

Entwicklung von großflächigen PECVD-Prozessen zur kontrollierten, homogenen Abscheidung dünner Siliziumschichten für die Photovoltaik

Björn Olaf Grootoink

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 462

ISBN 978-3-95806-402-7

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

Entwicklung von großflächigen PECVD-Prozessen zur kontrollierten, homogenen Abscheidung dünner Siliziumschichten für die Photovoltaik

Björn Olaf Grootoink

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

Band / Volume 462

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-402-7

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 2019

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 462

D 82 (Diss., RWTH Aachen University, 2018)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-402-7

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.



Abstract

Hydrogenated microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si:H}$) is used, among other things, as an absorber layer in solar cells. To produce $\mu\text{c-Si:H}$ with homogeneous properties on a large-area, industrial scale, using plasma enhanced chemical vapor deposition, reproducible processes need to be established.

In the first part of this thesis, the development of a reduced gas flow process to produce homogeneous, large-area microcrystalline solar cells is described. There are several ecological and economical advantages when the gas consumption is decreased. The costs for purchasing and storage of the feed gas are reduced. Due to the significantly lower feed gas flows, the rotational speed of the vacuum pumps can also be reduced. This results in lower electrical power consumption of the vacuum pumps, an extension to their maintenance intervals, and an overall increase in their service life. A vacuum system with a standard industrial electrode was used during these investigations.

The geometry of the gas feed and the exhaust is of great importance when depositing $\mu\text{c-Si:H}$ with a reduced gas flow. A mixture of silane and hydrogen gases is fed into the process volume through a so called showerhead electrode and is bilaterally exhausted. As the gas flow is reduced, the residence time of the gas molecules in the plasma increases. Simultaneously, a higher concentration of silane is used in the feed gases, resulting in a higher degree of silane molecule dissociation. A qualitative plasma-growth model for the large-area deposition of $\mu\text{c-Si:H}$ describes the two main influences of reduced gas usage on the local silane concentration in the plasma:

Silane back diffusion: At the beginning of the deposition, silane diffuses from the reactor dead volume into the plasma. Consequently, an incubation layer grows with a lower crystalline volume fraction. This effect can be overcome by using an optimized deposition process.

Reduced silane concentration in the Plasma edge region: A net release of hydrogen in the plasma occurs due to the enhanced silane dissociation. Hydrogen that is released at the center of the plasma has to leave via the plasma edge region. This results in a reduced plasma silane concentration in these regions, leading to plasma conditions at the edge region which cause a silicon growth with a higher crystalline volume fraction compared to the center region. Different pumping speeds of silane and hydrogen intensify this effect where the gases are extracted.

With the appropriate electrode, the gas usage during the deposition of $\mu\text{c-Si:H}$ solar cells can be reduced by a factor of 10 compared to a standard deposition regime without affecting the solar cell conversion efficiency. A further reduction of the gas flow causes variations in the local plasma silane concentration leading to lateral inhomogeneous solar cell properties.

Measurement of the optical plasma emission of the SiH^* radicals can be used as a process control. A non-constant SiH^* emission intensity in the initial deposition period indicates transient plasma effects. In this case the microstructure of the growing silicon layer changes with deposition time. In a solar cell, absorber layers with varying microstructures commonly result in lower efficiencies.

As a result of reduced gas usage, powder production in the plasma increases. However, this has no influence on the solar cell properties produced with this deposition system. Nevertheless, for system maintenance, powder production is undesirable. An increased atmospheric contamination of the absorber layer with oxygen has been ruled out as a reason for the inhomogeneous solar cell properties.

A simple method has been developed to identify in-situ powder-free deposition regimes. This is helpful since an uncontrolled powder production is undesirable in terms of maintenance and device quality. Two measures have been identified: the self-induced bias voltage at the electrodes or the ratio of the optical emission intensities from SiH^* to $\text{H}\beta$ in plasma. Both parameters show a characteristic behavior when the deposition conditions drift from powder-free to powder producing. In the deposition system used, a severe powder formation starts at a distinct residence time of the process gas in the plasma, independent of the deposition pressure.

The second part of this thesis addresses the development of a novel experimental electrode. Utilizing this experimental electrode, new processes have been developed to deposit thin silicon layers over large areas. These processes include a process control to ensure a homogeneous deposition.

There are five optical access points inside the experimental electrode. It is possible to detect and spatially resolve the optical plasma emission with these access points. Conclusions may then be drawn between the local plasma compositions and the layer properties. By measuring the plasma emissions at the optical access points the effect of silane back diffusion, which was seen with a standard electrode, was evaluated. The deposition rate of the growing layer can be determined in-situ with the help of the access points. Hence, the optical access points are a valuable tool for spatially resolved process control.

In addition, a spatially resolved feed gas supply has been implemented into the experimental electrode. This allows the feed gas flow through the central region of the showerhead electrode to be adjusted independently to the feed gas flow through the edge regions. The silane concentration in the plasma edge region can then be readjusted in order to compensate the plasma effects, which were seen with the standard electrode. Silicon layers were deposited using the spatially resolved feed gas supply. As a result, the total feed gas flow was reduced by a factor of 10 compared to standard gas flows. It was demonstrated that the lateral homogeneity of the layer (in terms of crystalline volume fraction and thickness) can be improved significantly through an increased input silane concentration at the edge region.

Kurzfassung

Hydrogeniertes mikrokristallines Silizium ($\mu\text{c-Si:H}$) wird unter anderem als Absorberschicht in Solarzellen verwendet. Für die großflächige industrielle plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung von $\mu\text{c-Si:H}$ sind reproduzierbare Prozesse notwendig, die zu Schichten mit homogenen Eigenschaften führen.

Im ersten Teil dieser Arbeit wird die Entwicklung von Prozessen zur großflächigen homogenen Abscheidung mikrokristalliner Solarzellen mit reduziertem Gasfluss beschrieben. Eine Reduktion des Gasverbrauchs bietet mehrere ökologische und wirtschaftliche Vorteile. Die Kosten für Einkauf und Lagerung der Prozessgase werden gesenkt. Außerdem kann durch die signifikant niedrigeren Gasflüsse die Drehzahl der Vakuumpumpen verringert werden. Dadurch nimmt die elektrische Leistungsaufnahme der Vakuumpumpen ab und ihre Lebensdauer sowie der Abstand der Service-Intervalle erhöhen sich. Für die Entwicklung dieser Prozesse wurde eine Vakuumanlage mit einer industriellen Standardelektrode verwendet.

Die Geometrie der Gaszuführung und -absaugung in das Prozessvolumen spielt bei der großflächigen Abscheidung von $\mu\text{c-Si:H}$ mit reduziertem Gasverbrauch eine entscheidende Rolle. Ein Gasmisch aus Silan und Wasserstoff wird durch die sogenannte Duschkopfelektrode in das Prozessvolumen geleitet und bilateral abgesaugt. Durch eine Reduktion des Gasflusses nimmt die Verweildauer der Moleküle im Prozessvolumen zu. Gleichzeitig werden signifikant höhere Silankonzentrationen in der Gaszuführung verwendet. Der Dissoziationsgrad der Silanmoleküle steigt ebenfalls signifikant. Ein qualitatives Plasma-Wachstumsmodell für die großflächige Abscheidung von $\mu\text{c-Si:H}$ beschreibt die beiden Haupteinflüsse eines reduzierten Gasverbrauchs auf die lokale Silankonzentration im Plasma:

Silan-Rückdiffusion: Zu Beginn der Deposition diffundiert Silan aus dem Reaktor-Totvolumen in das Plasma. Dadurch erhöht sich lokal die Silankonzentration im Plasma. In der Folge wächst eine Inkubationsschicht mit niedrigem kristallinen Volumenanteil. Durch eine angepasste Prozessführung kann dieser Effekt vermieden werden.

Reduktion der Silankonzentration im Plasma-Randbereich: Aufgrund der verstärkten Silandissoziation wird im Plasma netto Wasserstoff freigesetzt. Der in der Plasmamitte freigesetzte Wasserstoff verlässt das Plasma durch die Randbereiche. Dadurch wird die Silankonzentration in diesen Bereichen reduziert. So entstehen im Randbereich des Prozessvolumens Plasmabedingungen, die im Vergleich zur Plasmamitte zu einem Wachstum mit höherem kristallinen Volumenanteil führen. Dieser Effekt wird durch unterschiedliche Pumpgeschwindigkeiten von Silan und Wasserstoff in der Nähe der Gasabsaugung verstärkt.

Mit der verwendeten Elektrode kann der Gasverbrauch gegenüber einem Standard-Depositionsregime bei der Abscheidung von $\mu\text{-Si:H}$ Solarzellen um den Faktor 10 reduziert werden, ohne den Wirkungsgrad der Solarzellen zu beeinflussen. Bei einer weiteren Reduktion des Gasverbrauchs führt die lokale Variation der Silankonzentration im Plasma zu lateral inhomogenen Solarzelleneigenschaften.

Die Messung der optischen Plasmaemission der SiH^* -Radikale kann als Prozesskontrolle verwendet werden. Ist die SiH^* -Emissionsintensität zu Beginn der Deposition zeitlich nicht konstant, zeigt dies transiente Plasmaeffekte an. In diesem Fall ändert sich die Mikrostruktur der wachsenden Siliziumschicht mit der Depositionsdauer. Eine Absorberschicht mit variierender Mikrostruktur führt in Solarzellen im Allgemeinen zu niedrigen Wirkungsgraden.

Durch eine Reduktion des Gasverbrauchs steigt die Pulverbildung im Plasma. In dem verwendeten Reaktor hat dies keine Auswirkungen auf die Solarzelleneigenschaften. Bezüglich der Systemwartung ist eine Pulverbildung unerwünscht. Weiterhin kann eine erhöhte atmosphärische Kontamination der Absorberschicht mit Sauerstoff als Ursache für die inhomogenen Solarzelleneigenschaften ausgeschlossen werden.

Es wird eine einfache Methode entwickelt, um in-situ pulverfreie Depositionsregime zu identifizieren. Dies ist hilfreich, da eine unkontrollierte Pulverbildung in Bezug

auf die Systemwartung und die Bauteilqualität unerwünscht ist. Dazu können die selbstinduzierte Vorspannung an den Elektroden oder das Verhältnis der optischen Emissionsintensitäten von SiH^* und H_β im Plasma verwendet werden. Beide Parameter zeigen ein charakteristisches Verhalten, wenn die Depositionsbedingungen aus einem pulverfreien in einen pulverbildenden Bereich verändert werden. In dem verwendeten Reaktor beginnt eine deutliche Pulverbelegung unabhängig vom Depositionsdruck bei einer charakteristischen Gasverweildauer der Prozessgase.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wird die Entwicklung einer neuartigen Experimentierelektrode beschrieben. Mit dieser Experimentierelektrode werden neue Prozesse zur Abscheidung von dünnem Silizium auf großen Flächen entwickelt. Die Prozesse beinhalten eine Prozessüberwachung, um eine homogene Abscheidung zu erreichen.

In der Experimentierelektrode sind fünf optische Zugriffe, durch die die optischen Plasmaemissionen während der Deposition orts aufgelöst detektiert werden. Daraus lassen sich Rückschlüsse auf den Zusammenhang der lokalen Plasmazusammensetzung mit den Schichteigenschaften ziehen. Der an der Standardelektrode beobachtete Effekt der Silan-Rückdiffusion in das Plasma wurde durch die Messung der Plasmaemissionen an den Zugriffen örtlich aufgelöst untersucht. Zudem lässt sich die Depositionsrate der wachsenden Siliziumschicht an den Zugriffen in-situ bestimmen. Die optischen Zugriffe sind somit ein wertvolles Werkzeug der orts aufgelösten Prozesskontrolle. Weiterhin ist eine orts aufgelöste Gaseinspeisung in der Experimentierelektrode implementiert. Der Prozessgasfluss durch den zentralen Bereich der Duschkopfelektrode kann damit unabhängig vom Prozessgasfluss durch den Randbereich der Elektrode eingestellt werden. Somit kann die Silankonzentration im Plasma-Randbereich aktiv nachgeführt werden, um die mit der Standardelektrode beobachteten Plasmaeffekte zu kompensieren. Unter Ausnutzung der orts aufgelösten Gaseinspeisung wurden Siliziumschichten hergestellt. Dabei war der Gasfluss um den Faktor 10 gegenüber dem Standard-Gasfluss reduziert. Es zeigt sich, dass durch die Erhöhung der Zufuhr-Silankonzentration im Randbereich der Elektrode die laterale Homogenität der Schichteigenschaften (kristalliner Volumenanteil, Schichtdicke) signifikant gesteigert werden kann.



Inhaltsverzeichnis

Abstract	3
Kurzfassung	7
1 Einleitung	15
2 Physikalische Grundlagen und Herstellung von dünnen Siliziumschichten und ihre Anwendung in Solarzellen	19
2.1 Dünnschicht-Silizium	20
2.2 Silizium-Dünnschichtsolarzellen	23
2.3 Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung	25
2.4 Optische Emission in Silan-Wasserstoff-Plasmen	29
3 Experimentelle Methoden	31
3.1 Depositionsanlage	32
3.1.1 Large Area Deposition Apparatus (LADA)	32
3.1.2 Prozesskammer 1 mit planer Duschkopfelektrode	32
3.2 Substrat, Front- /Rückkontakt	36
3.3 Schichtdicke-Messungen	38
	11

Inhaltsverzeichnis

3.4 Raman-Spektroskopie	38
3.5 Schichttiefen-aufgelöste Raman-Spektroskopie	40
3.6 Opto-Elektronische Charakterisierung	40
3.7 Sekundärionen-Massenspektrometrie	43
4 Großflächige Abscheidung mikrokristalliner Solarzellen mit einem Niedriggasfluss-Depositionsregime	45
4.1 Einleitung	46
4.2 Einfluss der Plasma-Startbedingungen und der Gasflussgeometrie auf Niedriggasfluss-Depositionsregime	47
4.2.1 Einleitung	47
4.2.2 Experimentelle Bedingungen	47
4.2.3 Experimentelle Ergebnisse	50
4.2.4 Diskussion	57
4.2.5 Zusammenfassung	60
4.3 Einfluss des Wasserstoffflusses, Pulverbildung und atmosphärischer Kontaminationen auf Niedriggasfluss-Depositionsregime	61
4.3.1 Einleitung	61
4.3.2 Experimentelle Ergebnisse	62
4.3.3 Diskussion	69
4.4 Zusammenfassung	70
5 Überwachung der Pulverbildung mittels Optischer Emissionsspektroskopie und Messung der selbstinduzierten Vorspannung in mikrokristallinen Depositionsregimen	73

5.1	Einleitung	74
5.2	Experimentelle Ergebnisse	74
5.3	Diskussion	79
5.4	Zusammenfassung	81
6	Aufbau und Entwicklung einer Experimentierelektrode	83
6.1	Einleitung	84
6.2	Anlagenerweiterung und erste Elektrodenversion: Duschkopfelektrode	84
6.3	Zweite Elektrodenversion mit optischen Zugriffen	85
6.3.1	Einleitung	85
6.3.2	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	86
6.3.3	Zusammenfassung	102
6.4	Dritte und finale Elektrodenversion mit optischen Zugriffen und orts- aufgelöster Gaseinspeisung	104
6.4.1	Ortsaufgelöste Gaseinspeisung	104
6.4.2	Optische Zugriffe	104
6.4.3	Ortsaufgelöste optische Emissionsspektroskopie	110
6.4.4	Mit örtlich aufgelöster Gaseinspeisung abgeschiedenes mikro- kristallines Silizium	116
6.5	Zusammenfassung und Ausblick	127
7	Zusammenfassung	131
8	Schlussfolgerung und Ausblick	135
		13

Inhaltsverzeichnis

Publikationsverzeichnis	139
Literaturverzeichnis	141
Danksagung	153

1 Einleitung

Kapitel 1. Einleitung

In der Photovoltaik wird Dünnschicht-Silizium in unterschiedlichen Bereichen industriell eingesetzt. Z.B. werden in Heterojunction-Solarzellen monokristalline Solarzellen mit amorphen Silizium beschichtet [1, 2]. Durch die Kombination von amorphen und mikrokristallinen Solarzellen können Solarmodule aus Tandemsolarzellen produziert werden [3, 4, 5, 6]. Zur Herstellung der dünnen Siliziumschichten wird für gewöhnlich die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) genutzt [7, 8, 9]. Dabei werden die Siliziumschichten aus einem Silan-Wasserstoff-Plasma abgeschieden. Ein Vorteil dieser Technologie ist der Einsatz nicht-giftiger, ausreichend vorhandener und günstiger Rohstoffe. Außerdem können die Solarzellen auf verschiedenen, kostengünstigen Substraten abgeschieden werden. Die Verwendung von großflächigen Substraten mit einer Größe bis zu $5,7\text{ m}^2$ ermöglicht entsprechend große Durchsatzmengen [10, 11, 12].

