen zwei Einzelmessungen näherungsweise konstant bleibt. Nichtsdestotrotz ist für das Kristallinitätsprofil in Abbildung 3.17 für nebeneinander liegende Messpunkte eine Streuung der Messwerte zu erkennen. Diese Streuung ist daher mit statistischen Schwankungen des Messrauschens zu begründen.

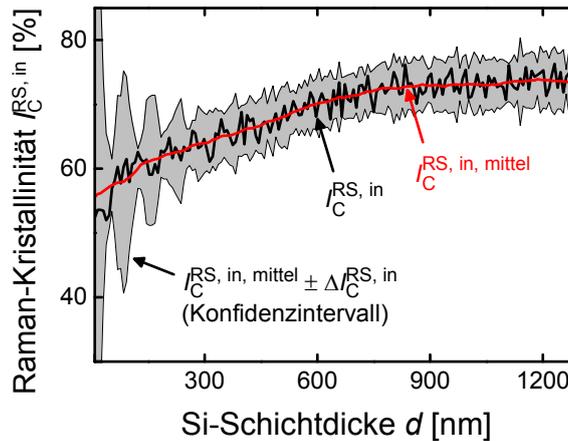


Abbildung 3.17: Kristallinitätsprofil ($I_C^{RS, in}$) für die Probe, deren Signalbeiträge in Abbildung 3.15 dargestellt sind. Die in-situ detektierte Raman-Kristallinität $I_C^{RS, in}$ ist gegen die Si-Schichtdicke d aufgetragen. Für das Kristallinitätsprofil wurde eine mittlere Raman-Kristallinität $I_C^{RS, in, mittel}$ für Si-Schichtdickenintervalle von etwa 70 nm berechnet. Das eingezeichnete Konfidenzintervall ist ein Maß für die Messunsicherheit der gemittelten kristallinen Entwicklung.

Falls sich die Raman-Kristallinität der wachsenden Schicht nicht sprunghaft ändert, können die $I_C^{RS, in}$ mehrerer hintereinander folgender Einzelspektren näherungsweise gemittelt werden ($I_C^{RS, in, mittel}$: Mittelung über zehn Spektren). Ausgehend von den gemittelten Kristallinitätsprofilen kann das in Abbildung 3.17 gezeigte Konfidenzintervall über $I_C^{RS, in, mittel} \pm \Delta I_C^{RS, in}$ berechnet werden.

Zu Beginn der Schichtabscheidung ist eine exponentielle Verjüngung des Konfidenzintervalls zu beobachten. Die Verringerung der Messunsicherheit ist maßgeblich auf die ansteigende Intensität des Siliziumsignals (vgl. Abbildung 3.15) und auf den abfallenden Beitrag des

Substratuntergrunds zurückzuführen. Während des späteren Schichtwachstums ($d > 300$ nm) ist die Messunsicherheit näherungsweise gleichbleibend ($\Delta I_C^{\text{RS, in}} = \pm 5 \%$). Dies kann damit begründet werden, dass das Signal-Rausch-Verhältnis bei höheren Schichtdicken näherungsweise konstant bleibt, da die Intensität des Siliziumsignals durch den Einsatz des Radikalfängers stabilisiert wird.

3.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden der experimentelle Aufbau und die Datenanalyse optimiert, um die Messunsicherheiten der in-situ bestimmten Raman-Kristallinität zu minimieren:

Um den Linsenuntergrund akkurat von den in-situ detektierten Raman-Spektren zu subtrahieren, wurden verschiedene Materialien untersucht. Das Spektrum von Calciumfluorid ist in dem Wellenzahlbereich, in welchem mikrokristallines Silizium detektiert wird, näherungsweise konstant. Zudem zeigt dieses Material bei einer günstigen Wellenzahl von 320 cm^{-1} einen Raman-Übergang, welcher zur Identifikation des Linsenuntergrunds verwendet werden kann.

Zum vollständigen Beschichtungsschutz der Linse wurden bereits bestehende Bauteile der optischen Durchführung modifiziert. Zudem wurde ein sogenannter Radikalfänger entwickelt, welcher die Beschichtungsrate der optischen Komponenten im Plasma-Reaktor um eine Größenordnung reduziert. Dementsprechend wird das Signal-Rausch-Verhältnis während des späteren Schichtwachstums stabilisiert.

Zur Bestimmung des Substratuntergrunds wurde eine empirische Studie an dünnen Silizium-Schichten durchgeführt. Es wurde gezeigt, dass sich der Bereich zwischen 560 cm^{-1} und 660 cm^{-1} zur Identifikation des Substratsignals eignet, weil die Raman-Spektren hier von dem Substratbeitrag dominiert werden.

Durch den Abzug des Substrat- und Linsenuntergrunds von dem Raman-gestreuten Licht der Silizium-Schicht kann die zeitliche Entwicklung der Signalbeiträge getrennt voneinander betrachtet werden. Dabei ist auffällig, dass das Siliziumsignal während der anfänglichen

Wachstumsphase durch Interferenzen modifiziert wird. Hierdurch ergeben sich Auswirkungen auf das Signal-Rausch-Verhältnis der untergrundbereinigten Raman-Spektren.

Um die Unsicherheit der in-situ detektierten Raman-Kristallinität zu quantifizieren, wurden Konfidenzintervalle berechnet. Anhand der Konfidenzintervalle konnte der zeitliche Verlauf der Messunsicherheit anschaulich dargestellt werden: Für $d < 300$ nm lässt sich die in-situ gemessene Raman-Kristallinität nur bei den Si-Schichtdicken mit einer Messunsicherheit von $\Delta I_C^{\text{RS, in}} \leq \pm 5 \%$ bestimmen, für welche das Signal-Rausch-Verhältnis maximal ist. Für $d > 300$ nm ist die Messunsicherheit unabhängig von der Si-Schichtdicke d und beträgt näherungsweise $\Delta I_C^{\text{RS, in}} \approx \pm 5 \%$.

4 Auswirkungen kontrolliert abgeschiedener Absorberschichten auf die Solarzeleigenschaften

In diesem Kapitel wird präsentiert, wie sich mikrokristalline Absorberschichten durch die Adaption der Prozesseinstellungen und die gleichzeitige in-situ Detektion der Raman-Spektren kontrolliert abscheiden lassen [144]. Da die Raman-Kristallinität die Solarzeleigenschaften beeinflusst, wird zudem die Korrelation zwischen der kristallinen Entwicklung und den photovoltaischen Parametern η (Solarzellenkonversionseffizienz), J_{SC} (Kurzschlussstromdichte), FF (Füllfaktor) und V_{OC} (offene Klemmspannung) untersucht.

Im Allgemeinen wird das inhomogene Wachstum der intrinsischen Schicht im für Solarzellen relevanten Kristallinitätsbereich durch Prozessdrifte und durch das konische Wachstum der Kristallite verhindert [10, 13, 19, 145]. Dementsprechend müssen die Prozesseinstellungen während der Deposition angepasst werden, um eine konstante Raman-Kristallinität in Wachstumsrichtung zu erreichen. In Kapitel 4.1 werden die Kristallinitätsprofile von Absorberschichten vorgestellt, welche unter konstanten Prozesseinstellungen abgeschieden wurden. Zudem wird der Zusammenhang zwischen den Kristallinitätsprofilen und den Solarzellenparametern diskutiert. Mit Hilfe dieser Informationen wurde ein zweistufiges Verfahren zur Anpassung der Prozesseinstellungen entwickelt, durch welches sich Wachstumsdrifte im für Solarzellen relevanten Kristallinitätsbereich kompensieren lassen: Im ersten Schritt wurden die Prozesseinstellungen (Silankonzentration SC) während der anfänglichen Wachstumsphase variiert und für eine maximale Solarzellenkonversionseffizienz optimiert (Kapitel 4.2). Im zweiten Schritt wurde SC während des späteren Schichtwachstums graduell verändert und die Auswirkungen auf die Solarzeleigenschaften wurden untersucht (Kapitel 4.3).

4.1 Entwicklung der Raman-Kristallinität bei konstanten Prozesseinstellungen

In diesem Abschnitt werden Kristallinitätsprofile von Silizium-Schichten untersucht, die bei konstanten Prozesseinstellungen abgeschieden wurden. Zwischen den Depositionen wurde die Silankonzentration SC variiert, um den Kristallinitätsverlauf bei verschiedenen Depositionsbedingungen zu beobachten. Durch den Vergleich mit den Solarzellenparametern lässt sich identifizieren, für welches Kristallinitätsprofil der Wirkungsgrad maximal wird. Basierend auf dem Verlauf von $I_C^{RS, in}$ der Solarzelle mit optimalen Wirkungsgrad wird ein zweistufiges Verfahren zur Anpassung der Prozesseinstellungen vorgeschlagen.

4.1.1 Optimales Kristallinitätsprofil bei konstanten Prozesseinstellungen

Vor der Untersuchung der intrinsischen Schicht wurden auf nass-chemisch geätzten ZnO:Al-Substraten (30 s in HCl) 35 nm dicke p-Schichten mit einer Raman-Kristallinität von $I_C^{RS, p} \approx 58\%$ abgeschieden (Standardeinstellungen, s. Anhang A1). Anschließend wurden unter Standardeinstellungen ungefähr 1300 μm dicke i-Schichten deponiert. Damit die Kristallinitätsprofile mit den Solarzellenparametern korreliert werden können, wurden die Schichtsysteme durch amorphe n-Schichten und Silberrückkontakte zu Solarzellen komplettiert und an einem Sonnensimulator charakterisiert.

Die Kristallinitätsprofile der Absorberschichten sind in Abbildung 4.1 für verschiedene konstante Silankonzentrationen SC gegen die Si-Schichtdicke d aufgetragen. Zu Beginn starten alle Kristallinitätsprofile nahe der Kristallinität der p-Schicht ($I_C^{RS, p} \approx 58\%$). Die Kristallinitätsprofile, die bei $SC = 0,99\%$ und $SC = 1,02\%$ abgeschieden wurden, zeigen anfangs stark zunehmende $I_C^{RS, in}$. Während des späteren Schichtwachstums steigt die Raman-Kristallinität dieser Proben moderat an. Für die beiden Kristallinitätsprofile, die bei einer hohen Silankonzentration ($SC = 1,13\%$ bzw. $SC = 1,15\%$) abgeschieden wurden, wird eine Verringerung von $I_C^{RS, in}$ beobachtet. Dabei ist die Abnahme der Raman-Kristallinität für $SC = 1,13\%$ weniger stark ausgeprägt. Das Kristallinitätsprofil der bei $SC = 1,07\%$ abgeschiedenen Silizium-Schicht zeigt ein Maximum: Während bis zu einer Schichtdicke von $d \approx 800\text{ nm}$ ein Anstieg von $I_C^{RS, in}$ zu erkennen ist, fällt die Raman-Kristallinität zum Ende

wieder leicht ab. Die Reduktion von $I_C^{RS,in}$ ist nicht signifikant und liegt innerhalb der Fehlergrenzen ($\Delta I_C^{RS,in} = \pm 5\%$). Der Effekt ist jedoch bekannt und wurde in Krater-Ätz-Experimenten mit Kaliumhydroxid (KOH) ex-situ detektiert [8].

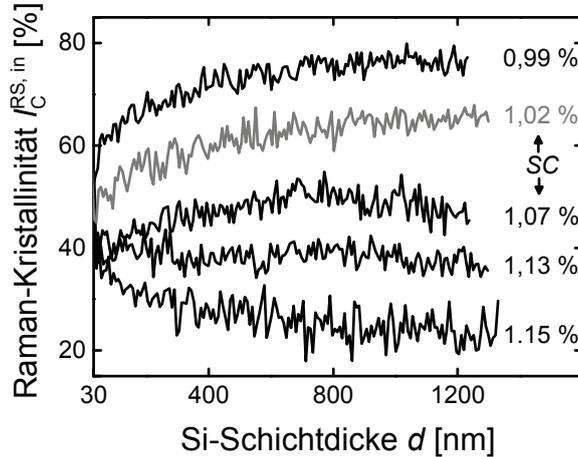


Abbildung 4.1: Entwicklung der Raman-Kristallinität $I_C^{RS,in}$ für verschiedene, konstante Silankonzentrationen SC in Abhängigkeit von der Si-Schichtdicke d .

Für den gemeinsamen Startpunkt der Kristallinitätsprofile nahe $I_C^{RS,p} \approx 58\%$ sind zwei Ursachen anzuführen: Bei Depositionsbedingungen, die für das Abscheiden von mikrokristallinem Silizium vorteilhaft sind, wirkt die hochkristalline p-Schicht als Saatschicht und begünstigt die Fortführung des kristallinen Wachstums [139]. Ferner dringt das anregende Laserlicht ($\lambda = 532\text{ nm}$) während der anfänglichen Wachstumsphase der intrinsischen Schicht teilweise in die p-Schicht ein [32]. Deshalb entstammt das Raman-gestreute Licht zu Beginn der Deposition sowohl aus der p-dotierten als auch aus der intrinsischen Schicht (s. Kapitel 3.2.2).

Die Kristallinitätsprofile der i-Schichten, die mit $SC = 0,99\%$ und $SC = 1,02\%$ deponiert wurden, starten im Vergleich zum späteren Schichtwachstum mit geringen $I_C^{RS,in}$ (s. Abbildung 4.1). Die niedrigen anfänglichen $I_C^{RS,in}$ resultieren aus der vorübergehenden Rückdiffusion des Silans aus dem Reaktor- in den Plasmaraum und sind typisch für Abscheidungen aus der chemischen Gasphase [23, 138, 146]. Der Anstieg von $I_C^{RS,in}$ während

des späteren Schichtwachstums ist auf das konische Schichtwachstum der Kristallite zurückzuführen und wurde bereits ausführlich in der Literatur diskutiert [10, 19].

Auch die Verringerung von $I_C^{RS,in}$ für $SC = 1,13\%$ bzw. $SC = 1,15\%$ mit zunehmender Schichtdicke wurde in früheren Experimenten mit Hilfe von TEM-Messungen beobachtet [19]. In diesen Versuchen wurde $\mu\text{-Si:H}$ auf kristallinen Siliziumsubstraten unter Bedingungen abgeschieden, welche günstig für niedrige $I_C^{RS,in}$ sind. Dabei ändert sich die Mikrostruktur von konisch geformten in zufällig strukturierte Kristallite, welche von amorphem Silizium umgeben sind [19, 147].

Die Gründe für das schwach ausgeprägte lokale Maximum des mittleren Kristallinitätsprofils sind unbekannt ($SC = 1,07\%$, s. Abbildung 4.1). Es ist jedoch zu vermuten, dass die Zunahme von $I_C^{RS,in}$ für $d < 800\text{ nm}$ und die Verringerung für $d > 800\text{ nm}$ durch zwei gegenläufige, wachstumsrelevante Effekte verursacht wird [13].

Durch die Messung von $I_C^{RS,in}$ wird die kristalline Entwicklung der Absorberschichten charakterisiert. Um die Kristallinitätsprofile mit den Solarzeleigenschaften zu korrelieren, wurden die photovoltaischen Parameter η , J_{SC} , FF und V_{OC} untersucht. Die nach [10] zu erwartenden Trends dieser Kenngrößen sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Für jeden Datenpunkt wurde der Mittelwert der drei $1 \times 1\text{ cm}^2$ Solarzellen, welche den höchsten Wirkungsgrad auf dem $10 \times 10\text{ cm}^2$ großen ZnO:Al-Substrat zeigen, berechnet (s. Kapitel 2.2.4). Dieses Auswahlkriterium wurde auf alle in diesem Kapitel gezeigten Solarzellenparameter angewendet. In Abbildung 4.2 a) ist zu erkennen, dass der Wirkungsgrad η für $SC = 1,02\%$ maximal wird ($\eta = 7,3\%$). Bei einem Anstieg der Silankonzentration auf $SC = 1,15\%$ sinkt η deutlich. Diese Abnahme resultiert aus der geringer werdenden Kurzschlussstromdichte J_{SC} und aus dem kleiner werdenden Füllfaktor FF (s. Abbildung 4.2 b)). Für konstante Prozesseinstellungen ergeben sich optimale FF der Solarzellen bei $SC = 1,02\%$. Hingegen steigt die offene Klemmspannung V_{OC} mit größer werdender SC kontinuierlich von $V_{OC} = 503\text{ mV}$ auf $V_{OC} = 585\text{ mV}$ an.

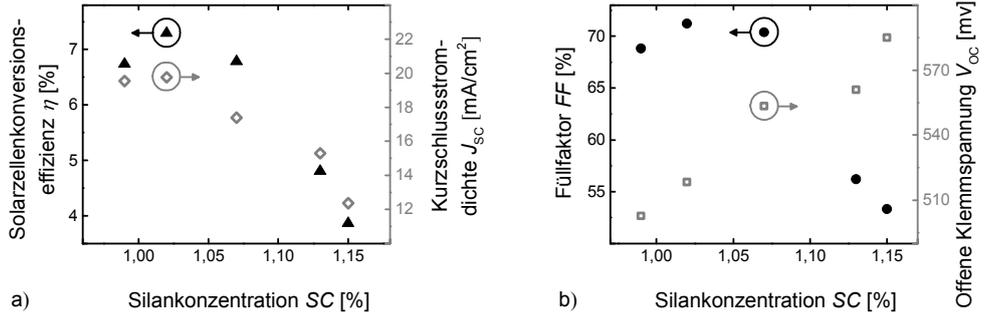


Abbildung 4.2: a) Solarzellenwirkungsgrad η bzw. Kurzschlussstromdichte J_{sc} und b) Füllfaktor FF bzw. offene Klemmspannung V_{oc} in Abhängigkeit von der Silankonzentration SC .

Da die Abhängigkeit der Solarzellenparameter von der Silankonzentration bereits eingehend in der Literatur erörtert wurde [10], wird sie hier nicht weiter diskutiert.

Für die Solarzelle mit der höchsten Solarzellenkonversionseffizienz ($SC = 1,02$ %, $\eta = 7,3$ %) wurde eine starke Zunahme der Raman-Kristallinität um 15-20 % detektiert (s. Abbildung 4.1). Demnach ist im für Solarzellen relevanten Kristallinitätsbereich trotz konstanter Prozesseinstellungen kein homogenes Schichtwachstum zu beobachten. Das inhomogene Schichtwachstum ist wahrscheinlich auf nicht konstante Depositionsbedingungen und das konische Wachstum der Kristallite während der Siliziumabscheidung zurückzuführen [148].

4.1.2 Reproduzierbarkeit von Absorberschichten

In dem in dieser Arbeit verwendeten PECVD-Reaktor (i-Kammer, s. Kapitel 2.3.2) wurde beobachtet, dass die Prozesseinstellungen (SC) langfristig nachgeregelt werden müssen, um vergleichbare intrinsische Schichten abzuscheiden. Dabei ist die Kammerhistorie von entscheidender Bedeutung: Das Verhalten der Massendurchflussregler (MFC) ändert sich mit der Zeit. Da diese den Gaszufluss in den PECVD-Reaktor steuern, können die Wachstumsbedingungen zwischen verschiedenen Depositionen variieren, obwohl die Prozesseinstellungen nominell konstant bleiben. Außerdem spielt die mit der Zeit zunehmende Kammerbelegung mit Silizium eine wichtige Rolle. Das wasserstoffreiche Plasma kann beispielsweise das auf der Duschkopfelektrode abgeschiedene Silizium ätzen. Hierdurch werden chemische Transportprozesse aktiviert, welche die Materialeigenschaften der wachsenden Schicht beeinflussen [149].

4 Auswirkungen kontrolliert abgeschiedener Absorberschichten auf die Solarzeleigenschaften

Durch in-situ Raman-Spektroskopie können zeitliche Materialveränderungen der Absorberschicht mit hoher Tiefenaufösung detektiert werden. Dies wird nachfolgend am Beispiel der in dieser Arbeit aufgenommenen Referenzzellen demonstriert.

In Abbildung 4.3 sind die Kristallinitätsprofile von drei verschiedenen Absorberschichten dargestellt, welche innerhalb von elf Monaten unter identischen Prozesseinstellungen ($SC = 1,02\%$) deponiert wurden. Für alle Absorberschichten ist ein ähnlicher Anstieg der Raman-Kristallinität mit zunehmender Schichtdicke d zu erkennen. Jedoch unterscheiden sich die Werte von $I_C^{RS, in}$ um bis zu 25 % absolut.

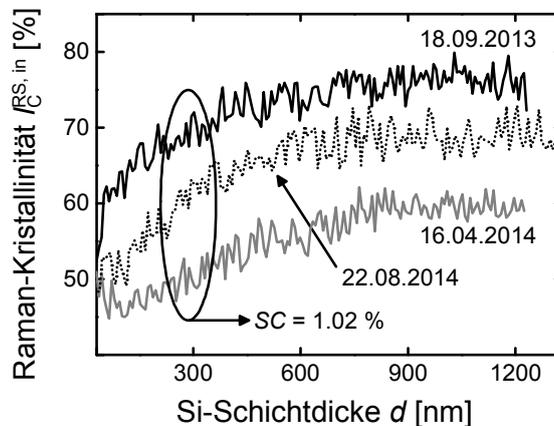


Abbildung 4.3: Entwicklung der Raman-Kristallinität $I_C^{RS, in}$ von vier verschiedenen Absorberschichten als Funktion der Si-Schichtdicke d . Die Absorberschichten wurden bei unveränderten Prozesseinstellungen ($SC = 1,02\%$) in einem Zeitraum von neun Monaten abgeschieden.

Nach Abbildung 4.3 sind trotz konstanter Prozesseinstellungen ($SC = 1,02\%$) langfristig signifikante Veränderungen der Absorberschicht zu beobachten. Diese Abweichungen können prinzipiell durch Nachregeln der Prozesseinstellungen kompensiert werden, wodurch sich die Reproduzierbarkeit der Silizium-Schichten erhöht.

4.1.3 Prozesskontrolle

Aus dem Vergleich zwischen Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2 a) folgt, dass die höchsten Wirkungsgrade für Raman-Kristallinitäten $I_C^{RS, in} \approx 60\%$ beobachtet werden, in Übereinstimmung mit [10, 12-16]. In diesem Kristallinitätsbereich ist ein starker Anstieg der

Raman-Kristallinität zu Beginn der Deposition zu erkennen. Zur Kompensation der zunehmenden Raman-Kristallinität müssen die Prozesseinstellungen während der Abscheidung der Absorberschicht angepasst werden. Der hierfür verwendete Prozessparameter ist die Silankonzentration SC . Das Nachführen von SC wird in den folgenden Kapiteln als Prozesskontrolle bezeichnet.

Die Si-Schichtdicke, bei der SC nachgeregelt wird, stellt eine Randbedingung für die Prozesskontrolle dar. Zur Festlegung der Randbedingung wird die Steigung des Kristallinitätsprofils, welches mit $SC = 1,02\%$ abgeschieden wurde, numerisch approximiert. Dabei werden in einem Schichtdickenintervall von ± 100 nm um jeden Messpunkt von $I_C^{RS, in}$ Regressionsgeraden angepasst (Steigung m_{200}). In Abbildung 4.4 a) ist zu erkennen, dass die Steigung m_{200} bis $d \approx 600$ nm kontinuierlich abnimmt. Da sich $I_C^{RS, in}$ zu Beginn der Deposition am stärksten ändert, sind die Prozesseinstellungen bei möglichst kleiner Si-Schichtdicke zu modifizieren.

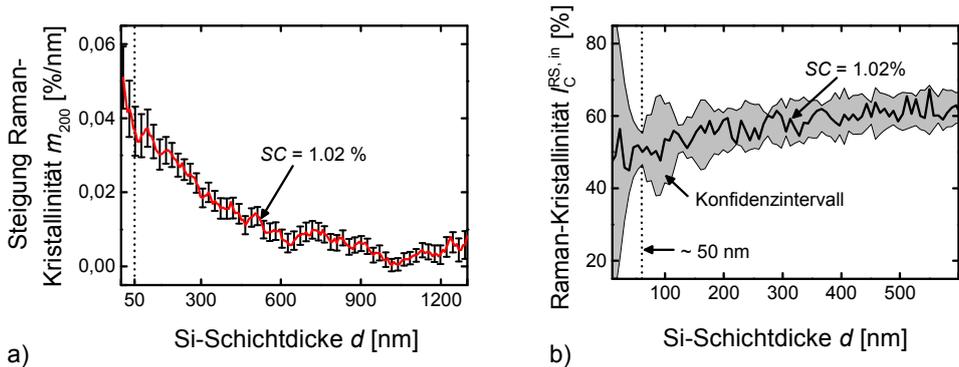


Abbildung 4.4: a) Steigung der Raman-Kristallinität m_{200} und b) Konfidenzintervall des Kristallinitätsprofils aus Abbildung 4.1 ($SC = 1,02\%$) in Abhängigkeit von der Si-Schichtdicke d .

Das Auflösungsvermögen, mit dem die Raman-Kristallinität während der anfänglichen Wachstumsphase bestimmt werden kann, wird nach Kapitel 3.2.4 durch Interferenzen beeinflusst. Diese sind maßgebend für die Signalintensität des Raman-Lichts und wirken sich auf das Signal-Rausch-Verhältnis aus. Das nach Kapitel 3.3 berechnete Konfidenzintervall des bei $SC = 1,02\%$ deponierten Kristallinitätsprofils ist in Abbildung 4.4 b) aufgetragen. Dort ist zu erkennen, dass $I_C^{RS, in}$ erstmals bei einer Schichtdicke von $d \approx 50$ nm mit $\Delta I_C^{RS, in} \approx 5\%$

4 Auswirkungen kontrolliert abgeschiedener Absorberschichten auf die Solarzeleigenschaften

ermittelt werden kann. Bei einer Wachstumsrate zwischen $R = 0,25 \text{ nm/s}$ und $R = 0,3 \text{ nm/s}$ entspricht dies einer Depositionszeit von $t \approx 180 \text{ s}$.

Das spätere Schichtwachstum zeichnet sich durch eine stetig geringer werdende Steigung der Raman-Kristallinität aus (s. Abbildung 4.4 a)). Um Wachstumsdrifte in diesem Bereich auszugleichen, wurde SC oberhalb von $d \approx 50 \text{ nm}$ graduell verändert.

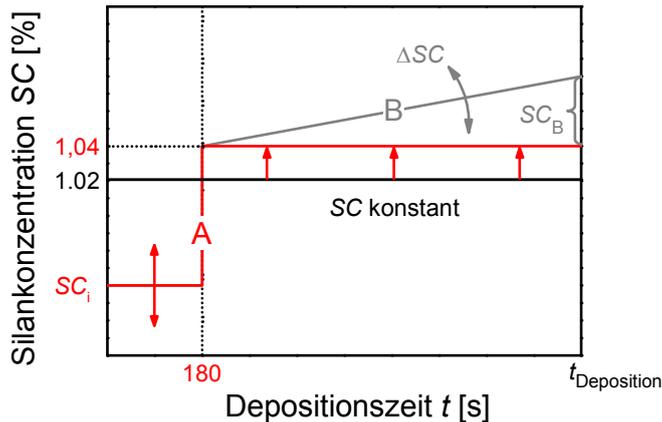


Abbildung 4.5: Schema zur Anpassung der Silankonzentration während der Siliziumabscheidung (Prozesskontrolle): Um die anfängliche Wachstumsphase zu untersuchen, wird SC_i variiert (Schritt A, rote Kurve). Um die ansteigenden $I_C^{RS,in}$ während des späteren Schichtwachstums zu kompensieren, wird SC mit der Änderungsrate ΔSC graduell angepasst (Schritt B, graue Kurve).

Die Vorgehensweise zur Durchführung der Prozesskontrolle ist in Abbildung 4.5 zusammengefasst. In **Schritt A** wird die anfängliche Wachstumsphase angepasst. Um den geringen $I_C^{RS,in}$ entgegenzuwirken, wird die Silankonzentration SC_i für $t_i \leq 180 \text{ s}$ verringert und variiert. Während der Optimierung der anfänglichen Wachstumsphase wird SC für $t > 180 \text{ s}$ leicht von $SC = 1,02 \%$ auf $SC = 1,04 \%$ erhöht (s. rote Kurve in Abbildung 4.5). Erfahrungsgemäß nimmt die Raman-Kristallinität mit dem Anstieg von $I_C^{RS,in}$ zu Beginn der Deposition auch für die nachfolgenden Schichten zu [14, 139]. Die Anpassung von $SC(t > 180 \text{ s}) = 1,02 \%$ auf $SC(t > 180 \text{ s}) = 1,04 \%$ verhindert eine starke Abweichung von $I_C^{RS,in}$ vom für Solarzellen günstigen Kristallinitätsbereich bei 60-70 % [10, 12-16].

In **Schritt B** werden die ansteigenden $I_C^{RS,in}$ durch ein stetiges Nachregeln von SC mit der Änderungsrate

$$\Delta SC = \frac{SC_B}{t_{\text{Deposition}} - 180 \text{ s}} \quad (4.1)$$

kompensiert, wobei SC_B für den Anstieg von SC im Bereich zwischen $t = 180 \text{ s}$ und $t_{\text{Deposition}}$ steht. Mit $t_{\text{Deposition}}$ wird die gesamte für die Abscheidung der Absorberschicht verwendete Depositionszeit bezeichnet (s. Abbildung 4.5).

4.2 Auswirkungen einer modifizierten Raman-Kristallinität während der anfänglichen Wachstumsphase

Im vorangegangenen Abschnitt wurde im für Solarzellen relevanten Kristallinitätsbereich ein starker Anstieg der Raman-Kristallinität während der Siliziumabscheidung festgestellt. Um die zu Beginn niedrigen $I_C^{\text{RS, in}}$ zu erhöhen, wurde die anfängliche Silankonzentration SC_i reduziert. Der Wert von $I_C^{\text{RS, in}}$ für die maximale Solarzellenkonversionseffizienz ist unbekannt und liegt zwischen 60 % und 70 % [10, 12-16].

4.2.1 Bestimmung der Wachstumsrate bei unterschiedlicher Silankonzentration

Für die Umsetzung der Prozesskontrolle (s. Kapitel 4.1.3) wird die Silankonzentration SC variiert. Mit SC ändert sich auch die Depositionsrate R . Um die Depositionszeiten in Schichtdicken umzurechnen, wird die Abhängigkeit zwischen SC und R untersucht. Zu diesem Zweck wurde eine Serie dünner Schichten bei unterschiedlichen SC abgeschieden und die Schichtdicke mit einem Profilometer bestimmt.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 4.6 zu finden. Erwartungsgemäß korreliert die Wachstumsrate näherungsweise linear mit der Silankonzentration [150]. Mit der Regressionsgerade können die Depositionszeiten t in Si-Schichtdicken d umgerechnet werden.

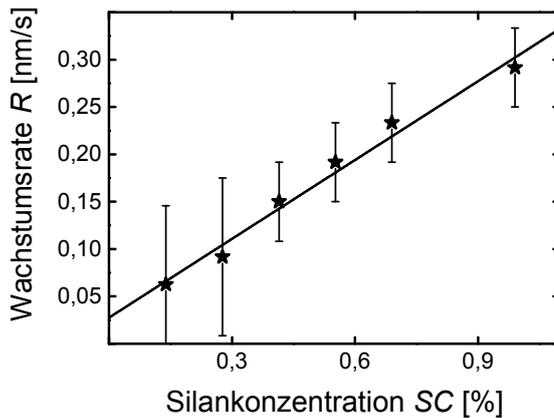


Abbildung 4.6: Wachstumsrate R als Funktion der Silankonzentration SC .

4.2.2 Optimierung der anfänglichen Wachstumsphase

Nachfolgend werden die Auswirkungen der reduzierten anfänglichen Silankonzentration SC_i auf die Solarzellenparameter und die Raman-Kristallinität untersucht. Da die optimalen Prozesseinstellungen unbekannt sind, wird zuerst SC_i variiert und η , J_{SC} , FF und V_{OC} bestimmt.

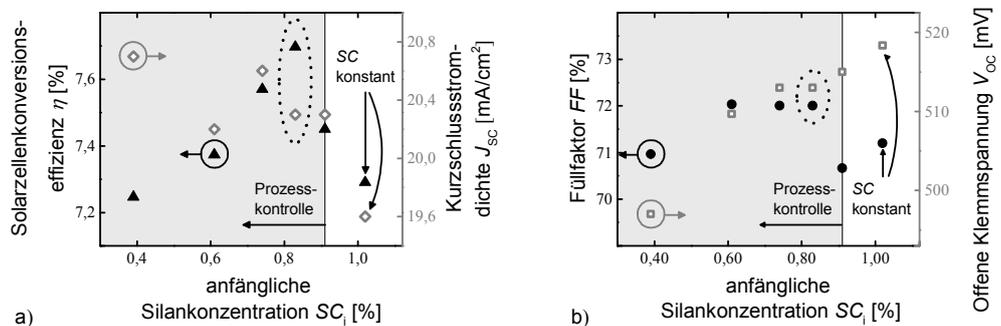


Abbildung 4.7: a) Solarzellenkonversionseffizienz η bzw. Kurzschlussstromdichte J_{SC} und b) Füllfaktor FF bzw. offene Klemmspannung V_{OC} in Abhängigkeit der anfänglichen Silankonzentration SC_i ($SC(t > 180 \text{ s}) = 1,04 \%$). Der Datenpunkt bei $SC_i = 1,02 \%$ (SC konstant während der Deposition) repräsentiert die Referenz.

Die Solarzellenparameter η , J_{SC} , FF und V_{OC} sind in Abbildung 4.7 gegen die anfängliche Silankonzentration SC_i aufgetragen. Dort ist zu erkennen, dass die Solarzellenkonversionseffizienz η bei $SC_i = 0,83 \%$ maximal wird (Abbildung 4.7 a)). Im Vergleich zu konstanten Prozesseinstellungen ($SC = 1,02 \%$) ergibt sich eine absolute

Steigerung für η von näherungsweise 0,4 %. Die Kurzschlussstromdichte J_{SC} steigt mit abnehmender anfänglicher Silankonzentration deutlich um $J_{SC} \approx 1 \text{ mA/cm}^2$. Der Füllfaktor FF und die offene Klemmspannung V_{OC} sind in Abbildung 4.7 b) gezeigt. Während FF zwischen $SC_i = 0,61 \%$ und $SC_i = 0,83 \%$ leicht gegenüber der Referenzzelle ($SC = 1,02 \%$) erhöht ist, sinkt V_{OC} mit der Reduktion von SC_i um etwa 20 mV.

Aus den Erläuterungen folgt, dass das lokale Maximum von η durch gegenläufige Trends von J_{SC} und V_{OC} verursacht wird. Die leicht verbesserten FF bei $SC_i = 0,83 \%$ weisen auf eine Verringerung der Rekombinationsverluste hin. Daher resultiert die Verminderung von V_{OC} wahrscheinlich nicht aus einer Zunahme der Defektdichte in der Absorberschicht.

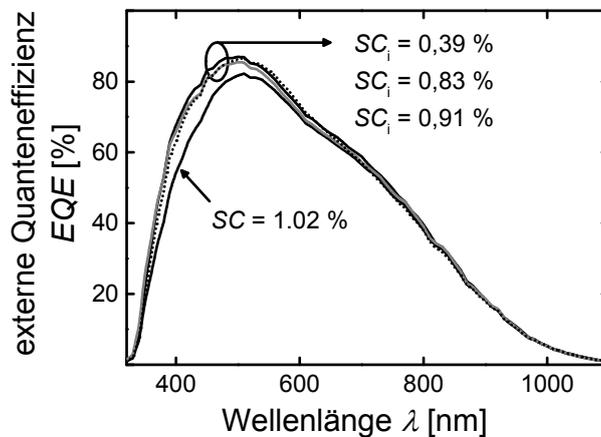


Abbildung 4.8: Externe Quanteneffizienz EQE in Abhängigkeit der Wellenlänge λ . Aufgetragen sind die EQE von Solarzellen, deren Absorberschichten mit konstanter Silankonzentration ($SC = 1,02 \%$) bzw. mit reduzierter anfänglicher Silankonzentration SC_i ($SC(t > 180 \text{ s}) = 1,04 \%$) abgeschieden wurden.

Mit der Reduktion von SC_i verändert sich die anfängliche Wachstumsphase der intrinsischen Schicht. Über die Untersuchung der externen Quanteneffizienz bei unterschiedlicher Wellenlänge können schichtdickenabhängig Aussagen zur Ladungsträgergeneration bzw. -sammlung getroffen werden. In Abbildung 4.8 sind die EQE für die Solarzellen gezeigt, deren Absorberschichten mit konstant $SC = 1,02 \%$ und anfänglich reduzierter Silankonzentration SC_i abgeschieden wurden. Für Wellenlängen $\lambda > 700 \text{ nm}$ sind keine signifikanten Unterschiede der EQE zu erkennen. Im Bereich kurzer Wellenlängen ($\lambda < 550 \text{ nm}$) ergibt sich bei einer Abnahme der Silankonzentration auf $SC_i = 0,91 \%$ eine

deutliche Steigerung der EQE ($\Delta EQE = \pm 2\%$). Für $SC_i < 0,91\%$ sind hingegen nur geringe Veränderungen der externen Quanteneffizienz zu identifizieren.

Nach der Optimierung der Prozesseinstellungen wurde $I_C^{RS,in}$ gemessen, um die Raman-Kristallinität der intrinsischen Schicht bei optimierten η zu untersuchen. In Abbildung 4.9 sind die bei einer Si-Schichtdicke von $d \approx 50$ nm in-situ detektierten Raman-Spektren der Absorberschichten gezeigt, welche mit $SC = 1,02\%$ und $SC_i = 0,83\%$ abgeschieden wurden. Während der Deposition mit $SC = 1,02\%$ wurden niedrige $I_C^{RS,in}$ zu Beginn der Deposition beobachtet (s. Abbildung 4.1). Bei $SC_i = 0,83\%$ war η nach Abbildung 4.7 optimal. Durch die Reduktion der Silankonzentration steigt die Raman-Kristallinität von $I_C^{RS,in} = 50\%$ auf $I_C^{RS,in} = 62\%$ an. Die Signifikanz dieses Effekts ergibt sich aus dem geringen Fehler von $\Delta I_C^{RS,in} \leq 5\%$ bei $d \approx 50$ nm (s. Abbildung 4.4 b)).

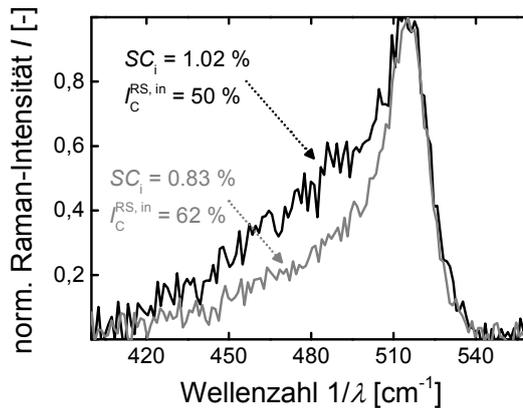


Abbildung 4.9: In-situ detektierte Raman-Spektren von Absorberschichten, die mit einer anfänglichen Silankonzentration von $SC_i = 0,83\%$ ($SC(t > 180 \text{ s}) = 1,04\%$) bzw. $SC = 1,02\%$ (SC konstant während der Deposition) abgeschieden wurden. Die Messung wurde bei einer Si-Schichtdicke von $d \approx 50$ nm durchgeführt. Aufgetragen ist die normierte Intensität des Raman-gestreuten Lichts I gegen die Wellenzahl $1/\lambda$.

Zusammengefasst wird durch die Verringerung der Silankonzentration eine Verbesserung der Solarzellenkonversionseffizienz erreicht, welche auf die Steigerung der externen Quanteneffizienz bei kurzen Wellenlängen zurückzuführen ist. Gleichzeitig ändern sich mit der Zunahme der Raman-Kristallinität die Materialeigenschaften der Absorberschicht. Nachfolgend wird erläutert, ob die Erhöhung der externen Quanteneffizienz ($\lambda < 550$ nm) durch Modifikationen in der Absorberschicht erklärt werden kann.

4.2.3 Einfluss der anfänglichen Wachstumsphase auf die externe Quanteneffizienz

In Abbildung 4.8 ist für $\lambda < 550$ nm und $SC < 1,02$ % eine Steigerung der externen Quanteneffizienz zu beobachten. Für die Zunahme der EQE bei kurzen Wellenlängen sind mehrere Erklärungsansätze zu diskutieren. Zum einen könnten Modifikationen des eingebauten Felds zu einer effizienteren Ladungsträgerextraktion aus der intrinsischen Schicht führen [37]. Zudem ist eine Verringerung der Rekombinationsverluste in der intrinsischen Schicht, auf welche der leicht erhöhte Füllfaktor FF bei $SC_i = 0,83$ % hindeutet (s. Abbildung 4.7 b)), als Begründung für die Zunahme der EQE in Betracht zu ziehen. Um mögliche Rekombinationsverluste wellenlängenaufgelöst zu detektieren, wurde die externe Quanteneffizienz EQE mit und ohne inverse Bias-Spannung untersucht [37].

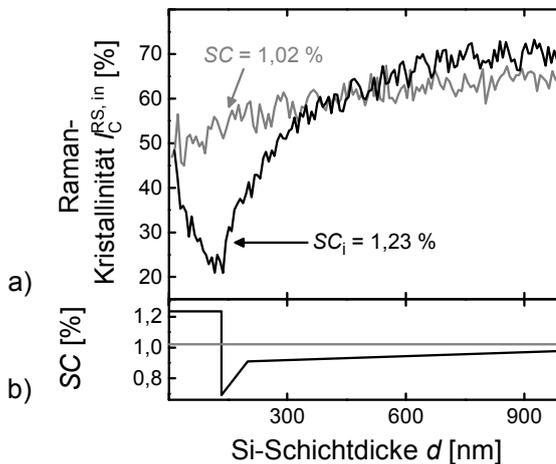


Abbildung 4.10: a) Raman-Kristallinität $I_C^{RS,in}$ der intrinsischen Schicht, welche bei konstanter Silankonzentration $SC = 1,02$ % deponiert wurde (s. Abbildung 4.1), in Abhängigkeit von der Si-Schichtdicke d . Zum Vergleich ist ein Kristallinitätsprofil mit geringen anfänglichen $I_C^{RS,in}$ gezeigt, welches sich durch eine hohe Silankonzentration $SC_i = 1,23$ % ($t \leq 360$ s) zu Beginn der Siliziumabscheidung realisieren lässt. b) Prozesseinstellungen von SC in Abhängigkeit von d .

Neben der Referenz (s. Abbildung 4.1, $SC = 1,02$ %) wurde eine Solarzelle prozessiert, deren Absorberschicht geringe $I_C^{RS,in}$ für $d \leq 300$ nm zeigt. Die Verwendung dieser Probe ist hilfreich für die Charakterisierung der anfänglichen Wachstumsphase. Die Kristallinitätsprofile der Proben sind in Abbildung 4.10 a) dargestellt und die dazugehörigen

Prozesseinstellungen in Abbildung 4.10 b) aufgeföhrt. Es ist zu erkennen, dass anfänglich niedrige $I_C^{RS, in}$ trotz der hohen Eindringtiefe des Anregungslasers detektiert werden können.

Für die Solarzellen mit den Kristallinitätsprofilen aus Abbildung 4.10 wurde die externe Quanteneffizienz EQE mit und ohne inverse Bias-Spannung V_{Bias} aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.11 gezeigt. Für $\lambda > 700$ nm ist die externe Quanteneffizienz beider Solarzellen unabhängig von V_{Bias} . In diesem Wellenlängenbereich ist für die Solarzelle, deren Absorberschicht mit $SC = 1,23$ % deponiert wurde, eine höhere EQE zu beobachten als für die Referenzzelle ($SC = 1,02$ %). Hingegen ist die EQE der Referenz ($SC = 1,02$ %) bei kurzen Wellenlängen ($\lambda < 700$ nm) deutlich höher. Während sich die externe Quanteneffizienz der Referenz mit inverser Bias-Spannung nicht verändert, wird für die Proben mit geringer Anfangskristallinität der Absorberschicht durch Anlegen der inversen Bias-Spannung eine Zunahme der EQE detektiert ($\lambda < 700$ nm).

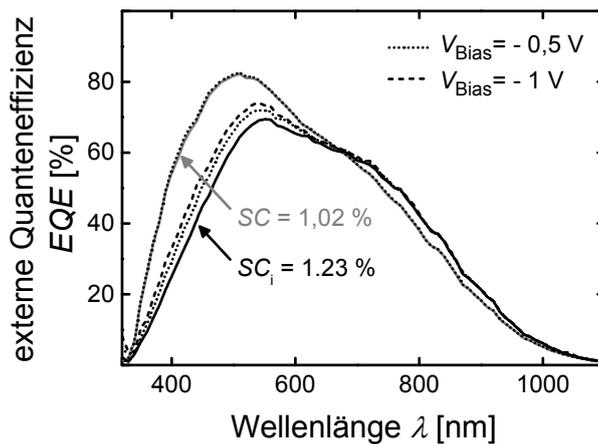


Abbildung 4.11: Externe Quanteneffizienz EQE für Solarzellen, deren Absorberschicht mit konstanter Silankonzentration ($SC = 1,02$ %) und mit der in Abbildung 4.11 gezeigten Abstufung von SC ($SC_1 = 1,23$ %, Referenzzelle) abgeschieden wurden, als Funktion der Wellenlänge λ .

Die Unterschiede der EQE bei $\lambda > 700$ nm sind auf die Abweichungen der Raman-Kristallinität für Si-Schichtdicken $d > 500$ nm (s. Abbildung 4.10) zurückzuführen: Der Absorptionskoeffizient von μ -Si:H ist für 700 nm $< \lambda < 1200$ nm um teils mehrere Größenordnungen höher als der Absorptionskoeffizient von a-Si:H [126]. Dementsprechend

zeigt die Probe, deren Absorberschicht bei Schichtdicken $d > 500$ nm kristalliner ist ($SC = 0,23$ %), eine höhere EQE bei $\lambda > 700$ nm.

Für die Solarzelle, deren Absorberschicht mit $SC_i = 1,23$ % abgeschieden wurde, ist die Abhängigkeit der externen Quanteneffizienz von der Bias-Spannung bei kurzen Wellenlängen wie folgt zu verstehen: Nach [10] und Kapitel 4.1.1 sind für $J_C^{RS, in}$ unterhalb von ~ 40 % abnehmende FF zu beobachten (konstante Prozesseinstellungen). Die Verringerung von FF ist auf die eingeschränkte Ladungsträgermobilität in diesem Kristallinitätsbereich zurückzuführen [58, 72, 151]. Die eingeschränkte Ladungsträgermobilität kann durch Anlegen einer inversen Bias-Spannung V_{Bias} teilweise kompensiert werden, da sich mit V_{Bias} die Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger erhöht. In der Referenzzelle ($SC = 1.02$ %) reicht das eingebaute elektrische Feld in der Absorberschicht aus, um die Mehrheit der generierten Ladungsträger zu extrahieren. Daher ist die in Abbildung 4.8 detektierte Erhöhung von EQE bei reduzierten SC_i nicht durch verminderte Rekombinationsverluste, sondern mit einer Zunahme der Ladungsträgergeneration in der Absorberschicht zu begründen. Eine mögliche Ursache für die erhöhte Ladungsträgergeneration wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

4.2.4 Einfluss eines Wasserstoffplasmas auf die p-dotierten Schichten und Auswirkungen auf die Solarzeleigenschaften

Ein weiterer möglicher Grund für den Anstieg der EQE und die Abnahme von V_{OC} (s. Kapitel 4.2.2) könnte die Modifikation der p-Schicht durch das wasserstoffreiche Plasma zu Beginn der Absorber-Abscheidung sein. Die Passivierung der Dotieratome (Bor) durch Wasserstoffradikale [152, 153] könnte sowohl die eingebaute Potentialdifferenz in der Solarzelle als auch V_{OC} verringern. Außerdem sind Ätzprozesse durch das Wasserstoffplasma in Betracht zu ziehen [154-156]. Diese könnten die Raman-Kristallinität der p-Schicht während der anfänglichen Wachstumsphase der i-Schicht erhöhen und die p-Schichtdicke verringern [17, 79, 157]. Da der Absorptionskoeffizient mit $J_C^{RS, in}$ korreliert [126], sind verbesserte Transmissionseigenschaften der p-Schicht vorstellbar.

Zur Untersuchung der Auswirkungen eines Wasserstoffplasmas auf die Eigenschaften der p-Schicht wurde das folgende Test-Experiment durchgeführt: Die 35 nm dicken p-Schichten wurden für eine Dauer ($t_{HPlasma}$) von 50 s, 100 s und 200 s mit einem reinen

4 Auswirkungen kontrolliert abgeschiedener Absorberschichten auf die Solarzeleigenschaften

Wasserstoffplasma behandelt. Um den Einfluss auf FF , V_{OC} und EQE zu untersuchen, wurden die behandelten p-Schichten in pin-Solarzellen integriert. Die Abscheidung der i-Schicht wurde dabei unter konstanten Depositionseinstellungen ($SC = 1.4$ sccm, Leistungsdichte: $\sim 0,8$ W/cm²) durchgeführt.

In Abbildung 4.12 sind die ex-situ gemessenen Raman-Spektren der p-Schichten dargestellt, die mit einem Wasserstoffplasma behandelt wurden. Dort ist zu erkennen, dass die Raman-Kristallinität durch die Wasserstoffbehandlung moderat um 12 % ansteigt. Auf Grund der hohen Eindringtiefe der anregenden Laserwellenlänge (532 nm) sind die detektierten Raman-Kristallinitäten als Mittelwerte anzusehen. Folglich ist davon auszugehen, dass nicht nur die obersten Monolagen, sondern die gesamte p-Schicht durch das Wasserstoffplasma in ihrer Struktur verändert wurde.

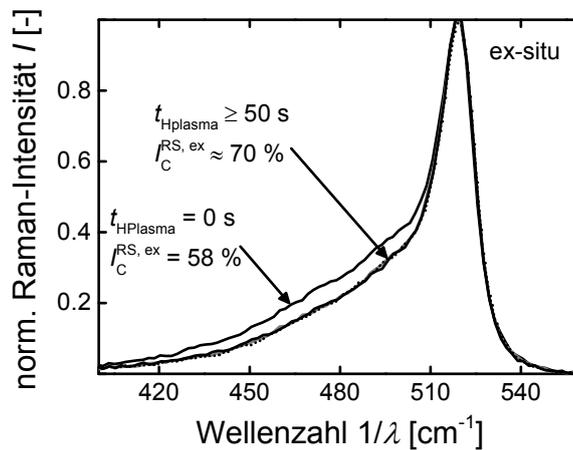


Abbildung 4.12: Ex-situ aufgenommene Raman-Spektren (Laserwellenlänge: 532 nm) der unter Standardeinstellungen abgeschiedenen mikrokristallinen p-Schichten, welche für eine Zeit $t_{HPlasma}$ mit einem Wasserstoffplasma behandelt wurden. Aufgetragen ist die normierte Intensität des Raman-gestreuten Lichts I gegen die Wellenzahl $1/\lambda$.

Die photovoltaischen Parameter FF , V_{OC} und EQE der Solarzellen mit den behandelten p-Schichten sind in Abbildung 4.13 gezeigt. Für eine kurze Behandlungsdauer von $t_{HPlasma} \leq 50$ s sind FF und V_{OC} näherungsweise konstant (s. Abbildung 4.13 a)). Hingegen ist für $t_{HPlasma} > 50$ s eine deutliche Verringerung von FF und V_{OC} zu beobachten. Während die externe Quanteneffizienz bei langen Wellenlängen mit zunehmender Behandlungsdauer abnimmt, ist bei kurzen Wellenlängen eine Erhöhung der EQE festzustellen

(s. Abbildung 4.13 b)). Diese tritt bereits bei $t_{\text{HPlasma}} = 50$ s auf, obwohl bei Verwendung dieser p-Schicht im langwelligen Bereich noch keine signifikante Reduktion der EQE gegenüber den Referenzwerten zu erkennen ist.

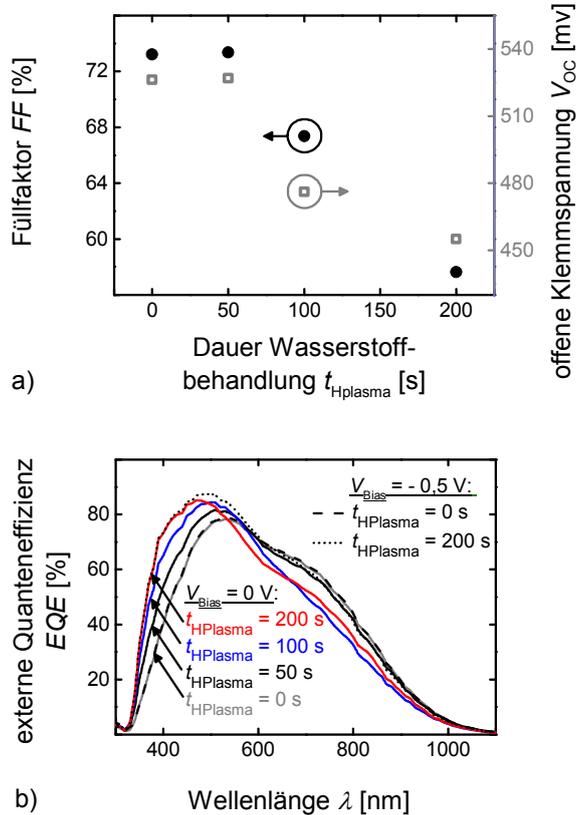


Abbildung 4.13: a) Offene Klemmspannung V_{OC} und Füllfaktor FF von Solarzellen, deren p-Schichten für eine zeitliche Dauer von t_{HPlasma} mit einem Wasserstoffplasma behandelt wurden. Alle i-Schichten wurden mit konstant $SC = 1.4\%$ deponiert. b) Externe Quanteneffizienz EQE für die in a) beschriebenen Solarzellen als Funktion der Wellenlänge λ .

Die Abnahme der externen Quanteneffizienz bei langen Wellenlängen ist auf die verminderte eingebaute Potentialdifferenz der Solarzellen zurückzuführen, da die EQE mit inverser Bias-Spannung in diesem Bereich wieder ansteigen (s. $t_{\text{HPlasma}} = 200$ s in Abbildung 4.13 b)). Bei kurzen Wellenlängen sind mit inverser Bias-Spannung keine Veränderungen der EQE festzustellen (vgl. $t_{\text{HPlasma}} = 0$ s bzw. $t_{\text{HPlasma}} = 200$ s in Abbildung 4.13 b)). Demnach ist die

Erhöhung der externen Quanteneffizienz bei verlängerten t_{HPlasma} vermutlich mit optischen Modifikationen der vorbehandelten p-Schichten zu erklären.

In der Gegenüberstellung der Ergebnisse des hier vorgestellten Test-Experiments mit den Resultaten aus Kapitel 4.2.2 sind qualitative Gemeinsamkeiten festzustellen. Die offene Klemmspannung V_{OC} sinkt sowohl mit reduzierter anfänglicher Silankonzentration (s. Abbildung 4.7 b)), als auch mit zunehmender Dauer der Wasserstoffbehandlung t_{HPlasma} (s. Abbildung 4.13 a)). Die externe Quanteneffizienz steigt bei kurzen Wellenlängen und mit reduzierter Silankonzentration zuerst deutlich an und geht anschließend in Sättigung (s. Abbildung 4.8). Bei Verlängerung von t_{HPlasma} ist im gleichen Wellenlängenbereich ebenfalls eine Erhöhung der externen Quanteneffizienz zu erkennen (s. Abbildung 4.13 b)). Allerdings tritt selbst bei reduzierten Füllfaktoren (Abbildung 4.13 a)) kein Sättigungseffekt der EQE auf. Trotz dieser Unterschiede bieten die Ergebnisse des Test-Experiments einen Erklärungsansatz für die Auswirkungen einer reduzierten Silankonzentration während der anfänglichen Wachstumsphase der mikrokristallinen Absorberschicht: Wahrscheinlich modifiziert das wasserstoffreiche Plasma die optischen Eigenschaften der p-Schicht und erhöht somit die Ladungsträgergeneration in der Absorberschicht.

4.3 Auswirkungen einer modifizierten Raman-Kristallinität während des späteren Schichtwachstums

Die optimierten Prozesseinstellungen für die anfängliche Wachstumsphase resultieren nach Kapitel 4.2 in einer Raman-Kristallinität von $I_{\text{C}}^{\text{RS, in}} \approx 60\%$ bei $d \approx 50$ nm. Um den Einfluss des späteren Schichtwachstums ($d \geq 50$ nm, $t_{\text{Deposition}} > 180$ s) auf die Solarzellenparameter η , J_{SC} , FF und V_{OC} zu untersuchen, wurde die Silankonzentration kontinuierlich nachgeregelt (s. Abbildung 4.14). Die stetige Anpassung von ΔSC ist damit zu begründen, dass sich die Raman-Kristallinität während des späteren Schichtwachstums nur noch moderat ändert (s. Abbildung 4.4 a)). Die anfänglichen Prozesseinstellungen (SC_i für $t_{\text{Deposition}} < 180$ s bzw. SC_k für $t_{\text{Deposition}} = 180$ s, s. Abbildung 4.14) wurden während der Messserie leicht angepasst, um Langzeitdrifte des Depositionsregimes auszugleichen und die Vergleichbarkeit der Messungen zu gewährleisten (vgl. Kapitel 4.1.2).

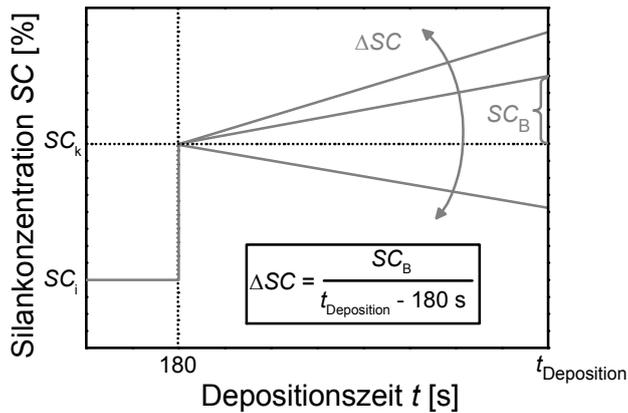


Abbildung 4.14: Skizze zur Veranschaulichung der Prozesskontrolle während des späteren Schichtwachstums bei Depositionszeiten $t > 180$ s.

Die Entwicklung der Raman-Kristallinität $I_C^{RS, in}$ ist in Abbildung 4.15 für drei verschiedene Änderungsraten der Silankonzentration ΔSC gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Reduktion der Silankonzentration während der anfänglichen Wachstumsphase einen konstanten Verlauf der Raman-Kristallinität bei $I_C^{RS, in} \approx 60$ % bis $d \approx 400$ nm zur Folge hat. Für $\Delta SC = -0.11$ %/h steigt $I_C^{RS, in}$ während der Deposition an (Profil I). Bei positiven $\Delta SC = 0.11$ %/h nimmt $I_C^{RS, in}$ mit zunehmender Si-Schichtdicke signifikant ab (Profil III). Ein nahezu konstantes Kristallinitätsprofil wird bei einem moderaten Anstieg der Silankonzentration von $\Delta SC = 0.04$ %/h erreicht (Profil II). Lediglich am Ende der 1300 nm dicken Absorberschicht sinkt die Raman-Kristallinität leicht unter $I_C^{RS, in} \approx 60$ %.

Um die Entwicklung der Raman-Kristallinität mit den Solarzeleigenschaften zu korrelieren, werden die photovoltaischen Parameter η , J_{SC} , FF und V_{OC} studiert. Nach Abbildung 4.16 a) wird die optimale Solarzellenkonversionseffizienz η zwischen $\Delta SC = -0.06$ %/h und $\Delta SC = 0.07$ %/h beobachtet. Für diese Prozesseinstellungen entwickelt sich die Raman-Kristallinität näherungsweise zwischen $I_C^{RS, in} = 60$ % und $I_C^{RS, in} = 70$ % während des späteren Schichtwachstums. Da der genannte Bereich die i-Schicht beinhaltet, welche mit $\Delta SC = 0$ deponiert wurde, erscheint die Prozesskontrolle für das spätere Schichtwachstum vernachlässigbar zu sein. Die Bedeutung der kontrollierten Siliziumabscheidung erschließt sich jedoch durch eine detaillierte Betrachtung von J_{SC} , FF und V_{OC} .

4 Auswirkungen kontrolliert abgeschiedener Absorberschichten auf die Solarzeleigenschaften

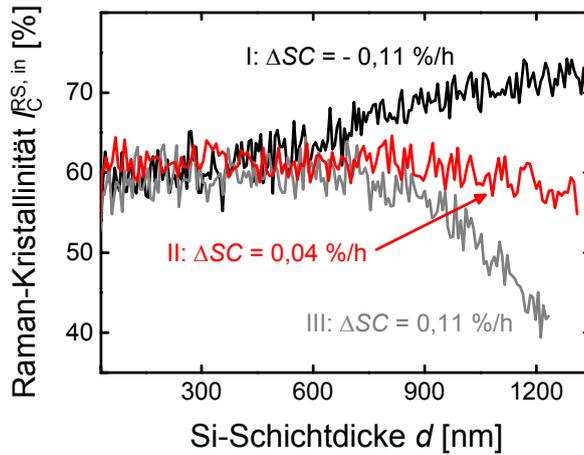


Abbildung 4.15: Entwicklung der Raman-Kristallinität $I_C^{RS,in}$ bei kontinuierlicher Anpassung der Silankonzentration ΔSC . Gezeigt ist $I_C^{RS,in}$ als Funktion der Si-Schichtdicke d .

Die höchsten Kurzschlussstromdichten J_{SC} werden zwischen $\Delta SC = -0,06$ %/h und $\Delta SC = 0$ %/h detektiert (s. Abbildung 4.16 a). Während J_{SC} für $\Delta SC < -0,06$ %/h nur leicht sinkt, ist für $\Delta SC > 0$ %/h eine deutliche Reduktion der Kurzschlussstromdichten zu erkennen. Die Verringerung von J_{SC} bei $\Delta SC > 0$ %/h resultiert hauptsächlich aus der Abnahme von $I_C^{RS,in}$ und der damit verbundenen Reduktion des Absorptionskoeffizienten der intrinsischen Schicht [40].

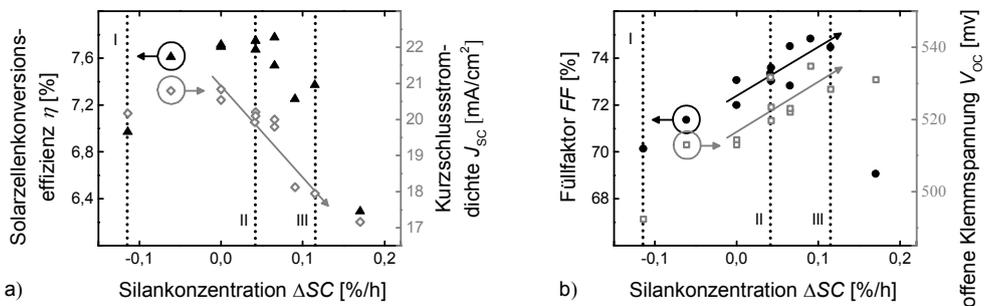


Abbildung 4.16: a) Solarzellenkonversionseffizienz η bzw. Kurzschlussstromdichte J_{SC} und b) Füllfaktor FF bzw. offene Klemmspannung V_{oc} in Abhängigkeit von der kontinuierlich nachgeregelten Silankonzentration ΔSC .

Der Füllfaktor nimmt zwischen $-0,11$ %/h und $0,11$ %/h von $FF \approx 70$ % auf $FF \approx 75$ % zu (s. Abbildung 4.16 b)). Für eine Änderungsrate der Silankonzentration von $\Delta SC = 0,17$ %/h

sinkt FF deutlich auf etwa 69 %. Die offene Klemmspannung V_{OC} erhöht sich im gesamten betrachteten Bereich von ungefähr 490 mV auf 530 mV. Aus den Erläuterungen folgt, dass der Abfall von J_{SC} für $\Delta SC < -0.06$ %/h wahrscheinlich durch den verringerten Füllfaktor und den damit verbundenen höheren Rekombinationsverlusten zu begründen ist.

Zusammengefasst sind die Maxima der Solarzellenparameter J_{SC} , FF und V_{OC} bei unterschiedlichen Prozesseinstellungen und voneinander abweichenden Kristallinitätsprofilen zu beobachten. Zwischen Profil I ($\Delta SC = -0.11$ %/h) und II ($\Delta SC = 0.04$ %/h) ist die Entwicklung der Raman-Kristallinität günstig für J_{SC} . Hingegen ist ein Verlauf der Raman-Kristallinität zwischen Profil II ($\Delta SC = 0.04$ %/h) und III ($\Delta SC = 0.11$ %/h) vorteilhaft für FF und V_{OC} . Aktuelle Rekord-Solarzellen [158, 159] erreichen bei FF und V_{OC} ähnliche Werte (0.04 %/h $\leq \Delta SC \leq 0.11$ %/h). Die Kurzschlussstromdichten sind jedoch in [158, 159] deutlich höher als für die hier vorgestellten Solarzellen (s. Kapitel 4.1.1).

Für ein konstantes Kristallinitätsprofil bei $I_C^{RS, in} \approx 60$ % wird eine verbesserte Solarzellenkonversionseffizienz gegenüber konstanten Prozesseinstellungen (s. Kapitel 4.1.1) beobachtet. Da sich die Kristallinitätsprofile der Solarzellen mit maximalen J_{SC} , FF und V_{OC} voneinander unterscheiden, ist der Verlauf der Raman-Kristallinität gemäß den Anforderungen an die Solarzellen anzupassen. Die Methode der in-situ Raman-Spektroskopie bietet eine ausreichende Tiefenauflösung für eine Feinoptimierung der Prozesseinstellungen.

4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Auswirkungen kontrolliert abgeschiedener Absorberschichten auf die Solarzelleneigenschaften untersucht. Dabei wurde die Raman-Kristallinität in-situ detektiert und Wachstumsdrifte wurden durch das Nachregeln der Prozesseinstellungen kompensiert.

Zuerst wurden Kristallinitätsprofile bei konstanten Prozesseinstellungen studiert. Dabei wurde festgestellt, dass die Raman-Kristallinität im für Solarzellen relevanten Kristallinitätsbereich kontinuierlich ansteigt. Um die Raman-Kristallinität für ein homogenes Schichtwachstum anzupassen, wurden die Prozesseinstellungen (Silankonzentration) nachgeregelt.

4 Auswirkungen kontrolliert abgeschiedener Absorberschichten auf die Solarzelleneigenschaften

Durch das Absenken der Silankonzentration zu Beginn der Deposition konnte die Raman-Kristallinität für die anfängliche Wachstumsphase erhöht werden. Gleichzeitig war ein starker Anstieg der Solarzellenkonversionseffizienz zu beobachten, der maßgeblich auf die Erhöhung der externen Quanteneffizienz bei kurzen Wellenlängen zurückzuführen ist.

Der fortschreitende Anstieg der Raman-Kristallinität während des späteren Schichtwachstums wurde durch ein stetiges Anpassen der Silankonzentration verhindert. Obwohl die Solarzellen mit konstantem Kristallinitätsprofil die höchste Solarzellenkonversionseffizienz zeigten, sind J_{SC} , FF und V_{OC} bei unterschiedlicher Entwicklung der Raman-Kristallinität maximal.

Es ist anzunehmen, dass sich die Prozess- und Wachstumsdrifte in Abhängigkeit von den Depositionsbedingungen unterscheiden. Beispielsweise ist die Rückdiffusion vom Reaktor- in den Plasmaraum abhängig vom Volumenverhältnis dieser beiden Komponenten [23]. Jedoch ist die vorgestellte iterative Methode zwischen dem Nachregeln der Prozesseinstellungen und der in-situ Aufnahme der Raman-Kristallinität universell anwendbar.

5 Wachstumskontrolle für mikrokristallines Silizium auf unterschiedlich texturierten Substratoberflächen

In diesem Kapitel werden die Auswirkungen von texturierten Frontkontakten auf das Wachstum von mikrokristallinem Silizium und der Einfluss der Substratmorphologie auf die Solarzellenparameter studiert. Durch texturierte Oberflächen lässt sich der Lichtweg in der Absorberschicht verlängern und die Stromausbeute der Solarzelle verbessern. Jedoch verändert sich mit der Rauigkeit der Substrattextur die Mikrostruktur des aufwachsenden Siliziums [20, 22, 160]. Dementsprechend ist die Substratmorphologie für die optischen und elektronischen Eigenschaften der Absorberschicht von Bedeutung.

Die verwendeten Substrattypen wurden bezüglich ihrer Oberflächenstruktur in drei Gruppen unterteilt: Unregelmäßig strukturiertes Zinkoxid mit breiten Kratern, unregelmäßig strukturiertes Zinkoxid mit schmalen Kratern und periodisch texturierte Imprint-Strukturen mit kathodenzerstäubtem Zinkoxid. Für jede Substratgruppe wurde die Entwicklung der Raman-Kristallinität der intrinsischen Silizium-Schicht bei identischen Prozesseinstellungen untersucht (s. Kapitel 5.1). Um die Korrelation zwischen der Oberflächengeometrie und der Entwicklung der Raman-Kristallinität zu analysieren, wurden Rasterkraftmikroskop-Messungen der Substrate statistisch ausgewertet. Die Diskussion hierzu wird in Kapitel 5.2 präsentiert.

In Kapitel 4.1.3 wurde eine zweistufige Prozesskontrolle zur Abscheidung von Absorberschichten mit konstantem Kristallinitätsprofil entwickelt. Die Anwendung dieser Prozesskontrolle auf Substraten mit unterschiedlicher, breiter kraterartiger Morphologie wird in Kapitel 5.3 präsentiert. Dabei wird überprüft, ob durch den Einsatz von Prozesskontrolle auf unterschiedlich texturierten Frontkontakten eine signifikante Steigerung der Solarzellenkonversionseffizienz erzielt werden kann.

In Kapitel 5.4 wird erörtert, wie morphologiebedingte Änderungen der Raman-Kristallinität während der Siliziumabscheidung auf schmalen kraterartigen Strukturen durch das Nachregeln der Prozesseinstellungen ausgeglichen werden können. Die photovoltaischen Parameter J_{SC} (Kurzschlussstromdichte), V_{OC} (offene Klemmspannung) und FF (Füllfaktor) sind abhängig von der Raman-Kristallinität und der Substratmorphologie [10, 22, 127, 161-163]. Daher können die Auswirkungen der Substrattextur auf die Solarzeleigenschaften erst nach der Kompensation der morphologiebedingten Wachstumsdrifte unabhängig von der Kristallinität untersucht und optimiert werden.

5.1 Entwicklung der Raman-Kristallinität auf unterschiedlich texturierten Substratoberflächen

In diesem Kapitel wird die Entwicklung der Raman-Kristallinität auf drei Substrattypen untersucht, deren Oberflächen sich in der Breite, Tiefe und Anordnung der strukturgebenden Elemente unterscheiden. Die Morphologie der Substrate wird dabei anhand von Rasterkraftmikroskop(AFM)-Aufnahmen beschrieben, um im Anschluss auf das Wachstum der intrinsischen Schichten einzugehen. Die statistische Beschreibung der Oberflächen und eine weiterführende Diskussion zur Abhängigkeit zwischen der in-situ gemessenen Raman-Kristallinität $I_C^{RS, in}$ und der Substratmorphologie erfolgt in Kapitel 5.2. Für die Aufnahme der Wachstumsprofile wurden intrinsische Schichten mit vergleichsweise niedrigen $I_C^{RS, in} < 60\%$ abgeschieden. Solarzellen mit dieser Art von Absorberschicht zeigen ungünstige Eigenschaften [10]. Jedoch wird in diesem Wachstumsregime eine hohe Empfindlichkeit von $I_C^{RS, in}$ gegenüber äußeren Einflüssen beobachtet [10, 19]. Dementsprechend werden die Auswirkungen der Morphologie auf das Siliziumwachstum hier deutlich sichtbar.

5.1.1 Schichtwachstum auf breiten, kraterartigen Strukturen

Eine Verlängerung der optischen Weglänge zur Steigerung der Absorptionswahrscheinlichkeit in $\mu\text{-Si:H}$ -Dünnschichtsolarzellen kann durch eine raue Fronttextur mit Erhebungen größer oder gleich der einfallenden Wellenlänge erreicht werden [40, 41, 161, 164, 165]. Dies ist für den infraroten Wellenlängenbereich oberhalb etwa 700 nm wichtig, da hier die geringe

Schichtdicke der intrinsischen Schichten ($\sim 1,3 \mu\text{m}$) nicht mehr für eine vollständige Absorption des einfallenden Lichts bei einfachem Durchgang ausreicht [40].