Für die großflächige Solarzellenproduktion sind Depositionsprozesse wichtig, die eine homogene Abscheidung auf dem Substrat ermöglichen. Dabei müssen die Solarzellen nicht nur in Bezug auf ihre elektronischen Parameter homogen sein. Ein gleichmäßiges Aussehen der großen Solarmodule ist z.B. in der gebäudeintegrierten Photovoltaik ebenfalls von Bedeutung. Um solche homogenen Solarzellen herzustellen sind stabile PECVD-Prozesse notwendig. Diese können mit einer geeigneten Prozesskontrolle überwacht werden. Darüber hinaus nutzt man eine Prozesskontrolle, um den Zusammenhang zwischen den Depositionsbedingungen und den Solar modul-Eigenschaften zu verstehen. Geeignete Methoden der Prozesskontrolle sind z.B. die in-situ Messung der optischen Plasmaemission oder die Massenspektrometrie der Prozessgase [13]. Bei der großflächigen Abscheidung ist eine Prozesskontrolle an mehreren Orten im Reaktor notwendig. Dadurch kann eine gleichmäßige Qualität der Solarzellen gewährleistet werden.

Die Deposition der mikrokristallinen Solarzelle nimmt bei der Herstellung von Tandemsolarzellen eine wichtige Rolle ein. Typischerweise werden bei ihrer Herstellung große Gasflüsse verwendet. Eine Optimierung des PECVD-Prozesses für die Herstellung der mikrokristallinen Solarzelle ist hier von großer Bedeutung.

Um mikrokristallines Silizium abzuschneiden, wird im Depositions plasma ein bestimmtes Verhältnis von Silizium-Präkursoren zu Wasserstoffatomen benötigt [14]. Dieses Verhältnis kann durch eine entsprechende Wahl der eingespeisten Prozessgase er-

reicht werden. Dabei ist der Wasserstofffluss in den Reaktor typischerweise bis zu hundertmal größer als der Silanfluss, welcher tatsächlich zum Schichtwachstum beiträgt [15, 16]. Dennoch ist es möglich, mikrokristallines Silizium mit reinem Silan als Prozessgas herzustellen [17, 18, 19, 20, 21, 22]. Durch die Dissoziation der Silanmoleküle im Plasma werden Wasserstoffatome freigesetzt. Ab einem bestimmten Dissoziationsgrad wird so viel Wasserstoff freigesetzt, dass die Siliziumschicht auch ohne zusätzliche Wasserstoffzufuhr in das Plasma mikrokristallin wächst [23].

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines großflächigen PECVD-Prozesses für die kontrollierte, homogene Abscheidung mikrokristalliner Siliziumschichten mit reduziertem Gasverbrauch. Eine Reduktion des Gasverbrauchs bietet mehrere ökologische und wirtschaftliche Vorteile. Die Kosten für Einkauf und Lagerung der Prozessgase werden reduziert. Außerdem kann durch die signifikant niedrigeren Gasflüsse die Leistung der Vakuumpumpen reduziert werden. Dadurch nimmt die elektrische Leistungsaufnahme der Vakuumpumpen ab und ihre Lebensdauer und der Abstand der Service-Intervalle erhöhen sich. Weiterhin ist ein Ziel dieser Arbeit neue Prozesse zur Abscheidung von dünnem Silizium auf großen Flächen zu entwickeln. Diese Prozesse beinhalten eine Prozessüberwachung, um eine homogene Abscheidung zu erreichen.

Die Arbeit gliedert sich in zwei Teile. Im ersten Teil werden in einem Reaktor mit einer industriellen Standardelektrode Prozesse zur homogenen Abscheidung von mikrokristallinen Solarzellen mit reduziertem Gasfluss entwickelt. Im zweiten Teil wird die Entwicklung einer Experimentierelektrode beschrieben. An dieser Elektrode werden Prozesse zur kontrollierten, homogenen Abscheidung von dünnen mikrokristallinen Siliziumschichten und Solarzellen mit unterschiedlichen Gasflüssen entwickelt.

In Kapitel 2 und 3 werden physikalische und experimentelle Grundlagen beschrieben, die in dieser Arbeit Anwendung finden.

Kapitel 4 behandelt die Entwicklung eines PECVD-Prozesses zur großflächigen, homogenen Abscheidung von mikrokristallinen Silizium-Solarzellen mit reduziertem Wasserstofffluss. Dazu wird ein PECVD-Reaktor mit einer Elektrodenfläche von $40 \times 40 \text{ cm}^2$ verwendet. Das Prozessgas gelangt durch eine Duschkopfelektrode in das Prozessvolumen und wird an den Seiten abgepumpt. Durch den reduzierten Gasfluss steigt die Gasverweildauer im Plasma. Dadurch und aufgrund des hohen Dissoziationsgrads der Silanmoleküle gewinnt die Reaktorgeometrie bei der großflächigen Abscheidung

Kapitel 1. Einleitung

an Bedeutung. Die beiden wesentlichen Effekte der Reaktorgeometrie auf die Plasma- und Schichteigenschaften werden in einem qualitativen Modell erläutert. Als Prozesskontrolle wird die optische Plasmaemission genutzt. Weiterhin wird der Einfluss von Pulverbildung während der Deposition auf die Solarzellen-Eigenschaften untersucht. Ein Zusammenhang zwischen einer möglichen atmosphärischen Kontamination der Solarzelle mit deren photovoltaischen Eigenschaften wird ebenfalls untersucht.

Aufgrund der längeren Gasverweildauer im Plasma, nimmt die Wahrscheinlichkeit der Pulverbildung in PECVD-Prozessen mit reduziertem Wasserstofffluss zu. In Kapitel 5 wird ein Verfahren zur Überwachung der Pulverbildung während des PECVD-Prozesses entwickelt. Dazu wird die in-situ Messung der selbstinduzierten Vorspannung im Reaktor und der optischen Plasmaemissionen als Prozesskontrolle eingesetzt.

Kapitel 6 beschreibt die Entwicklung und den Aufbau einer neuartigen, großflächigen Experimentierelektrode. Die Elektrode hat fünf optische Zugriffe, an denen die optischen Emissionen des Plasmas detektiert werden können. Diese werden für eine orts aufgelöste Prozessuntersuchung verwendet. Zusätzlich ist die Gaszufuhr in das Prozessvolumen durch die Duschkopfelektrode in zwei Bereiche aufgeteilt. Die Gasflüsse durch den zentralen Bereich der Elektrode können unabhängig von den Gasflüssen durch den Randbereich der Elektrode gesteuert werden. Mit dieser Elektrode werden PECVD-Prozesse entwickelt, die auf großer Fläche kontrollierte Abscheidungen homogener mikrokristalliner Siliziumschichten erlauben.

Kapitel 7 fasst die Ergebnisse zusammen. Kapitel 8 gibt einen Ausblick für zukünftige Arbeiten.

2 Physikalische Grundlagen und Herstellung von dünnen Siliziumschichten und ihre Anwendung in Solarzellen

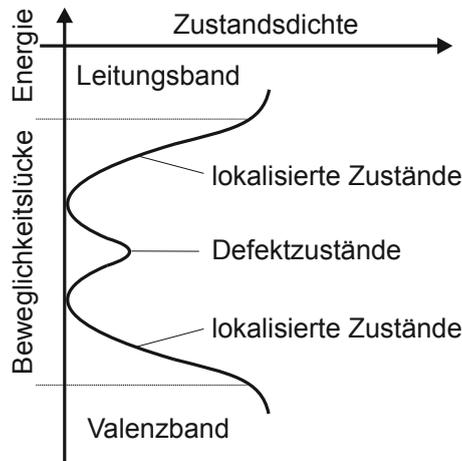


Abbildung 2.1: Zustandsdichte von hydrogeniertem amorphem Silizium.

Dieses Kapitel gibt einen kurzen Überblick über die physikalischen Grundlagen von hydrogeniertem amorphem ($a\text{-Si:H}$) und hydrogeniertem mikrokristallinem Silizium ($\mu\text{c-Si:H}$) und seiner Anwendung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen. Weiterhin werden die theoretischen Grundlagen der optischen Emissionsspektroskopie in Silan-Wasserstoff-Plasmen erklärt.

2.1 Dünnschicht-Silizium

Monokristallines Silizium ($c\text{-Si}$) ist ein indirekter Elementhalbleiter, der in Form eines kubisch-flächenzentrierten Gitters mit einer zweiatomigen Basis vorliegt. Dabei geht jedes Silizium-Atom vier kovalente Bindungen zu seinen nächsten Nachbarn ein. Im Gegensatz zu kristallinem Silizium weichen bei amorphem Silizium die Bindungswinkel und -längen in der Größenordnung um 10% ab [24]. Daraus folgt, dass die weiter entfernten Nachbarn ungeordnet sind [25]. Eine Folge der nicht vorhandenen Fernordnung ist das Auftreten verspannter Bindungen, sowie das Aufbrechen einzelner Verbindungen. Abbildung 2.1 zeigt die elektronische Zustandsdichte in amorphem Silizium. Durch die Unordnung im Netzwerk entstehen lokalisierte Zustände an den Bandkanten von Valenz- und Leitungsband [26]. Zusätzlich bilden die aufgebrochenen Verbindungen elektronische Defektzustände in der Energielücke [26]. Diese können durch Wasserstoff passiviert werden, so dass die elektronische Defektdichte um mehrere Größenordnungen sinkt [26]. Man spricht dann von hydro-

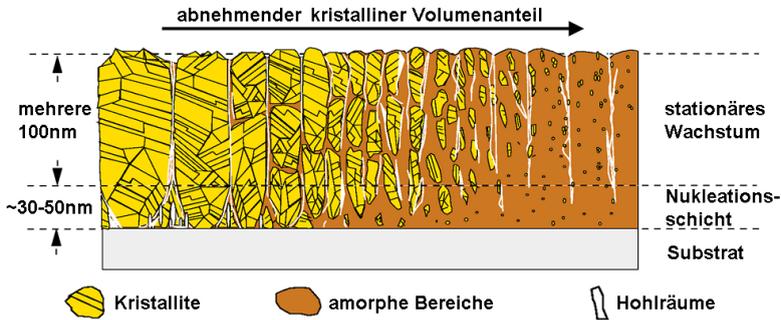


Abbildung 2.2: Schematisches Modell der Mikrostruktur von mikrokristallinem Silizium ($\mu\text{c-Si:H}$) [28].

geniertem amorphem Silizium. Da die Bandkanten nicht mehr scharf abgegrenzt sind, ist der Begriff Energielücke nicht mehr wohldefiniert. Er wird stattdessen durch die Beweglichkeitslücke ersetzt. Diese kommt durch die in den lokalisierten Zuständen um mehrere Größenordnungen kleinere Ladungsträger-Beweglichkeit im Vergleich zu den ausgedehnten Zuständen zustande. Als ein weiterer Effekt der Unordnung folgt die Tatsache, dass die Impulserhaltung nicht mehr eine Voraussetzung für die Elektron-Loch-Rekombination ist. Aus diesem Grund wird a-Si:H als ein quasi-direkter Halbleiter bezeichnet [27].

Hydrogeniertes amorphes Silizium lässt sich durch die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (englisch *plasma-enhanced chemical vapour deposition*, PECVD) herstellen [7, 8, 9]. Das Verfahren wird im Abschnitt 2.3 genauer erläutert.

1968 wurde zum ersten Mal hydrogeniertes mikrokristallines Silizium ($\mu\text{c-Si:H}$) von Vepřek und Mareček hergestellt [29]. Dabei handelt es sich um ein Phasengemisch aus amorphem und kristallinem Silizium, Korngrenzen sowie Hohlräumen [30]. Einzelne monokristalline Körner mit einem Durchmesser von wenigen bis mehreren hundert Nanometern sind in eine amorphe Matrix eingebettet [31]. Die Unordnung in Form von Korngrenzen führt zu Defektzuständen in der Energielücke [32]. Abbildung 2.2 zeigt ein schematisches Modell für den Wandel der Mikrostruktur von mikrokristallinem Silizium mit hohem kristallinen Volumenanteil auf der linken zu einem nahezu verschwindenden kristallinen Volumenanteil auf der rechten Seite. Das Schichtwachstum beginnt mit der Nukleationsschicht. Sie besteht aus porösem Material, das einzelne kristalline Körnern enthält [33, 34]. Die kristallinen Körner wachsen

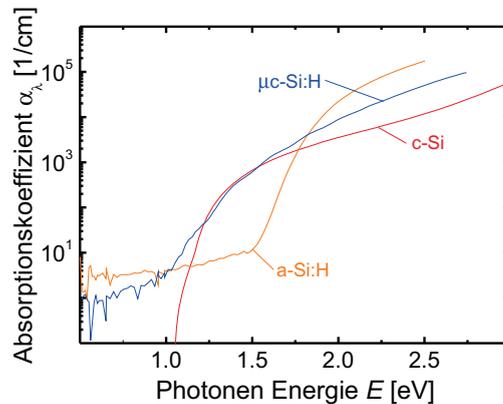


Abbildung 2.3: Absorptionsspektren für amorphes (a-Si:H), mikrokrystallines ($\mu\text{c-Si:H}$) und kristallines Silizium (c-Si) [38].

zunächst kegelförmig, bis das Wachstum eine stationäre, säulenartige Form annimmt [35]. Das Nukleationsverhalten der Schicht hängt neben den Depositionsbedingungen von dem verwendeten Substrat ab [34, 36]. So kann sich die Nukleation auf Substraten mit geringem kristallinen Volumenanteil verzögern, mit der Folge, dass die Schichten in Wachstumsrichtung inhomogen sind [37].