Zur Realisierung der in dieser Arbeit verwendeten, breiten Strukturen existieren verschiedene Herstellungstechniken: Durch nass-chemisches Ätzen in HCl (0,5 %) entstehen auf kathodenzerstäubtem ZnO:Al kraterartige Vertiefungen [41], welche sich vorteilhaft auf die Lichtstreuung auswirken [40]. Der Ätzschritt und der damit verbundene Vakuumbruch kann durch die Abscheidung von ZnO:B mit dem LPCVD-Verfahren vermieden werden (LPCVD, engl.: „Low-pressure chemical vapor deposition“) [84, 165]. Bei diesem Prozess wird ausgenutzt, dass Zinkoxid unter bestimmten Bedingungen [166] eine intrinsisch generierte, pyramidale Oberflächenstruktur ausbildet. Um negative Auswirkungen der pyramidalen Textur auf die Materialqualität der Absorberschicht zu verhindern, kann die Oberfläche durch eine Argon-Plasmabehandlung geglättet werden [84]. Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung breiter kraterartiger Strukturen bietet das Ätzen des Trägermaterials (hier: Floatglas) und das anschließende Aufwachsen von kathodenzerstäubtem ZnO:Al [167]. Eine zusätzliche Modifikation der durch die Glasoberfläche vorgegebenen Morphologie kann in einem zweiten Prozessierungsschritt durch nass-chemisches Ätzen erreicht werden [167].

Für die Untersuchung des Einflusses der rauen Morphologie auf das $\mu\text{c-Si:H}$ -Wachstum der i-Schicht werden vier verschiedene Substrate mit breiten Strukturen verwendet (Z2-Z5). Als Referenz dient kathodenzerstäubtes, ungeätztes ZnO:Al (Z1). Die untersuchten Substrate sind zusammen mit dem durch Vierpunktmessung bestimmten Schichtwiderstand R_{\square} in Tabelle 5.1 aufgelistet. Die Oberflächen der Substrate wurden mit einem AFM vermessen und sind für Z2, Z3, und Z5 in Abbildung 5.1 dargestellt (verwendete Analysesoftware: *Gwyddion* [168]). Auf die Visualisierung von Z1 und Z4 wurde an dieser Stelle verzichtet: Z1 weist eine geringe Strukturierung auf, die mit dem AFM nicht aufgelöst werden kann und im Folgenden als „flach“ bezeichnet wird [169]. Die Oberfläche von Z4 ist näherungsweise mit der Oberfläche von Z5 vergleichbar. In Abbildung 5.1 ist zu erkennen, dass alle Substrate eine ähnliche Ausdehnung ihrer Oberflächenstrukturen in lateraler Richtung aufweisen. Dementgegen ist für Z5 im Vergleich zu Z2 und Z3 eine deutlich höhere Rauigkeit in z-Richtung festzustellen. Zusätzlich sind für die Krater von Z2 und Z3 punktförmige Minima zu erkennen, während für die pyramidale Textur von Z5 linienförmige Täler beobachten werden.

5 Wachstumskontrolle für mikrokristallines Silizium auf unterschiedlich texturierten Substratoberflächen

Tabelle 5.1: Verwendete Substrate zur Untersuchung des Siliziumwachstums auf breiten, kraterartigen Strukturen. Als flache Referenz wurde unstrukturiertes ZnO:Al (Z1) verwendet. Für alle Substrate ist der Kurzname (Abk.), der Schichtwiderstand R_{\square} und die Raman-Kristallinität der p-Schicht $I_C^{RS,p}$ angegeben.

Substrate (breit, kraterartig, ungeordnet)	Abk.	R_{\square} [Ω]	$I_C^{RS,p}$ [%]
ZnO:Al (kathodenerstäubt, flach) [41]	Z1	3,0	55
ZnO:Al (kathodenerst., 30 s in HCl geätzt) [41]	Z2	4,9	58
Text. Glas (mit kathodenerst., nass-chemisch geätztem ZnO:Al) [167]	Z3	8,3	58
LPCVD-ZnO:B (20 min. Ar-Plasma) [84, 165]	Z4	12,5	58
LPCVD-ZnO:B (kein Ar-Plasma) [84, 165]	Z5	12,5	57

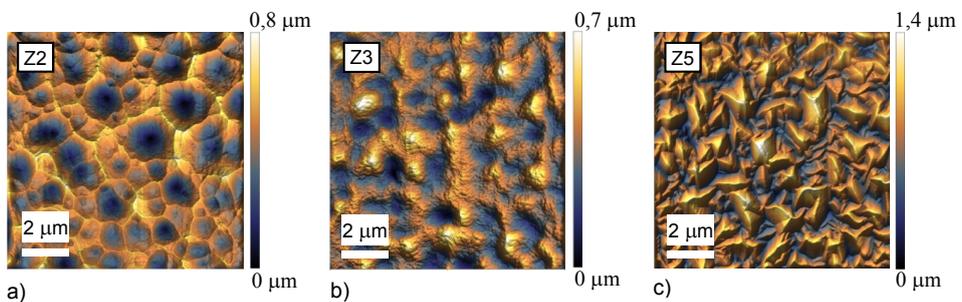


Abbildung 5.1: Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen von a) Z2 (kathodenerstäubtes, nass-chemisch in HCl geätztes ZnO:Al) b) Z3 (texturiertes Glas mit kathodenerstäubtem, nass-chemisch geätztem ZnO:Al) und c) Z5 (intrinsisch strukturiertes LPCVD-ZnO:B).

Um den Einfluss der verwendeten Texturen auf das Wachstum der i-Schicht zu untersuchen, wurden auf den vorgestellten Substraten zuerst etwa 35 nm dicke p-Schichten abgeschieden (Standardbedingungen, s. Anhang A1). Die Raman-Kristallinität der p-Schicht ($I_C^{RS,p}$) ist entscheidend für die Entwicklung der Kristallinität der i-Schicht. Infolgedessen wurde dieser Parameter vor Beginn der Deposition der Absorberschicht bestimmt (s. Tabelle 5.1). Mit 55 % bis 58 % ergeben sich nahezu übereinstimmende Werte für die p-Schichten auf den verschiedenen Oberflächen. Als nächstes wurde unter Standardeinstellungen (s. Anhang A1) und für konstante Prozesseinstellungen ($SC \approx 1,11\%$) i-Schichten mit einer Schichtdicke zwischen $d = 1290$ nm und $d = 1360$ nm aufgewachsen. Zudem wurden hier wie auch in den folgenden Kapiteln vor und nach den jeweiligen Messreihen etwa 300 nm dicke Si-Testschichten auf Z2-Substraten abgeschieden und $I_C^{RS,in}$ wurde ermittelt. Dadurch wurde

gewährleistet, dass die konstanten Prozesseinstellungen – abgesehen von der unterschiedlichen Substrattextur – identische Prozessbedingungen zur Folge hatten.

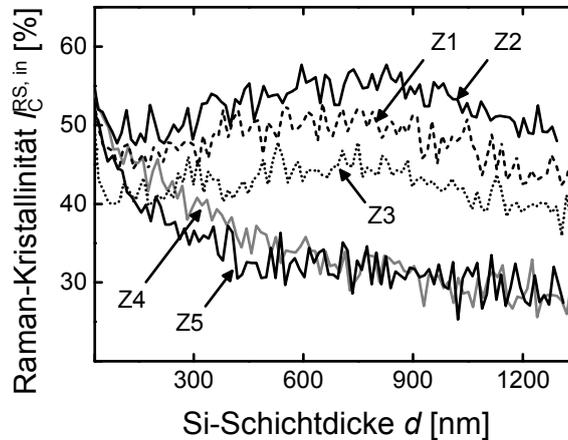


Abbildung 5.2: Entwicklung der Raman-Kristallinität $I_C^{RS,in}$ der i-Schicht auf Z1 (kathodenzerstäubtes ZnO:Al), Z2 (kathodenzerstäubtes, nass-chemisch in HCl geätztes ZnO:Al), Z3 (texturiertes Glas mit kathodenzerstäubtem, nass-chemisch geätztem ZnO:Al), Z4 (intrinsisch strukturiertes LPCVD-ZnO:B, 20 min Ar-Plasma-Behandlung) und Z5 (intrinsisch strukturiertes LPCVD-ZnO:B) in Abhängigkeit von der Si-Schichtdicke d .

Die Kristallinitätsprofile der i-Schichten auf Z1 bis Z5 sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass alle Kristallinitätsprofile nahe der für die p-Schicht bestimmten Kristallinität ($I_C^{RS,p} \approx 58\%$) beginnen (s. Tabelle 5.1). Mit fortschreitender Si-Schichtdicke entwickelt sich die Raman-Kristallinität unterschiedlich: Die Raman-Kristallinität der i-Schicht auf Z2 beginnt nach einem kurzen Abfall auf $I_C^{RS,in} \approx 50\%$ anzusteigen bis $d \approx 800$ nm und fällt danach wieder ab. Sehr ähnlich verläuft die Raman-Kristallinität der i-Schichten auf Z1 und Z3, allerdings befinden sich die Profile etwa 5 % bzw. 10 % absolut unterhalb des Profils auf Z2. Auf den Substraten Z4 und Z5 fällt $I_C^{RS,in}$ stetig ab, wobei $I_C^{RS,in}$ der Absorberschicht auf Z4 anfangs etwas oberhalb des Profils auf Z5 verläuft. Die Änderungsrate von $I_C^{RS,in}$ ist in beiden Fällen für die ersten 500 nm mit einer Reduktion der Raman-Kristallinität um 20 % am stärksten. Anschließend nimmt $I_C^{RS,in}$ näherungsweise linear von 35-40 % auf unter 30 % ab.

5 Wachstumskontrolle für mikrokristallines Silizium auf unterschiedlich texturierten Substratoberflächen

Die Rauigkeit der i-Schichtoberfläche ist von der fortgesetzten Substratmorphologie und von $I_C^{RS, in}$ abhängig [170, 171]. Um die Entwicklung der Oberflächenrauigkeit zu charakterisieren, wurden nach der Deposition der i-Schichten AFM-Messungen durchgeführt (s. Abbildung 5.3 am Beispiel von Z2 und Z5). Neben der teilweise übertragenen Substratmorphologie weist die i-Schicht eine zusätzliche Rauigkeitskomponente auf, welche nachfolgend als „intrinsische“ Oberflächenrauigkeit bezeichnet wird. Diese ist bei der i-Schicht auf Z2 deutlicher ausgeprägt als auf Z5. Nach [171] steigt die intrinsische Oberflächenrauigkeit von $\mu\text{-Si:H}$ -Schichten mit zunehmender Raman-Kristallinität an. Tatsächlich wurden auf Z2 am Ende der i-Schicht etwa 20 % höhere $I_C^{RS, in}$ beobachtet als auf Z5 (vgl. Abbildung 5.2).

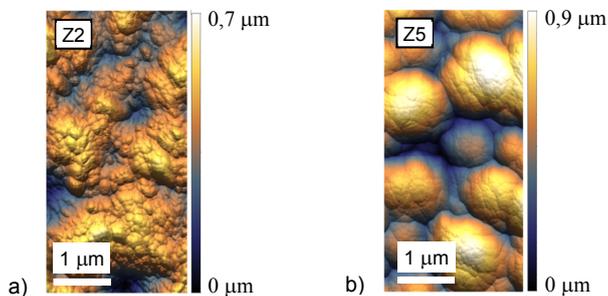


Abbildung 5.3: Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen der i-Schicht auf a) Z2 (kathodenzerstäubtes, nass-chemisch in HCl geätztes ZnO:Al) und b) Z5 (intrinsisch strukturiertes LPCVD-ZnO:B).

Zusammengefasst wurden bei identischen Abscheidebedingungen auf breiten kraterartigen Strukturen nach ähnlicher anfänglicher Wachstumsphase deutliche Abweichungen in der späteren Entwicklung der Raman-Kristallinität festgestellt. Der gemeinsame Startpunkt ist nach Kapitel 3.2.2 und Kapitel 4.1.1 auf die vergleichbaren Raman-Kristallinitäten der p-Schichten zurückzuführen (s. Tabelle 5.1): Durch die Eindringtiefe des Anregungslasers ($\lambda = 532 \text{ nm}$) sind für dünne i-Schichtdicken signifikante Signalbeiträge aus der p-Schicht zu erwarten ([32], Kapitel 3.2.2). Zudem wirkt die p-Schicht als Saatschicht, welche ein Fortführen der Raman-Kristallinität begünstigt.

Die größten Unterschiede in der Raman-Kristallinität beschränken sich auf das spätere Schichtwachstum. Die Kristallinitätsprofile der i-Schichten auf Z1-Z3 zeigen im Gegensatz zu Z4 und Z5 ein Maximum, welches möglicherweise auf zwei gegenläufige Prozessdrifte zurückzuführen ist [13]. Da Z1 als näherungsweise flach angesehen werden kann, ist das

Maximum von $I_C^{\text{RS, in}}$ auf Z1-Z3 nicht mit der Substratmorphologie zu begründen. Weiterhin sind auf Z1-Z3 und $d > 300$ nm signifikant höhere $I_C^{\text{RS, in}}$ zu beobachten als auf Z4 und Z5. Die Unterschiede in der mikrokristallinen Entwicklung motivieren eine tiefergehende Diskussion auf der Basis statistischer Kenngrößen rauer Oberflächen (s. Kapitel 5.2.1)

5.1.2 Schichtwachstum auf schmalen, kraterartigen Strukturen

Für Licht mit Wellenlängen $\lambda < 700$ nm steht nicht die Erhöhung der Absorptionswahrscheinlichkeit in Dünnschichtsolarzellen, sondern eine effiziente Lichteinkopplung durch die Anpassung des Brechungsindexübergangs zwischen Zinkoxid (Frontkontakt) und Silizium im Vordergrund [161, 162]. Hierfür eignen sich Strukturen, die kleiner als die einfallende Lichtwellenlänge sind (s. Kapitel 2.1.3).

Schmale kraterartige Strukturen lassen sich auf kathodenzerstäubtem ZnO:Al durch nass-chemisches Ätzen in Flusssäure (HF, 1 %) realisieren. Aufgrund der geringen Größe der HF-Moleküle und wegen ihrer geringen Dissoziationskonstante können die HF-Teilchen über Korngrenzen tief in die ZnO:Al-Schicht eindringen. Der anschließende Ätzzvorgang führt im Vergleich zum Ätzen mit HCl zu tiefen und schmalen kraterartigen Strukturen [162, 172].

In Tabelle 5.2 sind die hier verwendeten Substrate mit der Ätzzeit t_{HF} und dem Schichtwiderstand R_{\square} (Vierpunktmessung) aufgelistet. Der Schichtwiderstand R_{\square} wurde selbst durch sehr lange Ätzzeiten von $t_{\text{HF}} = 140$ s gegenüber kurzen Ätzzeiten von $t_{\text{HF}} = 20$ s nur geringfügig von $3,5 \Omega$ auf $8,4 \Omega$ erhöht. Durch das Verlängern von t_{HF} können die Krater in ihrer Dimension vergrößert werden. Zur Untersuchung der Oberflächen wurden AFM-Aufnahmen angefertigt. Die Ergebnisse der Messungen auf HF20, HF80 und HF140 sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Je nach Länge der Ätzung wurden Strukturen von etwa 100-600 nm Breite und 70-600 nm Tiefe realisiert. Hierzu ist anzumerken, dass wegen der endlichen Ausdehnung der AFM-Spitze die gemessenen Höhen Minimalabschätzungen darstellen.

5 Wachstumskontrolle für mikrokristallines Silizium auf unterschiedlich texturierten Substratoberflächen

Tabelle 5.2: Verwendete Substrate zur Untersuchung des Siliziumwachstums auf schmalen kraterartigen Strukturen. Für alle Substrate ist die Ätzzeit in Flusssäure t_{HF} , der Kurzname (Abk.), der Schichtwiderstand R_{\square} und die Raman-Kristallinität der p-Schicht $I_{\text{C}}^{\text{RS,p}}$ angegeben.

Substrat (schmal, kraterartig, ungeordnet)	HF-Ätzzeit t_{HF} [s]	Abk.	R_{\square} [Ω]	$I_{\text{C}}^{\text{RS,p}}$ [%]
	20	HF20	3,5	57
	40	HF40	3,6	59
ZnO:Al, in Flusssäure (HF, 1 %)	60	HF60	4,3	54
nass-chemisch geätzt	80	HF80	4,6	53
	100	HF100	5,3	51
	140	HF140	8,4	52

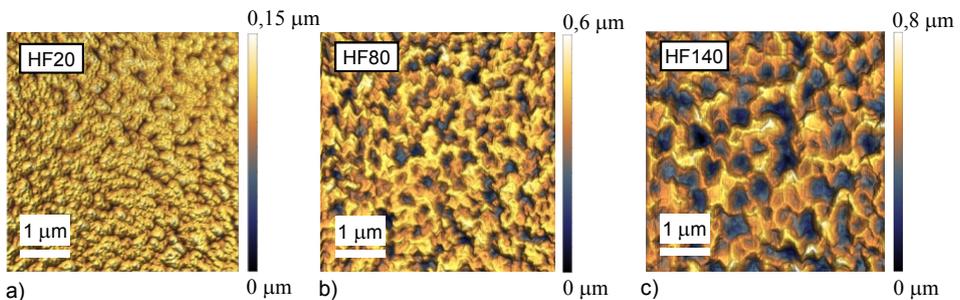


Abbildung 5.4: Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen von nass-chemisch, in HF geätztem ZnO:Al nach a) 20 s (HF20), b) 80 s (HF80) und c) 140 s Ätzzeit (HF140).

Auf den in HF geätzten Substraten wurden vor den Wachstumsuntersuchungen zur i-Schicht 35 nm dicke p-Schichten abgeschieden (Standardeinstellungen, s. Anhang A1). Gemäß Tabelle 5.2 sinkt die Kristallinität der p-Schicht $I_{\text{C}}^{\text{RS,p}}$ mit zunehmender Ätzzeit von 57-59 % (HF20, HF40) auf 51-52 % (HF100, HF140) ab. Auf den p-Schichten wurden unter Standardeinstellungen (s. Anhang A1) und bei $SC \approx 1,13$ % i-Schichten deponiert.

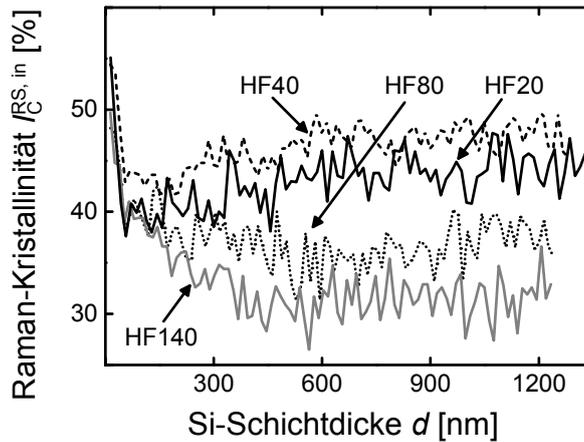


Abbildung 5.5: Entwicklung der Raman-Kristallinität $I_C^{RS,in}$ der i-Schichten auf nass-chemisch, in HF geätzten ZnO:Al-Substraten mit einer Ätzzeit von 20 s (HF20), 40s (HF40), 80 s (HF80) und 140 s (HF140) in Abhängigkeit von der Si-Schichtdicke d .

Die Kristallinitätsprofile der i-Schichten auf HF20, HF40, HF80 und HF140 sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Während der anfänglichen Wachstumsphase beginnen die Kristallinitätsprofile der untersuchten Substrate je nach Ätzzeit t_{HF} zwischen $I_C^{RS,in} \approx 50\%$ und $I_C^{RS,in} \approx 58\%$. Danach fällt $I_C^{RS,in}$ bis $d \approx 50$ nm auf etwa 40 % ab und die Kristallinitätsprofile divergieren mit zunehmender Si-Schichtdicke. Die Raman-Kristallinitäten der i-Schichten auf HF20 und HF40 sind während der gesamten Deposition ähnlich: Für beide Proben steigt $I_C^{RS,in}$ nach dem anfänglichen Abfall von 40-45 % moderat auf 45-50 % an. Im Gegensatz zu kurzen HF-Ätzzeiten sinkt $I_C^{RS,in}$ für lange Ätzzeiten (HF80 bzw. HF140) bis zu einer Schichtdicke von 500-600 nm auf $I_C^{RS,in} \approx 35\%$ bzw. $I_C^{RS,in} \approx 30\%$ ab und bleibt danach konstant bis zum Ende der Deposition.

In Abbildung 5.6 ist die durch AFM-Aufnahmen charakterisierte Oberfläche der intrinsischen Schichten gezeigt. Für die i-Schicht auf HF40 wird eine hohe intrinsische Oberflächenrauigkeit und eine Raman-Kristallinität von 45-50 % am Ende der Deposition beobachtet (Abbildung 5.5). Hingegen ist für HF140 – abgesehen von der teilweise fortgesetzten Substratmorphologie – eine geringere intrinsische Rauigkeitskomponente bei niedrigeren $I_C^{RS,in} \approx 30\%$ zu erkennen.

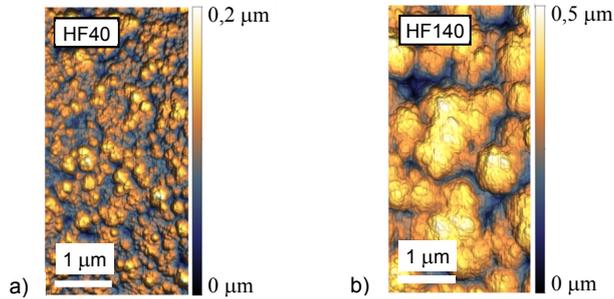


Abbildung 5.6: Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen der i-Schichten auf nass-chemisch in HF geätzten ZnO:Al-Substraten mit einer Ätzzeit von a) 40 s (HF40) und b) 140 s (HF140).

Die anfängliche Übereinstimmung der Kristallinitätsprofile ist analog zu Kapitel 5.1.1 durch die Eindringtiefe des Anregungslasers und die Saateigenschaften der zuvor abgeschiedenen p-Schichten zu verstehen (Abbildung 5.5). Um die Divergenz der Kristallinitätsprofile während des späteren Schichtwachstum zu erklären, wurde die Morphologie mit den AFM-Aufnahmen statistisch analysiert. Eine ausführliche Diskussion wird in Kapitel 5.2.1 erfolgen.

5.1.3 Schichtwachstum auf periodischen Imprint-Strukturen

Das Siliziumwachstum auf Strukturen, die mittels Lichtbrechung zur optischen Wegverlängerung beitragen, wurden in Kapitel 5.1.1 vorgestellt. Eine alternative Methode, die Absorption von Licht im infraroten Wellenlängenbereich zu steigern, bieten periodische Texturen. An diesen geordneten Strukturen wird das Licht in konstante Winkel gebeugt [90]. Die Erhöhung der Absorptionswahrscheinlichkeit erfolgt dabei durch die Führung des eingekoppelten Lichts in Wellenleitermoden im Silizium [89].

Periodisch texturierte Oberflächen können durch Nano-Imprint-Lithographie hergestellt werden [90, 173, 174]. Dabei wird Imprint-Lack auf das Trägermaterial aufgebracht. Die Formgebung erfolgt durch Aufdrücken eines Stempels mit der inversen Struktur und nachträgliches Aushärten mit UV-Licht. Da der Imprint-Lack elektrisch isolierend ist, wird zusätzlich eine 80 nm dicke, kathodenerstäubte ZnO:Al-Schicht für den Frontkontakt der Solarzelle abgeschieden [90].

Die hier verwendeten Proben sind zusammen mit dem Schichtwiderstand des Frontkontakts R_{\square} in Tabelle 5.3 aufgelistet. Sie unterscheiden sich in der Periodenlänge p , die den Abstand zwischen den strukturgebenden Elementen definiert. Auf Grund der geringen Schichtdicke des Zinkoxids ergibt sich für die Proben mit periodischer Textur ein deutlich höherer Schichtwiderstand als für die Proben mit breiten bzw. schmalen kraterartigen Oberflächen (vgl. Tabelle 5.1 und Tabelle 5.2).

Tabelle 5.3: Verwendete Substrate zur Untersuchung des Siliziumwachstums auf periodisch angeordneten Strukturen. Für alle Proben ist die Periode p und der Kurzname (Abk.) angegeben. Der Schichtwiderstand R_{\square} des Substrates wurde auf einer flachen Referenz mit 80 nm ZnO:Al gemessen. Die Raman-Kristallinität der p-Schicht $I_C^{RS,p}$ konnte wegen eines hohen Fluoreszenzsignals des verwendeten Imprint-Lacks nur für die Substrate mit $p = 354$ (P500 um 45° gedreht) und $p = 600$ nm bestimmt werden.

Substrat (periodisch angeordnet)	Periode p [nm]	Abk.	R_{\square} [Ω]	$I_C^{RS,p}$ [%]
Periodisch texturierte Oberflächen	354	P354		40
von Nano-Imprint-Substraten mit	500	P500		-
kathodenzerstäubtem ZnO:Al	600	P600	$\approx 60 - 80$	47
(80 nm)	800	P800		-
	1060	P1060		-

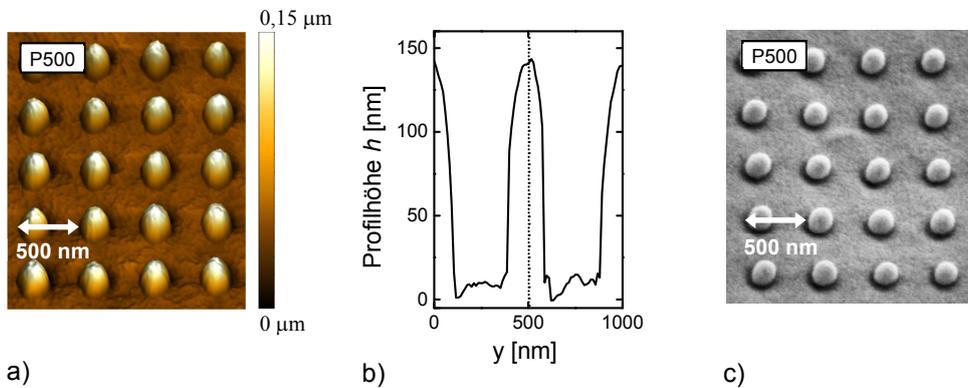


Abbildung 5.7: a) Rasterkraftmikroskop-Messung der periodischen Nano-Imprint-Struktur mit einer Periode von $p = 500$ nm (P500). b) Charakteristisches Höhenprofil von P500 (Rasterkraftmikroskop-Messung). c) Sekundärelektronenmikroskop-Aufnahme von P500.

Die Oberflächen der Substrate wurden durch AFM-Messungen untersucht. Die Textur von P500 ist beispielhaft in Abbildung 5.7 a) dargestellt und das dazugehörige Höhenprofil ist in

Abbildung 5.7 b) zu finden. In den Messungen sind quadratisch angeordnete und stark abgerundete Erhebungen mit einer Höhe von etwa 140 nm zu erkennen. Um die Struktur weiter zu charakterisieren, wurde die Oberfläche von P500 mittels eines Sekundärelektronenmikroskops abgebildet. In Abbildung 5.7 c) ist zu erkennen, dass die strukturgebenden Elemente eine halbkugelartige Form ausweisen.

Vor der Untersuchung der Kristallinitätsprofile der i-Schicht wurden auf den Substraten aus Tabelle 5.3 p-Schichten (Standardeinstellungen, s. Anhang A1) mit einer Schichtdicke von $d_p \approx 35$ nm abgeschieden. Auf P354 (P500 um 45° gedreht) und P600 ergeben sich mit $I_C^{RS,p} = 40$ % bzw. $I_C^{RS,p} = 47$ % etwas geringere $I_C^{RS,p}$ als für die p-Schichten auf den breiten und schmalen kraterartigen Substraten (s. Kapitel 5.1.1 und 5.1.2). Möglicherweise wirken sich die periodisch texturierten Strukturen ungünstig auf die Nukleation der p-Schicht aus. Die Raman-Kristallinität der p-Schicht $I_C^{RS,p}$ konnte auf Grund eines hohen Fluoreszenzsignals des Imprint-Lacks ausschließlich auf P354 und P600 bestimmt werden. Die ungleichen Intensitäten des Fluoreszenz-Hintergrunds sind vermutlich auf eine inhomogene Schichtdickenverteilung des Imprint-Lacks zurückzuführen.

Nach der Deposition der p-Schichten wurden etwa 1350 nm dicke i-Schichten unter Standardeinstellungen und mit $SC = 1.15$ % aufgewachsen (s. Anhang A1). Die Dicke der i-Schicht wurde dabei mittels einer flachen Referenz abgeschätzt. Für die anfängliche Wachstumsphase bis $d \approx 400$ nm kann $I_C^{RS,in}$ auf P500, P800 und P1060 wegen des fluoreszierenden Imprint-Lacks nicht ermittelt werden. Dieser verhindert nach den Ausführungen in Kapitel 3.2.3 eine Trennung des Raman-Lichts von dem Hintergrundsignal des Trägermaterials (Glas) und demnach die Bestimmung von $I_C^{RS,in}$. Für die i-Schichten auf den Substraten P354 und P600 konnte $I_C^{RS,in}$ ab einer Si-Schichtdicke von 20-30 nm ausgewertet werden.

Die Kristallinitätsprofile der i-Schichten auf P354, P600 und P1060 sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Für P354 und P600 beginnen die Kristallinitätsprofile bei $I_C^{RS,in} \approx 40$ % und divergieren anschließend. Auf P354 sinkt $I_C^{RS,in}$ bis zu einer Schichtdicke von 300-400 nm steil auf $I_C^{RS,in} \approx 25$ % ab und bleibt danach näherungsweise konstant. Im Gegensatz dazu steigt $I_C^{RS,in}$ auf P600 bis zu einem lokalen Maximum von $I_C^{RS,in} \approx 50$ % an und fällt

anschließend leicht. Während dem späteren Wachstum der i-Schicht auf P1060 sinkt $I_C^{RS, in}$ für $d > 400$ nm von $I_C^{RS, in} = 55$ % auf $I_C^{RS, in} = 50$ % ab und liegt daher in diesem Bereich etwas über dem Kristallinitätsprofil auf P600 und signifikant höher als das Kristallinitätsprofil auf P354.

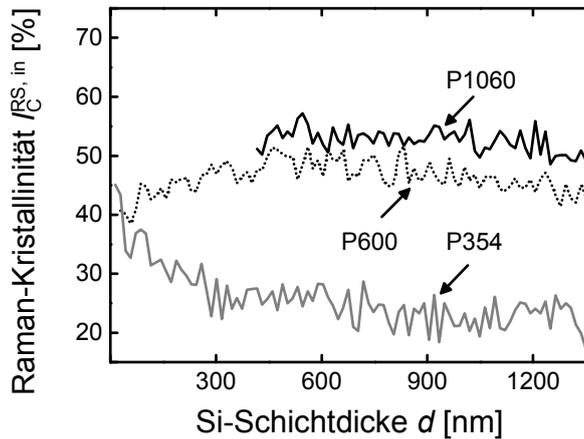


Abbildung 5.8: In-situ gemessene Raman-Kristallinität $I_C^{RS, in}$ der i-Schichten auf den periodisch texturierten Nano-Imprint-Substraten mit den Perioden $p = 1060$ nm (P1060), $p = 600$ nm (P600) und $p = 354$ nm (P354) in Abhängigkeit von der Si-Schichtdicke d . Die Raman-Kristallinitäten der i-Schicht auf P1060 konnten auf Grund eines starken Fluoreszenzuntergrunds erst ab einer Si-Schichtdicke von $d \approx 400$ nm bestimmt werden.

Die unterschiedlichen $I_C^{RS, in}$ am Ende der Deposition wirken sich auch bei den periodisch texturierten Substraten auf die Oberflächenstruktur der i-Schicht auf P600 und P354 aus (s. Abbildung 5.9). Auf P600 und P354 wurden bei $d = 1350$ nm Raman-Kristallinitäten von $I_C^{RS, in} \approx 45$ % bzw. $I_C^{RS, in} \approx 25$ % gemessen. Die i-Schicht auf P600 zeigt entsprechend eine deutlich höhere intrinsische Rauigkeit als die i-Schicht auf P354. Als Folge dessen lassen sich die periodisch angeordneten Elemente von P600 nach der Deposition nicht mehr identifizieren (s. Abbildung 5.9 a)). Hingegen ist die um 45° gedrehte quadratische Grundanordnung der Imprint-Struktur von P354 weiterhin deutlich sichtbar (s. Abbildung 5.9 b)).

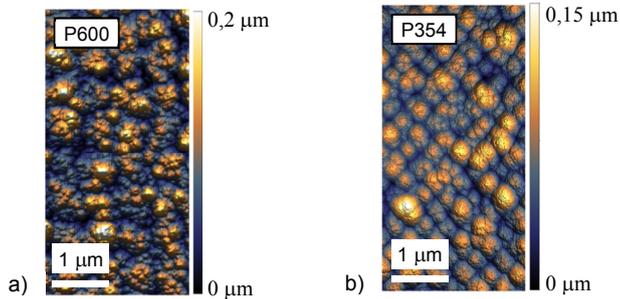


Abbildung 5.9: Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen der i-Schichten auf den periodisch texturierten Nano-Imprint-Substraten mit den Perioden a) $p = 600$ nm (P1060) und b) $p = 354$ nm (P354).

Die ähnlichen Raman-Kristallinitäten der i-Schichten auf P354 und P600 während der anfänglichen Wachstumsphase lassen sich analog zu den Ergebnissen auf den ungeordneten Substratoberflächen interpretieren: Durch die Eindringtiefe des Anregungslasers und durch die Saatwirkung der p-Schicht wird zu Beginn der Deposition der i-Schicht eine ähnliche Kristallinität wie die der p-Schicht ($I_C^{RS,p}$) gemessen. Gemäß Tabelle 5.3 wurden für die p-Schichten auf den Nano-Imprint-Proben geringere $I_C^{RS,p}$ beobachtet als für die p-Schichten auf den in den Kapiteln 5.1.1 und 5.1.2 untersuchten Substraten ($I_C^{RS,in,p} \approx 58\%$). Daher beginnen die $I_C^{RS,in}$ der i-Schichten auf den periodisch texturierten Substraten mit Anfangswerten von 40-45 % auf vergleichsweise niedrigem Niveau. Im Bereich der späteren Schichtabscheidung wachsen die i-Schichten auf Substraten mit kleiner Periode p mit signifikant geringeren $I_C^{RS,in}$ als auf Proben mit großem p . Die Gründe hierzu werden in Kapitel 5.2 erörtert.

5.1.4 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde das Silizium-Wachstum auf drei verschiedenen Substratgruppen, die unterschiedliche Lichtmanagement-Ansätze verfolgen, mit in-situ Raman-Spektroskopie untersucht. In allen Fällen ergaben sich trotz ähnlicher Anfangskristallinitäten signifikante Unterschiede für das spätere Schichtwachstum.

Zur Komplettierung und für eine kompakte Darstellung der Ergebnisse wurde die mittlere End-Kristallinität $\bar{I}_C^{RS,in}$ aus dem arithmetischen Mittel von $I_C^{RS,in}$ für die letzten 200 nm der i-Schicht berechnet. Die Definition von $\bar{I}_C^{RS,in}$ resultiert daraus, dass die größten

Unterschiede von $I_C^{RS,in}$ für $d > 500$ nm detektiert wurden und die Kristallinitätsprofile ab dieser Schichtdicke näherungsweise parallel und konstant verlaufen. Zudem wurde in Kapitel 4.3 beschrieben, dass die Solarzellenparameter bei gleichen anfänglichen $I_C^{RS,in}$ maßgeblich von der Raman-Kristallinität des späteren Schichtwachstums abhängen.

Die $\varnothing I_C^{RS,in}$ der i-Schichten auf den drei unterschiedlichen Substratgruppen sind in Abbildung 5.10 zusammengefasst. In der gewählten Reihenfolge der breiten kraterartigen Substrate ist eine Abnahme von $\varnothing I_C^{RS,in}$ zu erkennen (s. Abbildung 5.10 a)). Auf den schmalen kraterartigen Texturen wird mit Ausnahme von HF40 ein näherungsweise linearer Abfall von $\varnothing I_C^{RS,in}$ mit länger werdender HF-Ätzzeit beobachtet (s. Abbildung 5.10 b)). Für das i-Schichtwachstum auf den periodisch strukturierten Oberflächen sind mit kleiner werdender Periode überproportional geringere $\varnothing I_C^{RS,in}$ festzustellen (s. Abbildung 5.10 c)).

Um die beschriebenen Trends mit der Oberflächengeometrie zu korrelieren, ist eine genaue Betrachtung der verwendeten Texturen erforderlich. Hierzu werden die statistischen Parameter der Substratstruktur in Kapitel 5.2.1 mittels der AFM-Aufnahmen ausgewertet und Auswirkungen auf die Entwicklung von $I_C^{RS,in}$ werden diskutiert.