Die beiden Phasen a-Si:H und $\mu\text{c-Si:H}$ unterscheiden sich in ihren elektronischen und optischen Eigenschaften. Während die Beweglichkeit der Elektronen in beiden Phasen in der gleichen Größenordnung liegt, ist die Löcherbeweglichkeit in $\mu\text{c-Si:H}$ drei Größenordnungen höher als in a-Si:H [39]. Abbildung 2.3 zeigt die Absorptionsspektren von c-Si, a-Si:H und $\mu\text{c-Si:H}$. Die Beweglichkeitslücke von $\mu\text{c-Si:H}$ ist mit der Bandlücke von c-Si vergleichbar und liegt in etwa bei $E_g = 1,1$ eV. Die Absorption bei Energien kleiner E_g ist auf lokalisierte Zustände und Defektzustände zurückzuführen. Für a-Si:H liegt die Beweglichkeitslücke zwischen $E_g = 1,7 - 1,8$ eV. Dies führt aus den gleichen Gründen wie bei $\mu\text{c-Si:H}$ zu einer Abnahme der Absorption bei Energien kleiner E_g . Bei Energien größer E_g ist der Absorptionskoeffizient α_λ aufgrund des direkten Halbleiterverhaltens signifikant größer im Vergleich zu c-Si.

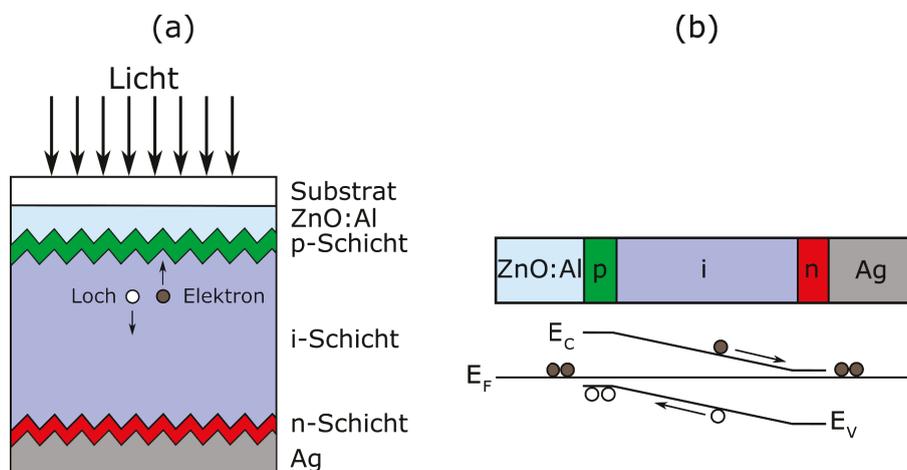


Abbildung 2.4: a) Schematischer Schichtaufbau und b) vereinfachtes Banddiagramm einer Silizium-Dünnschichtsolarzelle in Superstrat-Konfiguration. Das Diagramm zeigt Fermi-Niveau E_F , Valenzbandkante E_V und Leitungsbandkante E_C .

2.2 Silizium-Dünnschichtsolarzellen

Das grundlegende Prinzip von Silizium-Solarzellen beruht auf dem inneren Photoeffekt. Durch die Absorption von Photonen werden Elektronen-Loch-Paare erzeugt, indem Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt werden. Über unterschiedliche Mechanismen werden die Ladungsträger zu den selektiven Kontakten geführt. In mono- und multikristallinen Solarzellen basiert dieser Transport überwiegend auf Diffusion. Die Ladungsträger werden an einer n-p sowie einer p-p⁺ Grenzfläche getrennt. Diese Art Solarzelle ist typischerweise 100-200 μm dick [40].

In Dünnschichtsolarzellen aus Silizium ist das Produkt aus Ladungsträgerbeweglichkeit μ und Lebensdauer τ mehrere Größenordnungen kleiner als in c-Si [41, 42, 43]. Aus diesem Grund reicht Diffusion für den Ladungsträgertransport nicht mehr aus und der Transport findet größtenteils durch Drift im elektrischen Feld der Raumladungszone statt. Um die Raumladungszone entsprechend zu vergrößern, wird eine intrinsische Siliziumschicht zwischen den beiden stark p- und n-Typ dotierten Siliziumschichten verwendet. Die intrinsische Schicht wird auch Absorberschicht genannt. In amorphen Solarzellen ist sie ca. 300 nm und in mikrokristallinen Solarzellen ca. 1 – 2 μm dick. Dagegen sind die Dotierschichten jeweils nur 10 – 30 nm dick. Mit diesem Aufbau wird ausgenutzt, dass die Defektdichte N_D in intrinsischen Schichten ($N_D \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

Kapitel 2. Physikalische Grundlagen und Herstellung von dünnen Siliziumschichten und ihre Anwendung in Solarzellen

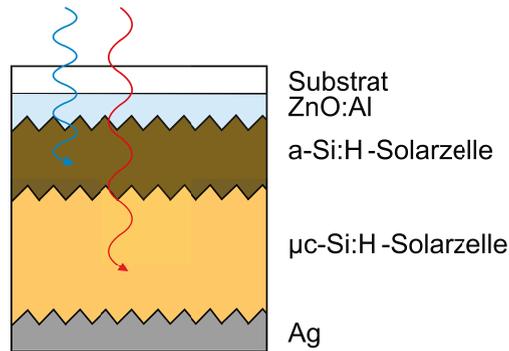


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung einer Tandemsolarzelle, die aus einer a-Si:H und einer µc-Si:H Solarzelle besteht.

[26]) im Vergleich zu p- und n-Typ dotierten Schichten ($N_D \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [44]) geringer ist. Auf diese Weise wird die Rekombination der Ladungsträger verringert. Abbildung 2.4a zeigt den schematischen Aufbau einer Silizium-Dünnschichtsolarzelle in Superstrat-Konfiguration. In Abbildung 2.4b ist das dazugehörige vereinfachte Banddiagramm dargestellt. Auf einem Glas-Substrat wird aluminiumdotiertes Zinkoxid (ZnO:Al) als transparenter Frontkontakt aufgebracht und nass-chemisch texturiert, um durch Streuung den Lichtweg in der Solarzelle zu verlängern. Danach werden in der Reihenfolge p, i und n die drei Siliziumschichten aufgewachsen. Als Rückkontakt wird eine Silberschicht verwendet. Details zu den für die Herstellung der unterschiedlichen Schichten verwendeten Prozessen finden sich in Kapitel 3.2. Die in der Absorberschicht generierten Elektron-Loch-Paare werden durch die Raumladungszone getrennt. Elektronen wandern im Leitungsband zur n-Schicht und damit zum Rückkontakt, während die Löcher im Valenzband zur p-Schicht und dem Frontkontakt gelangen. Abbildung 2.5 zeigt die Kombination einer amorphen und einer mikrokristallinen Solarzelle zu einer Tandemsolarzelle [3, 4, 5]. Aufgrund der unterschiedlichen optischen Bandlücken von a-Si:H und µc-Si:H kann das Sonnenspektrum mit einer Tandemsolarzelle im Wellenlängenbereich $\lambda_{\text{sonne}} = 350 - 1100 \text{ nm}$ absorbiert werden. Im Vergleich zu einer einzelnen a-Si:H oder µc-Si:H Solarzelle nutzen Tandemsolarzellen das Sonnenspektrum effektiver, so dass sie höhere Wirkungsgrade erzielen.

2.3. Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung

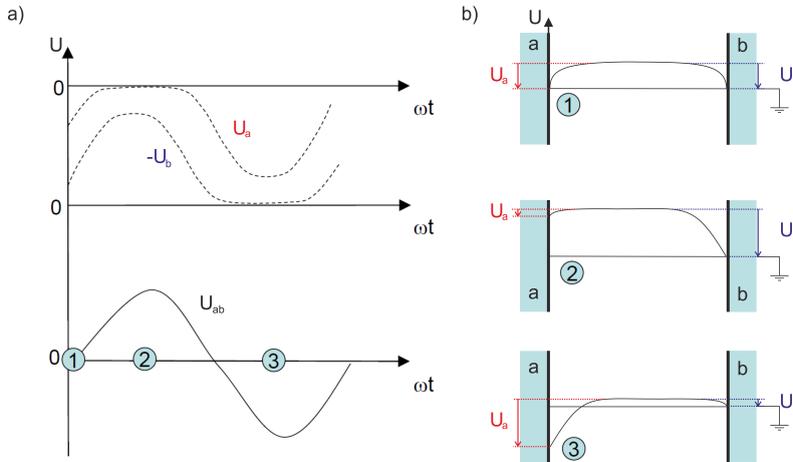


Abbildung 2.6: a) Spannungsverlauf U_a zwischen aktiver Elektrode a und Plasma bzw. U_b zwischen geerdeter Elektrode b und Plasma, sowie der äußeren Spannung $U_{ab} = U_a - U_b$ zwischen aktiver und geerdeter Elektrode. b) Potentialverlauf zwischen der aktiven Elektroden a und der geerdeten Elektrode b zu den drei in a) markierten Zeitpunkten. Die beiden Elektroden sind gleich groß. (Bearbeitet übernommen aus [45].)

2.3 Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung

Die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) ist ein Standardverfahren zur Abscheidung von intrinsischen und dotierten a-Si:H und $\mu\text{c-Si:H}$ Schichten. Ihr grundlegendes Prinzip beruht auf der Dissoziation von Reaktionsgasen. Dies geschieht durch eine kapazitive oder induktive Energieeinkopplung in das Reaktionsgas, so dass ein Niedertemperaturplasma entsteht. Im Folgenden werden die grundlegenden Eigenschaften von kapazitiv gespeisten PECVD-Prozessen, sowie die verschiedenen Wachstumsmodelle von $\mu\text{c-Si:H}$ erläutert. Das in dieser Arbeit verwendete Depositionssystem wird in Kapitel 3.1 beschrieben.

In einem Niederdruckreaktor befinden sich zwei planparallele Elektroden, von denen eine auf Null-Potential (im Folgenden: geerdet) ist und die andere mit einer Wechselspannung im Radio- (RF) oder Ultrakurzwellenbereich (VHF) betrieben wird. Auf der geerdeten Elektrode wird das Substrat platziert, auf dem die Schicht aufwächst.

Kapitel 2. Physikalische Grundlagen und Herstellung von dünnen Siliziumschichten und ihre Anwendung in Solarzellen

Aufgrund der niedrigen Prozesstemperaturen von typischerweise weniger als 200°C steht eine große Auswahl an möglichen Substraten zur Verfügung. So kommen neben Glas und Metallen auch Kunststofffolien als Substrat in Frage [46, 47].

Als Reaktionsgas zur Abscheidung von intrinsischen Siliziumschichten wird ein Gemisch aus Wasserstoff (H_2) und Silan (SiH_4) verwendet. Durch Beimischung von Diboran (B_2H_6) oder Trimethylboran (TMB, $B(CH_3)_3$) bzw. Phosphin (PH_3) zum Reaktionsgas wird eine p- bzw. n-Typ Dotierung der Siliziumschichten erreicht [48]. Das Reaktionsgas kann in unterschiedlichen Geometrien dem Prozessvolumen zugeführt werden. Die einfachste Methode ist die Querflusseinspeisung. Dabei wird das Prozessgas von einer Seite quer zu den Elektroden in das Prozessvolumen eingeleitet. Um eine gleichförmige Zuführung in das Prozessvolumen zu erreichen, wird eine sogenannte Duschkopfelektrode verwendet [49, 50, 51, 52]. Diese hat auf ihrer Oberfläche eine Vielzahl von Löchern durch die das Prozessgas in das Prozessvolumen gelangt.

Im Prozessvolumen wird das Reaktionsgas durch das anliegende elektrische Wechselfeld teilweise ionisiert. Während die Ionen aufgrund ihrer Masse zu träge sind, um dem Feld zu folgen, werden die Elektronen mit der Frequenz des Wechselfeldes beschleunigt. Durch Stöße mit Molekülen werden letztere dissoziiert. Diese sogenannten Präkusoren diffundieren durch das Plasma, bis sie das Substrat, eine Elektrode oder die Reaktorwand treffen und dort adsorbieren.

Abbildung 2.6 zeigt den Spannungsverlauf zwischen den Elektroden und dem Plasma während eines RF-Zyklus. Der durch die äußere Spannung U_{ab} angeregte Verschiebungsstrom in den Plasma-Randbereichen erzeugt einen oszillierenden Spannungsverlauf zwischen den Elektroden und den Plasmarändern. Die Debye-Länge λ_d ist die charakteristische Länge, auf der das elektrische Potential einer Überschussladung im Plasma auf e^{-1} abfällt. Sie ist typischerweise wesentlich kleiner als die beiden Randbereiche. Dadurch kann die Elektronendichte im Randbereich als verschwindend gering angesehen werden. An beiden Elektroden entsteht ein Dunkelraum. Das Plasmapotential ist im allgemeinen größer als die Potentiale auf den Elektroden. In der Folge können die Elektronen das Plasma nicht verlassen. Für den Fall, dass beide Elektroden gleich groß sind ist die Randschichtspannung vor beiden Elektroden im Mittel ebenfalls gleich groß. Dies ist an der Symmetrie der Randschichtspannungen an den drei charakteristischen Punkten im RF-Zyklus in Abbildung 2.6 zu erkennen.

2.3. Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung

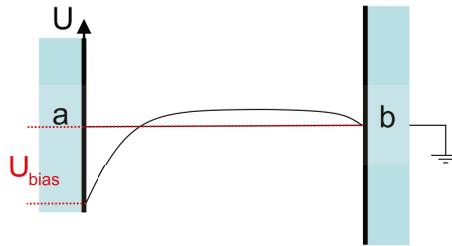


Abbildung 2.7: Zeitlich gemittelter Potentialverlauf zwischen der aktiven Elektrode a und der geerdeten Elektrode b. Die geerdete Elektrode b ist größer, so dass sich im zeitlichen Mittel eine negative, selbstinduzierte Vorspannung einstellt.

In realen Reaktoren ist die gemeinsame Fläche der geerdeten Elektrode und der geerdeten Reaktorwände meist größer als die aktive Elektrode. Dies hat zur Folge, dass im zeitlichen Mittel das Randschichtpotential \bar{U}_a an der aktiven Elektrode stärker abfällt im Vergleich zum Randschichtpotential \bar{U}_b an der geerdeten Elektrode (Abbildung 2.7) [53, 54]. Aus den zeitlich gemittelten Randschichtspannungen \bar{U}_a und \bar{U}_b ergibt sich wie folgt eine negative, selbstinduzierte Vorspannung U_{bias} zwischen den beiden Elektroden:

$$U_{\text{bias}} = \bar{U}_{\text{ab}} = \bar{U}_a - \bar{U}_b \quad (2.1)$$

Daraus folgt, dass der Ionenbeschuss durch positive Ionen stärker an der aktiven als an der geerdeten Elektrode ist. Im Plasma entsteht eine Vielzahl an Ionen und Radikalen. Es wird davon ausgegangen, dass das Radikal SiH_3 den größten Anteil am Schichtwachstum hat [55].

Der genaue Wachstumsprozess in mikrokristallinem Silizium ist nicht abschließend geklärt. In den drei gängigen Wachstumsmodellen spielt die Anwesenheit von Wasserstoff jeweils eine entscheidende Rolle:

Oberflächen Diffusion Dieses Modell geht davon aus, dass die Hauptwachstumsspezies SiH_3 auf der wachsenden Schicht zuerst physisorbiert und durch Diffusion einen passenden Platz im Netzwerk findet. Ist die Oberfläche mit Wasserstoff bedeckt, steigt die Diffusionslänge und damit der kristalline Volumenanteil der Schicht [56].

Kapitel 2. Physikalische Grundlagen und Herstellung von dünnen Siliziumschichten und ihre Anwendung in Solarzellen

Selektives Ätzen In diesem Modell wird von einer simultanen Deposition und Ätzung der wachsenden Schicht ausgegangen. Durch den Wasserstoff werden dabei insbesondere schwache Verbindungen im amorphen Netzwerk geätzt. Wenn der Wasserstoffgehalt steigt, wird das amorphe Silizium geätzt und somit nimmt der kristalline Volumenanteil zu [57, 58, 59].

Chemisches Ausheizen Das Modell des chemischen Ausheizens basiert auf der exothermen Rekombination atomaren Wasserstoffes. Atomarer Wasserstoff, der die Oberfläche erreicht, kann sich entweder an freien Siliziumbindungen anlagern oder mit Wasserstoffatomen, die bereits an der Oberfläche anhaften, rekombinieren. Die dabei frei werdende Energie wird vom umliegenden Netzwerk absorbiert und kann zu einer Neuordnung der Struktur führen [60].

Dingemans et al. zeigten, dass der Phasenübergang von amorphem zu mikrokristallinem Wachstum bei einem festen Flussverhältnis von atomarem Wasserstoff zu Silizium-Wachstumspezies in Richtung der Oberfläche der wachsenden Schicht liegt [14]. Dies ist äquivalent zu den Ergebnissen von Strahm et al., die zeigten, dass der Phasenübergang von amorphem zu mikrokristallinem Silizium von der Silankonzentration im Plasma SC_{plasma} abhängt [23]. Diese beträgt bei konstanter Substrattemperatur wenige Prozent bei der Abscheidung von Siliziumschichten, welche zu Solarzellen mit optimalen Eigenschaften führen [23]. Um die benötigte Silankonzentration im Plasma zu erreichen, wird typischerweise die Zufuhr-Silankonzentration

$$SC_{\text{input}} = \frac{\phi_{\text{SiH}_4}}{\phi_{\text{SiH}_4} + \phi_{\text{H}_2}} \quad (2.2)$$

der benötigten stationären Plasma-Silankonzentration angepasst. Dadurch wird eine transiente Abnahme der Silankonzentration nach dem Plasmastart vermieden, so dass die Depositionsbedingungen zeitlich konstant bleiben. Aus diesem Grund können die Gesamtgasflüsse um den Faktor 100 größer sein als der Silangasfluss, der tatsächlich zum Schichtwachstum beiträgt. Absorberschichten mit geeigneter Qualität werden in einem Prozessfenster abgeschieden, das zu einem Wachstum an der Grenze zum amorphen Wachstum führt und typischerweise einen kristallinen Volumenanteil von 50 – 70% aufweist [28, 61, 16, 62]. Ein Grund hierfür ist die niedrigere Spin-Dichte in diesen Materialien im Vergleich zu Materialien mit einem höheren kristallinen

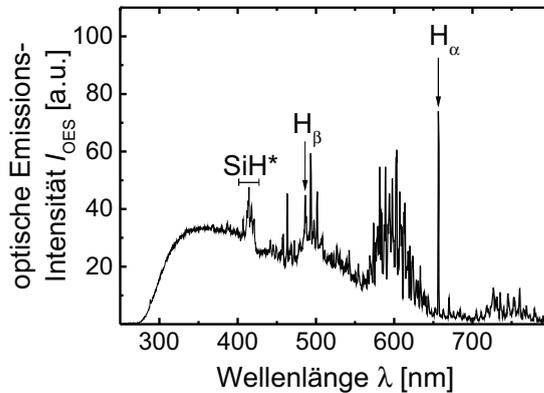


Abbildung 2.8: Charakteristisches Emissionsspektrum eines Silan-Wasserstoff-Plasmas, das zur Abscheidung von $\mu\text{-Si:H}$ genutzt wird. Die Emissionslinien von SiH^* , H_α und H_β sind benannt.

Volumenanteil [63]. Weitere Informationen zum PECVD-Prozess finden sich in der Literatur [64, 65].

2.4 Optische Emission in Silan-Wasserstoff-Plasmen

Abbildung 2.8 zeigt ein optisches Emissionsspektrum eines typischen Silan-Wasserstoff-Plasmas, das zur Deposition von mikrokristallinem Silizium verwendet wird. Das Spektrum setzt sich aus zwei Komponenten zusammen: Der kontinuierliche Teil ist auf die Anwesenheit freier Elektronen im Plasma zurückzuführen. Diskrete Emissionslinien entstehen, wenn ein Elektron im Atom oder Molekül einen Zustand mit niedrigerer Energie einnimmt. Die optische Emissionsspektroskopie (OES) ist ein nützliches Instrument bei der Deposition von dünnen Siliziumschichten. Mit ihrer Hilfe lassen sich Rückschlüsse auf den Wachstumsprozess [66, 67, 14], den Phasenübergang von amorphem zu mikrokristallinem Silizium [68] und die Anwesenheit von Pulver im Plasma [69, 70, 71] gewinnen. Darüber hinaus kann sie zur relativen Messung der Elektronendichte und -temperatur im Plasma genutzt werden [72].

Die elektronischen Zustände in Atomen und Molekülen haben die grundlegende Eigenschaft, dass sie diskret sind. D.h. die Elektronen können nur Zustände mit be-

Kapitel 2. Physikalische Grundlagen und Herstellung von dünnen Siliziumschichten und ihre Anwendung in Solarzellen

stimmten Energien E_n einnehmen. Wechselt ein Elektron von einem Zustand höherer Energie E_2 in einen Zustand niedrigerer Energie E_1 , wird Licht mit der Energie

$$E_{\text{photon}} = h\nu = E_2 - E_1 \quad (2.3)$$

emittiert. Dabei ist h das Plancksche Wirkungsquantum und ν die Frequenz des emittierten Lichtes. Die in dieser Arbeit ausgewerteten Emissionen sind zum einen die H_β -Linie mit der Wellenlänge $\lambda_{H\beta} = 486,1 \text{ nm}$ (Übergang $4^2D \rightarrow 2^2P$) und die H_α -Linie bei $\lambda_{H\alpha} = 656 \text{ nm}$ (Übergang $3^2D \rightarrow 2^2P$). Außerdem wird die Emission von SiH^* bei $\lambda_{\text{Bande-SiH}^*} = 410 - 425 \text{ nm}$ (Übergang $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi, \nu' = \nu'' = 0, 1, 2$) mit dem Hauptpeak bei $\lambda_{\text{SiH}^*} = 414 \text{ nm}$ ausgewertet [73, 74]. Eine umfassende Beschreibung atomarer und molekularer elektronischer Zustände und optischer Übergänge findet sich in der Literatur [75, 76].

3 Experimentelle Methoden

3.1 Depositionsanlage

3.1.1 Large Area Deposition Apparatus (LADA)

Abbildung 3.1a zeigt eine Aufnahme der in dieser Arbeit zur Herstellung der Siliziumschichten verwendeten PECVD-Anlage LADA (Large Area Deposition Apparatus). Dabei handelt es sich um ein in-Line System mit einer Lade- und zwei Prozesskammern sowie einer Transportkammer. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Transportkammer in eine weitere Prozesskammer (Prozesskammer 3 - PC3) mit Experimentierelektrode umgebaut. Außerdem wurde die Anlage um eine zweite Ladekammer erweitert. Der Umbau und die Entwicklung der Experimentierelektrode ist in Kapitel 6 beschrieben.

Über die Ladekammer 1 (LC1) können Proben in die Prozesskammern ein- und ausgeschleust und vorgeheizt werden. Abbildung 3.1b zeigt das Innenleben der LC1. Ein Substratträger ist mit einem $40 \times 40 \text{ cm}^2$ großen Substrat bestückt und steht senkrecht vor einem Heizer auf Rollen, die das Transportsystem der LADA bilden.

Ein horizontaler Querschnitt der LADA ist in Abbildung 3.2a dargestellt. Die einzelnen Kammern sind durch Vakuumschieber voneinander getrennt. In jeder Kammer befindet sich ein senkrecht montierter Heizer und das Transportsystem, mit dessen Hilfe der Substratträger in eine Prozesskammer vor die aktive Elektrode gefahren wird. Dabei wird der Substratträger über einen Kontakt mit der Kammerinnenwand geerdet und dient als Gegenelektrode. Abbildung 3.2b zeigt den Querschnitt nach der Anlagenerweiterung um eine weitere Ladekammer (LC2) und dem Umbau der Transportkammer zur Prozesskammer 3 (PC3) mit einer Experimentierelektrode.

Im Folgenden wird die in dieser Arbeit verwendete Prozesskammer 1 (PC1) beschrieben. Die Entwicklung und der Aufbau der Experimentierelektrode in PC3 wird in Kapitel 6 dargestellt.

3.1.2 Prozesskammer 1 mit planer Duschkopfelektrode

Abbildung 3.3a zeigt die Aufsicht auf die aktive Duschkopfelektrode der PC1. Bei einer Duschkopfelektrode strömt das Prozessgas durch die Elektrode in die Prozesskammer. Um eine gleichförmige Einströmung über die gesamte Elektrodenfläche

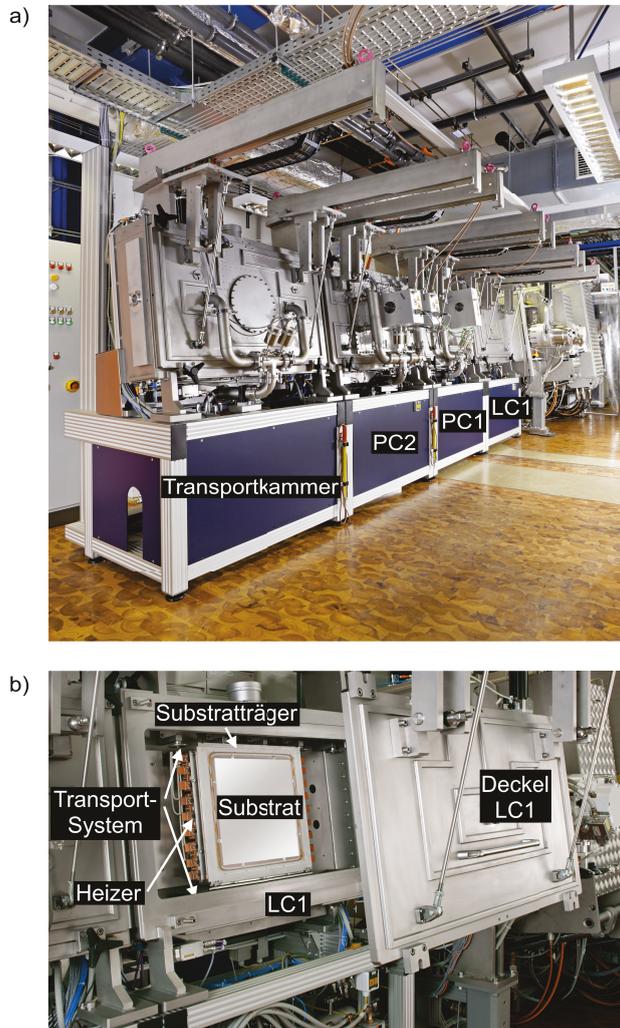


Abbildung 3.1: a) Aufnahme der Depositionsanlage LADA vor der Anlagenerweiterung. Zu sehen sind von links nach rechts eine Transportkammer, Prozesskammer 2 (PC2), Prozesskammer 1 (PC1) und Ladekammer 1 (LC1). b) Aufnahme der LC1 im geöffneten Zustand. Ein $40 \times 40 \text{ cm}^2$ großes Substrat ist in den Substratträger eingebaut, der senkrecht vor dem Heizer auf dem Transportsystem steht.

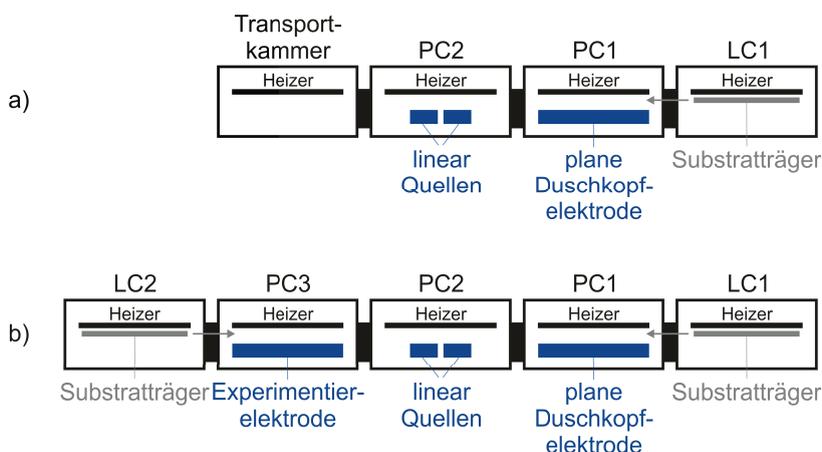


Abbildung 3.2: Schematische Darstellungen eines horizontalen Schnitts durch die LADA. a) Zu sehen sind von links nach rechts eine Transportkammer, Prozesskammer 2 (PC2), Prozesskammer 1 (PC1) und Ladekammer 1 (LC1) mit der Anordnung der Heizer, Elektroden und des Substratträgers. b) Nach der Anlagenerweiterung: Die Anlage ist um eine zweite Ladekammer (LC2) erweitert und die Transportkammer ist zur Prozesskammer 3 (PC3) umgebaut.

zu erhalten, besteht die Elektrode aus einem Paket mit mehreren Druckstufen. In diesen Druckstufen wird das Gas gleichförmig über die gesamte Fläche verteilt, ehe es durch den letzten Teil des Elektrodenpaketes, die Düsenplatte, in den Prozessraum gelangt. Durch einen isolierenden Rahmen wird die aktive Elektrode vom geerdeten Kammerinneren getrennt. An der rechten und linken Seite des Rahmens befinden sich in gleichmäßigen Abstand Öffnungen, die mit der Abgasleitung verbunden sind, so dass das Gas zu den Seiten hin abgepumpt werden kann.

In Abbildung 3.3b ist der senkrechte Querschnitt durch die PC1 samt Spektrometer für die optische Emissionsspektroskopie schematisch dargestellt. Das Substrat ist in dem Träger eingebaut, der vor dem Heizer und gegenüber der aktiven Elektrode steht. Über einen Kontakt mit der Kammerinnenwand ist der Substratträger geerdet. Die aktive Elektrode wird durch einen RF-Generator mit der Frequenz $\nu = 13,56\text{MHz}$ und einem Anpassungs-Netzwerk betrieben. Mit Hilfe eines Pyrometers, das durch ein Loch im Substratträger auf das Substrat fokussiert ist, wird die Substrattemperatur gemessen und auf $T_{\text{substrat}} = 180^\circ\text{C}$ geregelt.