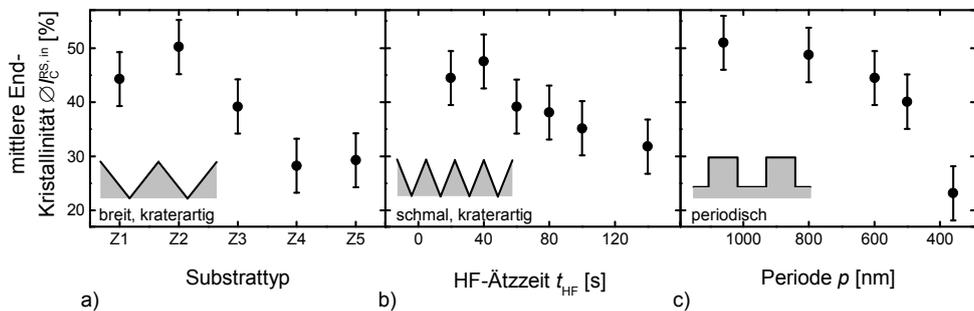


Abbildung 5.10: Mittlere End-Kristallinitäten $\varnothing I_C^{RS,in}$ für die letzten 200 nm der Kristallinitätsprofile der i-Schicht auf a) breiten, kraterartigen und unregelmäßig angeordneten Oberflächen (Kapitel 5.1.1), b) schmalen, kraterartigen und unregelmäßig angeordneten Oberflächen (Kapitel 5.1.2) und c) periodisch strukturierten Nano-Imprint-Substraten (s. Kapitel 5.1.3).

5.2 Korrelation zwischen der Oberflächengeometrie und der Entwicklung der Raman-Kristallinität

In Kapitel 5.1 wurde die Entwicklung der Raman-Kristallinität auf Oberflächen vorgestellt, die in der Größe und Form der strukturgebenden Elemente und in deren Anordnung variieren. Obwohl innerhalb der drei betrachteten Substratgruppen eine ähnliche anfängliche Wachstumsphase beobachtet wurde, unterscheidet sich das spätere Schichtwachstum. Da sich die Substratstruktur durch teilweise konformes Wachstum auf die i-Schicht überträgt, ist eine Korrelation zwischen der Raman-Kristallinität der i-Schicht und der Oberflächengeometrie der Substrate anzunehmen.

Wie im Folgenden erläutert wird, stellt die Oberflächenwinkelverteilung einen wichtigen Parameter für die Entwicklung der Raman-Kristallinität dar. Die Oberflächenwinkel können quantitativ aus den AFM-Aufnahmen ermittelt werden. Da sich die Oberflächenmorphologie durch die Siliziumabscheidung verändert, wird auf die Textur vor und nach der Deposition von p- und i-Schicht eingegangen (Kapitel 5.2.1). Zudem wird die Entwicklung der Oberflächenwinkel während der Siliziumabscheidung betrachtet (Kapitel 5.2.2). Die Korrelation zwischen den Oberflächenwinkeln und der Raman-Kristallinität wird in Kapitel 5.2.3 hergestellt, die physikalischen Hintergründe werden in Kapitel 5.2.4 diskutiert.

5.2.1 Bestimmung und Entwicklung der Oberflächenwinkelverteilung

Um die unterschiedliche Entwicklung von $I_C^{RS, in}$ mit der Geometrie der periodisch texturierten und der ungeordneten Substratmorphologie zu korrelieren, werden die Oberflächen der Substrate parametrisiert. Die verwendeten periodischen Texturen sind durch die Dimension der strukturgebenden Elemente und durch die Periode p definiert (s. Abbildung 5.7). Zur Charakterisierung der ungeordneten Oberflächen ist eine Vielzahl statistischer Kenngrößen notwendig [95]. In erster Näherung sind die RMS-Rauigkeit ρ , die Korrelationslänge ξ , die Oberflächenvergrößerung A und die Winkelverteilung W^α ausreichend für die Beschreibung der Oberfläche (s. Kapitel 2.2.1). Die RMS-Rauigkeit ρ und die Korrelationslänge ξ sind Mittelwerte zur Beschreibung der Höhe und Breite der strukturgebenden Elemente. Mit der Oberflächenvergrößerung A ist die Zunahme des Flächeninhalts einer rauen Textur gegenüber

einer flachen Referenz definiert. Die Winkelverteilung W^α einer Morphologie ist ein Häufigkeitsmaß für das Auftreten bestimmter Neigungsgrade der Oberflächenelemente.

Unter den genannten Parametern stellt die Winkelverteilung W^α einen dominierenden Faktor für die Materialeigenschaften der aufwachsenden Silizium-Schicht dar: Das Schichtwachstum von mikrokristallinem Silizium lässt sich durch eine isotrope und eine konforme Komponente beschreiben [128, 175]. Die isotrope Komponente hat für raue Oberflächen zur Folge, dass die Silizium-Schichten gegenüberliegender Oberflächenelemente aufeinander zuwachsen [163]. Für kraterartige Texturen kann durch W^α abgeschätzt werden, unter welchem Winkel die Schichten im Verlauf der Deposition konvergieren. Nach [20, 21, 127, 160, 163] können sich dabei insbesondere an den Schnittstellen Materialveränderungen ergeben. Zudem ist der Fluss der Wasserstoffradikale zur wachsenden $\mu\text{-Si:H}$ -Schicht gemäß [24, 76, 176-183] und nach den verschiedenen Wachstumsmodellen [77-79] eine wichtige Grundvoraussetzung für die Kristallisierung. Vor allem für große Neigungswinkel sind jedoch Abschattungs-Effekte durch die strukturgebenden Elemente der Oberfläche zu erwarten. Um die Korrelation zwischen der Raman-Kristallinität und der Winkelverteilung zu untersuchen, wird zunächst die Winkelverteilung W^α der Substratoberfläche und die Entwicklung von W^α während der Siliziumabscheidung charakterisiert.

Nachstehend wird der Winkel zwischen einem beliebig geneigten Oberflächenelement und der flachen xy -Ebene mit β bezeichnet (s. Abbildung 5.11). Der Oberflächenöffnungswinkel ergibt sich dann aus $\alpha = 180^\circ - 2\beta$. Die dazugehörige Verteilungsfunktion und deren Maximum werden mit W^α und W_{\max}^α abgekürzt.

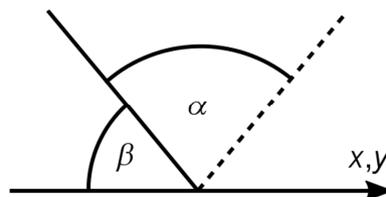


Abbildung 5.11: Skizze zur Definition der Oberflächenwinkel α und β .

In Abbildung 5.12 a) und b) sind die Maxima der Winkelverteilungen vor der Deposition der p- und i-Schicht für breite und schmale kraterartige Oberflächen dargestellt ($W_{\max}^{\alpha_1}$). Die

5 Wachstumskontrolle für mikrokristallines Silizium auf unterschiedlich texturierten Substratoberflächen

Winkelverteilung der ungeätzten ZnO:Al-Referenz (Z1) lässt sich auf Grund der geringfügigen Strukturierung nicht mit Hilfe von AFM-Messungen bestimmen [169]. Für Z1 wird daher näherungsweise $W_{\max}^{\alpha_1} = 180^\circ$ angenommen. Die größten Winkel auf schmalen kraterartigen Strukturen sind für $t_{\text{HF}} = 20$ s zu finden ($W_{\max}^{\alpha_1} = 154^\circ$). Weiterhin ist zu erkennen, dass $W_{\max}^{\alpha_1}$ für schmale und breite kraterartige Strukturen in der Reihenfolge von Z1 bis Z5 und für länger werdende HF-Ätzzeiten t_{HF} auf $W_{\max}^{\alpha_1} < 90^\circ$ absinkt. Die für die Bestimmung der Winkel $W_{\max}^{\alpha_1}$ angenommene Messungenauigkeit wird dabei auf $\Delta W_{\max}^{\alpha_1} = \pm 10^\circ$ geschätzt.

Nach den Ausführungen in Kapitel 5.1.2 können die Winkel der Erhebungen auf den periodisch texturierten Oberflächen wegen der großen Steilheit der Flanken nicht aus den AFM-Messungen ermittelt werden (s. Abbildung 5.7). Aus einfachen geometrischen Überlegungen wird jedoch ersichtlich, dass die Häufigkeit der strukturegebenden Elemente und somit das Auftreten steiler Oberflächensegmente mit $1/p^2$ skaliert (s. berechnete Werte in Abbildung 5.12 c)).

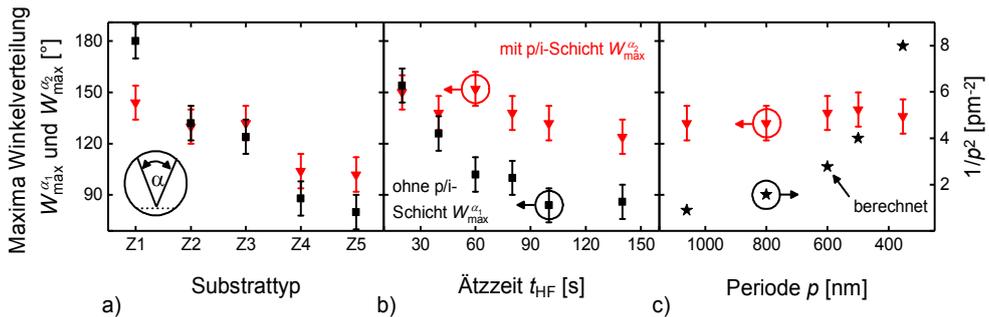


Abbildung 5.12: Winkelverteilungen der Substrattextur ($W_{\max}^{\alpha_1}$) und der i-Schichtoberfläche ($W_{\max}^{\alpha_2}$) für a) breite, kraterartige und unregelmäßig angeordnete (s. Kapitel 5.1.1) und b) schmale, kraterartige und unregelmäßig angeordnete Oberflächen (s. Kapitel 5.1.2). c) Winkelverteilung der der i-Schicht $W_{\max}^{\alpha_2}$ auf periodisch strukturierten Oberflächen (s. Kapitel 5.1.3). Für die periodische Textur wurde zudem das Reziproke der quadrierten Periode p berechnet ($1/p^2$).

Zusätzlich zu $W_{\max}^{\alpha_1}$ sind in Abbildung 5.12 a) bis c) die Maxima der Winkelverteilungen der intrinsischen Schicht aufgetragen ($W_{\max}^{\alpha_2}$). Für die i-Schicht auf Z1 wird mit $W_{\max}^{\alpha_2} = 144^\circ$ eine deutlich rauere Oberfläche detektiert als vor der Siliziumabscheidung. Weiterhin ist auf breiten (Z3-Z5) und schmalen kraterartigen Oberflächen ($t_{\text{HF}} > 40$ s) eine Zunahme von $W_{\max}^{\alpha_2}$ gegenüber $W_{\max}^{\alpha_1}$ zu beobachten. Dies bedeutet, dass auf der i-Schicht dieser Substrate im

Mittel geringere Neigungswinkel zu finden sind als auf den Substratoberflächen. Die auf die i-Schicht übertragenen Erhebungen der periodisch texturierten Proben sind nach der Siliziumabscheidung ebenfalls weniger steil (vgl. Abbildung 5.7 und Abbildung 5.9 oder für a-Si:H siehe [90]). Folglich kann die Oberfläche der i-Schicht auf diesen Substraten durch AFM-Aufnahmen charakterisiert werden. Dabei wurden nahezu von der Periode unabhängige $W_{\max}^{\alpha_2}$ zwischen 132° und 140° gemessen (Abbildung 5.12 c)).

Um die Veränderungen der Oberflächenwinkel nach der Deposition der Absorberschicht zu verstehen, sind die verschiedenen Wachstumsprozesse zu analysieren. Auf den Substratoberflächen mit geringer Rauigkeit (Z1, HF20, P1060) sind nach der Abscheidung von p- und i-Schicht vergleichsweise niedrige $W_{\max}^{\alpha_2}$ zwischen 132° und 150° zu beobachten (Abbildung 5.12). Diese sind maßgeblich mit der intrinsischen Oberflächenrauigkeit der i-Schicht zu begründen (s. Abbildung 5.3, Abbildung 5.6 und Abbildung 5.9) [170, 171].

Der Anstieg von $W_{\max}^{\alpha_2}$ auf $W_{\max}^{\alpha_1}$ ist für die Proben mit ausgeprägter kraterartiger Struktur des Frontkontakts (Z3-Z5, $t_{\text{HF}} > 40$ s) auf die erhöhte Wachstumsrate an den Kraterwänden zurückzuführen [21]. Dies ist wie folgt zu erklären: Die von einer flachen Oberfläche reemittierten Si-Präkursoren können wieder ungehindert in den Plasmaraum entweichen (s. Abbildung 5.13 a)). Hingegen haben reflektierte Teilchen auf kraterartigen Strukturen die Möglichkeit für eine erneute Reaktion mit der wachsenden Schicht (s. Abbildung 5.13 b)). Eine tiefergehende Interpretation der Wachstumsprozesse auf kraterartigen Oberflächen wird in Kapitel 5.2.4 vorgestellt.

Ein anschauliches Beispiel für die höhere Wachstumsrate an den Kraterwänden bietet die strukturelle Entwicklung auf Z5. Die strukturellen Elemente auf der Substratoberfläche von Z5 sind pyramidal geformt (s. Abbildung 5.1 c)). Durch die Deposition der i-Schicht wird die pyramidale Textur in eine abgerundete Morphologie transformiert (Abbildung 5.3 b)). Ferner ist die Erhöhung von $W_{\max}^{\alpha_1}$ auf $W_{\max}^{\alpha_2}$ für die schmalen kraterartigen Strukturen deutlicher ausgeprägt als für breite Krater (s. Abbildung 5.12). Dies ist damit zu begründen, dass mit geringer werdender Kraterbreite die Stoßfrequenz der Teilchen mit den Kraterwänden und somit die Reaktionswahrscheinlichkeit mit der Siliziumoberfläche ansteigt.

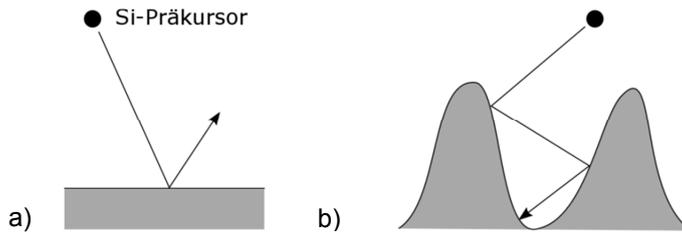


Abbildung 5.13: Skizze zur Veranschaulichung der Stoßwahrscheinlichkeit von Präkursor-Teilchen auf a) glatten und b) kraterartigen Oberflächen.

5.2.2 In-situ Charakterisierung der Oberflächenwinkelverteilung

Für breite und schmale kraterartig strukturierte Substrate wurde nach der Deposition der p- und i-Schicht eine Vergrößerung der Oberflächenwinkel W_{\max}^{α} detektiert (Z3-Z5 in Abbildung 5.12 a), $t_{\text{HF}} > 40$ s in Abbildung 5.12 b)). Die qualitative Entwicklung von W_{\max}^{α} kann unter der Berücksichtigung bestimmter Randbedingungen während der Siliziumabscheidung beobachtet werden. Dazu sind die zwischen 400 cm^{-1} und 560 cm^{-1} integrierten Raman-Intensitäten $I^{400-560}$ der wachsenden Silizium-Schicht zu betrachten.

Die detektierten Raman-Intensitäten einer wachsenden, rauen Silizium-Schicht sind vergleichsweise hoch, wenn an der Oberfläche ein Brechungsindex-Gradient vorliegt. Durch diesen werden die Reflexionsverluste beim Eindringen des Anregungslasers in die Schicht und beim Austreten des Raman-Lichts aus der Schicht verringert. Für den Brechungsindex-Gradienten muss die Höhe und Breite der Strukturen kleiner oder gleich der Wellenlänge des Lasers bzw. Raman-Lichts im Zinkoxid bzw. Silizium sein (s. Kapitel 2.1.3).

In Abbildung 5.14 ist die Raman-Intensität $I^{400-560}$ der wachsenden i-Schichten auf Z2, Z4, Z5, HF80 und HF100 gegen die Si-Schichtdicke d aufgetragen. Dabei wurde $I^{400-560}$ am Ende der Deposition auf eins normiert, Z2 dient als Referenz. Es ist zu erkennen, dass $I^{400-560}$ auf Z4, Z5, HF80 und HF100 bis $d \approx 600$ nm steil abfällt und sich anschließend moderat bis zum Ende der Deposition verringert. Hingegen verläuft $I^{400-560}$ auf Z2 näherungsweise konstant während der Silizium-Abscheidung.

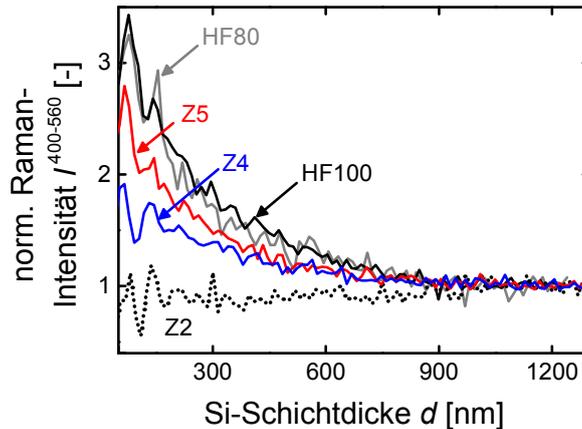


Abbildung 5.14: Normierte Raman-Intensität $I^{400-560}$ der i-Schicht auf Z2 (kathodenerstäubtes, nasschemisch in HCl geätztes ZnO:Al), Z4 (intrinsisch strukturiertes LPCVD-ZnO:B, 20 min Ar-Plasma-Behandlung), Z5 (intrinsisch strukturiertes LPCVD -ZnO:B), HF80 und HF100 (in Flusssäure 80 s bzw. 100 s geätzte ZnO:Al-Substrate) als Funktion der Si-Schichtdicke d .

Die Reduktion von $I^{400-560}$ der i-Schichten auf Z4, Z5, HF80 und HF100 resultiert aus der Änderung des Brechungsindex-Gradienten an der Oberfläche der wachsenden Silizium-Schicht und lässt sich wie folgt erklären (vgl. Kapitel 2.1.3): Die gezeigten Substrate weisen ausgedehnte Krater bzw. pyramidenförmige Erhebungen auf, die deutlich größer sind als die intrinsische Rauigkeit von mikrokristallinem Silizium (zur Charakterisierung der intrinsischen Rauigkeit s. [171], Abbildung 5.3 und Abbildung 5.6). Dementsprechend ist davon auszugehen, dass die lateralen Abstände der strukturgebenden Elemente während der Deposition näherungsweise konstant bleiben. Im Gegensatz dazu verringert sich die Tiefe bzw. Höhe der kraterartigen und pyramidalen Strukturen (s. Kapitel 5.2.1). Bei gleichen lateralen Abständen und reduzierter Tiefe bzw. Höhe der strukturgebenden Elemente werden die Oberflächenwinkel im Mittel größer und der Brechungsindexgradient erhöht sich. Folglich steigen die Reflexionsverluste für das Laser- und Raman-Licht während der Siliziumabscheidung an und die detektierte Raman-Intensität sinkt.

Auf HF80 und HF100 wurden nach der Siliziumabscheidung deutlich kleinere Oberflächenwinkel gemessen als vor der Deposition und es ist eine starke Abnahme von $I^{400-560}$ zu erkennen. Auf den großen kraterartigen Strukturen wurden nach der Siliziumabscheidung nur leicht verringerte Oberflächenwinkel detektiert. In

Übereinstimmung dazu ist der Abfall von $I^{400-560}$ für die Silizium-Schichten auf diesen Substraten weniger stark ausgeprägt als auf HF80 und HF100 (s. Abbildung 5.14).

Es ist anzumerken, dass die Strukturen der Oberflächen auf Z2, Z4 und Z5 zu einem nennenswerten Anteil größer als die Laser- bzw. Raman-Wellenlänge in den jeweiligen Materialien sind. Daher stellt die präsentierte Methode für diese Substrate nur eine Näherung dar. Zudem ist das Verfahren für Substrate mit einer Textur in der Größenordnung der intrinsischen Rauigkeit von $\mu\text{-Si:H}$ nicht anwendbar, da die lateralen Abstände der Oberflächenerhebungen mit zunehmender Depositionszeit variieren (HF20, HF40, s. Abbildung 5.6).

Zusammengefasst wurde eine Methode vorgestellt, mit der qualitative Veränderungen der Oberflächenmorphologie in-situ detektiert werden können. Es bestätigt sich, dass die mittleren Öffnungswinkel der ausgeprägten kraterartigen Strukturen (Z3-Z5, $t_{\text{HF}} > 40$ s) während der Siliziumabscheidung größer werden und die Rauigkeit abnimmt. Dabei sind die stärksten Änderungen der Oberflächentextur während der anfänglichen Wachstumsphase zu beobachten.

5.2.3 Korrelation zwischen der Raman-Kristallinität und der Oberflächenwinkelverteilung

Nachdem die Oberflächenwinkelverteilung W^α und deren Entwicklung während der Siliziumabscheidung diskutiert wurde, wird die Korrelation zwischen W^α und der Raman-Kristallinität $I_C^{\text{RS, in}}$ untersucht. Nach Kapitel 5.1 divergieren die Kristallinitätsprofile für Si-Schichtdicken $d < 500$ nm (s. Abbildung 5.2, Abbildung 5.5 und Abbildung 5.8). Daher ist in diesem Schichtdickenbereich der größte Einfluss der Substratmorphologie ($W_{\text{max}}^{\alpha_1}$) auf das Wachstum der i-Schicht zu erwarten. Diese Annahme wird durch die in Kapitel 5.2.2 beobachtete Verringerung der Raman-Intensität während der anfänglichen Wachstumsphase bestätigt. Mit fortschreitender Si-Schichtdicke ($d > 500$ nm) verlaufen die Kristallinitätsprofile näherungsweise parallel und konstant. Dementsprechend können die maximalen morphologiebedingten Abweichungen von $I_C^{\text{RS, in}}$ durch die mittlere End-Kristallinität der letzten 200 nm der i-Schicht ($\langle I_C^{\text{RS, in}} \rangle$) charakterisiert werden (s. Abbildung 5.10).

Für die breiten und schmalen kraterartigen Strukturen wurde $W_{\max}^{\alpha_1}$ aus AFM-Messungen ermittelt (s. Abbildung 5.12 a) und b)) und ist in Abbildung 5.15 a) gegen $\varnothing I_C^{\text{RS, in}}$ aufgetragen. Insgesamt ergibt sich für beide Substratgruppen ein ähnlicher Verlauf: Bis zu einem Winkel von $W_{\max}^{\alpha_1} \approx (115 \pm 10)^\circ$ sind im Rahmen der Messungengenauigkeit ($\Delta W_{\max}^{\alpha_1} = \pm 10^\circ$, $\Delta \varnothing I_C^{\text{RS, in}} = \pm 5\%$) keine Änderungen der mittleren End-Kristallinität bei durchschnittlichen Werten von $\varnothing I_C^{\text{RS, in}} \approx 45\%$ zu beobachten. Für kleinere Oberflächenwinkel ist trotz konstanter Prozesseinstellungen eine Abnahme auf $\varnothing I_C^{\text{RS, in}} \approx 30\%$ bei $W_{\max}^{\alpha_1} \approx 80^\circ$ zu erkennen.

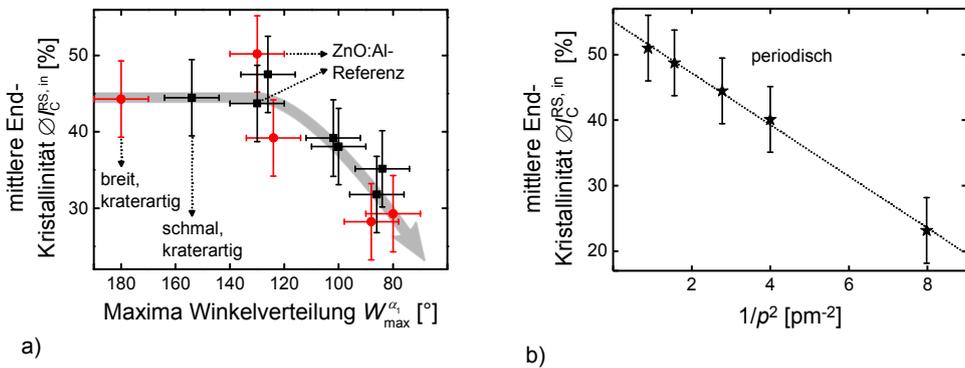


Abbildung 5.15: a) Mittlere End-Kristallinität der letzten 200 nm der i-Schicht ($\varnothing I_C^{\text{RS, in}}$), aufgetragen gegen die Maxima der Oberflächenwinkelverteilung der Substratoberfläche schmaler und breiter kraterartiger Strukturen ($W_{\max}^{\alpha_1}$) und b) $\varnothing I_C^{\text{RS, in}}$ in Abhängigkeit von der reziproken quadrierten Periode $1/p^2$ mit linearer Ausgleichsgerade.

Auf Substraten mit periodisch texturierter Oberfläche skaliert die Häufigkeit der Erhebungen und damit das Auftreten von $W_{\max}^{\alpha_1} < 115^\circ$ mit dem Reziproken der quadrierten Periode $1/p^2$ (s. Abbildung 5.12 c)). In der Darstellung von $\varnothing I_C^{\text{RS, in}}$ gegen $1/p^2$ wird deutlich, dass die mittlere End-Kristallinität der i-Schicht linear mit der Anzahl der Erhebungen auf der Substratoberfläche abnimmt (s. Abbildung 5.15 b)).

Der Zusammenhang zwischen $\varnothing I_C^{\text{RS, in}}$ und dem kritischen Winkel von $W_{\max}^{\alpha_1} \approx 115^\circ$ wurde in der Literatur bisher nicht erwähnt (s. Abbildung 5.15 a)). In [22] wurde eine Korrelation zwischen der Raman-Kristallinität und der Oberflächenwinkelverteilung vermutet. Außerdem wurden die konvergierenden Silizium-Schichten auf rauen Oberflächen in mehreren Studien mit Hilfe von TEM-Aufnahmen untersucht [20, 160]. Dabei wurden für Öffnungswinkel im Bereich von $W_{\max}^{\alpha_1} \approx 115^\circ$ Fehlstellen beobachtet: In [160] wurde ein lineares Absinken des

Füllfaktors FF für Öffnungswinkel $< 135^\circ$ gemessen und mit Kristallfehlern begründet. In [20] wurden für Winkel $< (110 \pm 10)^\circ$ ebenfalls Fehlstellen detektiert. An den Schnittebenen können neben Fehlerstellen auch Materialveränderungen auftreten, die anhängig vom Öffnungswinkel verschiedene Beiträge zum Raman-Signal liefern [184]. Allerdings ist anzunehmen, dass die Schnittebenen und die angrenzenden Gebiete nur geringe Volumenanteile im Vergleich zu dem mit in-situ Raman-Spektroskopie gemessenen Gesamtvolumen beinhalten. Daher sind für das Absinken von $\Theta_C^{RS, in}$ für $W_{max}^{\alpha_1} < (115 \pm 10)^\circ$ zusätzliche Ursachen zu vermuten, die für größere Bereiche der wachsenden Schicht relevant sind. Als weiterer Grund für die von $W_{max}^{\alpha_1}$ abhängige Entwicklung von $\Theta_C^{RS, in}$ kommen Abschattungseffekte durch die strukturgebenden Elemente in Frage. Eine Diskussion hierzu erfolgt in Kapitel 5.2.4.

5.2.4 Diskussion zur Kristallisierung von mikrokristallinem Silizium auf rauen Substratoberflächen

Nachfolgend werden physikalische und chemische Prozesse erörtert, welche entscheidend für das Wachstum und die Kristallisierung von mikrokristallinem Silizium auf rauen Oberflächen sind. Um die Vorgänge zu analysieren, werden zuerst die Eigenschaften der Präkursor-Teilchen näher betrachtet.

Gemäß der Literatur trägt das Silyl-Radikal $\text{SiH}_3\cdot$ maßgeblich zum Wachstum der Silizium-Schicht bei [49, 119-122]. Für dieses Teilchen wurden niedrige Haft-Koeffizienten auf a-Si:H bzw. $\mu\text{c-Si:H}$ beobachtet [121]. Demnach ist die Adsorptionswahrscheinlichkeit des Silylradikals auf der wachsenden Oberfläche gering. Sie kann jedoch in Folge von Vielfachstößen zwischen Oberflächenerhebungen erhöht werden (s. Abbildung 5.16). Hierdurch lässt sich erklären, weshalb ausgeprägte kraterartige Strukturen mit zunehmender Si-Schichtdicke abflachen (s. Kapitel 5.2.1 und [21, 163]).

Für die Kristallisierung der wachsenden Schicht ist der Zufluss von Wasserstoffradikalen $\text{H}\cdot$ von zentraler Bedeutung [24, 76-79, 176-183]. Das Elektron auf dem Wasserstoffradikal ist vollständig delocalisiert [185] und die Reaktionswahrscheinlichkeit mit der Siliziumoberfläche ist hoch. Es ist somit unwahrscheinlich, dass Wasserstoffradikale mit großem Einfallswinkel durch Mehrfachstöße in die Täler einer rauen Oberfläche gelangen und

dort zur Kristallisierung beitragen. Demnach ist der direkte Zufluss von Wasserstoffradikalen zur Oberfläche wichtig.

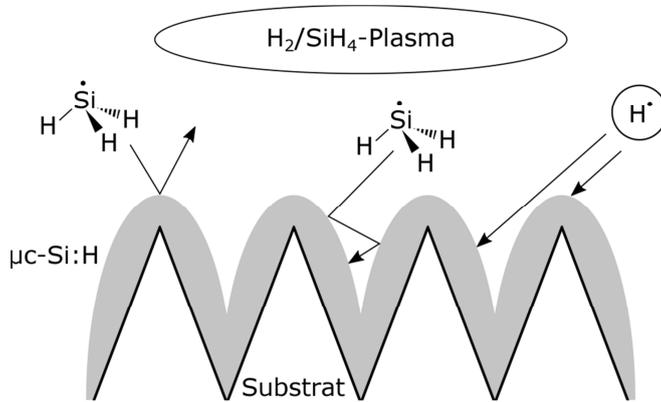


Abbildung 5.16: Modell zur Beschreibung des Wachstums von $\mu\text{c-Si:H}$ auf texturierten Substratoberflächen. Das Silyl-Radikal kann durch Mehrfachstöße in die Krater der Oberfläche gelangen. Hingegen wird der direkte Zufluss der hochreaktiven Wasserstoffradikale durch die strukturgebenden Elemente reduziert.

Nachstehend wird am Beispiel der schmalen kraterartigen Texturen aus Kapitel 5.1.2 berechnet, wie die strukturgebenden Elemente den Wasserstoffzufluss Φ zur wachsenden Oberfläche beeinflussen. Zur Vereinfachung werden rotationssymmetrische Krater mit der Breite b und Höhe h angenommen (s. Abbildung 5.17 a)). Zudem ist es für die Darstellung der Verteilungsfunktionen sinnvoll, projizierte zweidimensionale Krater Ebenen anstatt dreidimensionaler Krateroberflächen zu betrachten.

Für den Wasserstofffluss zur wachsende Siliziumoberfläche wird nach [186] und [187] eine kosinusförmige Intensitätsverteilung angenommen (s. Abbildung 5.17 b)). Daher treffen die meisten Wasserstoffradikale pro Zeit- und Flächeneinheit unter senkrechtem Einfallswinkel $\theta = 0^\circ$ (d.h. entgegengesetzt parallel zur z -Richtung) auf die Oberfläche. Allerdings beträgt der Einfallswinkel für etwa 30 % der Teilchen $\theta > 45^\circ$. Folglich wirken die Erhebungen einer rauen Oberfläche für einen beträchtlichen Anteil der ankommenden Wasserstoffradikale als physikalische Barriere.

5 Wachstumskontrolle für mikrokristallines Silizium auf unterschiedlich texturierten Substratoberflächen

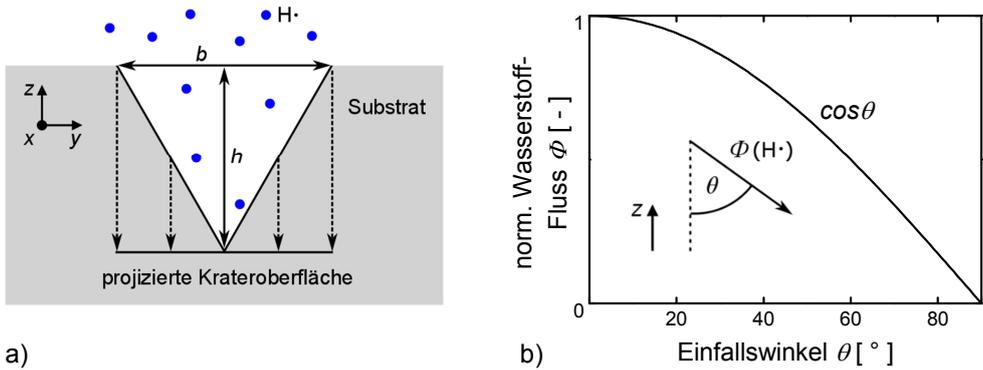


Abbildung 5.17: a) Skizze zum Fluss von Wasserstoffradikalen auf eine kraterartige Oberfläche. Für die nachfolgenden Betrachtungen wird die dreidimensionale Krateroberfläche auf die zweidimensionale xy -Ebene projiziert. b) Normierter Fluss Φ der auf die Oberfläche auftreffenden Wasserstoffradikale in Abhängigkeit vom Einfallswinkel θ .

Die Krater der Oberfläche auf HF20 zeigten einen ungefähren Durchmesser von $b = 250$ nm und eine Höhe von etwa $h = 40$ nm (vgl. Abbildung 5.4 a)). Für HF140 wurden näherungsweise $b = 500$ nm und $h = 400$ nm beobachtet (vgl. Abbildung 5.4 c). Für diese Kenngrößen wurde der Wasserstofffluss auf die Krateroberfläche berechnet (s. Anhang A3). Die dazugehörigen Verteilungsfunktionen sind in Abbildung 5.18 a) und b) gegen die projizierte Krateroberfläche aufgetragen.

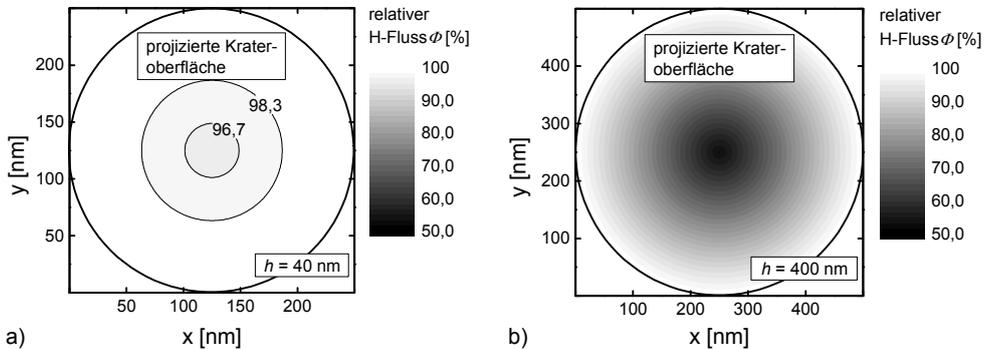


Abbildung 5.18: Numerisch bestimmte Intensitätsverteilung für den Fluss von Wasserstoffradikalen auf die projizierte Krateroberfläche. Die für die Berechnungen verwendeten Kraterdimensionen sind typisch für die a) 20 s (HF20) und b) 140 s (HF140) in Flusssäure geätzten Substrate.

Es ist zu erkennen, dass für HF20 nahezu keine durch die Substratmorphologie bedingten Abschattungseffekte zu erwarten sind. Selbst in der Mitte des Kraters ist der direkte Zufluss

an Wasserstoffradikalen nur um maximal 5 % verringert. Hingegen zeigen die Berechnungen für HF140 eine deutlich stärkere abschattende Wirkung der Kraterwände mit Minimalwerten des direkten Wasserstoffflusses von $\Phi < 60$ %.

Die vorangegangenen Überlegungen zeigen, dass die abschattende Wirkung der Oberflächenerhebungen auf die Wasserstoffradikale einen Erklärungsansatz für den beobachteten Einfluss der schmalen kraterartigen Strukturen auf die Entwicklung der Raman-Kristallinität bietet (s. Abbildung 5.10). Für die breiten kraterartigen bzw. pyramidalen Strukturen wurde ebenfalls festgestellt, dass sich die Raman-Kristallinität mit größer werdender Neigung der Oberflächenelemente verringert (s. Abbildung 5.15 a)). Auf den periodisch texturierten Substratoberflächen nimmt die Raman-Kristallinität mit kleiner werdender Periodenlänge ab (s. Abbildung 5.15 b)). In beiden Fällen wurden somit auf Strukturen, für die hohe Abschattungseffekte zu erwarten sind, vergleichsweise niedrige Raman-Kristallinitäten gemessen. Demnach ist zu vermuten, dass die abschattende Wirkung der Oberflächenerhebungen auch auf den breiten kraterartigen und den periodisch angeordneten Substratoberflächen eine wichtige Rolle für die Entwicklung der Raman-Kristallinität der wachsenden Silizium-Schicht spielt.

5.2.5 Zusammenfassung

In Kapitel 5.2 wurde die Entwicklung der Raman-Kristallinität mit der Winkelverteilung der Substratoberflächen korreliert. Dazu wurde zuerst die Winkelverteilung schmaler und breiter kraterartiger Substratoberflächen vor und nach der Deposition von p- und i-Schicht untersucht. Es wurde gezeigt, dass sich diese Substrattexturen gemäß ihrer Winkelverteilung klassifizieren lassen. Durch den Vergleich der mittleren End-Kristallinität $\varnothing I_C^{RS, in}$ mit der Oberflächenwinkelverteilung der Substrate wurde gezeigt, dass für Krateröffnungswinkel kleiner als $(115 \pm 10)^\circ$ eine Abnahme von $\varnothing I_C^{RS, in}$ zu erwarten ist. Für die periodisch texturierten Oberflächen wurde eine lineare Abhängigkeit zwischen der Anzahl der Erhebungen und $\varnothing I_C^{RS, in}$ festgestellt. Somit lässt sich für kraterartige und periodische Substrattexturen qualitativ vorhersagen, wie sich die Raman-Kristallinität des späteren Schichtwachstums auf texturierten Oberflächen trotz identischer Prozesseinstellungen unterscheidet.

Um die physikalischen Ursachen für die Korrelation zwischen $\varnothing I_C^{RS, in}$ und der Oberflächenwinkelverteilung tiefergehend zu erörtern, wurden verschiedene Wachstumsprozesse diskutiert. Demnach erhöhen Vielfachstöße der Silizium-Präkursoren (Silyl-Radikale) mit den Oberflächenerhebungen die Adsorptionswahrscheinlichkeit und verursachen so ein Abflachen der auf die i-Schicht übertragenen Substratmorphologie. Für die Abhängigkeit zwischen der Raman-Kristallinität und der Substratstruktur bieten Abschattungseffekte durch die strukturgebenden Elemente der rauen Oberflächen einen Erklärungsansatz.

5.3 Prozesskontrolle für das Wachstum von Absorberschichten mit konstantem Kristallinitätsprofil auf breiten kraterartigen Strukturen

In diesem Kapitel wird die Abscheidung von Absorberschichten mit konstantem Kristallinitätsprofil im für Solarzellen relevanten Kristallinitätsbereich ($I_C^{RS, in} \approx 60\%$) und auf Substraten mit breiter kraterartiger Oberflächenmorphologie vorgestellt. Dazu wurden die Prozesseinstellungen (Silankonzentration SC) analog zu Kapitel 4.1.3 angepasst. Ferner werden die Auswirkungen der Prozesskontrolle und der Einfluss der unterschiedlichen Substratmorphologie auf die Solarzelleneigenschaften untersucht. Zu diesem Zweck werden die photovoltaischen Parameter η (Solarzellenkonversionseffizienz), FF (Füllfaktor), V_{OC} (offene Klemmspannung) und J_{SC} (Kurzschlussstromdichte) betrachtet.

5.3.1 Mikrokristallines Schichtwachstum auf breiten kraterartigen Substratoberflächen bei konstanten Prozesseinstellungen

Um Silizium-Schichten mit gleichbleibender Raman-Kristallinität in Wachstumsrichtung auf unterschiedlicher Substratmorphologie abzuscheiden, ist zuerst die Entwicklung von $I_C^{RS, in}$ für konstante Prozesseinstellungen zu analysieren. Die nachfolgend gezeigten i-Schichten wurden in pin-Einfachzellen integriert. Auf diese Weise konnte die Abhängigkeit zwischen $I_C^{RS, in}$ und den Solarzellenparametern für unterschiedlich texturierte Substrate ermittelt werden.

5.3 Prozesskontrolle für das Wachstum von Absorberschichten mit konstantem Kristallinitätsprofil auf breiten kraterartigen Strukturen

Tabelle 5.4: Verwendete Substrate zur Untersuchung der kristallinen Entwicklung der i-Schicht auf Substraten mit breiten kraterartigen Oberflächenstrukturen: Kurzname (Abk.), Schichtwiderstand R_{\square} und Maximum der Oberflächenwinkelverteilung der Substratmorphologie $W_{\max}^{\alpha_1}$. Zusätzlich ist die Raman-Kristallinität einer unter Standardeinstellungen deponierten p-Schicht $I_C^{\text{RS},p}$ angegeben.

Substrat (breit, kraterartig, ungeordnet)	Abk.	R_{\square} [Ω]	$W_{\max}^{\alpha_1}$ [$^{\circ}$]	$I_C^{\text{RS},p}$ [%]
ZnO:Al (kathodenzerstäubt, 30 s in HCl (0,5 %) geätzt) [41]	Z2	4,9	132	58
Text. Glas (mit kathodenzerst., nass-chemisch geätztem ZnO:Al) [167]	Z3	8,3	124	58
LPCVD-ZnO:B (45 min. Ar-Plasma) [84, 165, 188]	Z6	12,5	142	57

Als Substrate wurden Z2 (kathodenzerstäubtes, in HCl nass-chemisch geätztes ZnO:Al) und Z3 (texturiertes Glas mit kathodenzerstäubtem, nass-chemisch geätztem ZnO:Al) verwendet [41, 167]. Außerdem wird die Kristallinitätsentwicklung auf einer mit LPCVD intrinsisch strukturierten Substratoberfläche untersucht (Z6). Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen, mit LPCVD hergestellten Proben Z4 und Z5 (s. Kapitel 5.1.1) wurde die Oberfläche von Z6 durch eine 45-minütige Ar-Plasmabehandlung geglättet. Hierdurch lassen sich der Füllfaktor FF und die offene Klemmspannung V_{OC} der Solarzellen steigern [84]. Die Eigenschaften von Z2, Z3 und Z6 sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Der mit einer Vier-Punkt-Messung auf Z6 bestimmte Schichtwiderstand R_{\square} beträgt 12,5 Ω . Für die Kristallinität einer auf Z6 unter Standardeinstellungen abgeschiedenen p-Schicht ergibt sich $I_C^{\text{RS},p} = 57\%$. Demnach wurden für den Schichtwiderstand und die Kristallinität der p-Schicht sehr ähnliche Werte wie für Z4 und Z5 gemessen. Hingegen sind die Oberflächenwinkel von Z6 auf Grund der Ar-Plasmabehandlung mit $W_{\max}^{\alpha_1} = 142^{\circ}$ deutlich größer als auf Z4 und Z5 (vgl. Abbildung 5.12).

Die Kristallinitätsprofile der i-Schichten, welche unter konstanten Prozesseinstellungen auf Z2, Z3 und Z6 abgeschieden wurden, sind in Abbildung 5.19 gezeigt. Die i-Schichten mit den rot markierten Kristallinitätsprofilen wurden unter identischen Prozesseinstellungen ($SC = 0.99\%$) deponiert. Wie in Kapitel 5.1.4 erläutert wurde, lässt sich die Entwicklung von $I_C^{\text{RS},in}$ durch die mittlere End-Kristallinität $\bar{O}I_C^{\text{RS},in}$ klassifizieren.

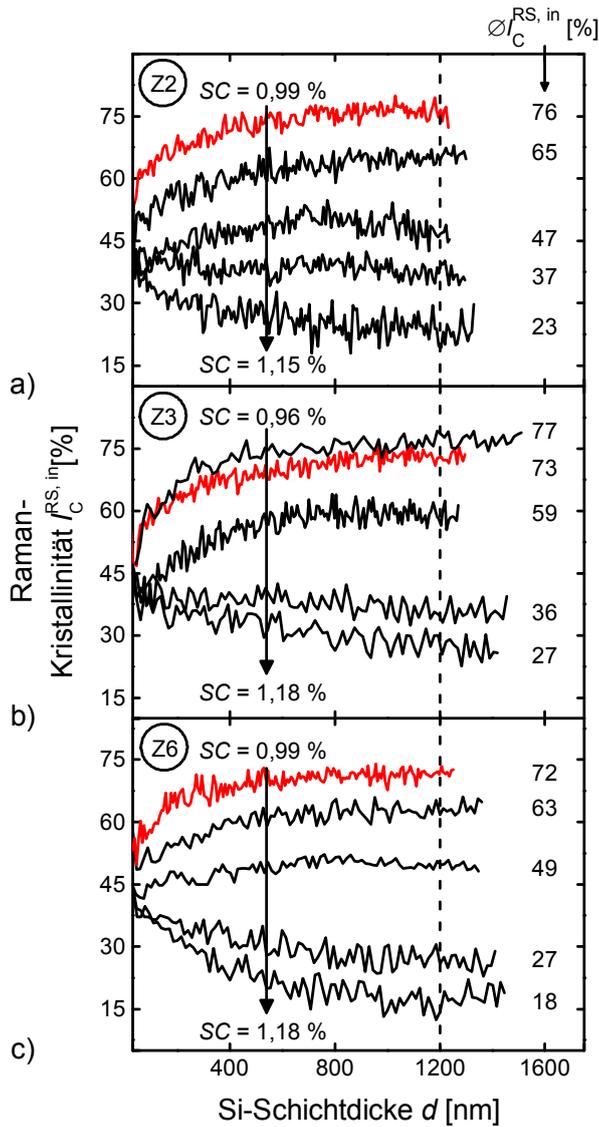


Abbildung 5.19: Abhängigkeit der Raman-Kristallinität $I_C^{RS, in}$ von der Si-Schichtdicke d der i-Schicht für die Abscheidung auf a) Z2 (in HCl geätztes ZnO:Al), b) Z3 (texturiertes Glas mit geätztem ZnO:Al) und c) Z6 (intrinsisch strukturiertes LPCVD-ZnO:B) bei konstanten Prozesseinstellungen. Die mittlere End-Kristallinität $\bar{\varnothing}_C^{RS, in}$ der letzten 200 nm der i-Schichten wurde berechnet. Zudem ist die Silankonzentration SC für die Deposition des jeweils höchsten und niedrigsten Kristallinitätsprofils der i-Schicht auf Z2, Z3 und Z6 gezeigt. Die Abscheidungen der i-Schichten auf Z2 ($\bar{\varnothing}_C^{RS, in} = 76\%$), Z3 ($\bar{\varnothing}_C^{RS, in} = 73\%$) und Z6 ($\bar{\varnothing}_C^{RS, in} = 72\%$) wurden unter identischen Prozesseinstellungen ($SC = 0,99\%$) durchgeführt (s. rot gefärbte Profile).

Im Einzelnen ist Abbildung 5.19 zu entnehmen, dass die Kristallinitätsprofile der i-Schichten auf Z2, Z3 und Z6 den bekannten ähnlichen Startpunkt nahe der p-Schicht-Kristallinität bei $I_C^{RS,p} \approx 58\%$ zeigen. Für hohe $\emptyset I_C^{RS,in}$ (Z2: $\emptyset I_C^{RS,in} \geq 65\%$ in Abbildung 5.19 a), Z3: $\emptyset I_C^{RS,in} \geq 59\%$ in Abbildung 5.19 b), Z6: $\emptyset I_C^{RS,in} \geq 59\%$ in Abbildung 5.19 c)) ist bis $d \approx 400$ nm ein starker Anstieg von $I_C^{RS,in}$ zu beobachten. Oberhalb dieser Si-Schichtdicke erhöht sich $I_C^{RS,in}$ nur noch moderat bzw. bleibt konstant. Bei niedrigen $\emptyset I_C^{RS,in}$ (Z2: $\emptyset I_C^{RS,in} \leq 37\%$ in Abbildung 5.19 a), Z3: $\emptyset I_C^{RS,in} \leq 36\%$ in Abbildung 5.19 b), Z6: $\emptyset I_C^{RS,in} \leq 27\%$ in Abbildung 5.19 c)) ist eine Abnahme von $I_C^{RS,in}$ zu erkennen. Im Fall mittlerer $\emptyset I_C^{RS,in}$ ergibt sich auf Z6 ($\emptyset I_C^{RS,in} = 49\%$ in Abbildung 5.19 c)) ansatzweise das lokale Maximum des Kristallinitätsprofils bei $d \approx 800$ nm, welches bereits in Kapitel 4.1.1 für Z2 ($\emptyset I_C^{RS,in} = 47\%$ in Abbildung 5.19 a)) diskutiert wurde. Auf Z3 wurde zwischen $\emptyset I_C^{RS,in} = 36\%$ und $\emptyset I_C^{RS,in} = 59\%$ kein Wachstumsprofil aufgenommen. Jedoch ist in diesem Bereich nach Kapitel 5.1.1 eine ähnliche Entwicklung der Kristallinität mit einem lokalen Maximum bei $d \approx 800$ nm zu erwarten (s. Abbildung 5.2).

Aus der Beschreibung von Abbildung 5.19 folgt, dass bei identischen Prozesseinstellungen ähnliche Kristallinitätsprofile für die i-Schichten auf Z2, Z3 und Z6 zu beobachten sind (s. rot markierte Kristallinitätsprofile). Dementsprechend wurden auf diesen Substraten im für Solarzellen relevanten Kristallinitätsbereich ($I_C^{RS,in} \approx 60\%$) keine morphologiebedingten Wachstumsunterschiede detektiert. Dieses Ergebnis bestätigt die Resultate aus Kapitel 5.2.3. Dort wurde für $I_C^{RS,in} < 60\%$ ermittelt, dass auf Substraten mit großen Oberflächenwinkeln $W_{\max}^{\alpha_1} > 115^\circ$ keine morphologiebedingten Änderungen von $I_C^{RS,in}$ zu erwarten sind (Z2: $W_{\max}^{\alpha_1} = 132^\circ$, Z3: $W_{\max}^{\alpha_1} = 124^\circ$, Z6: $W_{\max}^{\alpha_1} = 142^\circ$).

In Kapitel 4.1.1 wurden die Kristallinitätsprofile der i-Schicht auf Z2 durch verschiedene Wachstumsprozesse erklärt. In Abbildung 5.19 sind vergleichbare Verläufe von $I_C^{RS,in}$ auf Z3 und Z6 zu beobachten. Daher sind die Entwicklungen von $I_C^{RS,in}$ für die Absorberschichten auf Z2, Z3 und Z6 analog zu interpretieren. Der gemeinsame Startpunkt der Kristallinitätsprofile nahe der Raman-Kristallinität der p-Schicht ist mit der Eindringtiefe des Anregungslasers und mit der Saatwirkung der p-Schicht auf das nachfolgende Siliziumwachstum zu begründen

[139]. Die Zunahme von $I_C^{RS, in}$ in Wachstumsrichtung im für Solarzellen relevanten Kristallinitätsbereich ($I_C^{RS, in} \approx 60\%$) resultiert aus dem konischen Wachstum der Kristallite [10]. Weiterhin ist für das Siliziumwachstum auf Z2, Z3 und Z6 zu erkennen, dass die mittlere End-Kristallinität von $\emptyset I_C^{RS, in} \approx 20\%$ auf $\emptyset I_C^{RS, in} \approx 75\%$ ansteigt, wenn die Silankonzentration um etwa 0,2 % verringert wird (s. Abbildung 5.19). Folglich ist die zweistufige Anpassung von SC (Prozesskontrolle, s. Kapitel 4.1.3) eine Möglichkeit für das Erreichen konstanter Kristallinitätsprofile auf diesen Substraten.

5.3.2 Kontrollierte Siliziumabscheidung auf breiten kraterartigen Strukturen

Nach Kapitel 4 ist es möglich, die Homogenität der i-Schicht in Wachstumsrichtung durch den Einsatz von Prozesskontrolle zu verbessern. Dabei wurde für die Solarzellen auf Z2 eine signifikante Steigerung des Solarzellenwirkungsgrads festgestellt. Entsprechend den Ausführungen in Kapitel 5.3.1 sind keine texturbedingten Wachstumsunterschiede für die i-Schichten auf Z2, Z3 und Z6 zu erwarten. Daher können die optimierten Einstellungen der Silankonzentration für ein homogenes Schichtwachstum bei $I_C^{RS, in} \approx 60\%$ auf Z2 ermittelt und anschließend auf Z3 und Z6 übertragen werden.

Die Einstellungen der Silankonzentration SC sind in Tabelle 5.5 aufgelistet. Mit SC_i wird die anfängliche Silankonzentration bezeichnet, welche zur Deposition der ersten 50 nm der i-Schicht verwendet wurde (s. Kapitel 4.1.3). Während des späteren Schichtwachstums wurde SC graduell angepasst (ΔSC). Die mit diesen Prozesseinstellungen realisierten Kristallinitätsprofile sind in Abbildung 5.20 a) zu finden. Es ist anzumerken, dass sich die absoluten Werte von SC für die Abscheidungen der i-Schicht auf Z2, Z3 und Z6 deutlich unterscheiden (s. Abbildung 5.20 b)). Die Abweichungen resultieren daraus, dass die Silankonzentration zwischen den Abscheidungen nachgeregelt wurde, um – abgesehen von der unterschiedlichen Substratmorphologie – vergleichbare Depositionsbedingungen zu gewährleisten (vgl. Kapitel 4.1.2). Nichtsdestotrotz sind die relativen Verhältnisse von SC sehr ähnlich: Die Stufenhöhe bei $d \approx 50$ nm beträgt für alle Proben etwa 0,2 % und ab $d > 50$ nm verläuft SC näherungsweise parallel (s. ΔSC in Tabelle 5.5).

5.3 Prozesskontrolle für das Wachstum von Absorberschichten mit konstantem Kristallinitätsprofil auf breiten kraterartigen Strukturen

Tabelle 5.5: Prozesseinstellungen für die zweistufige Anpassung der Silankonzentration. Für die anfänglichen Wachstumsphase (Si-Schichtdicke $d \leq 50$ nm) wurde eine reduzierte Silankonzentration SC_i verwendet. Während des späteren Schichtwachstums wurde SC kontinuierlich mit der Rate ΔSC erhöht.

	Z2	Z3	Z6
SC_i [%], $d < 50$ nm	0,91	0,80	0,85
ΔSC [%/h], $d > 50$ nm	0,04	0,04	0,05

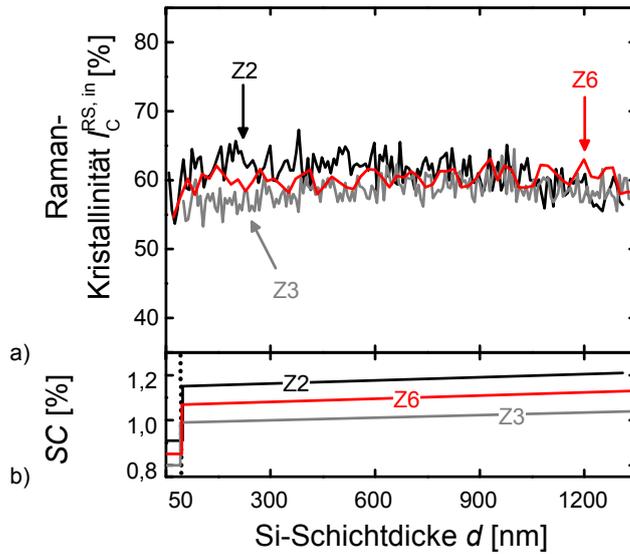


Abbildung 5.20: a) Raman-Kristallinität $I_C^{RS,in}$ für die kontrollierte Abscheidung der mikrokristallinen i-Schicht auf Z2 (in HCl geätztes ZnO:Al), Z3 (texturiertes Glas mit geätztem ZnO:Al) und Z6 (intrinsisch strukturiertes LPCVD-ZnO:B) in Abhängigkeit von der Si-Schichtdicke d . b) Zur Umsetzung der Prozesskontrolle wurde die Silankonzentration SC in einem zweistufigen Verfahren angepasst.

In Abbildung 5.20 a) ist zu erkennen, dass für die i-Schichten auf Z2, Z3 und Z6 innerhalb der Messgenauigkeit ($d \geq 300$ nm: $\Delta I_C^{RS,in} \approx \pm 5$ %, s. Kapitel 3.3) identische Kristallinitätsprofile bei konstant $I_C^{RS,in} \approx 60$ % erreicht wurden. Dementsprechend ermöglicht die zweistufige Anpassung von SC eine signifikante Verbesserung der Materialhomogenität auf unterschiedlicher Substratmorphologie (vgl. Abbildung 5.19). Die Übereinstimmung von $I_C^{RS,in}$ trotz abweichender Prozesseinstellungen bestätigt außerdem, dass sich die Kenngrößen $I_C^{RS,in}$ und $\Theta I_C^{RS,in}$ deutlich besser zur Charakterisierung von μ c-Si:H-Absorberschichten eignen als beispielsweise SC (vgl. Kapitel 4.1.2).

Die i-Schichten mit den Profilen aus Abbildung 5.20 a) und Abbildung 5.19 (konstante Prozesseinstellungen) wurden in mikrokristalline pin-Solarzellen integriert. Für den Vergleich der Solarzellen wurden die aktiven Flächen nahe der Position 14 auf der Schattenmaske verwendet (s. Kapitel 2.2.4).

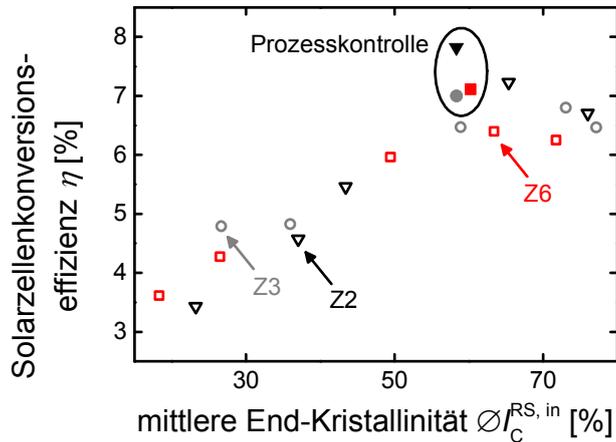


Abbildung 5.21: Solarzellenkonversionseffizienz η , aufgetragen gegen die mittlere End-Kristallinität $\varnothing_C^{RS, in}$ der i-Schichten auf Z2 (in HCl geätztes ZnO:Al), Z3 (texturiertes Glas mit geätztem ZnO:Al) und Z6 (intrinsisch strukturiertes LPCVD-ZnO:B). Gezeigt sind die Wirkungsgrade von Solarzellen, deren i-Schichten unter konstanten (leere Symbole) und angepassten (volle Symbole, Prozesskontrolle) Prozesseinstellungen abgeschieden wurden.

Die Ergebnisse für η sind in Abbildung 5.21 als Funktion der mittleren End-Kristallinität $\varnothing_C^{RS, in}$ dargestellt. Für die Solarzellen, deren i-Schicht unter konstanten Prozesseinstellungen deponiert wurde, sind die höchsten Wirkungsgrade für Raman-Kristallinitäten zwischen 60 % und 70 % zu beobachten. Dagegen fällt η für $\varnothing_C^{RS, in} < 60$ % steil ab. Die beschriebene Abhängigkeit zwischen η und der Raman-Kristallinität stimmt in wesentlichen Punkten mit den Resultaten aus der Literatur überein [10, 13, 15].

Die Solarzellen, deren Absorberschicht kontrolliert abgeschieden wurde, zeigen mit $\eta = 7,8$ % (Z2), $\eta = 7,0$ % (Z3) und $\eta = 7,1$ % (Z6) höhere Wirkungsgrade als die Proben mit nicht konstantem Kristallinitätsprofil (s. Abbildung 5.21). Damit wurde für Solarzellen mit verschiedener Substratmorphologie eine wesentliche Zunahme von η durch den Einsatz von Prozesskontrolle erzielt. Zusätzlich wurde für die Solarzelle auf Z2 mit $\eta = 7,8$ % eine

signifikant höhere Effizienz als für die Bauelemente auf Z3 ($\eta = 7,0 \%$) bzw. Z6 ($\eta = 7,1 \%$) beobachtet.

Um die mittels Prozesskontrolle erzielte Effizienzsteigerung und die Differenzen von η zwischen den Proben auf Z2, Z3 und Z6 zu erörtern, werden nachfolgend die photovoltaischen Parameter FF , V_{OC} und J_{SC} untersucht.

5.3.3 Elektrische und optische Charakterisierung von Solarzellen mit kontrolliert abgeschiedenen Absorberschichten auf breiten kraterartigen Substrattexturen

In Kapitel 5.3.2 wurden auf den Substraten Z2, Z3 und Z6 Absorberschichten mit identischen, konstanten Kristallinitätsprofilen prozessiert (s. Abbildung 5.20). Dabei wurde eine Erhöhung von η für die Solarzellen auf Z2, Z3 und Z6 erreicht. In Kapitel 4.2 und 4.3 wurde die Effizienzsteigerung auf Z2 durch die Zunahme des Füllfaktors FF und mit einer verbesserten Ladungsträgergeneration bei kurzen Wellenlängen begründet. Im Folgenden wird gezeigt, dass diese Ausführungen ebenfalls auf die Solarzellen mit Z3 und Z6 zutreffen. Zudem kann unabhängig von $I_C^{RS, in}$ untersucht werden, ob die im Vergleich zu Z2 geringeren Wirkungsgrade der Solarzellen auf Z3 und Z6 auf eine vergleichsweise ungünstige Substratmorphologie zurückzuführen sind.

Zur elektrischen Charakterisierung der Solarzellen werden V_{OC} und FF betrachtet (s. Abbildung 5.22). Für die Solarzellen, deren i-Schichten ohne Prozesskontrolle abgeschiedenen wurden, sinkt V_{OC} zwischen $\emptyset I_C^{RS, in} \approx 20 \%$ und $\emptyset I_C^{RS, in} \approx 75 \%$ von über 600 mV (Z2) auf Werte um 500 mV ab (s. Abbildung 5.22 a)). Die Proben mit konstantem Kristallinitätsprofil der Absorberschicht zeigen mit $V_{OC} = 527$ mV (Z2), $V_{OC} = 512$ mV (Z3) und $V_{OC} = 527$ mV (Z6) keine Erhöhung der offenen Klemmspannung gegenüber den mit konstanten Prozesseinstellungen deponierten Solarzellen ($\emptyset I_C^{RS, in} \approx 60 \%$).

Für die Solarzellen, deren i-Schichten unter konstanten Prozesseinstellungen deponiert wurden, ähnelt die Korrelation zwischen FF und $\emptyset I_C^{RS, in}$ dem Verlauf des Wirkungsgrads η (vgl. Abbildung 5.22 b) und Abbildung 5.21): Während für niedrige $\emptyset I_C^{RS, in} < 50 \%$ eine deutliche Abnahme von FF zu erkennen ist, wurden maximale FF für Raman-Kristallinitäten

zwischen 60 % und 70 % gemessen. Für die Solarzellen mit konstantem Kristallinitätsprofil bei $\varnothing I_C^{RS,in} \approx 60\%$ ergeben sich deutliche Steigerungen des Füllfaktors um absolut 2,5 % (Z3), 3,6 % (Z2) und 5 % (Z6).

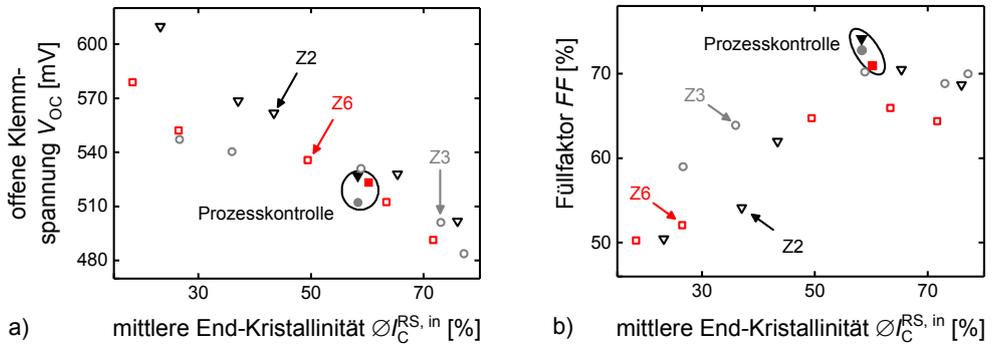


Abbildung 5.22: a) Offene Klemmspannung V_{OC} und b) Füllfaktor FF , aufgetragen gegen die mittlere End-Kristallinität $\varnothing I_C^{RS,in}$ der i-Schichten auf Z2 (in HCl geätztes ZnO:Al), Z3 (texturiertes Glas mit geätztem ZnO:Al) und Z6 (intrinsisch strukturiertes LPCVD-ZnO:B). Gezeigt sind V_{OC} und FF für Solarzellen, deren i-Schichten unter konstanten (leere Symbole) und angepassten (volle Symbole, Prozesskontrolle) Prozesseinstellungen abgeschieden wurden.

Die Korrelation zwischen V_{OC} bzw. FF und der Raman-Kristallinität ist für konstante Prozesseinstellungen bekannt und wird daher hier nicht diskutiert [10]. Während durch die Anwendung der Prozesskontrolle keine Zunahme der Leerlaufspannung erreicht wurde, konnte der Füllfaktor unabhängig von der Substratmorphologie deutlich gesteigert werden. Somit trägt die Erhöhung von FF maßgeblich zur Steigerung der Solarzellenkonversionseffizienz bei (s. Abbildung 5.21).

Im Vergleich der Proben mit konstantem Kristallinitätsprofil der i-Schicht ergeben sich die günstigsten Füllfaktoren für die Solarzellen auf Z2. Für die Solarzellen auf Z6 sind bei $I_C^{RS,in} \approx 60\%$ unabhängig von den Prozesseinstellungen die niedrigsten Füllfaktoren zu finden. Um dies zu erörtern, werden die Strom-Spannungs-Kennlinien der Solarzellen mit konstantem Kristallinitätsprofil der i-Schicht betrachtet (s. Abbildung 5.23). Für die Kennlinien lässt sich der differentielle Widerstand aus dem Kehrwert der numerisch berechneten Steigung bestimmen:

5.3 Prozesskontrolle für das Wachstum von Absorberschichten mit konstantem Kristallinitätsprofil auf breiten kraterartigen Strukturen

$$R_{\text{Diff}} = \frac{\Delta U}{\Delta J} \quad (5.1)$$

Während der differentielle Widerstand für $U = 0 \text{ V}$ (Kurzschlussstromdichte J_{SC}) bei allen Proben ähnlich ist, sind für $J = 0 \text{ mA/cm}^2$ (offene Klemmspannung V_{OC}) signifikante Abweichungen zu beobachten (s. $R_{\text{Diff}} = R_{\text{OC}}$ in Abbildung 5.23). Dabei wurde auf Z6 der höchste differentielle Widerstand mit $R_{\text{OC}} = 3,2 \Omega$ detektiert. Zum differentiellen Widerstand bei V_{OC} trägt der externe Serienwiderstand der Solarzelle bei [189]. Hierzu zählt beispielsweise der Flächenwiderstand des Frontkontakts. Dieser ist nach Tabelle 5.4 auf Z6 gegenüber Z2 und Z3 erhöht. Daher wäre zu vermuten, dass der geringere Füllfaktor der Solarzellen auf Z6 aus den ungünstigen elektrischen Eigenschaften des Frontkontakts resultiert. Jedoch ist bekannt, dass die Substrattextur ebenfalls einen Einfluss auf den Füllfaktor der Solarzellen hat [127, 163]. Aus diesem Grund ist eine gesicherte Aussage zur Ursache der niedrigen Füllfaktoren der Solarzellen auf Z6 mit den vorliegenden Daten nicht möglich.

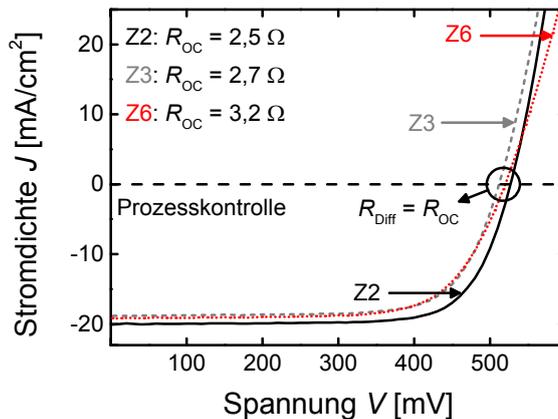


Abbildung 5.23: Solarzellenkennlinie mit der Stromdichte J , aufgetragen gegen die Spannung U auf Z2 (in HCl geätztes ZnO:Al), Z3 (texturiertes Glas mit geätztem ZnO:Al) und Z6 (intrinsisch strukturiertes LPCVD-ZnO:B). Ferner sind die differentielle Widerstände $R_{\text{Diff}} = R_{\text{OC}}$ am Punkt $J = 0 \text{ mA/cm}^2$ der Kennlinien aufgelistet. Die Kennlinien sind für die Solarzellen aufgetragen, deren Absorberschichten mit Prozesskontrolle abgeschlossen wurden.

Nach den obigen Erläuterungen wurde durch die Erhöhung des Füllfaktors ein Anstieg der Solarzellenkonversionseffizienz η auf Z2, Z3 und Z6 erreicht. Der Wirkungsgrad der

5 Wachstumskontrolle für mikrokristallines Silizium auf unterschiedlich texturierten Substratoberflächen

Solarzelle auf Z6 ist niedriger als auf Z2 ($\varnothing I_C^{RS, in} \approx 60\%$). Dies ist durch den geringeren Füllfaktor der Solarzellen auf Z6 zu begründen. Um den im Gegensatz zur Solarzelle auf Z2 niedrigen Wirkungsgrad auf Z3 zu untersuchen (s. Abbildung 5.21), wird J_{SC} bzw. die externe Quanteneffizienz EQE betrachtet. Aus dem Vergleich der internen Quanteneffizienz von Solarzellen mit identischem Kristallinitätsprofil der Absorberschicht lässt sich zudem untersuchen, ob sich die Lichtstreuung der Texturen signifikant unterscheidet.

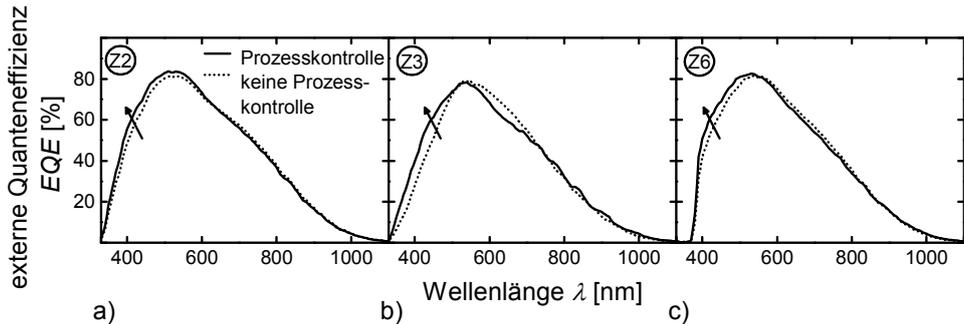


Abbildung 5.24: Abhängigkeit zwischen der externen Quanteneffizienz EQE und der Wellenlänge λ für Solarzellen mit Absorberschichten, welche mit (durchgezogene Linie) bzw. ohne Prozesskontrolle (gepunktete Linie) auf a) Z2 (in HCl geätztes ZnO:Al), b) Z3 (texturiertes Glas mit geätztem ZnO:Al) und c) Z6 (intrinsisch strukturiertes LPCVD-ZnO:B) abgeschieden wurden.

Tabelle 5.6: Kurzschlussstromdichte J_{SC} und mittlere End-Kristallinität $\varnothing I_C^{RS, in}$ der Solarzellen aus Abbildung 5.24.