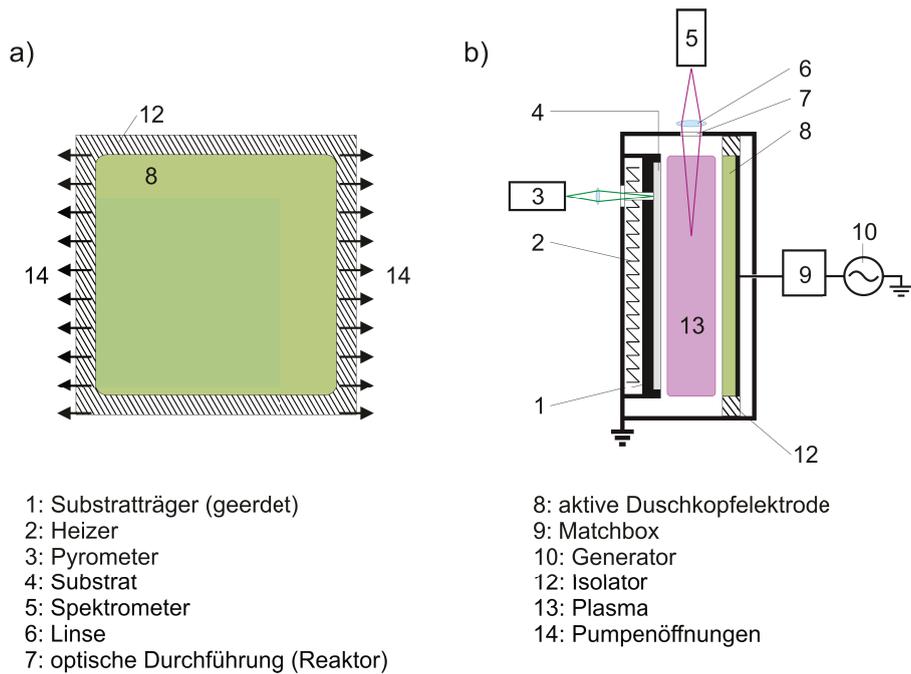


Abbildung 3.3: a) Schematische Aufsicht auf die aktive Elektrode und Richtung der Gasabsaugung durch die Pumpen-Öffnungen. b) Schematische Darstellung eines senkrechten Querschnittes durch die Prozesskammer 1 mit Spektrometer für die optische Emissionsspektroskopie.

Kapitel 3. Experimentelle Methoden

Eine Linse fokussiert die Plasmaemissionen, die durch eine optische Durchföhrung aus der Vakuumkammer ausgekoppelt werden, auf eine Glasfaser, die an ein Spektrometer angeschlossen ist. Auf diese Art wird eine über den Plasmaraum aufaddierte Emission detektiert. An der PC1 wird ein Ocean Optics HR2000+ Spektrometer mit dem Wellenlängenbereich 398,1 nm bis 526,5 nm verwendet. Die Integrationszeit der Spektren und damit die zeitliche Auflösung der Messung beträgt eine Sekunde. Aus den detektierten Spektren wird jeweils die absolute Intensität bei der Wellenlänge $\lambda_{\text{SiH}^*} = 414 \text{ nm}$ (SiH^*) und bei der Wellenlänge $\lambda_{\text{H}\beta} = 486 \text{ nm}$ ($\text{H}\beta$) ausgewertet. Durch Subtraktion der Intensität einer jeweils benachbarten Wellenlänge wurde der Untergrund vom Signal abgezogen.

In der PC1 können sowohl n- und p-typ dotierte als auch intrinsische Siliziumschichten abgeschieden werden.

3.2 Substrat, Front- /Rückkontakt

Substrate

Alle Solarzellen in dieser Arbeit werden auf $10 \times 10 \text{ cm}^2$ großen und 1,1 mm dicken Corning *Eagle xg* Gläsern hergestellt. Die Schichten in Kapitel 6.4.4 sind auf $40 \times 40 \text{ cm}^2$ großen und 3 mm dicken VU-Gläsern der Firma ACG Solar abgeschieden.

Frontkontakt

Die Glassubstrate werden in einer Sputteranlage mit einer ca. 800 nm dicken, aluminiumdotierten Zinkoxidschicht (ZnO:Al) beschichtet, die als transparenter Frontkontakt dient. In einem weiteren Schritt wird das Substrat für 40 s in 0,5 molare Salzsäure gegeben, um den Frontkontakt durch Anätzen zu texturieren. Eine genaue Beschreibung dieser Prozessschritte findet sich in [77].

Rückkontakt

Der Rückkontakt der Solarzelle besteht aus einer 700 nm dicken Silberschicht. Die Kontaktierung des Frontkontaktes und das Aufbringen des Silberrückkontaktes werden in einem Arbeitsschritt durchgeführt. Abbildung 3.4a zeigt schematisch das verwendete

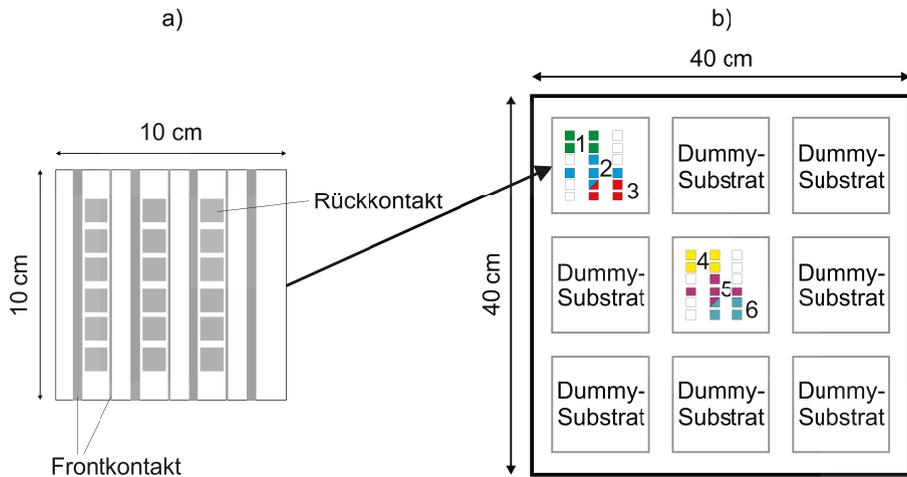


Abbildung 3.4: a) Schematische Darstellung des verwendeten Front- und Rückkontaktdesigns auf den $10 \times 10 \text{ cm}^2$ großen Substraten. b) Schematische Darstellung des $40 \times 40 \text{ cm}^2$ großen Substrathalters mit Platz für bis zu neun jeweils $10 \times 10 \text{ cm}^2$ große Substrate. Die farbigen Quadrate zeigen die Position der Solarzellen deren photovoltaischen Parameter zu einem Wert gemittelt werden. Die Zahlen geben die Messposition an, denen diese gemittelten Werte zugeordnet werden.

Front- und Rückkontaktdesign der Solarzellen. An den dafür vorgesehenen Stellen werden die Siliziumschichten durch Kratzen entfernt, so dass bei der thermischen Evaporation des Silbers mit einer Maske ein direkter Kontakt zum Frontkontakt hergestellt wird. Gleichzeitig werden mit der Maske $18 \times 1 \text{ cm}^2$ große Felder aufgedampft. Diese Felder bilden den Rückkontakt und definieren gleichzeitig jeweils eine Solarzelle.

Geometrie der Messanordnung

Der verwendete Substrathalter für die Deposition der Siliziumschichten kann entweder ein $40 \times 40 \text{ cm}^2$ großes Substrat oder neun jeweils $10 \times 10 \text{ cm}^2$ große Substrate aufnehmen. Abbildung 3.4b zeigt die für diese Arbeit verwendete Konfiguration des Rahmens für die Deposition der Solarzellen. Der obere linke sowie der mittlere Platz werden mit Substraten bestückt, während die übrigen Positionen mit Dummy-Substraten aufgefüllt werden. Die Dummy-Substrate bestehen aus $10 \times 10 \text{ cm}^2$ großen und 1,1 mm dicken VU-Gläsern der Firma ACG Solar und werden für mehrere Depositionen verwendet. Die in Kapitel 3.6 beschriebenen photovoltaischen Parameter werden über die in Abbildung 3.4b farblich gleich markierten Solarzellen gemittelt

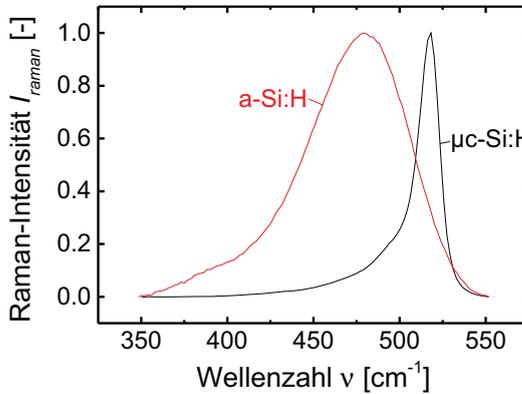


Abbildung 3.5: Raman-Spektren von a-Si:H (rot) und $\mu\text{c-Si:H}$ (schwarz).

und den daneben stehenden Messpositionen 1 – 6 zugeordnet. Defekte Solarzellen werden aus der Mittelung ausgeschlossen. Die Schichtdicke- und Raman-Messungen werden zwischen den Solarzellen, die in Abbildung 3.4b links neben den Zahlen liegen, gemessen.

3.3 Schichtdicke-Messungen

Zur Bestimmung der Solarzellen- und Einzelschicht-Dicken wird an verschiedenen Stellen auf dem Substrat das Silizium mit einem Laser ablatiert. Die dadurch entstandenen Kanten zwischen Siliziumfilm und Frontkontakt werden mit einem Veeco Dektak-6M surface profiler gemessen.

3.4 Raman-Spektroskopie

Mit Hilfe der Raman-Spektroskopie lässt sich der kristalline Volumenanteil von $\mu\text{c-Si:H}$ semiquantitativ bestimmen [30]. Dazu wird die Probe mit monochromatischem Laserlicht beleuchtet. Neben der elastischen Rayleigh-Streuung kommt es auch zur inelastischen Raman-Streuung, bei der während des Streuvorgangs Phononen emittiert oder absorbiert werden. Das gestreute Licht hat dadurch eine niedrigere oder höhere Frequenz (Stokes- bzw. Anti-Stokes-Linie) als das eingestrahlte Licht. Für amorphes und kristallines Silizium ist die Verschiebung der Frequenz charakteristisch. Abbil-

Tabelle 3.1: Informationstiefe d_{info} für Raman-Spektroskopiemessungen mit Lichtquellen der Wellenlänge λ_{RS} in den Materialsystemen amorphes (a-Si), mikrokristallines ($\mu\text{c-Si:H}$) und kristallines Silizium (c-Si). Zur Berechnung wurden im Institut mit photothermischer Deflektionsspektroskopie gemessene Absorptionskoeffizienten benutzt.

λ_{RS} [nm]	d_{info} [nm]		
	a-Si:H	$\mu\text{c-Si:H}$	c-Si
488	30	90	390
532	50	170	650
647	430	830	1700

Abbildung 3.5 zeigt die Stokes-Verschiebung von a-Si:H die zu einem breiten Peak um die Wellenzahl $\tilde{\nu} = 480 \text{ cm}^{-1}$ führt und von $\mu\text{c-Si:H}$ mit einem schmalen Peak bei $\tilde{\nu} = 518 \text{ cm}^{-1}$.

Zur Bestimmung des kristallinen Volumenanteils wird ein amorphes Referenzspektrum an den amorphen Peak des Messspektrums angepasst und von diesem subtrahiert. Durch Integration dieses Restspektrums wird die Intensität I_c bestimmt, die der kristallinen Phase in dem Material zugeschrieben wird. Das Verhältnis von I_c zur integrierten Intensität des Gesamtspektrums I_{ges} ist das Maß für den kristallinen Volumenanteil $I_{\text{CRS}} = I_c / I_{\text{ges}}$.

Aufgrund der Wellenlängenabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten α lässt sich durch die Wahl unterschiedlicher Anregungswellenlängen der kristalline Volumenanteil in verschiedenen Schichtdicke-Bereichen der Probe abschätzen. Tabelle 3.1 gibt die Informationstiefe $d_{\text{info}} = (2\alpha)^{-1}$ für die drei verwendeten Lichtquellen an: Argonlaser ($\lambda_{\text{RS}} = 488 \text{ nm}$), Nd:YVO₄-Laser ($\lambda_{\text{RS}} = 532 \text{ nm}$) und einem Kryptonlaser ($\lambda_{\text{RS}} = 647 \text{ nm}$).

Daraus folgt, dass mit $\lambda_{\text{RS}} = 647 \text{ nm}$ ein über die gesamte Schichtdicke gefalteter kristalliner Volumenanteil gemessen wird, während mit $\lambda_{\text{RS}} = 532 \text{ nm}$ Informationen über die ersten 30 – 90 nm der Schicht erhalten werden. Durch Beleuchtung der Probe von unterschiedlichen Richtungen (d.h. von der Filmseite oder durch das Substrat) ergibt sich ein grobes Maß für den Verlauf des kristallinen Volumenanteils mit der Schichtdicke. Abbildung 3.6a zeigt schematisch die verwendeten Beleuchtungsrichtungen und Eindringtiefen der verschiedenen Lichtquellen.

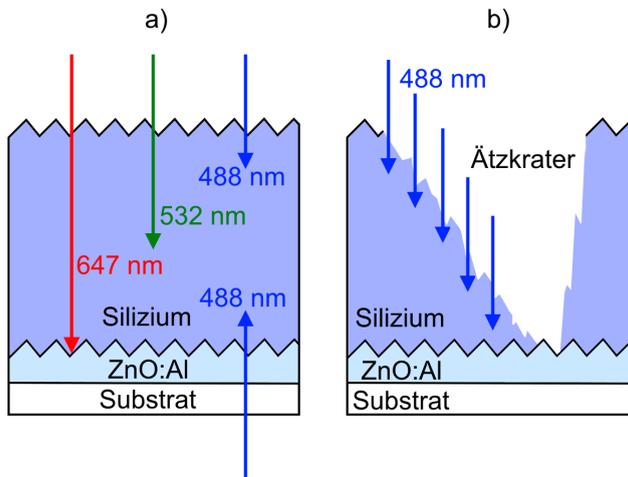


Abbildung 3.6: a) Schematische Darstellung der verwendeten Beleuchtungsseite und Informationstiefe bei der Raman-Spektroskopie an Solarzellen mit den Wellenlängen $\lambda_{RS} = 647 \text{ nm}$ (rot), 532 nm (grün) bzw. 488 nm (blau). b) Schematische Darstellung der Schichttiefen-aufgelösten Raman-Spektroskopie in einem Ätzkrater in einer Solarzelle mit $\lambda_{RS} = 488 \text{ nm}$.

3.5 Schichttiefen-aufgelöste Raman-Spektroskopie

Um die Entwicklung des kristallinen Volumenanteils des mikrokristallinen Siliziums entlang der Wachstumsrichtung in der Solarzelle zu messen, wird mit einem Tropfen Kalilauge (KOH) unter Wärmezufuhr ein Krater in die Solarzelle geätzt (Abbildung 3.6b). Das Ätzprofil wird mit einem Veeco Dektak-6M surface profiler gemessen. Danach werden mit Hilfe eines stark fokussierten Lasers (Spotdurchmesser $\sim 1 \mu\text{m}$, $\lambda_{RS}=488\text{nm}$) entlang des gemessenen Profils unter einem Mikroskop (Olympus BX51) mehrere Ramanmessungen durchgeführt. Aufgrund der geringen Informationstiefe lässt sich auf diese Weise der kristalline Volumenanteil in den unterschiedlichen Schichttiefen der Solarzelle ermitteln. Die Methode ist ausführlich in [78] beschrieben.

3.6 Opto-Elektronische Charakterisierung

Um die Strom-Spannungs-Kennlinie der Solarzellen unter Beleuchtung zu messen, wird ein Klasse A Sonnensimulator vom Typ WACOM-WXS-140S-Super verwendet. Dieser besteht im wesentlichen aus einer Xenon- und einer Halogenlampe, sowie ver-

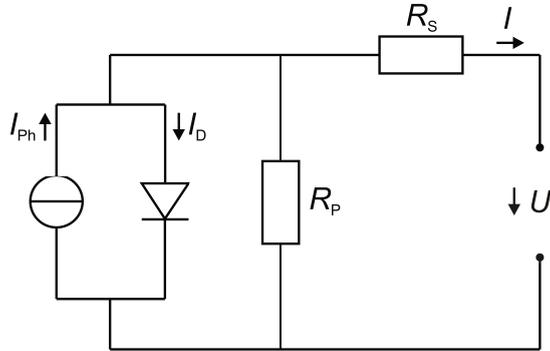


Abbildung 3.7: Ersatzschaltbild einer Solarzelle.

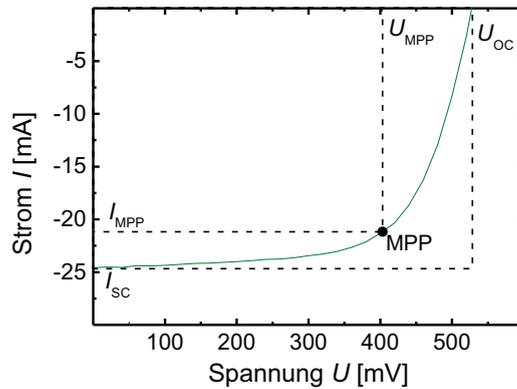


Abbildung 3.8: Charakteristische Strom-Spannungs-Kennlinie einer $\mu\text{-Si:H}$ Solarzelle mit den charakteristischen Größen Kurzschlussstrom J_{SC} und Leerlaufspannung U_{OC} , sowie Strom J_{MPP} und Spannung U_{MPP} am Arbeitspunkt MPP mit der maximal entnehmbaren Leistung P_{MPP} .

Kapitel 3. Experimentelle Methoden

schiedenen Filtern, so dass das standardisierte AM1,5 Sonnenspektrum nachgebildet wird. Die Einstrahlungsstärke beträgt 1000 W/m^2 . Zur Messung werden die Solarzellen durch Unterdruck auf einen Kupferblock gedrückt, der durch einen Wasserthermostat auf konstant 25°C gehalten wird. Die Solarzellen werden kontaktiert und ihre IV-Kennlinien werden unter Beleuchtung automatisch aufgenommen.

Abbildung 3.7 zeigt ein Ersatzschaltbild einer Solarzelle. Eine Stromquelle erzeugt den Photostrom I_{ph} und ist parallel zu einer Diode mit dem Diodenstrom I_{D} geschaltet. Die inneren Widerstände und die Kontaktwiderstände der Solarzelle werden durch einen Serienwiderstand R_{S} repräsentiert. Parasitäre Leckströme durch lokale Kurzschlüsse erfahren den Parallelwiderstand R_{p} . Der Gesamtstrom ergibt sich damit aus der Summe des Photostroms, Diodenstroms und Leckstroms zu

$$I = I_{\text{ph}} - I_{\text{D}} - \frac{U + R_{\text{S}}I}{R_{\text{p}}}. \quad (3.1)$$

Mit dem Dioden-Sperrstrom I_{S} und dem Idealitätsfaktor n folgt

$$I = I_{\text{ph}} - I_{\text{S}} \left(e^{\frac{U + R_{\text{S}}I}{nU_{\text{T}}}} - 1 \right) - \frac{U + R_{\text{S}}I}{R_{\text{p}}}. \quad (3.2)$$

Abbildung 3.8 zeigt eine Strom-Spannungs-Kennlinie einer $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzelle unter Beleuchtung mit den für die Solarzelle charakteristischen Parametern.

Die **Leerlaufspannung** U_{OC} ist die Spannung, bei der der Photostrom I_{ph} gerade so groß ist, dass er den Diodenstrom I_{D} des p-i-n-Überganges kompensiert und der Gesamtstrom null wird.

Die **Kurzschlussstromdichte** j_{SC} ist die Stromdichte bei $U = 0$ und I_{SC} ist entsprechend der Kurzschlussstrom.

Der **Füllfaktor** FF ist das Verhältnis zwischen der maximal aus der Solarzelle entnehmbaren Leistung P_{MPP} am sogenannten Maximum Power Point (MPP) und dem Produkt aus I_{SC} und U_{OC} :

$$FF = \frac{P_{\text{MPP}}}{I_{\text{SC}}U_{\text{OC}}} \quad (3.3)$$

3.7. Sekundärionen-Massenspektrometrie

Der **Wirkungsgrad** η ist ein Maß für die Effizienz der Solarzelle. Er gibt das Verhältnis zwischen der maximal aus der Solarzelle entnehmbaren Leistung $P_{MPP} = I_{MPP}U_{MPP}$ und der eingestrahelten Leistung P_{Sonne} an:

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{P_{Sonne}} = \frac{FF I_{SC} U_{OC}}{P_{Sonne}} \quad (3.4)$$

Der **Serienwiderstand** R_S verhält sich in einer guten Näherung proportional zur Inversen der Steigung bei U_{OC} .

Der **Parallelwiderstand** R_P ist in guter Näherung proportional zur Inversen der Steigung bei I_{SC} .

3.7 Sekundärionen-Massenspektrometrie

Die Messung der Sauerstoffkontamination in den Solarzellen wird mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) vorgenommen. Dazu wird ein ToF-SIMS IV Gerät der IONTOF GmbH (Münster, Deutschland) verwendet. Mit einem gepulsten Bi^{3+} (Bismut) Strahl mit einer Energie von 25keV wird eine Fläche von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ auf der Solarzelle zur spektralen Massenanalyse gerastert. Um Tiefeninformationen über die Zusammensetzung der Elemente in der Solarzelle zu erhalten, wird mit einem Cs^+ (Cäsium) Sputterstrahl mit einer Energie von 2keV eine Fläche von $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ gerastert. Die gesputterten Ionen werden mit einer Extraktionsspannung von 2kV in ein Reflekttron beschleunigt. Das System zur Detektierung einzelner Ionen besteht aus einem Szintillator und einem Photomultiplier.

4 Großflächige Abscheidung mikro- kristalliner Solarzellen mit einem Niedriggasfluss-Depositionsregime

4.1 Einleitung

In der Vergangenheit wurde gezeigt, dass es möglich ist, mikrokristalline Schichten [17, 22] und Solarzellen [18, 19, 20, 21] mit reinem Silan als Prozessgas herzustellen. Bei diesen Abscheidungsprozessen wird das Silan nahezu komplett dissoziiert, so dass sich genügend atomarer Wasserstoff im Plasma befindet, um mikrokristalline Schichten abzuscheiden [23].

Eine Reduktion des Gesamtgasflusses bei der Abscheidung von mikrokristallinem Silizium hat bei Anwendungen im industriellen Maßstab verschiedene Vorteile. Neben der Kostenreduzierung bei Beschaffung und Lagerung der Prozessgase können die Investitions- und Betriebskosten der Vakuumpumpen reduziert werden. Dies liegt an der verringerten Pumplast, die den Einsatz von kleinere Pumpen bzw. eine Reduktion der elektrischen Leistungsaufnahme aufgrund geringerer Drehzahlen der Pumpe zulässt.

Dieses Kapitel behandelt die systematische Aufskalierung eines sogenannten Niedriggasfluss-Depositionsregimes für die Herstellung von $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen auf einer Fläche von $40 \times 40 \text{ cm}^2$. Dazu wurde die Absorberschicht mikrokristalliner Solarzellen mit reduziertem Wasserstofffluss abgeschieden. Im ersten Teil des Kapitels wird der Einfluss der Plasma-Startbedingungen und der Gasflussgeometrie auf die Solarzellen-Eigenschaften beschrieben. Im zweiten Teil werden Solarzellen untersucht, die mit verschiedenen Gesamtgasflüssen hergestellt wurden. Außerdem wird auf Pulverbildungen im Plasma und atmosphärische Kontaminationen der Solarzellen eingegangen. Es wird diskutiert, inwieweit diese Effekte die Solarzellen-Eigenschaften beeinflussen.

4.2 Einfluss der Plasma-Startbedingungen und der Gasflussgeometrie auf Niedriggasfluss-Depositionsregime

4.2.1 Einleitung

Um den Gesamtgasfluss zu reduzieren wird im wesentlichen der Wasserstofffluss reduziert, da Silan als Wachstums-Präkursor benötigt wird. Das bedeutet, dass die Zufuhr-Silankonzentration bei Reduktion des Gasflusses steigt. Wenn die Zufuhr-Silankonzentration SC_{input} deutlich größer als die stationäre Silankonzentration im Plasma SC_{plasma} ist, hat dies einen Einfluss auf die initialen Depositionsbedingungen nach Start des Plasmas. In diesem Fall nimmt SC_{plasma} nach dem Plasmastart in einem transienten Prozess ab, bis ihr stationärer Wert erreicht ist [21, 79]. Dies kann die initiale Wachstumsphase der Schicht beeinflussen [21]. Zusätzlich kann aus dem Reaktor-Totvolumen Silan in das Plasma diffundieren und den Wachstumsprozess beeinflussen [20, 79]. Aufgrund des reduzierten Gesamtgasflusses steigt die durchschnittliche Verweildauer der Moleküle im Plasma. Dadurch kann die Gaszusammensetzung in einem großflächigen Reaktor lokal variieren. Die Geometrie der Gaszuführung und -absaugung nimmt bei diesen Effekten eine weitere Rolle ein.

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Plasma-Startbedingungen und der Gasabsaugung auf mikrokristalline Solarzellen untersucht, die großflächig mit reduziertem Wasserstofffluss abgeschieden wurden. Dabei wird auf die laterale Homogenität der Solarzellen (d.h. die örtliche Verteilung der Solarzellen-Eigenschaften auf dem $40 \times 40 \text{ cm}^2$ großen Substrat) und auf die Homogenität der Mikrostruktur in Wachstumsrichtung der Solarzellen eingegangen.

4.2.2 Experimentelle Bedingungen

Um den Einfluss des Gesamtgasflusses $\phi_{\text{gesamt}} = \phi_{\text{H}_2} + \phi_{\text{SiH}_4}$ auf die Homogenität und Uniformität großflächig abgeschiedener Solarzellen zu untersuchen, wurden $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen in der Prozesskammer PC1 (s.Kapitel 3.1.2) hergestellt. Bei der Deposition der Absorberschicht wurde ein Wasserstofffluss von $\phi_{\text{H}_2} = 144 \text{ sccm}$ und ein Silanfluss

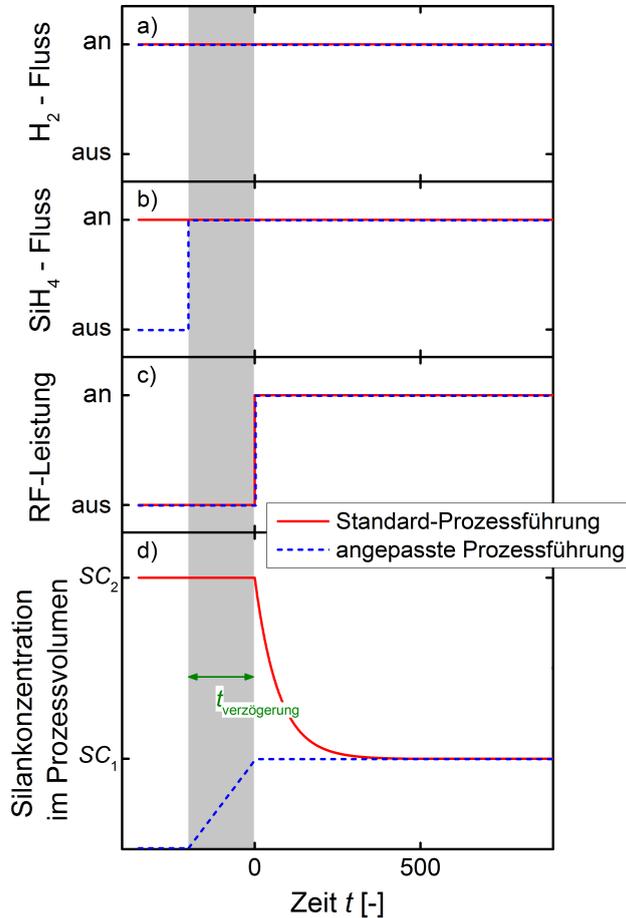


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung a) des H_2 -Flusses ϕ_{H_2} und b) des SiH_4 -Flusses ϕ_{SiH_4} in das Prozessvolumen, sowie c) der RF-Leistung P_{dep} und d) der Silankonzentration SC_{reaktor} im Prozessvolumen des Reaktors kurz vor und während der Deposition. Die Deposition beginnt bei $t = 0$ durch Anschalten der RF-Leistung. Die durchgezogene, rote Linie stellt den Verlauf der Standard-Prozessführung dar und die gestrichelte, blaue Linie den einer angepassten Prozessführung, bei der Silan später zugeführt wird. Die Verzögerungsdauer $t_{\text{verzögerung}}$ ist die Zeitspanne zwischen Zuführung des SiH_4 -Flusses und der RF-Leistung.

4.2. Einfluss der Plasma-Startbedingungen und der Gasflussgeometrie auf Niedriggasfluss-Depositionsregime

von $\phi_{\text{SiH}_4} = 18 \text{ sccm}$ verwendet. Dies entspricht einer Zufuhr-Silankonzentration von $SC_{\text{input}} = 11,1\%$ und einer Reduktion des Wasserstoffflusses um den Faktor

$$R_{\text{H}_2} = \frac{\phi_{\text{H}_2}^{\text{standard}}}{\phi_{\text{H}_2}} = 20 \quad (4.1)$$

gegenüber dem mikrokristallinen Standard-Depositionsregime ($\phi_{\text{H}_2}^{\text{standard}} = 3060 \text{ sccm}$, $SC_{\text{input}}^{\text{standard}} = 1,0\%$). Die Verweildauer t_{res} der Moleküle im Prozessvolumen V betrug gemäß [53]

$$t_{\text{res}} = \frac{V p_{\text{dep}} T_0}{\phi_{\text{total}} T_{\text{sub}} p_0} = 1,8 \pm 0,5 \text{ s} \quad (4.2)$$

In Gleichung 4.2 ist $\phi_{\text{total}} = \phi_{\text{H}_2} + \phi_{\text{SiH}_4}$ der Gesamtgasfluss in den Reaktor, T_{sub} die Substrattemperatur und $T_0 = 273,15 \text{ K}$ und $p_0 = 1013,25 \text{ mbar}$ die Standardtemperatur bzw. -druck.

Die Prozessgasführung vor Depositionsbeginn der Absorberschicht wurde angepasst, um eine transiente Silanverarmung und Silan-Rückdiffusion zu Beginn der Deposition zu vermeiden [20, 21, 79]. Dazu wurde ein von van den Donker et al. beschriebenes Verfahren genutzt [21]. Abbildung 4.1 zeigt schematisch die Standard-Prozessführung und die verwendete, angepasste Prozessführung. Bei der Standard-Prozessführung wird der Reaktor mit einem Silan / Wasserstoffgemisch ($SC_{\text{input}} = SC_2$) vorgefüllt (Abbildung 4.1d). Für den Fall, dass die Zufuhr-Silankonzentration (SC_2) größer als die stationäre Silankonzentration im Plasma (SC_1) ist, kommt es mit Beginn des Plasmastarts ($t = 0$) zu einer transienten Abnahme der Silankonzentration. Bei der angepassten Prozessführung wird der Reaktor nur mit Wasserstoff vorgefüllt (Abbildung 4.1a). Das Silan wird später zugeführt (Abbildung 4.1b) und nach einer Verzögerungsdauer $t_{\text{verzögerung}}$ das Plasma durch Einschalten der RF-Leistung gezündet (Abbildung 4.1c). Durch die geeignete Wahl der Verzögerungsdauer beträgt der Wert der Silankonzentration im Plasma zu Beginn der Deposition gerade den gewünschten stationären Wert SC_1 (Abbildung 4.1d).