	Z2		Z3		Z6	
	J_{SC} [mA/cm ²]	$\varnothing I_C^{RS, in}$ [%]	J_{SC} [mA/cm ²]	$\varnothing I_C^{RS, in}$ [%]	J_{SC} [mA/cm ²]	$\varnothing I_C^{RS, in}$ [%]
Keine Prozesskontrolle	19,4	65	17,5	59	18,7	63
Prozesskontrolle	19,6	59	18,9	58	18,8	60

In Abbildung 5.24 sind die EQE der Solarzellen mit konstantem Kristallinitätsprofil der i-Schicht gegen die Wellenlänge λ aufgetragen. Zusätzlich sind die EQE der Solarzellen, deren Absorberschichten die geringsten Abweichungen zu $\varnothing I_C^{RS, in} = 60\%$ gezeigt haben, dargestellt (s. Abbildung 5.19). Für diese Proben wurde unabhängig von der Substratmorphologie ein starker Anstieg von $I_C^{RS, in}$ während der anfänglichen Wachstumsphase beobachtet. Die Kurzschlussstromdichten J_{SC} der Solarzellen aus

5.3 Prozesskontrolle für das Wachstum von Absorberschichten mit konstantem Kristallinitätsprofil auf breiten kraterartigen Strukturen

Abbildung 5.24 sind in Tabelle 5.6 aufgelistet. Es ist zu erkennen, dass sich J_{SC} der Solarzellen auf Z2 und Z6 durch das Anpassen der Prozesseinstellungen (Prozesskontrolle) leicht erhöht. Für die Solarzelle auf Z3 wird ein starker Anstieg der Kurzschlussstromdichte um $1,4 \text{ mA/cm}^2$ festgestellt. Analog zu Kapitel 4.2.2 resultiert die Erhöhung von J_{SC} hauptsächlich aus der Zunahme der EQE bei kurzen Wellenlängen $\lambda < 550 \text{ nm}$ (Z3 in Abbildung 5.24 b), Z6 in Abbildung 5.24 c)) bzw. $\lambda < 600 \text{ nm}$ (Z2 in Abbildung 5.24 a)).

Im Vergleich der Proben mit konstantem Kristallinitätsprofil ($\emptyset I_C^{RS, in} \approx 60 \%$) zeigt die Solarzelle auf Z2 die höchste Kurzschlussstromdichte J_{SC} (s. Tabelle 5.6). Die niedrigeren J_{SC} der Solarzellen auf Z3 und Z6 resultieren aus der erhöhten parasitären Absorption des Trägermaterials bzw. Frontkontakts (s. Anhang A4).

Zur Gegenüberstellung der Solarzellen mit identischem Kristallinitätsprofil der Absorberschicht (Prozesskontrolle) wurde die interne Quanteneffizienz IQE mit der zuvor gemessenen totalen Zellreflexion TR_{Zelle} gemäß

$$IQE = \frac{EQE}{1 - TR_{Zelle}} \quad (5.2)$$

berechnet. Die Verwendung von IQE ist naheliegend, da TR_{Zelle} von den Substrateigenschaften abhängt (s. Abbildung 5.25 b)).

Die Ergebnisse zur internen Quanteneffizienz sind in Abbildung 5.25 a) zu finden. Unterhalb von $\lambda = 400 \text{ nm}$ ist die IQE der Solarzelle auf Z6 im Vergleich zu dem auf Z2 abgeschiedenen Bauelement stark reduziert. Für die Solarzelle auf Z3 ist für $\lambda < 600 \text{ nm}$ eine geringere IQE als auf Z2 zu erkennen. Oberhalb einer Wellenlänge von $\lambda = 400 \text{ nm}$ bzw. $\lambda = 600 \text{ nm}$ wird im Rahmen der Messungenauigkeit ($\Delta IQE \approx 3 \%$) eine nahezu identische IQE für alle Proben detektiert.

Die Differenzen der IQE unterhalb von $\lambda = 600 \text{ nm}$ sind wieder auf Abweichungen der parasitären Absorption der Substrate (Glas/Zinkoxid) zurückzuführen (s. Anhang A4). Außerdem sind texturbedingte Unterschiede bei der Lichteinkopplung in die Solarzelle vorstellbar.

Die ähnlichen IQE der Solarzellen auf Z2, Z3 und Z6 für $\lambda > 600$ nm sind wie folgt zu erklären: Für die i-Schichten auf Z2, Z3 und Z6 wurden vergleichbare Kristallinitätsprofile abgeschlossen (Prozesskontrolle, s. Abbildung 5.20). Zudem deuten die hohen Füllfaktoren FF der mit Prozesskontrolle deponierten Solarzellen auf vernachlässigbare Rekombinationsverluste in den Absorberschichten hin (s. Abbildung 5.22 b)). Da die strukturgebenden Elemente auf Z2, Z3 und Z6 ferner dieselbe Größenordnung aufweisen (Z2, Z3: s. Abbildung 5.1 a) und b); Z6: vgl. Abbildung 5.1 c), geglättet durch Ar-Plasmaätzen [84]), ist eine vergleichbare Lichtstreuung durch die Oberflächen von Z2, Z3 und Z6 zu vermuten.

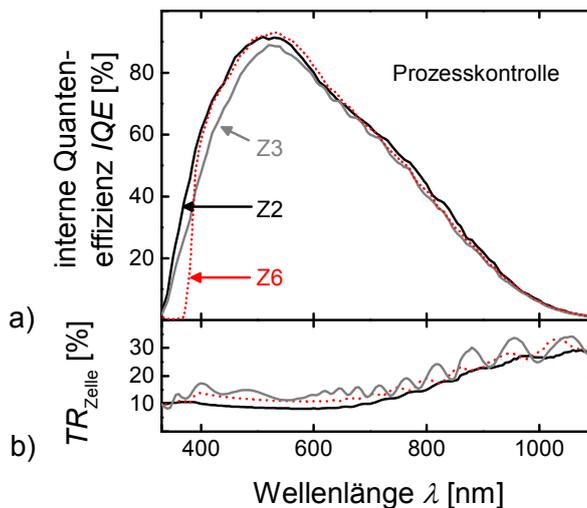


Abbildung 5.25: a) Interne Quanteneffizienz IQE der Solarzellen mit konstantem, deckungsgleichem Kristallinitätsprofil der i-Schicht auf Z2 (in HCl geätztes ZnO:Al), Z3 (texturiertes Glas mit geätztem ZnO:Al) und Z6 (intrinsisch strukturiertes LPCVD-ZnO:B) in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ . b) Die interne Quanteneffizienz wurde mit der Total-Reflexion TR_{Zelle} der Solarzellen berechnet.

5.3.4 Zusammenfassung

In Kapitel 5.3 wurde die Entwicklung der Raman-Kristallinität auf breiten kraterartigen Oberflächen diskutiert. Im für Solarzellen relevanten Kristallinitätsbereich ($I_C^{RS, in} \approx 60\%$) wurden auf den Substraten Z2, Z3 und Z6 keine texturbedingten Wachstumsunterschiede erkannt. In guter Übereinstimmung mit den Resultaten aus Kapitel 4.1.1 wurden für konstante Prozesseinstellungen und $I_C^{RS, in} \approx 60\%$ vergleichbare Kristallinitätsprofile der i-Schicht beobachtet, die substratunabhängig einen Anstieg von $I_C^{RS, in}$ in Wachstumsrichtung zeigen.

Zur Kompensation der zunehmenden Raman-Kristallinität wurde die Silankonzentration SC in einem zweistufigen Verfahren angepasst (Prozesskontrolle). Hierdurch wurde auf unterschiedlichen Substraten konstante Kristallinitätsprofile und eine deutliche Steigerung des Wirkungsgrads η erreicht. Die Zunahme von η ist auf die Erhöhung des Füllfaktors und auf eine verbesserte externe Quanteneffizienz für Wellenlängen $\lambda < 600$ nm zurückzuführen. Der Anstieg der externen Quanteneffizienz resultiert nach Kapitel 4.2.4 wahrscheinlich aus einer optischen Modifikation der p-Schicht während der anfänglichen Wachstumsphase der i-Schicht.

Außerdem war es möglich, die Solarzellenparameter unabhängig vom Einfluss der Raman-Kristallinität zu vergleichen. Dazu wurden die niedrigeren Wirkungsgrade η der Solarzellen auf Z3 und Z6 gegenüber Z2 diskutiert: Für die Solarzelle auf Z6 wurde ein geringerer Füllfaktor als auf Z2 bzw. Z3 beobachtet. Auf Z3 und Z6 reduziert die parasitäre Absorption der Substrate die Kurzschlussstromdichte der Solarzellen.

5.4 Kompensation morphologiebedingter Wachstumsdrifte auf schmalen kraterartigen Strukturen

In Kapitel 5.4 wird die Kompensation morphologiebedingter Wachstumsdrifte auf schmalen kraterartigen Strukturen demonstriert.

Zur Charakterisierung der morphologiebedingten Wachstumsunterschiede im für Solarzellen relevanten Kristallinitätsbereich ($I_C^{RS, in} \approx 60\%$) wurden analog zu Kapitel 5.1 Silizium-Schichten unter identischen, konstanten Prozesseinstellungen abgeschieden. Die dabei aufgenommenen Kristallinitätsprofile enthalten Informationen für das Nachregeln der Prozesseinstellungen (Silankonzentration SC). Nachdem die Kristallinitätsprofile einander angepasst wurden, können die Parameter FF , V_{OC} und J_{SC} der Solarzellen unabhängig von $I_C^{RS, in}$ studiert werden. Der Fokus der Betrachtung liegt dabei auf den Veränderungen von FF , V_{OC} und J_{SC} , welche sich durch die modifizierte kristalline Entwicklung ergeben können. Zudem wird der Einfluss der Morphologie auf die Solarzeleigenschaften untersucht.

5.4.1 Mikrokristallines Schichtwachstum auf schmalen kraterartigen Substratoberflächen bei identischen Prozesseinstellungen

Im ersten Schritt wurden mikrokristalline Absorberschichten unter identischen Prozesseinstellungen auf schmalen kraterartigen Strukturen abgeschieden (vgl. Kapitel 5.1). Damit die Entwicklung der Raman-Kristallinität mit den Solarzellenparametern korreliert werden kann, wurden die i-Schichten in pin-Einfachsolarzellen integriert.

Die untersuchten Substrate sind die aus Kapitel 5.1.2 bekannten, in Flusssäure geätzten ZnO:Al-Proben HF20, HF80 und HF140 (s. Anhang A2). Als Referenz dient 30 s in Salzsäure geätztes ZnO:Al (Z2) mit breiter kraterartiger Textur (s. Anhang A2).

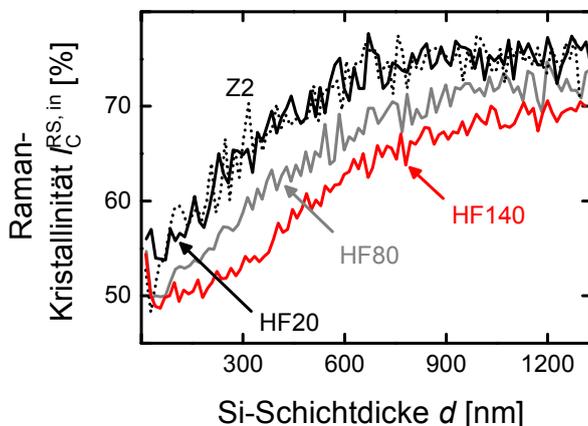


Abbildung 5.26: Raman-Kristallinität $I_C^{RS,in}$ der unter identischen Prozesseinstellungen abgeschiedenen i-Schichten auf nass-chemisch, in HF geätztem ZnO:Al, aufgetragen gegen die Si-Schichtdicke d . Die Ätzzeit in HF betrug 20 s (HF20), 80 s (HF80) und 140 s (HF140). Als Referenz wurde 30 s in HCl geätztes ZnO:Al (Z2) verwendet. Die eingestellte Silankonzentration war während der gesamten Messreihe unverändert $SC = 1.04\%$.

Die Raman-Kristallinitäten der Absorberschichten auf HF20, HF80, HF140 und Z2 sind in Abbildung 5.26 gegen die Si-Schichtdicke d aufgetragen. Die Siliziumabscheidung wurde bei Standardeinstellungen (s. Anhang A1) und einer konstanten Silankonzentration von $SC = 1.04\%$ durchgeführt. Für die i-Schicht auf Z2 ist der bekannte Verlauf der Raman-Kristallinität mit einem stetigen Anstieg von $I_C^{RS,in} \approx 55\%$ auf $I_C^{RS,in} \approx 75\%$ zu erkennen. Während das Kristallinitätsprofil der i-Schicht auf HF20 für die gesamte Si-Schichtdicke vergleichbar zu dem auf Z2 ist, befinden sich die Messkurven auf HF80 und HF140 trotz ähnlicher Startpunkte unterhalb des Referenzprofils.

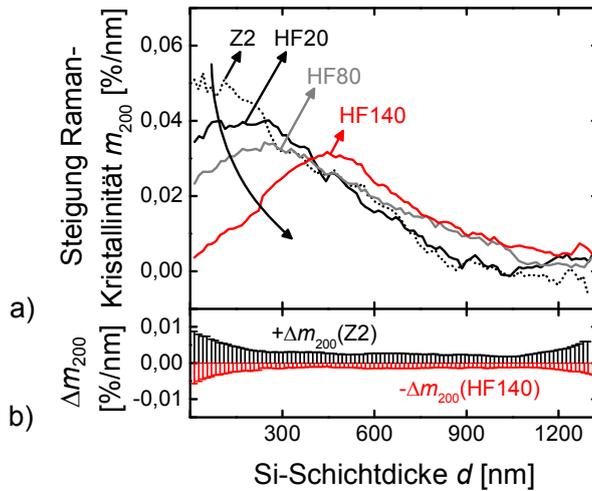


Abbildung 5.27: a) Für die Kristallinitätsprofile aus Abbildung 5.26 wurde die Steigung m_{200} von $I_C^{RS, in}$ berechnet und gegen die Si-Schichtdicke d aufgetragen (näheres s. Text). b) Für die Steigung von $I_C^{RS, in}$ auf Z2 und HF140 sind die positiven bzw. negativen Fehlerbalken (Δm_{200}) gezeigt.

In Abbildung 5.26 ist zu erkennen, dass sich neben den absoluten Werten von $I_C^{RS, in}$ auch die Steigung der Profile unterscheidet. Die Steigung von $I_C^{RS, in}$ wurde analog zu Kapitel 4.1.3 berechnet, indem mittels linearer Regression Geraden an die Kristallinitätsprofile angepasst wurden. Die dazu verwendeten Si-Schichtdickenintervalle betragen ± 100 nm an jedem Messpunkt von $I_C^{RS, in}$ (Steigung m_{200}). Zudem wurde aus der linearen Regression der Fehler Δm_{200} bestimmt. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abbildung 5.27 aufgetragen. Für die i-Schicht auf Z2 ist bei größer werdender Si-Schichtdicke d eine stetige Reduktion von m_{200} zu erkennen. Die anfänglichen Steigungen der Kristallinitätsprofile auf HF20, HF80 und HF140 nehmen mit länger werdender Ätzdauer ab. Insbesondere auf HF140 ergibt sich hierdurch ein ausgeprägtes Maximum bei $d \approx 450$ nm. Die Signifikanz der erörterten Effekte resultiert aus den geringen Fehlern Δm_{200} der Steigung (s. Abbildung 5.27 b), da Δm_{200} symmetrisch ist, wurden jeweils nur $+\Delta m_{200}$ (Z2) und $-\Delta m_{200}$ (HF140) dargestellt).

Wie an der Steigung der Raman-Kristallinität zu erkennen ist, kann die kristalline Entwicklung der i-Schicht auf HF140 in zwei Wachstumsphasen vor und nach einer Schichtdicke von $d \approx 450$ nm unterteilt werden (s. Abbildung 5.27 a)). In Kapitel 5.2.3 wurde für die mittleren Oberflächenwinkel der kraterartigen Substrate ein Grenzwert von

$W_{\max}^{\alpha_1} \approx 115^\circ$ bestimmt, unter dem die Morphologie der wachsenden Oberfläche die Raman-Kristallinität beeinflusst. Zudem wurde in Kapitel 5.2.2 beobachtet, dass sich die Oberflächenmorphologie der wachsenden i-Schicht auf schmalen kraterartigen Substraten zu Beginn der Siliziumabscheidung am stärksten ändert. Diese beiden unterschiedlichen Wachstumsphasen der i-Schicht-Abscheidung auf HF140 sind demnach wie folgt zu verstehen: Bis $d \approx 450$ nm dominiert die fortgesetzte Substratmorphologie das i-Schichtwachstum. Bei größeren Schichtdicken flacht die Struktur der i-Schichtoberfläche ab und beeinflusst die Entwicklung von $I_C^{\text{RS, in}}$ weniger. Für die Abweichungen des Kristallinitätsprofils der i-Schicht auf HF80 gegenüber dem Referenzprofil auf Z2 sind die gleichen Ursachen anzunehmen. Allerdings sind die Unterschiede hier weniger stark ausgeprägt, da die strukturgebenden Elemente auf HF80 flacher und weniger hoch als auf HF140 sind (s. Abbildung 5.4 und Abbildung 5.12).

5.4.2 Anpassung der Prozesseinstellungen für die Siliziumabscheidung auf schmalen kraterartigen Strukturen

Für die Absorberschichten auf den in Flusssäure geätzten Substraten wurden trotz konstanter Prozesseinstellungen abweichende Entwicklungen der Raman-Kristallinität beobachtet. Um die Abweichungen von $I_C^{\text{RS, in}}$ zu kompensieren, wurden die Prozesseinstellungen angepasst. Erst für identische Kristallinitätsprofile der i-Schichten auf Z2, HF20, HF80 und HF140 ist eine von $I_C^{\text{RS, in}}$ unabhängige Untersuchung der Solarzeleigenschaften möglich.

Die unter identischen Prozesseinstellungen abgeschiedenen Absorberschichten zeigen ungefähr parallel zueinander verschobene Kristallinitätsprofile (s. Abbildung 5.26). Es ist daher naheliegend, die Silankonzentration SC für die gesamte Dauer der Si-Abscheidung gleichmäßig zu korrigieren. Die Einstellungen für SC sind in Abbildung 5.28 b) zu finden. In Abbildung 5.28 a) sind die Kristallinitätsprofile der i-Schichten, die unter angepassten Prozesseinstellungen auf HF80 und HF140 abgeschieden wurden, zusammen mit dem Kristallinitätsprofil der i-Schicht auf Z2 dargestellt. Durch das Absenken der Silankonzentration von $SC = 1.04 \%$ auf $SC = 1.03 \%$ (HF80) und $SC = 1.02 \%$ (HF140) wurde für die i-Schichten auf Z2, HF80 und HF140 ein identischer Verlauf von $I_C^{\text{RS, in}}$ erzielt.

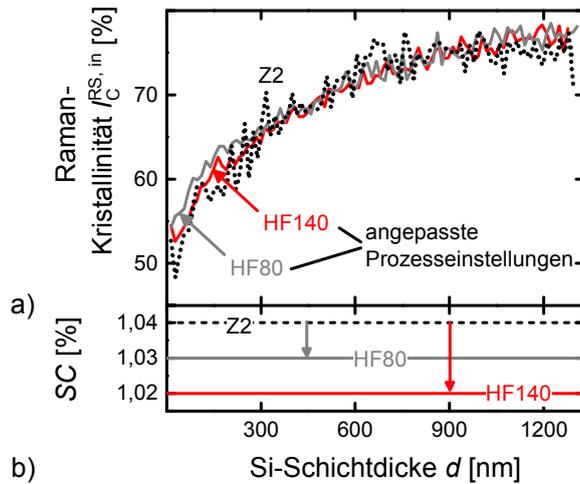


Abbildung 5.28: a) Raman-Kristallinität $I_C^{RS,in}$ der i-Schichten auf nass-chemisch, in HF geätztem ZnO:Al, in Abhängigkeit von der Si-Schichtdicke d . Die Ätzzeit in HF betrug 20 s (HF20), 80 s (HF80) und 140 s (HF140). Als Referenz-Substrat wurde 30 s in HCl geätztes ZnO:Al verwendet (Z2). b) Zur Abscheidung der i-Schichten auf HF80 und HF140 wurde die Silankonzentration SC von 1.04 % auf 1.03 % bzw. 1.02 % abgesenkt.

5.4.3 Charakterisierung von Solarzellen mit deckungsgleichen Kristallinitätsprofilen auf schmalen kraterartigen Substrattexturen

Nachstehend wird erörtert, wie sich die Kompensation der morphologiebedingten Kristallinitätsunterschiede auf die Solarzellenparameter FF , V_{OC} und J_{SC} auswirkt. Aus der Gegenüberstellung wird die Notwendigkeit zur Anpassung des mikrokristallinen Wachstums auf Substraten mit verschiedener Oberflächentextur ersichtlich. Ferner wird für die Solarzellen mit identischem Kristallinitätsprofil der Einfluss der Substrattextur auf die elektrischen und optischen Solarzeleigenschaften diskutiert.

In Abbildung 5.29 sind FF und V_{OC} gegen die Ätzzeit t_{HF} aufgetragen. Für die Solarzellen auf den in HF geätzten Substraten ist ein Abfall von $FF = 72,5\%$ auf $FF = 67,3\%$ zu erkennen (s. Abbildung 5.29 a)). Dieser Trend ist unabhängig von der Anpassung der Prozesseinstellungen.

Für die offene Klemmspannung der Solarzelle auf Z2 wurde $V_{OC} = 516\text{ mV}$ gemessen (s. Abbildung 5.29 b)). Für die Solarzellen, deren i-Schichten unter identischen Prozesseinstellungen deponiert wurden (leere Symbole), ist eine Zunahme von V_{OC} mit steigender

Ätzeit t_{HF} zu beobachten. Nach der Anpassung der Prozesseinstellungen ergibt sich eine umgekehrte Tendenz: Die offene Klemmspannung nimmt mit steigender Ätzeit ab.

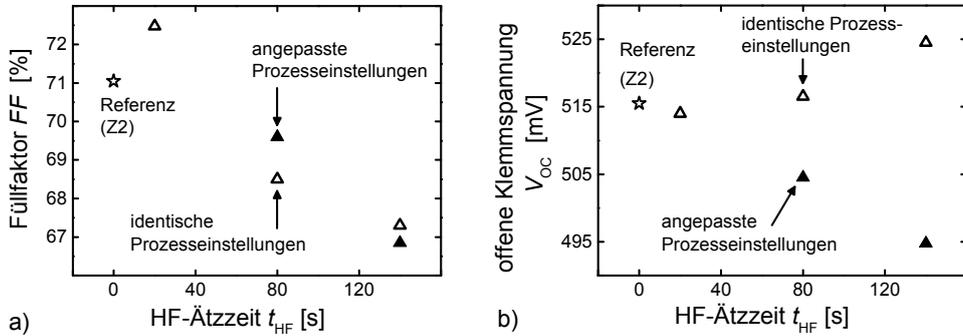


Abbildung 5.29: a) Füllfaktor FF für die Solarzellen auf nass-chemisch, in HF geätzttem ZnO:Al, in Abhängigkeit von der Ätzeit t_{HF} . Die Ätzeit in HF betrug 20 s (HF20), 80 s (HF80) und 140 s (HF140). Als Referenz-Substrat wurde 30 s in HCl geätztes ZnO:Al verwendet (Z2). b) Offene Klemmspannung V_{OC} für die Solarzellen auf HF20, HF80, HF140 und Z2, aufgetragen gegen t_{HF} (Z2: $t_{HF} = 0$ s). Für die Deposition der Absorberschichten auf HF80 und HF140 wurden die Prozesseinstellungen (SC) angepasst.

Die Abhängigkeit der offenen Klemmspannung V_{OC} von der Oberflächenmorphologie ist erst zu erkennen, nachdem auf allen Substraten eine identische Entwicklung von $I_C^{RS,in}$ erreicht wurde. Im Gegensatz zu V_{OC} ist für FF keine Trendumkehr nach der Anpassung von $I_C^{RS,in}$ zu beobachten. Dies kann dadurch erklärt werden, dass der Füllfaktor nach Kapitel 4.1.1 (konstante Prozesseinstellungen) zwischen $I_C^{RS,in} \approx 50$ % und $I_C^{RS,in} \approx 75$ % ein breites Maximum aufweist und sich dort nur geringfügig mit $I_C^{RS,in}$ ändert.

Als mögliche Ursache für die Abnahme von FF und V_{OC} mit steigender HF-Ätzeit sind die geringen Oberflächenöffnungswinkel $W_{max}^{\alpha_1}$ auf HF80 und HF140 zu nennen [20, 21, 127, 160, 163]. Auf HF80 und HF140 wurden in Kapitel 5.2.1 mittlere Oberflächenöffnungswinkel $W_{max}^{\alpha_1} \leq 100^\circ$ gemessen (s. Abbildung 5.12). Auf Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen wurden für Öffnungswinkel $< (110 \pm 10)^\circ$ [20] bzw. $< 135^\circ$ ([160], a-Si:H) Fehlstellen in den Absorberschichten beobachtet. An diesen Fehlstellen sind die Rekombinationsverluste der Ladungsträger lokal erhöht. In [163] wurde die mit dem Neigungsgrad der Kraterwinkel ansteigende Dichte an Korngrenzen für die Degradation von FF und V_{OC} verantwortlich gemacht. Weitere Gründe für die Abnahme von FF und V_{OC} könnten die großen Oberflächen der schmalen kraterartigen Substrate und ein ungünstiger

elektrischer Übergang zwischen dem ZnO:Al-Frontkontakt und der p-Schicht sein. In beiden Fällen wäre eine Zunahme der Rekombinationsverluste an den Grenzflächen der pin-Solarzellen zu vermuten.

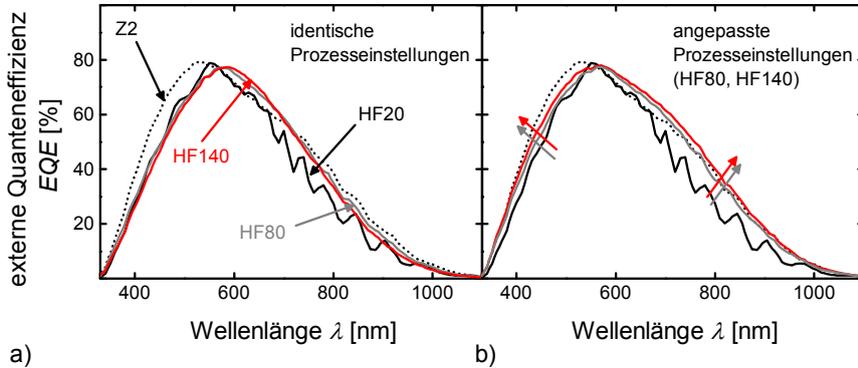


Abbildung 5.30: a) Externe Quanteneffizienz EQE in Abhängigkeit der Si-Schichtdicke d für Solarzellen, deren ZnO:Al-Frontkontakt 20 s (HF20), 80 s (HF80) und 140 s (HF140) in Flusssäure geätzt wurde. Als Referenzsubstrat diente 30 s in HCl geätztes ZnO:Al (Z2). Es sind die EQE der Solarzellen gezeigt, deren Absorberschichten unter identischen Prozesseinstellungen abgeschieden wurden. b) EQE der Solarzellen auf HF80 und HF140, deren i-Schichten mit angepassten Prozesseinstellungen deponiert wurden. Die EQE -Messungen der Solarzellen auf Z2 und HF20 in a) und b) sind identisch und dienen dem Vergleich.

Tabelle 5.7: Kurzschlussstromdichten J_{SC} für die Solarzellen aus Abbildung 5.30.

	Z2	HF20	HF80	HF140	
J_{SC} [mA/cm ²]	identische Prozesseinstellungen	18,8	15,7	17,5	17,8
	angepasste Prozesseinstellungen	„	„	18,4	19,2

Um die Kurzschlussstromdichte J_{SC} zu untersuchen, wurde die externe Quanteneffizienz EQE wellenlängenaufgelöst gemessen. In Abbildung 5.30 a) sind die EQE der Solarzellen aufgetragen, für die sich die Kristallinitätsprofile der Absorberschichten unterscheiden. Es ist zu erkennen, dass die externe Quanteneffizienz der Solarzellen auf den in HF geätzten Substraten für $\lambda < 550$ nm und $\lambda > 700$ nm teilweise deutlich geringer als die der Referenzzelle auf Z2 ist. Zusätzlich sind für die EQE der Solarzelle auf HF20 im infraroten Wellenlängenbereich ausgeprägte Interferenzen zu beobachten. Die überwiegend niedrigen EQE der Solarzellen auf den in HF geätzten Frontkontakten erklärt, weshalb für die Solarzelle

auf Z2 (in HCl geätztes ZnO:Al) mit $J_{SC} = 18,8 \text{ mA/cm}^2$ die höchste Kurzschlussstromdichte detektiert wurde (s. Tabelle 5.7).

Die Kristallinitätsprofile der Proben aus Abbildung 5.30 b) wurden durch das Nachregeln der Prozesseinstellungen einander angepasst (s. Abbildung 5.28). Infolgedessen ergibt sich für die Solarzellen auf HF80 und HF140 eine deutliche Zunahme der *EQE* für $\lambda < 550 \text{ nm}$ bzw. $\lambda > 700 \text{ nm}$ und ein Anstieg der Kurzschlussstromdichte J_{SC} um absolut $0,9 \text{ mA/cm}^2$ bzw. $1,4 \text{ mA/cm}^2$ (s. Tabelle 5.7).

Die Erhöhung der externen Quanteneffizienz der Solarzellen auf HF80 und HF140 (vgl. Abbildung 5.30 a) und Abbildung 5.30 b)) lässt sich für $\lambda < 550 \text{ nm}$ analog zu den Ausführungen in Kapitel 4.2.2 verstehen. Dort wurde bei reduzierter anfänglicher Silankonzentration und steigender Anfangskristallinität der i-Schicht eine Zunahme der *EQE* bei kurzen Wellenlängen beobachtet. Da die Raman-Kristallinität der Absorberschicht auf HF80 und HF140 um durchschnittlich 5-15 % absolut erhöht wurde (vgl. Abbildung 5.27 und Abbildung 5.28) und der Absorptionskoeffizient von a-Si:H für $\lambda > 700 \text{ nm}$ deutlich geringer als für $\mu\text{-Si:H}$ ist [40], kann die Steigerung der *EQE* im infraroten Wellenlängenbereich durch eine erhöhte Absorptionswahrscheinlichkeit der i-Schicht erklärt werden.

Im Vergleich der Solarzellen mit identischem Kristallinitätsprofil (s. Abbildung 5.30 b)) wurden auf HF20 im nahezu gesamten untersuchten Wellenlängenbereich die niedrigsten *EQE* gemessen. Diese sind für $\lambda > 700 \text{ nm}$ ebenso wie die dort auftretenden Interferenzen mit der relativ flachen Oberflächenmorphologie von HF20 zu begründen (vgl. Abbildung 5.12) [40]. Zwischen $\lambda = 550 \text{ nm}$ und $\lambda = 700 \text{ nm}$ (HF80) bzw. $\lambda = 800 \text{ nm}$ (HF140) ist für die Solarzellen auf den in HF geätzten Substraten eine höhere Quanteneffizienz als für die Referenzzelle auf Z2 zu beobachten. Nach [161] kann die Quanteneffizienz in diesem Bereich durch Anpassung der Brechungsindizes der funktionalen Schichten in der pin-Einfachsolarzelle erhöht werden: Wie in Kapitel 5.2.2 erörtert wurde, führen die schmalen kraterartigen Strukturen auf den Oberflächen von HF80 und HF140 zu Brechungsindexgradienten. Bei kurzen Wellenlängen ($\lambda < 550 \text{ nm}$) wurden für die Solarzellen auf HF80 und HF140 niedrigere *EQE* als auf Z2 beobachtet (s. Abbildung 5.30 b)). Eine mögliche Ursache hierfür könnte die erhöhte Substratabsorption der in HF geätzten Substrate

gegenüber dem in HCl geätzten Frontkontakt sein [172]. Alternativ dazu könnten Rekombinationsverluste an den Fehlstellen in der i-Schicht zu einer Verschlechterung der Ladungsträgersammlung führen. Diese Vermutung wird unterstützt durch die vergleichsweise geringen Füllfaktoren der Solarzellen auf HF80 und HF140 (s. Abbildung 5.29 a)).

5.4.4 Zusammenfassung

In Kapitel 5.4 wurde das Wachstum von mikrokristallinen Absorberschichten auf schmalen kraterartigen Substraten untersucht. Im für Solarzellen relevanten Kristallinitätsbereich um $I_C^{RS,in} \approx 60\%$ wurde ein deutlicher Einfluss der Oberflächenmorphologie auf das Schichtwachstum beobachtet. Dabei konnten die Kristallinitätsprofile in zwei Bereiche unterteilt werden: Während der anfänglichen Wachstumsphase nimmt die auf die Absorberschicht übertragende Substratmorphologie entscheidenden Einfluss auf den Verlauf von $I_C^{RS,in}$. Anschließend bestimmen die aus Kapitel 4.1.1 bekannten Prozess- bzw. Wachstumsdrifte die Entwicklung der Raman-Kristallinität.

Durch das Nachregeln der Prozesseinstellungen wurden die abweichenden Kristallinitätsprofile der i-Schicht einander angeglichen. Hierdurch wurde ein identischer Verlauf von $I_C^{RS,in}$ erreicht. Um die Auswirkungen der Kristallinitätsanpassung zu diskutieren, wurden die Solarzelleneigenschaften betrachtet: Für den Füllfaktor lässt sich unabhängig vom Kristallinitätsverlauf eine Verringerung mit zunehmender Substratrauigkeit feststellen. Hingegen ist für die offene Klemmspannung der Solarzellen erst nach dem Angleichen der Kristallinitätsprofile der Einfluss der Morphologie zu erkennen (V_{OC} verringert sich mit länger werdender HF-Ätzeit). Für die externe Quanteneffizienz EQE ist die Korrelation zwischen der Substratmorphologie und den Solarzelleneigenschaften bei nicht angepassten Prozesseinstellungen ebenfalls durch die Effekte unterschiedlicher $I_C^{RS,in}$ überlagert.

Aus den Untersuchungen folgt, dass die Auswirkungen der Substratmorphologie auf die Solarzelleneigenschaften durch die abweichende Entwicklung von $I_C^{RS,in}$ schwierig zu detektieren sind. Jedoch können die morphologiebedingten Kristallinitätsunterschiede durch Kenntnis der kristallinen Entwicklung identifiziert und durch Nachregeln der Prozesseinstellungen kompensiert werden.

5.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden in einer ausführlichen Studie die Auswirkungen der Substratmorphologie auf die kristalline Entwicklung der Absorberschicht von mikrokristallinen Dünnschichtsolarzellen untersucht. Durch die breite Auswahl an Strukturen ist es dabei gelungen, umfassende Aussagen zum Wachstum von mikrokristallinem Silizium auf rauen Oberflächen zu treffen.

Trotz identischer Prozesseinstellungen wurden auf breiten kraterartigen, schmalen kraterartigen und periodischen Texturen durch die Substratmorphologie verursachte Unterschiede des Absorberschichtwachstums detektiert. Um die Ursache für die morphologiebedingten Prozessdrifte zu analysieren, wurden Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen der Oberflächen statistisch ausgewertet. Dabei wurde festgestellt, dass die Kristallinität erst ab einem mittleren Winkel unterhalb von $(115\pm 10)^\circ$ von der Substratmorphologie beeinflusst wird. Die physikalischen Gründe hierfür könnten in der Konvergenz der Silizium-Schichten während dem Schichtwachstum liegen: Auf rauen Substraten wachsen die Silizium-Schichten entgegengesetzt geneigter Oberflächenelemente aufeinander zu. An den Schnittflächen der wachsenden Silizium-Schichten wurden in der Literatur Materialveränderungen festgestellt. Außerdem sind Abschattungseffekte in Betracht zu ziehen, welche sich auf den direkten Zustrom der Wasserstoffradikale speziell in den Kratervertiefungen der Strukturen auswirken und zu einer Verringerung der Raman-Kristallinität führen könnten. Die abschattende Wirkung der strukturgebenden Elemente konnte innerhalb eines einfachen Wachstumsmodells bestätigt werden.

Die in Kapitel 4.1.3 entwickelte Prozesskontrolle wurde für die Abscheidung der i-Schicht auf breiten kraterartigen Oberflächen verwendet: Durch die zweistufige Anpassung der Prozesseinstellungen wurden für die i-Schichten auf unterschiedlich texturierten Substraten identische und konstante Kristallinitätsprofile erzielt. Diese führen auf allen untersuchten Proben zu einer Wirkungsgradsteigerung. Im Vergleich der Solarzellen mit verschiedenem Frontkontakt und ähnlichem Kristallinitätsprofil der i-Schicht zeigen die kathodenzerstäubten, in HCl geätzten ZnO:Al-Substrate die günstigsten Eigenschaften.