Wie in Kapitel 5 gezeigt wird, entsteht bei der Deposition mit niedrigen Gasflüssen in einem Depositionsregime mit dem Standarddepositionsdruck $p_{\text{dep}}^{\text{standard}} = 12,5 \text{ mbar}$ Pulver. Die Solarzellen in diesem Abschnitt wurden mit einem reduzierten Depositionsdruck $p_{\text{dep}} = 5 \text{ mbar}$ und reduzierter RF-Leistung $P_{\text{dep}} = 300 \text{ W}$ ($P_{\text{dep}}^{\text{standard}} = 520 \text{ W}$)

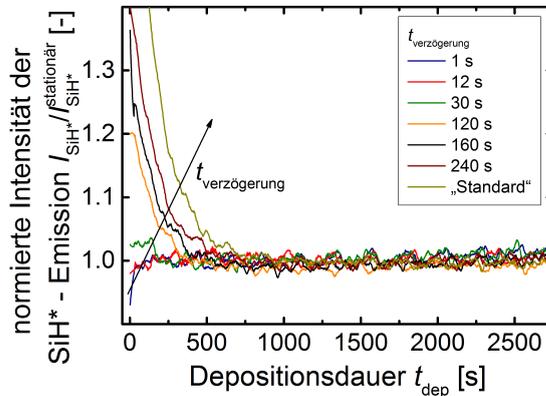


Abbildung 4.2: Mit optischer Emissionsspektroskopie gemessene Intensität der SiH* - Plasmaemission I_{SiH^*} normiert zu ihrem stationären Wert $I_{\text{SiH}^*}^{\text{stationär}}$ als Funktion der Depositionsdauer t_{depo} für Depositionen mit unterschiedlichen Verzögerungsdauern $t_{\text{verzögerung}}$. Für $t_{\text{verzögerung}} = \text{„Standard“}$ wurde die Standard-Prozessführung verwendet.

abgeschieden. Dadurch wurde eine Pulverbildung vermieden. Die potentielle Einflüsse der Plasma-Startbedingungen auf die Solarzellen-Eigenschaften können somit getrennt von den möglichen Einflüssen einer Pulverbildung untersucht werden.

4.2.3 Experimentelle Ergebnisse

Es wurden Solarzellen mit unterschiedlichen Verzögerungsdauern $t_{\text{verzögerung}}$ abgeschieden. Abbildung 4.2 zeigt die mit optischer Emissionsspektroskopie gemessene Intensität der SiH* - Plasmaemission I_{SiH^*} bei der Wellenlänge $\lambda_{\text{SiH}^*} = 414 \text{ nm}$ (s. Kapitel 3.1.2) als Funktion der Depositionsdauer t_{depo} . Für $t_{\text{verzögerung}} = \text{„Standard“}$ wurde der Reaktor statt mit Wasserstoff direkt mit dem entsprechenden Silan-Wasserstoffgemisch vorgefüllt, d.h. es wurde die Standard-Prozessführung verwendet. Die I_{SiH^*} -Daten wurden mit einem Savitzky-Golay-Filter 2. polynomieller Ordnung mit einer Fensterbreite von 50 Punkten geglättet [80]. Alle Kurven sind zu ihrer stationären Emissionsintensität, die nach $t_{\text{depo}} = 750 \text{ s}$ erreicht ist, normiert. Ab diesem Zeitpunkt ist I_{SiH^*} für alle Verzögerungsdauern konstant. Mit zunehmender Verzögerungszeit nimmt die normierte SiH*-Emission zu Beginn der Deposition zu. Während $I_{\text{SiH}^*} / I_{\text{SiH}^*}^{\text{stationär}}$ für $t_{\text{verzögerung}} < 12 \text{ s}$ zu Beginn der Deposition kleiner 1 ist, ist der Verlauf für $t_{\text{verzögerung}} = 12 \text{ s}$ annähernd konstant eins. Bei weiter steigender Verzögerungsdauer

4.2. Einfluss der Plasma-Startbedingungen und der Gasflussgeometrie auf Niedriggasfluss-Depositionsregime

er nimmt die normiert SiH*-Emission zu Beginn der Deposition immer größere Werte an.

Abbildung 4.3 zeigt die photovoltaischen Parameter (η , FF , U_{OC} und j_{SC}), die Solarzellendicke d_{zelle} und den kristallinen Volumenanteil I_{CRS}^{647nm} der mit unterschiedlichen Verzögerungsdauern hergestellten Solarzellen. Es wurden verschiedene Positionen auf dem Substrat gemessen. Der Einsatz in Abbildung 4.3b zeigt die in Kapitel 3.2 beschriebenen Messpositionen 1–6 auf dem Substrat. Sie liegen auf einer Diagonale von der oberen linken Ecke (Positionen 1–3, im Folgenden Rand genannt) bis zur Mitte des Substrates (Positionen 4–6) und geben Aufschluss über die laterale Homogenität der Solarzellen.

In Abbildung 4.3a ist der Wirkungsgrad η über die verschiedenen Messpositionen abgebildet. Die mit der Standard-Prozessführung hergestellten Solarzellen haben einen Wirkungsgrad von 3,5% in der Mitte und bis zu 4,2% am Rand des Substrates. Für die mit angepasster Prozessführung hergestellten Solarzellen folgt der Wirkungsgrad einem einheitlichen Trend: In der Mitte des Substrates beträgt der Wirkungsgrad $5,2 \pm 0,2\%$ und zum Rand hin fällt er ab. Abbildung 4.3b zeigt den Füllfaktor FF der Solarzellen. Für Verzögerungsdauern $t_{verzögerung} \geq 160s$ fällt der Füllfaktor von 60 – 65% in der Mitte auf 40 – 45% am Rand des Substrates. Bei den übrigen Solarzellen fällt der Füllfaktor am Rand um 4 – 8% absolut, verglichen mit der Substratmitte. In Abbildung 4.3c wird die Leerlaufspannung U_{OC} gezeigt. In der Substratmitte liegt die Leerlaufspannung bei allen Solarzellen konstant bei $400 \pm 10mV$. Für die mit $t_{verzögerung} =$ „Standard“ hergestellte Solarzelle steigt die Leerlaufspannung am Rand auf 770mV. Für die mit angepasster Prozessführung hergestellten Solarzellen fällt U_{OC} am Rand ab. Abbildung 4.3d zeigt die Kurzschlussstromdichte. Für die mit angepasster Prozessführung hergestellten Solarzellen fällt sie zum Rand hin um 5 – 10mA ab. Die mit der Standard-Prozessführung hergestellte Solarzelle hat im Vergleich zu den übrigen Solarzellen insgesamt eine um $\sim 10mA$ kleinere Kurzschlussstromdichte. Abbildung 4.3e zeigt die Solarzellendicke d_{zelle} . Sie nimmt bei allen Solarzellen zum Rand hin ab. In Abbildung 4.3f ist der kristalline Volumenanteil I_{CRS}^{647nm} abgebildet. Die mit angepasster Prozessführung hergestellten Solarzellen haben auf der Substratmitte einen konstanten, vergleichbaren kristallinen Volumenanteil. Am Rand des Substrates hängt der Verlauf von der Verzögerungsdauer ab. Der kristalline Volumenanteil der mit $t_{verzögerung} = 160s$ hergestellten Solarzelle ist auch am Substratrand konstant. So-

Kapitel 4. Großflächige Abscheidung mikrokristalliner Solarzellen mit einem Niedriggasfluss-Depositionsregime

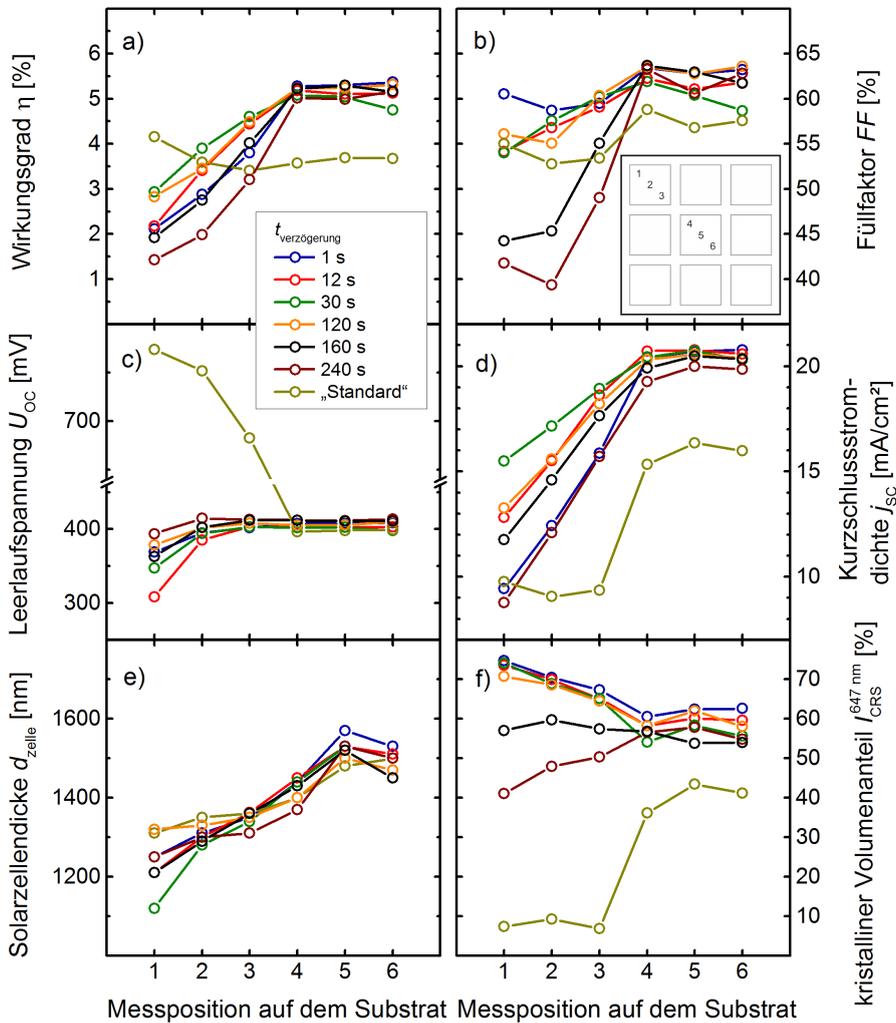


Abbildung 4.3: Lokal gemittelte(r) a) Solarzellen-Wirkungsgrad η , b) Füllfaktor FF , c) Leerlaufspannung U_{OC} , d) Kurzschlussstromdichte j_{SC} , sowie e) Solarzellendicke d_{zelle} und f) kristalliner Volumenanteil I_{CRS}^{647nm} als Funktion der Messposition auf dem Substrat für Solarzellen, die mit unterschiedlichen Verzögerungsdauern $t_{verzögerung}$ hergestellt wurden. Für $t_{verzögerung} = \text{„Standard“}$ wurde die Standard-Prozessführung verwendet. Der Einsatz in b) zeigt die Lage der Messpositionen auf dem Substrat. Die Linien dienen zur Orientierung.

4.2. Einfluss der Plasma-Startbedingungen und der Gasflussgeometrie auf Niedriggasfluss-Depositionsregime

larzellen, die mit einer kürzeren Verzögerungsdauer hergestellt wurden, haben am Substratrand dagegen einen größeren kristallinen Volumenanteil als in der Substratmitte. Entsprechend hat die Solarzelle, die mit einer längeren Verzögerungsdauer hergestellt wurde ($t_{\text{verzögerung}} = 240\text{s}$) einen niedrigeren kristallinen Volumenanteil am Substratrand als in der Substratmitte. Die mit Standard-Prozessbedingungen hergestellte Solarzelle ist am Substratrand nahezu amorph ($I_{\text{CRS}}^{647\text{nm}} = 12\%$).

In Abbildung 4.4 sind die relativen photovoltaischen Parameter (η^r , FF^r , U_{OC}^r und j_{SC}^r), die relative Solarzellendicke d_{zelle}^r und der relative kristalline Volumenanteil $I_{\text{CRS}}^{647\text{nm}, r}$ für die Solarzellen dargestellt, die in der vorigen Abbildung 4.3 beschrieben wurden. Dabei sind die verschiedenen Messpositionen 1–6 gegen die Verzögerungsdauer $t_{\text{verzögerung}}$ aufgetragen. Als Referenz (d.h. 100 %) dienen die Werte an Messposition 5 von der Solarzelle, die mit $t_{\text{verzögerung}} = 30\text{s}$ hergestellt wurde. Die Werte der mit der Standard-Prozessführung abgeschiedenen Solarzelle sind bei $t_{\text{verzögerung}} = 1000\text{s}$ eingetragen. Anhand dieser Abbildung werden Trends, die von der Verzögerungsdauer abhängen, quantitativ beschrieben. Je enger die Werte für eine Verzögerungsdauer beieinander liegen, umso größer ist die laterale Homogenität der Solarzelle.

Abbildung 4.4a) zeigt den Wirkungsgrad der Solarzellen. Die homogenste Verteilung des Wirkungsgrads auf dem Substrat haben die Solarzellen, die mit $t_{\text{verzögerung}} = 30\text{s}$ bzw. 120s hergestellt wurden. An der Messposition 2 beträgt der relative Wirkungsgrad η^r 68 – 77 % und an Messposition 1 noch 55 – 58 % des Referenz-Wirkungsgrades. Im Wesentlichen folgt der Wirkungsgrad dem Verlauf der Kurzschlussstromdichte (Abbildung 4.4d). In Abbildung 4.4b ist der relative Füllfaktor dargestellt. Die laterale Homogenität des Füllfaktors nimmt für Solarzellen, die mit einer Verzögerungszeit $t_{\text{verzögerung}} \geq 160\text{s}$ hergestellt wurden, deutlich ab. In Abbildung 4.4c ist die relative Leerlaufspannung abgebildet. Diese ist für die Solarzellen, die mit angepasster Prozessführung hergestellt wurden, an den Messpositionen 2–6 konstant (> 96 % der Referenz-Leerlaufspannung). An Messposition 1 beträgt die Leerlaufspannung für die beiden homogensten Solarzellen immer noch 86 – 94 % der Referenz-Leerlaufspannung. Abbildung 4.4e zeigt die relative Schichtdicke. Die Verteilung der Solarzellendicke auf dem Substrat ist innerhalb des Messfehlers für die verschiedenen Solarzellen gleich. In Abbildung 4.4f ist der relative kristalline Volumenanteil $I_{\text{CRS}}^{647\text{nm}, r}$ dargestellt. Wie an Hand von Abbildung 4.3f beschrieben, ist der kristalline Volumenanteil $I_{\text{CRS}}^{647\text{nm}}$ bei der mit $t_{\text{verzögerung}} = 160\text{s}$ hergestellten Solarzelle vom Rand bis zur Mitte des Substrates

Kapitel 4. Großflächige Abscheidung mikrokristalliner Solarzellen mit einem Niedriggasfluss-Depositionsregime