Um die Kompensation der morphologiebedingten Prozessdrifte zu demonstrieren und die daraus folgenden Auswirkungen auf die Solarzelleneigenschaften zu studieren, wurde das Wachstum auf schmalen kraterartigen Substraten im für Solarzellen relevanten Kristallinitätsbereich untersucht. Die auftretenden Abweichungen in der kristallinen Entwicklung wurden durch ein Absenken der Silankonzentration ausgeglichen. Durch das Anpassen der Kristallinitätsprofile ergaben sich insbesondere für die offene Klemmspannung und die externe Quanteneffizienz der Solarzellen signifikante Veränderungen. Damit wurde gezeigt, dass die Kompensation der morphologiebedingten Prozessdrifte für die Optimierung der Substratstruktur essentiell ist. Die Methode der in-situ Raman-Spektroskopie liefert ausreichende Informationen, um die externen Prozessparameter anzupassen und potentielle Wachstumsdrifte auszugleichen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Der wissenschaftliche Fortschritt dieser Arbeit besteht in der Entwicklung eines iterativen Verfahrens zwischen der Beobachtung des mikrokristallinen Siliziumwachstums mit in-situ Raman-Spektroskopie und der Nachführung der Prozesseinstellungen. Die Aufnahme der Kristallinitätsprofile ermöglicht es, Wachstumsdrifte detailliert zu beobachten. Durch das Anpassen der Prozesseinstellungen kann den detektierten Driften mit hoher Genauigkeit entgegengesteuert werden. Es wurde gezeigt, dass sich das Ausgleichen des inhomogenen Schichtwachstums im für Solarzellen relevanten Kristallinitätsbereich günstig auf die Solarzellenkonversionseffizienz auswirkt. Die Kompensation der Wachstumsunterschiede auf rauen Substraten erhöht die Vergleichbarkeit der Solarzellen. Hierdurch konnten die Auswirkungen der rauen Substratmorphologie auf die Solarzeleigenschaften unabhängig von der Raman-Kristallinität untersucht werden.

Nachfolgend werden die Ergebnisse aus den Kapiteln 3 bis 5 zusammengefasst. Ein Ausblick über mögliche zukünftige Experimente erfolgt im Anschluss.

In **Kapitel 3** wurden die Weiterentwicklung des institutseigenen Messaufbaus zur in-situ Raman-Spektroskopie und die Automatisierung der Datenauswertung beschrieben.

Die Siliziumabscheidung auf der Linse, welche zur Fokussierung des Anregungslasers und zur Sammlung des Raman-Lichts dient, konnte durch ein beidseitig mit ZnO:Al beschichtetes Quarzplättchen vollständig verhindert werden. Die Beschichtungsrate auf dem Quarzplättchen wurde durch ein neuentwickeltes Bauelement um eine Größenordnung verringert. Als Resultat dessen wurde der Abfall der Raman-Intensität während der Deposition der Absorberschicht deutlich reduziert und das Signal-Rausch-Verhältnis wurde stabilisiert.

Die Untergrundbeiträge der Linse und des Glas/ZnO:Al-Substrats wurden sorgfältig von den Raman-Signalen subtrahiert: Zum Abzug des Linsenuntergrunds wurde die Quarz- durch eine Calciumfluorid-Linse ersetzt. Das Spektrum der Calciumfluorid-Linse zeigte einen Raman-

Übergang bei 320 cm^{-1} und ist im für $\mu\text{-Si:H}$ relevanten Wellenzahlbereich (400 cm^{-1} - 560 cm^{-1}) näherungsweise konstant. Zur Bestimmung des Glas/ZnO:Al-Signals wurde der Wellenzahlbereich zwischen 560 cm^{-1} und 660 cm^{-1} verwendet. Hier dominiert der Substratbeitrag die in-situ aufgenommenen Raman-Spektren während der anfänglichen Wachstumsphase.

Nach der vollständigen Subtraktion der Untergrundsignale konnte die Raman-Kristallinität für Schichtdicken größer als 50 nm und bei einer Wachstumsrate von etwa $0,3\text{ nm/s}$ mit einer absoluten Messunsicherheit von näherungsweise $\pm 5\%$ und einer Schichtdickenauflösung von 10 nm in Wachstumsrichtung bestimmt werden.

In **Kapitel 4** wurde der Zusammenhang zwischen der Entwicklung der Raman-Kristallinität, den Prozesseinstellungen und den photovoltaischen Parametern η (Solarzellenkonversionseffizienz), J_{SC} (Kurzschlussstromdichte), FF (Füllfaktor) und V_{OC} (offene Klemmspannung) untersucht.

Für konstante Prozesseinstellungen steigt die Raman-Kristallinität im für Solarzellen relevanten Kristallinitätsbereich um etwa 20% absolut. Zur Kompensation des inhomogenen Schichtwachstums wurde die Silankonzentration in einem zweistufigen Verfahren nachgeregelt.

Die stärkste Zunahme der Raman-Kristallinität wurde während der anfänglichen Wachstumsphase detektiert. Daher wurde die Silankonzentration für die Deposition der ersten 50 nm der Absorberschicht reduziert. Für die Solarzellen, deren Absorberschichten mit anfangs geringer Silankonzentration abgeschieden wurden, war eine Verringerung der offenen Klemmspannung, ein Anstieg der externen Quanteneffizienz für Wellenlängen kleiner als 550 nm und eine Erhöhung der Raman-Kristallinität um etwa 10% zu beobachten. Für die Erhöhung der externen Quanteneffizienz liefert die optische Modifikation der p-Schicht einen Erklärungsansatz.

Während des späteren Schichtwachstums wurde ein kontinuierlicher Anstieg der Raman-Kristallinität detektiert. Zur Kompensation dieses Wachstumsdrifts wurde die Silankonzentration stetig nachgeführt. Als Resultat wurde eine konstante Entwicklung der Raman-Kristallinität in Wachstumsrichtung erreicht.

Die Solarzellen mit einem homogenen mikrokristallinen Wachstum der Absorberschicht und Raman-Kristallinitäten von 60 % zeigten eine absolute Zunahme der Solarzellenkonversionseffizienz um 0,4 %. Optimale Werte von J_{SC} , FF und V_{OC} wurden jedoch für Solarzellen mit unterschiedlichen, nicht konstanten Kristallinitätsprofilen der i-Schicht festgestellt. Die iterative Methode zwischen der Anpassung der Prozesseinstellung und der in-situ Detektion der Raman-Kristallinität ermöglicht es, die Korrelation zwischen dem mikrokristallinen Wachstum und den Solarzellenparametern herzustellen und optimierte Kristallinitätsprofile zu reproduzieren.

In **Kapitel 5** wurde das mikrokristalline Wachstum auf unterschiedlich texturierten Substraten betrachtet. Dazu wurden die untersuchten Substrat Texturen in drei Gruppen unterteilt:

- Breite, kraterartige und ungeordnete Strukturen,
- schmale, kraterartige und ungeordnete Strukturen und
- periodisch angeordnete Nanostrukturen.

Die Experimente wurden bei Raman-Kristallinitäten zwischen 20 % und 60 % durchgeführt. Obwohl Absorberschichten mit diesen Kristallinitäten für den Einsatz in Solarzellen ungeeignet sind, wird in dem verwendeten Wachstumsregime eine erhöhte Sensitivität gegenüber veränderten Depositionsbedingungen beobachtet. Daher eignet sich der genannte Kristallinitätsbereich für die Untersuchung der Wachstumsunterschiede auf unterschiedlich texturierten Substratoberflächen.

Innerhalb jeder Substratgruppe wurden signifikante Abweichungen bei der Entwicklung der Raman-Kristallinität in Wachstumsrichtung festgestellt. Um die Abhängigkeit der Raman-Kristallinität von der Oberflächenmorphologie der Substrate zu untersuchen, wurden die kraterartigen Texturen mit Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen charakterisiert. Aus diesen Messungen wurde die Neigungsgradverteilung der Oberflächen bestimmt. Die Gegenüberstellung zwischen der Neigungsgradverteilung und der mittleren Raman-Kristallinität der letzten 200 nm der Absorberschicht zeigt, dass sich die End-Kristallinität für Krateröffnungswinkel $< (115 \pm 10)^\circ$ signifikant verringert. Dementsprechend „erinnert“ sich das mikrokristalline Schichtwachstum während der gesamten Absorber-Abscheidung an die Morphologie der Substratoberfläche.

Die periodisch texturierten Substrate wurden über die Anzahl der Nanostrukturen, welche umgekehrt proportional mit der quadrierten Periodenlänge skaliert, parametrisiert. Es wurde festgestellt, dass die Raman-Kristallinität mit zunehmender Anzahl der Nanostrukturen linear abnimmt. Um die Abhängigkeit zwischen der Kristallinitätsentwicklung und der Substratmorphologie zu verstehen, bietet die Abschattung des direkten Wasserstoffflusses durch die Oberflächenerhebungen einen Erklärungsansatz.

Zur Abscheidung konstanter Kristallinitätsprofile auf breiten kraterartigen Strukturen wurde das in Kapitel 4 entwickelte iterative Verfahren zwischen der Beobachtung des mikrokristallinen Wachstums und der Anpassung der Prozesseinstellungen verwendet. Es wurde unabhängig von der Substratmorphologie gezeigt, dass sich ein homogenes Schichtwachstum günstig auf die Solarzellenkonversionseffizienz auswirkt. Die Ursache für die Steigerung der Solarzellenkonversionseffizienz ist analog zu Kapitel 4 auf eine Erhöhung des Füllfaktors und eine Zunahme der externen Quanteneffizienz für Wellenlängen < 600 nm zurückzuführen.

Auf schmalen kraterartigen Strukturen wurde im für Solarzellen relevanten Kristallinitätsbereich trotz identischer Prozesseinstellungen ein signifikanter Einfluss der Substrattextur auf die Entwicklung der Raman-Kristallinität beobachtet. Die Substratmorphologie dominiert die Kristallinitätsentwicklung während der anfänglichen Wachstumsphase. Während des späteren Schichtwachstums flacht die auf die Absorberschicht übertragene Substratstruktur ab und der Einfluss auf das mikrokristalline Schichtwachstum wird schwächer. Zur Kompensation der morphologiebedingten Wachstumsunterschiede wurde die während der Siliziumabscheidung konstant gehaltene Silankonzentration gleichmäßig verringert. Durch die Anpassung der Kristallinitätsprofile ergaben sich insbesondere für die offene Klemmspannung und die externe Quanteneffizienz deutliche Veränderungen. Damit wurde gezeigt, dass das Angleichen des mikrokristallinen Wachstums auf unterschiedlich texturierten Substratoberflächen notwendig ist, um Trends in den Solarzellenparametern unabhängig vom Einfluss der Raman-Kristallinität zu detektieren.

Ausblick

Nach [32] steigt die Beschichtungsrate der Kammeroptiken für hohe Wachstumsraten an. Es ist anzunehmen, dass mit dem neu entwickelten, beschichtungsreduzierenden Bauelement auch bei hohen Wachstumsraten Raman-Spektren mit nahezu konstanter Signalintensität aufgenommen werden können. Daher wäre es für zukünftige Arbeiten interessant, die kristalline Entwicklung der Absorberschicht bei industrierelevanten Wachstumsraten von $> 1 \text{ nm/s}$ zu bestimmen. Für diese Wachstumsraten werden meist höhere Plasma-Anregungsfrequenzen [64] bzw. Leistungsdichten [190] verwendet. Beide Depositionsparameter wirken sich auf die Raman-Kristallinität von $\mu\text{-Si:H}$ aus.

In Kapitel 4 wurde ein homogenes Schichtwachstum der Absorberschicht bei einer Raman-Kristallinität von 60 % erzielt. Es wäre aufschlussreich, kontrollierte Kristallinitätsprofile bei unterschiedlichen Raman-Kristallinitäten abzuscheiden und die Auswirkungen auf die Solarzellenparameter zu untersuchen. Weiterhin besteht Unklarheit, ob ein Kristallinitätsprofil existiert, welches gleichzeitig zu optimalen Füllfaktoren, Kurzschlussstromdichten und offenen Klemmspannungen führt.

Das Modell zur Abschattung des direkten Wasserstoffflusses durch die strukturgebenden Elemente auf den kraterartigen Oberflächen sagt voraus, dass die Raman-Kristallinität zwischen den Oberflächenerhebungen am geringsten ist. Dieses Modell ließe sich mit ortsaufgelöster Transmissionselektronenmikroskopie verifizieren.

Mit dem Aufbau zur in-situ Raman-Spektroskopie kann neben der Messung der Raman-Kristallinität die plasmainduzierte Temperaturerhöhung der wachsenden Schicht ermittelt werden [32]. Dabei bestand die Herausforderung, ein für die Temperaturmessung ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen. Anhand der Wachstumsuntersuchungen auf den schmalen kraterartigen Strukturen wurde beobachtet, dass der Brechungsindexgradient an der Oberfläche der wachsenden Silizium-Schicht zu einer deutlichen Zunahme der detektierten Raman-Intensität führt. Die schmalen kraterartigen Strukturen bieten somit die Möglichkeit, das Signal-Rausch-Verhältnis zu erhöhen und die durch das Plasma verursachte Temperatursteigerung der wachsenden Silizium-Schicht präzise zu bestimmen.

Anhang

A.1 Standardeinstellungen zur Deposition der mikrokristallinen p- und i-Schichten

Tabelle A.1.1: Standardeinstellungen zur Abscheidung der mikrokristallinen p- und i-Schichten. Aufgeführt sind die Heizer-Temperatur T_H , der eingestellte Depositionsdruck p_D , die eingestellte Leistungsdichte P_{RF} und die Silankonzentration SC .

Schicht	T_H [°C]	p_D [Torr]	P_{RF} [W/cm ²]	SC [%]
p ($\mu\text{c-Si:H}$)	250	3,5	0,23	0,45
i ($\mu\text{c-Si:H}$)	200	10	~ 0,4	s. Kapitel

A.2 Substratübersicht

Tabelle A.2.1: Verwendete Substrate zur Untersuchung breiter kraterartiger Strukturen. Für alle Substrate ist der Kurzname (Abk.), der Schichtwiderstand R_{\square} und die Raman-Kristallinität der p-Schicht $I_C^{RS,p}$ angegeben.

Substrat (breit, kraterartig, ungeordnet)	Abk.	R_{\square} [Ω]	$I_C^{RS,p}$ [%]
ZnO:Al (kathodenzerstäubt, flach) [41]	Z1	3,0	55
ZnO:Al (kathodenzerst., 30 s in HCl geätzt) [41]	Z2	4,9	58
Text. Glas (mit kathodenzerst., nass-chemisch geätztem ZnO:Al) [167]	Z3	8,3	58
LPCVD-ZnO:B (20 min. Ar-Plasma) [84, 165]	Z4	12,5	58
LPCVD-ZnO:B (kein Ar-Plasma) [84, 165]	Z5	12,5	57
LPCVD-ZnO:B (45 min. Ar-Plasma) [84, 165, 188]	Z6	12,5	57

Tabelle A.2.2: Verwendete Substrate zur Untersuchung schmaler kraterartiger Strukturen. Für alle Substrate ist die Ätzzeit in Flusssäure t_{HF} , der Kurzname (Abk.), der Schichtwiderstand R_{\square} und die Raman-Kristallinität der p-Schicht $I_C^{\text{RS},p}$ angegeben.

Substrat (schmal, kraterartig, ungeordnet)	HF-Ätzzeit t_{HF} [s]	Abk.	R_{\square} [Ω]	$I_C^{\text{RS},p}$ [%]
	20	HF20	3,5	57
	40	HF40	3,6	59
ZnO:Al, durch Flusssäure (HF, 1 %) nass-chemisch geätzt	60	HF60	4,3	54
	80	HF80	4,6	53
	100	HF100	5,3	51
	140	HF140	8,4	52

Tabelle A.2.3: Verwendete Substrate zur Untersuchung periodisch angeordneter Strukturen. Für alle Proben ist die Periode p und der Kurzname (Abk.) angegeben. Der Schichtwiderstand R_{\square} des Substrates wurde auf einer flachen Referenz mit 80 nm ZnO:Al gemessen. Die Raman-Kristallinität der p-Schicht $I_C^{\text{RS},p}$ konnte wegen eines hohen Fluoreszenzsignals des verwendeten Imprint-Lacks nur für die Substrate mit $p = 354$ (P500 um 45° gedreht) und $p = 600$ nm bestimmt werden.

Substrat (periodisch angeordnet)	Periode p [nm]	Abk.	R_{\square} [Ω]	$I_C^{\text{RS},p}$ [%]
Periodische texturierte Oberflächen	354	P354		40
von Nano-Imprint-Substraten mit	500	P500		-
kathodenzerstäubtem ZnO:Al	600	P600	$\approx 60 - 80$	47
(80 nm)	800	P800		-
	1060	P1060		-

A.3 Numerische Berechnungen zur Abschätzung von Wasserstoff-Radikalen durch raue Oberflächen

Das folgende Programm wurde in MATLAB[®] geschrieben und berechnet die Abschätzung der Wasserstoffradikale in einer kraterartigen Vertiefung. Der Krater wird durch einen umgedrehten rotationssymmetrischen Kegel mit der Höhe h und Breite b beschrieben. Zur Veranschaulichung ist der zweidimensionale Querschnitt des Kegels in Abbildung A.3.1 gezeigt.

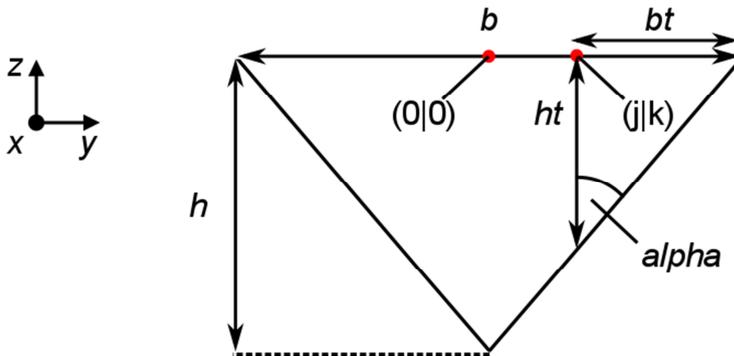


Abbildung A.3.1: Zweidimensionaler Querschnitt eines rotationssymmetrischen Kegels mit der Höhe h und Breite b . Die weiteren Variablen werden im Programmcode definiert.

Definition der Eingangsparameter (Kraterhöhe bzw -breite und Auflösung):

```
clear;
hc=inputdlg('Kraterhöhe in nm');
hb=char(hc);
h=str2double(hb);
bc=inputdlg('Kraterbreite in nm');
bb=char(bc);
b=str2double(bb);
Rc=inputdlg('Auflösung in nm');
Rb=char(Rc);
R=str2double(Rb);
Pixel=fix(b/R);
```

Erstellen einer zweidimensionalen Pixel-Karte (xy-Ebene, s. Abbildung A.3.1) mit dem Eintrag „0“ für die Koordinaten, welche innerhalb einer Kegelgrundfläche mit dem Durchmesser b liegen. Die anderen Koordinaten werden auf „1“ gesetzt:

```

Map=ones(Pixel+1,Pixel+1);
Mapxy(1,2:Pixel+2)=-0.5*b:R:0.5*b;
Mapxy(2:Pixel+2,1)=-0.5*b:R:0.5*b;
Mapxy(2:Pixel+2,2:Pixel+2)=Map;
for j=2:Pixel+2
    for k=2:Pixel+2
        if sqrt(Mapxy(j,1)^2+Mapxy(1,k)^2)<=b/2
            Mapxy(j,k)=0;
        else
            end;
    end;
end;

```

Berechnung von Vektoren vom Punkt (0|0) zu Punkten auf dem Kraterrand (s. Abbildung A.3.1):

```

Kreisvektor=zeros(360,3);
for i=1:1:360
    Kreisvektor(i,1)=i;
    Kreisvektor(i,2)=b*0.5*cosd(i);
    Kreisvektor(i,3)=b*0.5*sind(i);
end;

```

Festlegung verschiedener Startparameter und Abfrage, welche Punkte der oben definierten Pixel-Karte den Eintrag „0“ aufweisen:

```

Partikelsumme=0;
Partikel=0;
AbstandPunktKraterrandmin=zeros(360,2);
AbstandPunktKraterrandmin(:,1)=1:1:360;
for j=2:Pixel+2
    for k=2:Pixel+2
        if Mapxy(j,k)==0

```

Für einen Punkt (j|k) innerhalb der Kegelgrundfläche werden die Abstände zur Rand berechnet (Vektornorm). Mit „min(AbstandPunktKraterrandmin(:,2))“ wird der geringste Abstand herausgesucht (*bt*, s. Abbildung A.3.1):

```

        for i=1:360
            AbstandPunktKraterrandmin(i,2)=sqrt((Mapxy(1,k)-
                Kreisvektor(i,2))^2+(Mapxy(j,1)-Kreisvektor(i,3))^2);
        end;
        bt=min(AbstandPunktKraterrandmin(:,2));

```

Berechnung von *ht* (s. Abbildung A.3.1):

$$ht=bt*h./(b./2);$$

Für den Punkt (j|k) wird der Abstand zu jedem Punkt am Rand der Kegelgrundfläche bestimmt („AbstandPunktKraterrand“). Mit diesem Abstand lässt sich der Winkel α berechnen (s. Abbildung A.3.1 für den Fall „AbstandPunktKraterrand=bt“). Mit Kenntnis von α kann die Menge an Partikeln ermittelt werden, die unter kosinusförmigem Einfallswinkel aus allen Richtungen (1° -Schritte, for-Schleife zwischen 0° und 360°) auf die Krateroberfläche treffen (Integral von $\cos(\alpha)$ ist $\sin(\alpha)$):

```

for i=1:360
    AbstandPunktKraterrand=sqrt((Mapxy(1,k)-
    Kreisvektor(i,2))^2+(Mapxy(j,1)-Kreisvektor(i,3))^2);
    alpha=atand(AbstandPunktKraterrand/ht);
    Partikel=(1/360)*sind(alpha);
    Partikelsumme=Partikel+Partikelsumme;
end;
Mapxy(j,k)=Partikelsumme;
else
end;
Partikel=0;
Partikelsumme=0;
end;
end;

```

A.4 Transmissions- und Reflexionsmessungen

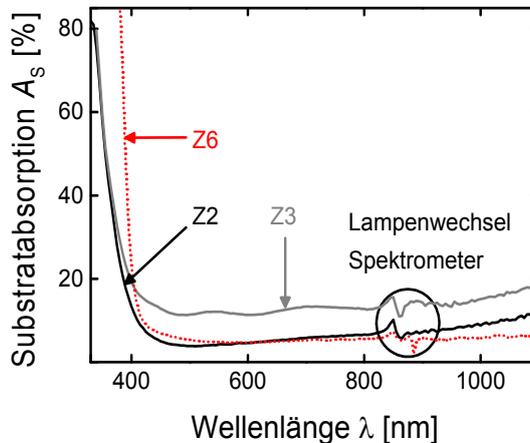


Abbildung A.4.1: Substratabsorption A_s von Z2 (in HCl geätztes ZnO:Al), Z3 (texturiertes Glas mit geätztem ZnO:Al) und Z6 (intrinsisch strukturiertes LPCVD-ZnO:B), aufgetragen gegen die Wellenlänge λ .

Literaturverzeichnis

- [1] F. W. Clarke, *The Data of Geochemistry*: U.S. Government Printing Office, 1920.
- [2] K. Mertens, *Photovoltaik: Lehrbuch zu Grundlagen, Technologie und Praxis*: Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, 2015.
- [3] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, “*A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power*”, *Journal of Applied Physics*, vol. 25, pp. 676-677, 1954.
- [4] J. K. Rath, “*Low temperature polycrystalline silicon: a review on deposition, physical properties and solar cell applications*”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 76, pp. 431-487, 2003.
- [5] D. E. Carlson, “*Recent developments in amorphous silicon solar cells*”, *Solar Energy Materials*, vol. 3, pp. 503-518, 1980.
- [6] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, “*Solar cell efficiency tables (Version 45)*”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 23, pp. 1-9, 2015.
- [7] K. Wilken, U. W. Paetzold, M. Meier, N. Prager, M. Fahland, F. Finger, and V. Smirnov, “*Nanoimprint texturing of transparent flexible substrates for improved light management in thin-film solar cells*”, *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, vol. 9, pp. 215-219, 2015.
- [8] F. Urbain, V. Smirnov, J.-P. Becker, U. Rau, F. Finger, J. Ziegler, B. Kaiser, and W. Jaegermann, “*a-Si:H/ μ c-Si:H tandem junction based photocathodes with high open-circuit voltage for efficient hydrogen production*”, *Journal of Materials Research*, vol. 29, pp. 2605-2614, 2014.
- [9] D. E. Carlson, and C. R. Wronski, “*Amorphous silicon solar cell*”, *Applied Physics Letters*, vol. 28, pp. 671-673, 1976.
- [10] O. Vetterl, F. Finger, R. Carius, P. Hapke, L. Houben, O. Kluth, A. Lambertz, A. Mück, B. Rech, and H. Wagner, “*Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics*”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 62, pp. 97-108, 2000.
- [11] J. Meier, S. Dubail, R. Fluckiger, D. Fischer, H. Keppner, and A. Shah, “*Intrinsic microcrystalline silicon (μ c-Si:H)-a promising new thin film solar cell material*”. pp. 409-412 vol.1, Year.

- [12] S. Hänni, D. T. L. Alexander, L. Ding, G. Bugnon, M. Boccard, C. Battaglia, P. Cuony, Escarre, J., G. Parascandolo, S. Nicolay, M. Cantoni, M. Despeisse, F. Meillaud, and C. Ballif, “*On the Interplay Between Microstructure and Interfaces in High-Efficiency Microcrystalline Silicon Solar Cells*”, IEEE Journal of Photovoltaics vol. 3, pp. 11-16, 2013.
- [13] M. N. van den Donker, T. Kilper, D. Grunsky, B. Rech, L. Houben, W. M. M. Kessels, and M. C. M. van de Sanden, “*Microcrystalline silicon deposition: Process stability and process control*”, Thin Solid Films, vol. 515, pp. 7455-7459, 2007.
- [14] S. N. Agbo, S. Dobrovolskiy, G. Wegh, R. A. C. M. M. van Swaaij, F. D. Tichelaar, P. Sutta, and M. Zeman, “*Structural analyses of seeded thin film microcrystalline silicon solar cell*”, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, vol. 22, pp. 346-355, 2014.
- [15] B. Yan, G. Yue, J. Yang, S. Guha, D. L. Williamson, D. Han, and C.-S. Jiang, “*Hydrogen dilution profiling for hydrogenated microcrystalline silicon solar cells*”, Applied Physics Letters, vol. 85, pp. 1955-1957, 2004.
- [16] Y. Mai, S. Klein, R. Carius, J. Wolff, A. Lambertz, F. Finger, and X. Geng, “*Microcrystalline silicon solar cells deposited at high rates*”, Journal of Applied Physics, vol. 97, pp. 114913, 2005.
- [17] P. Roca i Cabarrocas, “*Plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous, polymorphous and microcrystalline silicon films*”, Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 266–269, Part 1, pp. 31-37, 2000.
- [18] B. Rech, T. Roschek, T. Repmann, J. Müller, R. Schmitz, and W. Appenzeller, “*Microcrystalline silicon for large area thin film solar cells*”, Thin Solid Films, vol. 427, pp. 157-165, 2003.
- [19] L. Houben, M. Luysberg, P. Hapke, R. Carius, F. Finger, and H. Wagner, “*Structural properties of microcrystalline silicon in the transition from highly crystalline to amorphous growth*”, Philosophical Magazine A, vol. 77, pp. 1447-1460, 1998.
- [20] H. B. T. Li, R. H. Franken, J. K. Rath, and R. E. I. Schropp, “*Structural defects caused by a rough substrate and their influence on the performance of hydrogenated nano-crystalline silicon n-i-p solar cells*”, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 93, pp. 338-349, 2009.
- [21] M. Python, O. Madani, D. Dominé, F. Meillaud, E. Vallat-Sauvain, and C. Ballif, “*Influence of the substrate geometrical parameters on microcrystalline silicon growth for thin-film solar cells*”, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 93, pp. 1714-1720, 2009.
- [22] D. Y. Kim, R. Santbergen, K. Jäger, M. Sever, J. Krč, M. Topič, S. Hänni, C. Zhang, A. Heidt, M. Meier, R. A. C. M. M. van Swaaij, and M. Zeman, “*Effect of Substrate Morphology Slope Distributions on Light Scattering, nc-Si:H Film Growth, and Solar*

- Cell Performance*”, ACS Applied Materials & Interfaces, vol. 6, pp. 22061-22068, 2014.
- [23] A. A. Howling, B. Strahm, P. Colsters, L. Sansonnens, and C. Hollenstein, “*Fast equilibration of silane/hydrogen plasmas in large area RF capacitive reactors monitored by optical emission spectroscopy*”, Plasma Sources Science and Technology, vol. 16, pp. 679, 2007.
- [24] B. Strahm, A. A. Howling, L. Sansonnens, and C. Hollenstein, “*Plasma silane concentration as a determining factor for the transition from amorphous to microcrystalline silicon in SiH₄ /H₂ discharges*”, Plasma Sources Science and Technology, vol. 16, pp. 80, 2007.
- [25] R. W. Collins, A. S. Ferlauto, G. M. Ferreira, C. Chen, J. Koh, R. J. Koval, Y. Lee, J. M. Pearce, and C. R. Wronski, “*Evolution of microstructure and phase in amorphous, protocrystalline, and microcrystalline silicon studied by real time spectroscopic ellipsometry*”, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 78, pp. 143-180, 2003.
- [26] H. Fujiwara, M. Kondo, and A. Matsuda, “*Real-time spectroscopic ellipsometry studies of the nucleation and grain growth processes in microcrystalline silicon thin films*”, Physical Review B, vol. 63, pp. 115306, 2001.
- [27] S. Muthmann, F. Köhler, M. Meier, M. Hülsbeck, R. Carius, and A. Gordijn, “*Monitoring of the growth of microcrystalline silicon by plasma-enhanced chemical vapor deposition using in-situ Raman spectroscopy*”, physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters, vol. 5, pp. 144-146, 2011.
- [28] C. Smit, R. A. C. M. M. van Swaaij, H. Donker, A. M. H. N. Petit, W. M. M. Kessels, and M. C. M. van de Sanden, “*Determining the material structure of microcrystalline silicon from Raman spectra*”, Journal of Applied Physics, vol. 94, pp. 3582-3588, 2003.
- [29] H. Richter, Z. P. Wang, and L. Ley, “*The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon*”, Solid State Communications, vol. 39, pp. 625-629, 1981.
- [30] S. Muthmann, M. Meier, R. Schmitz, W. Appenzeller, A. Mück, and A. Gordijn, “*The effect of disturbed PECVD electrode surfaces on the homogeneity of microcrystalline silicon films*”, Surface and Coatings Technology, vol. 205, Supplement 2, pp. 415-418, 2011.
- [31] S. Muthmann, F. Köhler, M. Meier, M. Hülsbeck, R. Carius, and A. Gordijn, “*In-situ Raman spectroscopy used to study and control the initial growth phase of microcrystalline absorber layers for thin-film silicon solar cells*”, Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 358, pp. 1970-1973, 2012.
- [32] S. Muthmann, “*In-situ Raman spectroscopy : a method to study and control the growth of microcrystalline silicon for thin-film solar cells*”, RWTH Aachen, Dissertation, 2012 pp. 136, 2012.

- [33] W. C. Dash, and R. Newman, “*Intrinsic Optical Absorption in Single-Crystal Germanium and Silicon at 77°K and 300°K*”, Physical Review, vol. 99, pp. 1151-1155, 1955.
- [34] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*: Wiley - Interscience, 1969.
- [35] R. Sauer, *Halbleiterphysik: Lehrbuch für Physiker und Ingenieure*: Oldenbourg, 2009.
- [36] S. M. Sze, and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*: Wiley, 2006.
- [37] A. Shah, *Thin-Film Silicon Solar Cells*: EFPL Press, 2010.
- [38] P. Würfel, T. Trupke, T. Puzzer, E. Schäffer, W. Warta, and S. Glunz, “*Diffusion lengths of silicon solar cells from luminescence images*”, Journal of Applied Physics, vol. 101, pp. 123110, 2007.
- [39] C. Droz, M. Goerlitzer, N. Wyrsh, and A. Shah, “*Electronic transport in hydrogenated microcrystalline silicon: similarities with amorphous silicon*”, Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 266–269, Part 1, pp. 319-324, 2000.
- [40] J. Müller, B. Rech, J. Springer, and M. Vanecek, “*TCO and light trapping in silicon thin film solar cells*”, Solar Energy, vol. 77, pp. 917-930, 2004.
- [41] O. Kluth, B. Rech, L. Houben, S. Wieder, G. Schöpe, C. Beneking, H. Wagner, A. Löffl, and H. W. Schock, “*Texture etched ZnO:Al coated glass substrates for silicon based thin film solar cells*”, Thin Solid Films, vol. 351, pp. 247-253, 1999.
- [42] A. Luque, and S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*: Wiley, 2011.
- [43] S. Benagli, D. Borrello, E. Vallat-Sauvain, J. Meier, U. Kroll, J. Hoetzel, J. Bailat, J. Steinhauser, M. Marmelo, and G. Monteduro, “*High-efficiency amorphous silicon devices on LPCVD-ZnO TCO prepared in industrial KAI-M R&D reactor*”, 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference Hamburg, pp. 344-349, 2009.
- [44] R. Chittick, J. Alexander, and H. Sterling, “*The preparation and properties of amorphous silicon*”, Journal of the Electrochemical Society, vol. 116, pp. 77-81, 1969.
- [45] W. E. Spear, and P. G. Le Comber, “*Substitutional doping of amorphous silicon*”, Solid State Communications, vol. 17, pp. 1193-1196, 1975.
- [46] S. Vepřek, and V. Mareček, “*The preparation of thin layers of Ge and Si by chemical hydrogen plasma transport*”, Solid-State Electronics, vol. 11, pp. 683-684, 1968.
- [47] W. E. Spear, “*Doped amorphous semiconductors*”, Advances in Physics, vol. 26, pp. 811-845, 1977.

- [48] M. H. Brodsky, M. Cardona, and J. J. Cuomo, “*Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering*”, *Physical Review B*, vol. 16, pp. 3556-3571, 1977.
- [49] A. Matsuda, “*Growth mechanism of microcrystalline silicon obtained from reactive plasmas*”, *Thin Solid Films*, vol. 337, pp. 1-6, 1999.
- [50] D. Kaplan, N. Sol, G. Velasco, and P. A. Thomas, “*Hydrogenation of evaporated amorphous silicon films by plasma treatment*”, *Applied Physics Letters*, vol. 33, pp. 440-442, 1978.
- [51] J. F. Graczyk, “*Structure of glow discharge amorphous silicon*”, *physica status solidi (a)*, vol. 55, pp. 231-242, 1979.
- [52] R. Singh, S. Prakash, N. N. Shukla, and R. Prasad, “*Sample dependence of the structural, vibrational, and electronic properties of a-Si: H: A density-functional-based tight-binding study*”, *Physical Review B*, vol. 70, pp. 115213, 2004.
- [53] D. Weaire, and M. F. Thorpe, “*Electronic Properties of an Amorphous Solid. I. A Simple Tight-Binding Theory*”, *Physical Review B*, vol. 4, pp. 2508-2520, 1971.
- [54] R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*: Cambridge University Press, 2005.
- [55] W. B. Jackson, and N. M. Amer, “*Direct measurement of gap-state absorption in hydrogenated amorphous silicon by photothermal deflection spectroscopy*”, *Physical Review B*, vol. 25, pp. 5559-5562, 1982.
- [56] P. A. Thomas, M. H. Brodsky, D. Kaplan, and D. Lepine, “*Electron spin resonance of ultrahigh vacuum evaporated amorphous silicon: In situ and ex situ studies*”, *Physical Review B*, vol. 18, pp. 3059-3073, 1978.
- [57] O. Astakhov, R. Carius, F. Finger, Y. Petrusenko, V. Borysenko, and D. Barankov, “*Relationship between defect density and charge carrier transport in amorphous and microcrystalline silicon*”, *Physical Review B*, vol. 79, pp. 104205, 2009.
- [58] R. Carius, F. Finger, U. Backhausen, M. Luysberg, P. Hapke, L. Houben, M. Otte, and H. Overhof, “*Electronic Properties of Microcrystalline Silicon*”, *MRS Online Proceedings Library*, vol. 467, 1997.
- [59] J. R. Chelikowsky, and M. L. Cohen, “*Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors*”, *Physical Review B*, vol. 14, pp. 556-582, 1976.
- [60] G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, and Y. Goldstein, “*Disorder and the Optical-Absorption Edge of Hydrogenated Amorphous Silicon*”, *Physical Review Letters*, vol. 47, pp. 1480-1483, 1981.

- [61] W. Beyer, *Hydrogen incorporation in amorphous silicon and processes of its release*, in: *Tetraedrally-bonded amorphous semiconductors*, pp. 129-146, New York: Plenum Press, 1985.
- [62] R. H. Klazes, M. H. L. M. van den Broek, J. Bezemer, and S. Radelaar, “*Determination of the optical bandgap of amorphous silicon*”, *Philosophical Magazine Part B*, vol. 45, pp. 377-383, 1982.
- [63] M. A. Green, *Solar cells: operating principles, technology, and system applications*: Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1982.
- [64] M. Luysberg, P. Hapke, R. Carius, and F. Finger, “*Structure and growth of hydrogenated microcrystalline silicon: Investigation by transmission electron microscopy and Raman spectroscopy of films grown at different plasma excitation frequencies*”, *Philosophical Magazine A*, vol. 75, pp. 31-47, 1997.
- [65] R. J. Kobliska, and S. A. Solin, “*Raman Spectrum of Wurtzite Silicon*”, *Physical Review B*, vol. 8, pp. 3799-3802, 1973.
- [66] F. Finger, J. Müller, C. Malten, and H. Wagner, “*Electronic states in hydrogenated microcrystalline silicon*”, *Philosophical Magazine Part B*, vol. 77, pp. 805-830, 1998.
- [67] U. Kroll, J. Meier, A. Shah, S. Mikhailov, and J. Weber, “*Hydrogen in amorphous and microcrystalline silicon films prepared by hydrogen dilution*”, *Journal of Applied Physics*, vol. 80, pp. 4971-4975, 1996.
- [68] A. L. Baia Neto, A. Lambertz, R. Carius, and F. Finger, “*Relationships between structure, spin density and electronic transport in 'solar-grade' microcrystalline silicon films*”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 299–302, Part 1, pp. 274-279, 2002.
- [69] V. Smirnov, S. Reynolds, C. Main, F. Finger, and R. Carius, “*Aging effects in microcrystalline silicon films studied by transient photoconductivity*”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 338–340, pp. 421-424, 2004.
- [70] S. Vepřek, Z. Iqbal, R. O. Kuhne, P. Capezzuto, F. A. Sarott, and J. K. Gimzewski, “*Properties of microcrystalline silicon. IV. Electrical conductivity, electron spin resonance and the effect of gas adsorption*”, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 16, pp. 6241, 1983.
- [71] Jatindra K. Rath, H. Meiling, and R. Schropp, “*Purely Intrinsic Poly-silicon Films for n-i-p Solar Cells*”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 36, pp. 5436, 1997.
- [72] H. Overhof, M. Otte, M. Schmidtke, U. Backhausen, and R. Carius, “*The transport mechanism in micro-crystalline silicon*”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 227–230, Part 2, pp. 992-995, 1998.

- [73] T. Dylla, S. Reynolds, R. Carius, and F. Finger, “*Electron and hole transport in microcrystalline silicon solar cells studied by time-of-flight photocurrent spectroscopy*”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, pp. 1093-1096, 2006.
- [74] M. Tzolov, F. Finger, R. Carius, and P. Hapke, “*Optical and transport studies on thin microcrystalline silicon films prepared by very high frequency glow discharge for solar cell applications*”, *Journal of Applied Physics*, vol. 81, pp. 7376-7385, 1997.
- [75] M. Kondo, Y. Toyoshima, A. Matsuda, and K. Ikuta, “*Substrate dependence of initial growth of microcrystalline silicon in plasma-enhanced chemical vapor deposition*”, *Journal of Applied Physics*, vol. 80, pp. 6061-6063, 1996.
- [76] A. Matsuda, “*Microcrystalline silicon.: Growth and device application*”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 338–340, pp. 1-12, 2004.
- [77] A. Matsuda, “*Formation kinetics and control of microcrystallite in $\mu\text{-Si:H}$ from glow discharge plasma*”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 59–60, Part 2, pp. 767-774, 1983.
- [78] C. C. Tsai, G. B. Anderson, R. Thompson, and B. Wacker, “*Control of silicon network structure in plasma deposition*”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 114, Part 1, pp. 151-153, 1989.
- [79] K. Nakamura, K. Yoshino, S. Takeoka, and I. Shimizu, “*Roles of Atomic Hydrogen in Chemical Annealing*”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 34, pp. 442, 1995.
- [80] H. Shirai, D. Das, J. i. Hanna, and I. Shimizu, “*A novel preparation technique for preparing hydrogenated amorphous silicon with a more rigid and stable Si network*”, *Applied Physics Letters*, vol. 59, pp. 1096-1098, 1991.
- [81] F. J. Haug, and C. Ballif, “*Light management in thin film silicon solar cells*”, *Energy & Environmental Science*, vol. 8, pp. 824-837, 2015.
- [82] M. Zeman, O. Isabella, K. Jäger, R. Santbergen, S. Solntsev, M. Topic, and J. Krc, “*Advanced Light Management Approaches for Thin-Film Silicon Solar Cells*”, *Energy Procedia*, vol. 15, pp. 189-199, 2012.
- [83] H. Crew, C. Huygens, T. Young, A. J. Fresnel, and F. Arago, *The Wave Theory of Light: Memoirs of Huygens, Young and Fresnel*: American Book Company, 1900.
- [84] J. Bailat, D. Domine, R. Schluchter, J. Steinhauser, S. Fay, F. Freitas, C. Bucher, L. Feitknecht, X. Niquille, T. Tscherner, A. Shah, and C. Ballif, “*High-Efficiency P-I-N Microcrystalline and Micromorph Thin Film Silicon Solar Cells Deposited on LPCVD ZnO Coated Glass Substrates*”, *IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energie Conversion*, vol. 2, pp. 1533-1536, 2006.
- [85] E. Yablonovitch, and G. D. Cody, “*Intensity enhancement in textured optical sheets for solar cells*”, *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 29, pp. 300-305, 1982.

- [86] E. Yablonovitch, “*Statistical ray optics*”, Journal of the Optical Society of America, vol. 72, pp. 899-907, 1982.
- [87] R. Dewan, V. Jovanov, S. Hamraz, and D. Knipp, “*Analyzing periodic and random textured silicon thin film solar cells by Rigorous Coupled Wave Analysis*”, Scientific Reports, vol. 4, pp. 6029, 2014.
- [88] C. Haase, and H. Stiebig, “*Thin-film silicon solar cells with efficient periodic light trapping texture*”, Applied Physics Letters, vol. 91, pp. 061116, 2007.
- [89] U. W. Paetzold, S. Lehnen, K. Bittkau, U. Rau, and R. Carius, “*Nanoscale Observation of Waveguide Modes Enhancing the Efficiency of Solar Cells*”, Nano Letters, vol. 14, pp. 6599-6605, 2014.
- [90] U. W. Paetzold, M. Smeets, M. Meier, K. Bittkau, T. Merdzhanova, V. Smirnov, D. Michaelis, C. Waechter, R. Carius, and U. Rau, “*Disorder improves nanophotonic light trapping in thin-film solar cells*”, Applied Physics Letters, vol. 104, pp. 131102, 2014.
- [91] C. Battaglia, C.-M. Hsu, K. Söderström, J. Escarré, F.-J. Haug, M. Charrière, M. Boccard, M. Despeisse, D. T. L. Alexander, M. Cantoni, Y. Cui, and C. Ballif, “*Light Trapping in Solar Cells: Can periodic beat random?*”, ACS Nano, vol. 6, pp. 2790-2797, 2012.
- [92] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, “*Atomic Force Microscope*”, Physical Review Letters, vol. 56, pp. 930-933, 1986.
- [93] F. J. Giessibl, “*Atomic resolution of the silicon (111)-(7x7) surface by atomic force microscopy*”, Science, vol. 267, pp. 68-71, 1995.
- [94] NanoWorld-AG, “*NCHR-AFM-Sonde*”, www.nanoandmore.com/AFM-Probe-NCHR.html, 30.06.2015.
- [95] E. S. Gadelmawla, M. M. Koura, T. M. A. Maksoud, I. M. Elewa, and H. H. Soliman, “*Roughness parameters*”, Journal of Materials Processing Technology, vol. 123, pp. 133-145, 2002.
- [96] M. Knoll, and E. Ruska, “*Das Elektronenmikroskop*”, Zeitschrift für Physik, vol. 78, pp. 318-339, 1932.
- [97] M. von Ardenne, “*Das Elektronen-Rastermikroskop*”, Zeitschrift für Physik, vol. 109, pp. 553-572, 1938.
- [98] C. V. Raman, and K. S. Krishnan, “*A new type of secondary radiation*”, Nature, vol. 121, pp. 501-502, 1928.
- [99] A. Smekal, “*Zur Quantentheorie der Dispersion*”, Naturwissenschaften, vol. 11, pp. 873-875, 1923.

- [100] R. Loudon, “*The Raman effect in crystals*”, *Advances in Physics*, vol. 13, pp. 423-482, 1964.
- [101] B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*: Wiley, 2008.
- [102] J. W. Strutt, “*On the scattering of light by small particles*”, *Philosophical Magazine Series 4*, vol. 41, pp. 447-454, 1871.
- [103] G. G. Stokes, “*On the change of refrangibility of light*”, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 142, pp. 463-562, 1852.
- [104] C. V. Raman, and K. S. Krishnan, “*The Production of New Radiations by Light Scattering. Part I*”, *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 122, pp. 23-35, 1929.
- [105] J. H. Parker, D. W. Feldman, and M. Ashkin, “*Raman Scattering by Silicon and Germanium*”, *Physical Review*, vol. 155, pp. 712-714, 1967.
- [106] J. E. Smith, M. H. Brodsky, B. L. Crowder, M. I. Nathan, and A. Pinczuk, “*Raman Spectra of Amorphous Si and Related Tetrahedrally Bonded Semiconductors*”, *Physical Review Letters*, vol. 26, pp. 642-646, 1971.
- [107] F. Köhler, S. Schicho, B. Wolfrum, A. Gordijn, S. E. Pust, and R. Carius, “*Gradient etching of silicon-based thin films for depth-resolved measurements: The example of Raman crystallinity*”, *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 2605-2608, 2012.
- [108] F. Köhler, “*Zur Mikrostruktur siliziumbasierter Dünnschichten für die Photovoltaik*”, Dissertation RWTH Aachen 2013.
- [109] A. Beer, “*Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten*”, *Annalen der Physik und Chemie*, vol. 86, pp. 78-88, 1852.
- [110] T. Repmann, “*Stapelsolarzellen aus amorphem und mikrokristallinem Silizium*”, Dissertation / PhD Thesis, Jülich, 2003.
- [111] A. F. Zobaa, and R. C. Bansal, *Handbook of Renewable Energy Technology*: World Scientific, 2011.
- [112] J. Metzdorf, “*Calibration of solar cells. 1: The differential spectral responsivity method*”, *Applied Optics*, vol. 26, pp. 1701-1708, 1987.
- [113] T. Zimmermann, “*High-rate growth of hydrogenated amorphous and microcrystalline silicon for thin-film silicon solar cells using dynamic very-high frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition*”, Dissertation, RWTH Aachen, 2013.

- [114] J. Perrin, O. Leroy, and M. C. Bordage, “*Cross-Sections, Rate Constants and Transport Coefficients in Silane Plasma Chemistry*”, Contributions to Plasma Physics, vol. 36, pp. 3-49, 1996.
- [115] I. Langmuir, “*Oscillations in Ionized Gases*”, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, vol. 14, pp. 627-637, 1928.
- [116] M. A. Lieberman, and A. J. Lichtenberg, “*Principles of plasma discharges and materials processing*”, MRS Bulletin, vol. 30, pp. 899-901, 1994.
- [117] F. Paschen, “*Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz*”, Annalen der Physik, vol. 273, pp. 69-96, 1889.
- [118] I. Langmuir, “*POSITIVE ION CURRENTS FROM THE POSITIVE COLUMN OF MERCURY ARCS*”, Science, vol. 58, pp. 290-291, October 12, 1923, 1923.
- [119] A. Gallagher, “*Neutral radical deposition from silane discharges*”, Journal of Applied Physics, vol. 63, pp. 2406-2413, 1988.
- [120] P. Horvath, and A. Gallagher, “*Surface radicals in silane/hydrogen discharges*”, Journal of Applied Physics, vol. 105, pp. 013304, 2009.
- [121] J. Perrin, M. Shiratani, P. Kae-Nune, H. Videlot, J. Jolly, and J. Guillon, “*Surface reaction probabilities and kinetics of H, SiH₃, Si₂H₅, CH₃, and C₂H₅ during deposition of a-Si:H and a-C:H from H₂, SiH₄, and CH₄ discharges*”, Journal of Vacuum Science & Technology A, vol. 16, pp. 278-289, 1998.
- [122] W. M. M. Kessels, M. G. H. Boogaarts, J. P. M. Hoefnagels, D. C. Schram, and M. C. M. van de Sanden, “*Improvement of hydrogenated amorphous silicon properties with increasing contribution of SiH₃ to film growth*”, Journal of Vacuum Science & Technology A, vol. 19, pp. 1027-1029, 2001.
- [123] A. Lambertz, F. Finger, and R. Carius, “*Silicon solar cells and material near the transition from microcrystalline to amorphous growth*”, Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan vol. 2, pp. 1804-1807, 2003.
- [124] M. N. van den Donker, R. Schmitz, W. Appenzeller, B. Rech, W. M. M. Kessels, and M. C. M. van de Sanden, “*The role of plasma induced substrate heating during high rate deposition of microcrystalline silicon solar cells*”, Thin Solid Films, vol. 511–512, pp. 562-566, 2006.
- [125] G. Lihui, K. Michio, F. Makoto, S. Kimihiko, and M. Akihisa, “*High Rate Deposition of Microcrystalline Silicon Using Conventional Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*”, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 37, pp. 1116, 1998.

- [126] M. Meier, S. Muthmann, A. J. Flikweert, G. Dingemans, M. C. M. van de Sanden, and A. Gordijn, “*In-situ transmission measurements as process control for thin-film silicon solar cells*”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, pp. 3328-3332, 2011.
- [127] M. Python, E. Vallat-Sauvain, J. Bailat, D. Dominé, L. Fesquet, A. Shah, and C. Ballif, “*Relation between substrate surface morphology and microcrystalline silicon solar cell performance*”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, pp. 2258-2262, 2008.
- [128] V. Jovanov, X. Xu, S. Shrestha, M. Schulte, J. Hüpkes, and D. Knipp, “*Predicting the Interface Morphologies of Silicon Films on Arbitrary Substrates: Application in Solar Cells*”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, pp. 7109-7116, 2013.
- [129] F. L. Galeener, “*Planar rings in glasses*”, *Solid State Communications*, vol. 44, pp. 1037-1040, 1982.
- [130] L. Bergmann, and C. Schaefer, *Optik, Wellen- und Teilchenoptik*: Walter de Gruyter, 2008.
- [131] T. Young, “*The Bakerian Lecture: On the Theory of Light and Colours*”, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 92, pp. 12-48, 1802.
- [132] L. B. Loeb, *The Kinetic Theory of Gases*: Dover Publications, 2004.
- [133] B. P. É. Clapeyron, “*Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur*”, *Journal de l'École Polytechnique*, vol. XIV, pp. 153, 1834.
- [134] C. Yamada, and E. Hirota, “*Detection of the Silyl Radical SiH₃ by Infrared Diode-Laser Spectroscopy*”, *Physical Review Letters*, vol. 56, pp. 923-925, 1986.
- [135] E. Warburg, “*Ueber die Entstehung der Spitzenentladung*”, *Annalen der Physik*, vol. 302, pp. 652-659, 1898.
- [136] C. A. Coulomb, “*Premier Mémoire sur l'Électricité et le Magnétisme*”, *Mémoires de l'Académie Royale des Science*, pp. 569-577, 1788.
- [137] O. Vetterl, “*On the Physics of Microcrystalline Silicon Thin Film Solar Cells*”, *Dissertation Universität Düsseldorf*, 2001.
- [138] M. N. v. d. Donker, B. Rech, W. M. M. Kessels, and M. C. M. v. d. Sanden, “*Transient depletion of source gases during materials processing: a case study on the plasma deposition of microcrystalline silicon*”, *New Journal of Physics*, vol. 9, pp. 280, 2007.
- [139] J.-H. Zhou, K. Ikuta, T. Yasuda, T. Umeda, S. Yamasaki, and K. Tanaka, “*Growth of amorphous-layer-free microcrystalline silicon on insulating glass substrates by plasma-enhanced chemical vapor deposition*”, *Applied Physics Letters*, vol. 71, pp. 1534-1536, 1997.

- [140] J. A. KONINGSTEIN, *Introduction to the Theory of the Raman Effect*, pp. 2: D. REIDEL PUBLISHING COMPANY DORDRECHT, 1972.
- [141] E. Vallat-Sauvain, C. Droz, F. Meillaud, J. Bailat, A. Shah, and C. Ballif, “*Determination of Raman emission cross-section ratio in hydrogenated microcrystalline silicon*”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, pp. 1200-1203, 2006.
- [142] A. Zwick, and R. Carles, “*Multiple-order Raman scattering in crystalline and amorphous silicon*”, *Physical Review B*, vol. 48, pp. 6024-6032, 1993.
- [143] C. Ross, Y. Mai, R. Carius, and F. Finger, “*Use of seed layers for structure, optical, and electronic transport measurements on microcrystalline silicon on glass*”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 19, pp. 715-723, 2011.
- [144] T. Fink, S. Muthmann, A. Mück, A. Gordijn, R. Carius, and M. Meier, “*Interplay between crystallinity profiles and the performance of microcrystalline thin-film silicon solar cells studied by in-situ Raman spectroscopy*”, *Journal of Applied Physics*, vol. 118, pp. 215304, 2015.
- [145] V. Smirnov, C. Das, T. Melle, A. Lambertz, M. Hülsbeck, R. Carius, and F. Finger, “*Improved homogeneity of microcrystalline absorber layer in thin-film silicon tandem solar cells*”, *Materials Science and Engineering: B*, vol. 159–160, pp. 44-47, 2009.
- [146] T. Kilper, M. N. van den Donker, R. Carius, B. Rech, G. Bräuer, and T. Repmann, “*Process control of high rate microcrystalline silicon based solar cell deposition by optical emission spectroscopy*”, *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 4633-4638, 2008.
- [147] A. V. Shah, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz, and U. Graf, “*Material and solar cell research in microcrystalline silicon*”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 78, pp. 469-491, 2003.
- [148] M. N. van den Donker, B. Rech, F. Finger, L. Houben, W. M. M. Kessels, and M. C. M. van de Sanden, “*Deposition of highly efficient microcrystalline silicon solar cells under conditions of low H₂ dilution: the role of the transient depletion induced incubation layer*”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 15, pp. 291-301, 2007.
- [149] K. Saitoh, M. Kondo, M. Fukawa, T. Nishimiya, A. Matsuda, W. Futako, and I. Shimizu, “*Role of the hydrogen plasma treatment in layer-by-layer deposition of microcrystalline silicon*”, *Applied Physics Letters*, vol. 71, pp. 3403-3405, 1997.
- [150] A. Gordijn, A. Pollet-Villard, and F. Finger, “*At the limit of total silane gas utilization for preparation of high-quality microcrystalline silicon solar cells at high-rate plasma deposition*”, *Applied Physics Letters*, vol. 98, pp. 211501, 2011.

- [151] K. Shimakawa, “*Percolation-controlled electronic properties in microcrystalline silicon: effective medium approach*”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 266–269, Part 1, pp. 223-226, 2000.
- [152] Y. Sobajima, S. Kamanaru, H. Muto, J. Chantana, C. Sada, A. Matsuda, and H. Okamoto, “*Effect of thermal annealing and hydrogen-plasma treatment in boron-doped microcrystalline silicon*”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, pp. 1966-1969, 2012.
- [153] Y.-M. Li, L. Li, J. A. A. Selvan, A. E. Delahoy, and R. A. Levy, “*Effects of seeding methods on the fabrication of microcrystalline silicon solar cells using radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition*”, *Thin Solid Films*, vol. 483, pp. 84-88, 2005.
- [154] I. Kaiser, N. H. Nickel, W. Fuhs, and W. Pilz, “*Hydrogen-mediated structural changes of amorphous and microcrystalline silicon*”, *Physical Review B*, vol. 58, pp. R1718-R1721, 1998.
- [155] M. Otobe, M. Kimura, and S. Oda, “*Selective Etching of Hydrogenated Amorphous Silicon by Hydrogen Plasma*”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 33, pp. 4442, 1994.
- [156] R. C. v. Oort, M. J. Geerts, J. C. v. d. Heuvel, and J. W. Metselaar, “*Hydrogen plasma etching of amorphous and microcrystalline silicon*”, *Electronics Letters*, 23, 1987.
- [157] H. Fujiwara, M. Kondo, and A. Matsuda, “*Microcrystalline silicon nucleation sites in the sub-surface of hydrogenated amorphous silicon*”, *Surface Science*, vol. 497, pp. 333-340, 2002.
- [158] H. Sai, K. Maejima, T. Matsui, T. Koida, M. Kondo, S. Nakao, Y. Takeuchi, H. Katayama, and S. Yoshida, “*High-efficiency microcrystalline silicon solar cells on honeycomb textured substrates grown with high-rate VHF plasma-enhanced chemical vapor deposition*”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 54, pp. 08KB05, 2015.
- [159] S. Hänni, G. Bugnon, G. Parascandolo, M. Boccard, J. Escarré, M. Despeisse, F. Meillaud, and C. Ballif, “*High-efficiency microcrystalline silicon single-junction solar cells*”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 21, pp. 821-826, 2013.
- [160] P. Couty, M. Duchamp, K. Söderström, A. Kovács, R. E. Dunin-Borkowski, L. Sansonnens, and Y. Ziegler, “*Transmission electron microscopy of amorphous tandem thin-film silicon modules produced by a roll-to-roll process on plastic foil*”, 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, pp. 2395 - 2398, 2011.
- [161] M. Berginski, J. Hüpkes, A. Gordijn, W. Reetz, T. Wätjen, B. Rech, and M. Wuttig, “*Experimental studies and limitations of the light trapping and optical losses in*

- microcrystalline silicon solar cells*”, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 92, pp. 1037-1042, 2008.
- [162] R. Dewan, J. I. Owen, D. Madzharov, V. Jovanov, J. Hüpkes, and D. Knipp, “*Analyzing nanotextured transparent conductive oxides for efficient light trapping in silicon thin film solar cells*”, Applied Physics Letters, vol. 101, pp. 103903, 2012.
- [163] Y. Nasuno, M. Kondo, and A. Matsuda, “*Effects of Substrate Surface Morphology on Microcrystalline Silicon Solar Cells*”, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 40, pp. L303, 2001.
- [164] A. Poruba, A. Fejfar, Z. Remeš, J. Špringer, M. Vaněček, J. Kočka, J. Meier, P. Torres, and A. Shah, “*Optical absorption and light scattering in microcrystalline silicon thin films and solar cells*”, Journal of Applied Physics, vol. 88, pp. 148-160, 2000.
- [165] S. Faÿ, L. Feitknecht, R. Schlüchter, U. Kroll, E. Vallat-Sauvain, and A. Shah, “*Rough ZnO layers by LP-CVD process and their effect in improving performances of amorphous and microcrystalline silicon solar cells*”, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 90, pp. 2960-2967, 2006.
- [166] S. Faÿ, U. Kroll, C. Bucher, E. Vallat-Sauvain, and A. Shah, “*Low pressure chemical vapour deposition of ZnO layers for thin-film solar cells: temperature-induced morphological changes*”, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 86, pp. 385-397, 2005.
- [167] N. Sommer, S. Götzendörfer, F. Köhler, M. Ziegner, and J. Hüpkes, “*Influence of deposition conditions and substrate morphology on the electrical properties of sputtered ZnO:Al grown on texture-etched glass*”, Thin Solid Films, vol. 568, pp. 25-30, 2014.
- [168] D. Nečas, <http://gwyddion.net/>, gwyddion 2.36, 2014.
- [169] G. Jost, E. Bunte, J. Worbs, H. Siekmann, and J. Hüpkes, “*Surface Characterization of Sputtered ZnO:Al for Silicon Thin-Film Solar Cells*”, in 25th PVSEC, Valencia, Spain, 2010.
- [170] C. Ross, J. Herion, R. Carius, and H. Wagner, “*Nucleation and growth of low-temperature fine-crystalline silicon: a scanning probe microscopy and Raman spectroscopy study of the influence of hydrogen and different substrates*”, Materials Science and Engineering: B, vol. 72, pp. 1-6, 2000.
- [171] T. Sekimoto, M. Matsumoto, M. Hishida, and A. Terakawa, “*Impact of microcrystalline-silicon surface-morphology on film quality and solar cell performance*”, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 53, pp. 095501, 2014.
- [172] J. I. Owen, J. Hüpkes, H. Zhu, E. Bunte, and S. E. Pust, “*Novel etch process to tune crater size on magnetron sputtered ZnO:Al*”, physica status solidi (a), vol. 208, pp. 109-113, 2011.

- [173] M. Meier, U. W. Paetzold, M. Ghosh, and R. van Erven, “*Periodic nano-textures enhance efficiency in multi-junction silicon thin-film solar cells*”, *physica status solidi (a)*, vol. 212, pp. 30-35, 2015.
- [174] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, “*Nanoimprint lithography*”, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 14, pp. 4129-4133, 1996.
- [175] M. Sever, B. Lipovšek, J. Krč, A. Čampa, G. Sánchez Plaza, F.-J. Haug, M. Duchamp, W. Soppe, and M. Topič, “*Combined model of non-conformal layer growth for accurate optical simulation of thin-film silicon solar cells*”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 119, pp. 59-66, 2013.
- [176] P. Roca i Cabarrocas, and S. Hamma, “*Microcrystalline silicon growth on a-Si:H: effects of hydrogen*”, *Thin Solid Films*, vol. 337, pp. 23-26, 1999.
- [177] A. Fontcuberta i Morral, J. Bertomeu, and P. Roca i Cabarrocas, “*The role of hydrogen in the formation of microcrystalline silicon*”, *Materials Science and Engineering: B*, vol. 69–70, pp. 559-563, 2000.
- [178] J. E. Gerbi, and J. R. Abelson, “*Deposition of microcrystalline silicon: Direct evidence for hydrogen-induced surface mobility of Si adspecies*”, *Journal of Applied Physics*, vol. 89, pp. 1463-1469, 2001.
- [179] B. Lyka, E. Amanatides, and D. Mataras, “*Relative importance of hydrogen atom flux and ion bombardment to the growth of $\mu\text{-Si:H}$ thin films*”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, pp. 1049-1054, 2006.
- [180] H. Shirai, B. Drévilion, and I. Shimizu, “*Role of Hydrogen Plasma during Growth of Hydrogenated Microcrystalline Silicon: In Situ UV-Visible and Infrared Ellipsometry Study*”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 33, pp. 5590, 1994.
- [181] G. Dingemans, M. N. van den Donker, D. Hrunski, A. Gordijn, W. M. M. Kessels, and M. C. M. van de Sanden, “*The atomic hydrogen flux to silicon growth flux ratio during microcrystalline silicon solar cell deposition*”, *Applied Physics Letters*, vol. 93, pp. 111914, 2008.
- [182] Y. Abe, A. Fukushima, K. Takeda, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine, and M. Hori, “*Critical flux ratio of hydrogen radical to film precursor in microcrystalline silicon deposition for solar cells*”, *Applied Physics Letters*, vol. 101, pp. 172109, 2012.
- [183] Y. Abe, S. Kawashima, A. Fukushima, Y. Lu, K. Takeda, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine, and M. Hori, “*Impact of hydrogen radical-injection plasma on fabrication of microcrystalline silicon thin film for solar cells*”, *Journal of Applied Physics*, vol. 113, pp. 033304, 2013.
- [184] Z. Iqbal, S. Vepřek, A. P. Webb, and P. Capezzuto, “*Raman scattering from small particle size polycrystalline silicon*”, *Solid State Communications*, vol. 37, pp. 993-996, 1981.

- [185] W. Pauli, Jr., “Über das Wasserstoffspektrum vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik”, *Zeitschrift für Physik*, vol. 36, pp. 336-363, 1926.
- [186] M. Pelliccione, T. Karabacak, C. Gaire, G. C. Wang, and T. M. Lu, “Mound formation in surface growth under shadowing”, *Physical Review B*, vol. 74, pp. 125420, 2006.
- [187] T. Karabacak, “Thin-film growth dynamics with shadowing and re-emission effects”, *Journal of Nanophotonics*, vol. 5, pp. 052501-052501-18, 2011.
- [188] G. Bugnon, G. Parascandolo, T. Söderström, P. Cuony, M. Despeisse, S. Hänni, J. Holovský, F. Meillaud, and C. Ballif, “A new view of microcrystalline silicon: the role of plasma processing in achieving a dense and stable absorber material for photovoltaic applications”, *Advanced Functional Materials*, vol. 22, pp. 3665-3671, 2012.
- [189] T. C. M. Müller, B. E. Pieters, U. Rau, and T. Kirchartz, “Analysis of the series resistance in pin-type thin-film silicon solar cells”, *Journal of Applied Physics*, vol. 113, pp. 134503, 2013.
- [190] S. Michard, M. Meier, B. Grootoink, O. Astakhov, A. Gordijn, and F. Finger, “High deposition rate processes for the fabrication of microcrystalline silicon thin films”, *Materials Science and Engineering: B*, vol. 178, pp. 691-694, 2013.

Publikationen als Erstautor

T. Fink, S. Muthmann, A. Mück, A. Gordijn, R. Carius, and M. Meier, “*Interplay between crystallinity profiles and the performance of microcrystalline thin-film silicon solar cells studied by in-situ Raman spectroscopy*”, Journal of Applied Physics, vol. 118, no. 21, pp. 215304, 2015.

T. Fink, S. Muthmann, and M. Meier, "Highly controlled microcrystalline silicon growth using in-situ Raman spectroscopy", IEEE Conference Proceedings New Orleans, USA, pp. 1-3, 2015.

T. Fink, N. Sommer, U.W. Paetzold, M. Smeets, G. Jost, A. Gordijn, A. Mück, R. Schmitz, M. Hülsbeck, R. Carius, M. Meier, S. Muthmann. "Influence of substrate morphology on the growth of thin-film microcrystalline silicon studied by in-situ Raman-spectroscopy", WCPEC6 Technical Digest, Kyoto, pp. 265-266, 2014.

Sonstige Publikationen als Koautor

A. Rubano, T. Günter, T. Fink, D. Paparo, L. Marrucci, C. Cancellieri, S. Gariglio, J. M. Triscone, and M. Fiebig, “*Influence of atomic termination on the LaAlO₃/SrTiO₃ interfacial polar rearrangement*”, Physical Review B, vol. 88, no. 3, pp. 035405, 2013.

A. Rubano, C. Aruta, U. S. d. Uccio, F. M. Granozio, L. Marrucci, T. Günter, T. Fink, M. Fiebig, and D. Paparo, “*Electronic states at polar/nonpolar interfaces grown on SrTiO₃ studied by optical second harmonic generation*”, Physical Review B, vol. 88, no. 24, pp. 245434, 2013.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Kollegen am Institut für Photovoltaik für die freundliche, respektvolle und kompetente Zusammenarbeit danken. Mein besonderer Dank gebührt den folgenden Personen:

Prof. Dr. Uwe Rau für die Übernahme der Doktorvaterschaft, wertvolle Diskussionen und seine stets verständnisvolle Art.

Prof. Dr. Roland Schmechel für die freundliche und bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens.

Prof. Dr. Reinhard Carius für viele hilfreiche Diskussionen und das stetige Interesse an meiner Arbeit – im Kleinen wie auch in Publikationsangelegenheiten.

Dr. Matthias Meier für seine immerzu positive und motivierende Art, eine wirksame Stressreduktion und seine zuverlässige Präsenz bei allen Problemen.

Dr. Stefan Muthmann für die hervorragende Betreuung, ein immer offenes Ohr, das Stellen der richtigen Fragen, viel Geduld und das (hoffentlich erfolgreiche) Beibringen wissenschaftlicher Prosa.

Meinen Bürokollegen Dr. Oleksandr Astakhov und Dr. Benjamin Klingebiel für ein trotz der heißen Sommer angenehmes Arbeitsklima und die Erweiterung meines Wissenshorizonts in wissenschaftlichen und nicht-wissenschaftlichen Fragestellungen.

Andreas Mück und Ralf Schmitz für viele heitere Stunden im Labor, die stets in mehrfacher Ausführung vorhandenen Ersatzteile für die 5-Kammer-Anlage und das Ertragen stressiger Momente.

Markus Hülsbeck, Wolfgang Appenzeller (Appi) und Joachim Kirchhoff für die technische Beratung und Unterstützung.

Michael Smeets, Nicolas Sommer, Dr. Gabrielle Jost, Dr. Karsten Bittkau und Dr. Andreas Lambertz für viele hilfreiche fachliche Diskussionen. Bei Michael, Nicolas und Gabrielle bedanke ich mich zusätzlich für die Unterstützung bei den Wachstumsexperimenten auf unterschiedlich texturierten Substratoberflächen.

Petra Lorbach, Andrea Mülheims und Astrid Nogga für die tatkräftige Hilfe bei Verwaltungs- und Vertragsangelegenheiten.

Andreas Bauer, Ulrike Gerhards, Willi Hilgers, Wilfried Reetz, Andreas Schmalen, Hilde Siekmann, Johannes Wolff und Christoph Zahren für die umfassende technische Unterstützung.

Dr. Eveline Rudigier-Voigt für die externe Betreuung innerhalb des HITEC-Graduiertenkollegs und die interessanten Einblicke in die industrielle Forschung.

Band / Volume 391

Mechanical Characterization of Solid Oxide Fuel Cells and Sealants

J. Wei (2017), II, 151 pp

ISBN: 978-3-95806-266-5

Band / Volume 392

Microcrystalline Silicon Carbide for Silicon Heterojunction Solar Cells

M. B. Pomaska (2017), 150 pp

ISBN: 978-3-95806-267-2

Band / Volume 393

Einfluss der Kristallisation auf das Fließverhalten oxidischer Schmelzen

S. Seebold (2017), 168 pp

ISBN: 978-3-95806-268-9

Band / Volume 394

Water vapour in the UTLS – Climatologies and Transport

P. R. Neis (2017), x, 124 pp

ISBN: 978-3-95806-269-6

Band / Volume 395

Neutronenaktivierungsanalyse mit gepulsten 14 MeV Neutronen zur Charakterisierung heterogener radioaktiver Abfälle

F. Mildenerger (2017), vi, 128 pp

ISBN: 978-3-95806-271-9

Band / Volume 396

Coupled biotic-abiotic mechanisms of nitrous oxide production in soils during nitrification involving the reactive intermediates hydroxylamine and nitrite

S. Liu (2017), xvii, 148 pp

ISBN: 978-3-95806-272-6

Band / Volume 397

Mixed-phase and ice cloud observations with NIXE-CAPS

A. Costa (2017), xviii, 117 pp

ISBN: 978-3-95806-273-3

Band / Volume 398

Deposition Mechanisms of Thermal Barrier Coatings (TBCs) Manufactured by Plasma Spray-Physical Vapor Deposition (PS-PVD)

W. He (2017), ix, 162 pp

ISBN: 978-3-95806-275-7

Band / Volume 399

Carbonyl Sulfide in the Stratosphere: airborne instrument development and satellite based data analysis

C. Kloss (2017), vi, 84, 1-14 pp

ISBN: 978-3-95806-276-4

Band / Volume 400

Lagrangian transport of trace gases in the upper troposphere and lower stratosphere (UTLS)

P. Konopka (2017), 70 pp

ISBN: 978-3-95806-279-5

Band / Volume 401

Numerical Simulation of Plasma Spray-Physical Vapor Deposition

P. Wang (2017), IX, 127 pp

ISBN: 978-3-95806-282-5

Band / Volume 402

The Selective Separation of Am(III) from Highly Radioactive PUREX Raffinate

P. Kaufholz (2017), IV, 173 pp

ISBN: 978-3-95806-284-9

Band / Volume 403

Spatio-Temporal Estimation and Validation of Remotely Sensed Vegetation and Hydrological Fluxes in the Rur Catchment, Germany

M. Ali (2018), xvi, 116 pp

ISBN: 978-3-95806-287-0

Band / Volume 404

Thermomechanical Characterization of Advanced Ceramic Membrane Materials

Y. Zou (2018), xvi, 168 pp

ISBN: 978-3-95806-288-7

Band / Volume 405

Betrachtung der Kristallinitätsentwicklung in mikrokristallinem Dünnschicht-Silizium mit in-situ Raman-Spektroskopie

T. Fink (2018), XI, 166 pp

ISBN: 978-3-95806-289-4

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 405
ISBN 978-3-95806-289-4