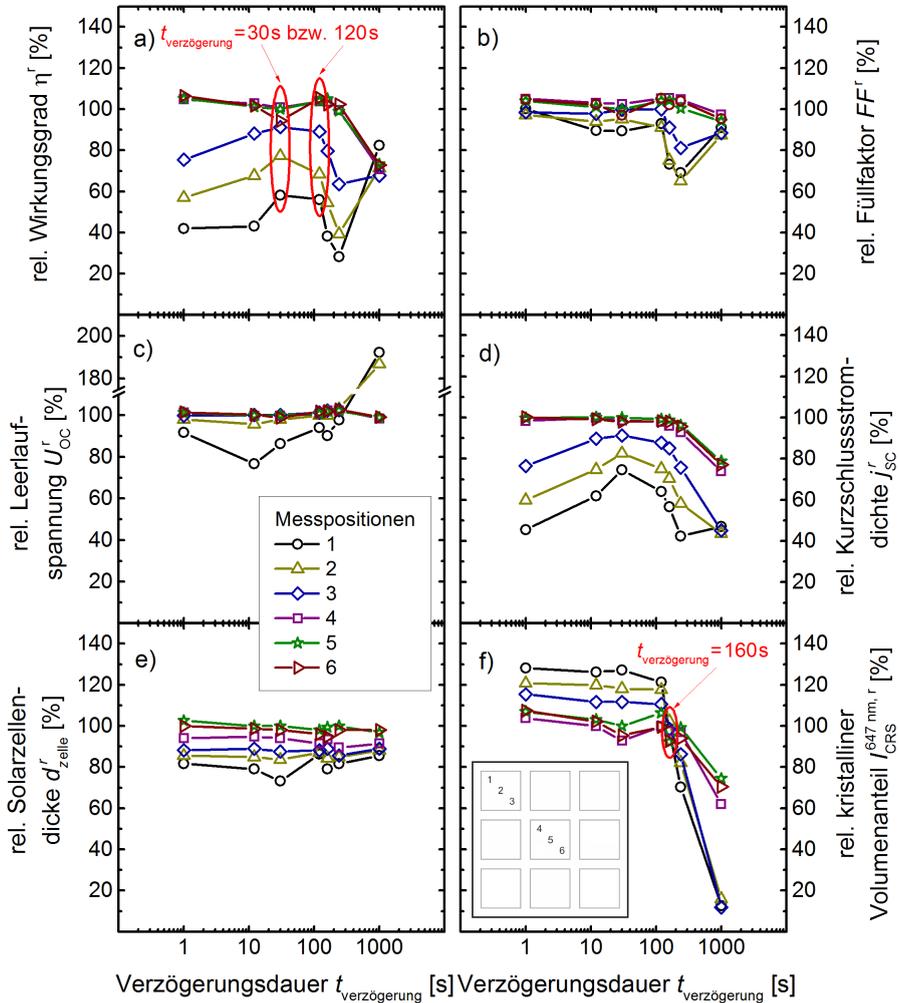


Abbildung 4.4: Relative(r), lokal gemittelte(r) a) Solarzellen-Wirkungsgrad η^r , b) Füllfaktor FF^r , c) Leerlaufspannung U_{OC}^r , d) Kurzschlussstromdichte j_{SC}^r , sowie e) Solarzellendicke d_{zelle}^r und f) kristalliner Volumenanteil $I_{CRS}^{647\text{nm}, r}$ an den Messpositionen 1–6 als Funktion der Verzögerungsdauer $t_{\text{verzögerung}}$, die bei der Abscheidung der Solarzellen verwendet wurde. Die Werte an Messposition 5 der mit $t_{\text{verzögerung}} = 30\text{ s}$ hergestellte Solarzelle wurden als Bezug verwendet. Die Werte der Solarzelle, die mit der Standard-Prozessführung abgeschieden wurde, sind bei $t_{\text{verzögerung}} = 1000\text{ s}$ eingetragen. Der Einsatz in f) zeigt die Lage der Messpositionen auf dem Substrat. Die Linien dienen zur Orientierung.

4.2. Einfluss der Plasma-Startbedingungen und der Gasflussgeometrie auf Niedriggasfluss-Depositionsregime

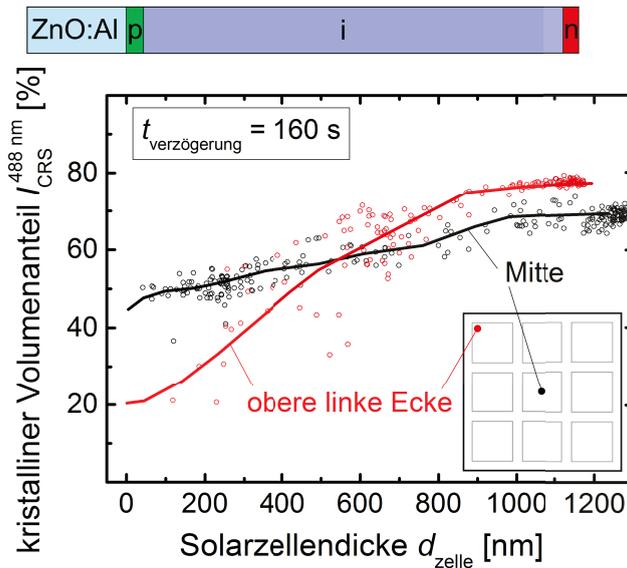


Abbildung 4.5: Schichttiefen-aufgelöste Messung des kristallinen Volumenanteils $I_{CRS}^{488\text{ nm}}$ in der Mitte (schwarz) und der oberen linken Ecke (rot) der Solarzelle, die mit der Verzögerungszeit $t_{\text{verzögerung}} = 160\text{ s}$ hergestellt wurde. Die Linien dienen zur Orientierung. Die Einfügung zeigt schematisch die Positionen der Messung auf der Solarzelle. Über dem Graphen ist das Schichtschema einer Solarzelle dargestellt, um den Zusammenhang der Solarzellendicke d_{zelle} mit der Position in der Solarzelle zu verdeutlichen.

konstant. Bei Solarzellen, die mit kürzerer Verzögerungsdauer hergestellt wurden, nimmt $I_{CRS}^{647\text{ nm}, r}$ zum Rand des Substrates hin zu und für Solarzellen, die mit längerer Verzögerungsdauer hergestellt wurden, ab.

Abbildung 4.5 zeigt Schichttiefen-aufgelöste Messungen des kristallinen Volumenanteils $I_{CRS}^{488\text{ nm}}$ an einer Solarzelle. Die Messungen wurden an der oberen linken Ecke (rot, Messposition 1) und der Mitte (schwarz, Messposition 5) der Solarzelle durchgeführt, die mit der Verzögerungsdauer $t_{\text{verzögerung}} = 160\text{ s}$ hergestellt wurde. An der oberen linken Ecke des Substrates ist der Gradient im kristallinen Volumenanteil entlang der Wachstumsrichtung der Solarzelle deutlich ausgeprägt. Das Schichtwachstum beginnt unten mit $I_{CRS}^{488\text{ nm}} = 20 - 30\%$ und erreicht oben 80% in der stationären Wachstumsphase. An der Mitte des Substrates beträgt der kristalline Volumenanteil der Solarzelle unten (d.h. für $d_{zelle} < 200\text{ nm}$) ungefähr $I_{CRS}^{488\text{ nm}} = 50\%$ und oben ($d_{zelle} > 900\text{ nm}$) un-

Kapitel 4. Großflächige Abscheidung mikrokristalliner Solarzellen mit einem Niedriggasfluss-Depositionsregime

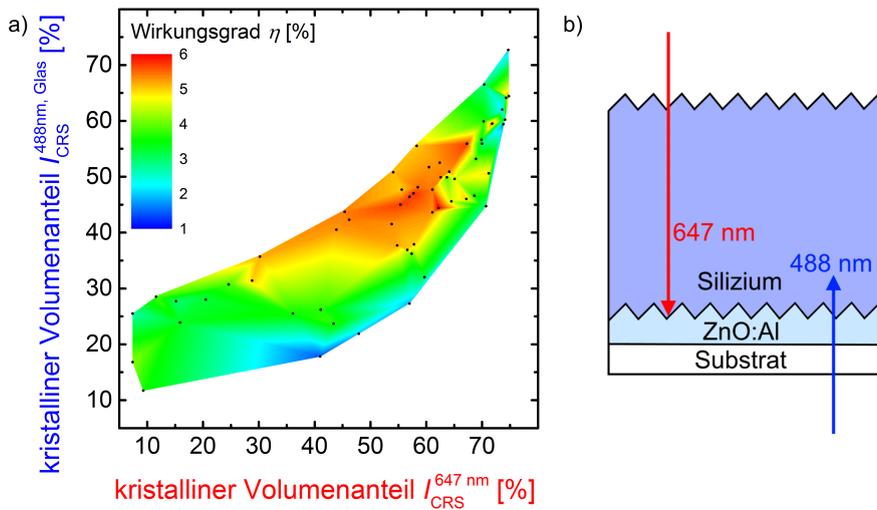


Abbildung 4.6: a) Die Farbskala gibt den lokal gemittelten Wirkungsgrad von Solarzellen an, die mit unterschiedlichen Verzögerungsdauern $t_{\text{verzögerung}}$ hergestellt und an verschiedenen Positionen auf dem Substrat gemessen wurden. Der Wirkungsgrad ist gegen den kristallinen Volumenanteil aufgetragen, der mittels Raman-Spektroskopie auf zwei unterschiedliche Arten bestimmt wurde. Zum einen wurde die Probe mit der Anregungsfrequenz $\lambda_{\text{raman}} = 488\text{nm}$ durch das Substrat beleuchtet, um $I_{\text{CRS}}^{488\text{nm, Glas}}$ zu bestimmen. Zum anderen wurde die Probe mit $\lambda_{\text{raman}} = 647\text{nm}$ von der Filmseite beleuchtet um $I_{\text{CRS}}^{647\text{nm}}$ zu bestimmen. b) Schematische Darstellung der verwendeten Anregungswellenlängen und Beleuchtungsrichtungen, um den kristallinen Volumenanteil der Solarzellen mittels Raman-Spektroskopie zu bestimmen.

gefähr 70%. Somit ist das Wachstum in der Mitte des Substrates konstanter als im Randbereich.

Weiterhin wurde durch Raman-Spektroskopie mit unterschiedlichen Wellenlängen und Beleuchtungsrichtungen der kristalline Volumenanteil in verschiedenen Schichtbereichen der Solarzelle ermittelt. Abbildung 4.6b zeigt die Beleuchtungsrichtungen für die verwendeten Wellenlängen $\lambda_{\text{raman}} = 488\text{nm}$ und 647nm . Mit Hilfe der Wellenlänge $\lambda_{\text{raman}} = 488\text{nm}$ und Beleuchtung der Solarzelle durch das Substrat wurde der kristalline Volumenanteil $I_{\text{CRS}}^{488\text{nm, Glas}}$ der unteren $\sim 90\text{nm}$ der Solarzelle bestimmt. Im Gegensatz dazu wurde mit $\lambda_{\text{raman}} = 647\text{nm}$ ein über die Solarzellendicke gemittelter kristalliner Volumenanteil $I_{\text{CRS}}^{647\text{nm}}$ bestimmt. Da die Solarzelle in diesem Fall von der Schichtseite beleuchtet wurde, trugen die oberen Schichtbereiche der Solarzelle stärker zum Ramansignal bei. Dadurch wurde die Mikrostruktur der oberen Bereiche

4.2. Einfluss der Plasma-Startbedingungen und der Gasflussgeometrie auf Niedriggasfluss-Depositionsregime

der Solarzelle in $I_{\text{CRS}}^{647\text{nm}}$ stärker gewichtet. In Abbildung 4.6a ist der lokal gemittelte Wirkungsgrad der Solarzellen farblich gegen $I_{\text{CRS}}^{488\text{nm,Glas}}$ und $I_{\text{CRS}}^{647\text{nm}}$ dargestellt. Gezeigt werden die lokal gemittelten Wirkungsgrade der mit verschiedenen Verzögerungsdauern hergestellten Solarzellen, die an unterschiedlichen Positionen auf dem Substrat gemessen wurden. Die Solarzellen mit den höchsten Wirkungsgraden ($\eta \geq 5\%$) haben einen kristallinen Volumenanteil zwischen $I_{\text{CRS}}^{488\text{nm,Glas}} = 35\text{--}56\%$ und $I_{\text{CRS}}^{647\text{nm}} = 30\text{--}67\%$.

4.2.4 Diskussion

Unter der Annahme, dass sich die Elektronendichte, die Reaktionsrate und die nicht-strahlende Energieübertragung der SiH^* -Moleküle nicht ändern, verhält sich die Intensität der SiH^* -Emission I_{SiH^*} linear zur Silandichte im Plasma [79, 81]. Die ersten beiden Annahmen treffen für stark mit H_2 verdünnte oder stark SiH_4 verarmte Plasmen zu, da die Plasma Eigenschaften in diesem Fall durch den Wasserstoff dominiert werden [79]. Eine nichtstrahlende Energieübertragung scheint zumindest bis zu einem Silanpartialdruck $p_{\text{SiH}_4} < 2,5\text{ mbar}$ ebenfalls keine Rolle zu spielen [82]. Allerdings kann es bei großflächigen Plasmen abhängig von der Gasflussgeometrie zu lokalen Unterschieden in der Silandichte kommen. Bei der verwendeten Messmethode parallel zu den Elektroden wurden die optischen Emissionen des Randbereiches und der Mitte des Plasmas miteinander gefaltet. Aus diesem Grund wird hier davon ausgegangen, dass I_{SiH^*} zumindest ein qualitatives Maß für den kristallinen Volumenanteil der wachsenden Siliziumschicht ist, in den Bereichen in denen das Plasma den dominierenden Beitrag zu den gemessenen optischen Emission beiträgt. Lokale Effekte im Plasma lassen sich somit zeitlich aber nicht räumlich auflösen.

Anhand von Abbildung 4.2 wurde gesehen, dass sich I_{SiH^*} zu Beginn der Deposition ändert. Eine normierte SiH^* -Emission $I_{\text{SiH}^*} / I_{\text{SiH}^*}^{\text{stationär}} > 1$ zu Beginn der Deposition ist ein klares Zeichen für Plasmabedingungen, die im Vergleich zum stationären Wachstum zu einer Inkubationsschicht mit niedrigerem kristallinen Volumenanteil führen [18, 21]. Die transiente Abnahme der Silanemission bei der Abscheidung von Solarzellen, die mit einer Verzögerungszeit größer $t_{\text{verzögerung}} > 12\text{ s}$ hergestellt wurden, dauerte zwischen $t_{\text{depo}} = 160\text{ s}$ und 700 s . Die Gasverweildauer im Prozessvolumen betrug dagegen $t_{\text{res}} = 1,8 \pm 0,5\text{ s}$. Eine Verarmung der initialen Silankonzentration vor Depositionsbeginn sollte sich im Zeitrahmen der Gasverweildauer abspielen.

Kapitel 4. Großflächige Abscheidung mikrokristalliner Solarzellen mit einem Niedriggasfluss-Depositionsregime

Das heißt, dass die Ursache der transienten Effekte nicht auf die initiale Silanverarmung zurückzuführen ist. Stattdessen findet eine transiente Silan-Rückdiffusion aus dem Reaktor-Totvolumen in das Plasma statt. Sobald sich die Silankonzentration im Reaktor-Totvolumen der Silankonzentration im Reaktor angeglichen hat, sind stationäre Depositionsbedingungen erreicht. Eine Voraussetzung für die verhältnismäßig langen Effekte der Silan-Rückdiffusion, ist eine entsprechend lange Gasverweildauer im Reaktor-Totvolumen. In dem verwendeten Reaktor befand sich die Gasabsaugung an der rechten und linken Seite des Plasmariums (s. Abbildung 3.3). Durch diese Geometrie wurde in erster Linie der Plasmarium gepumpt, der gleichzeitig durch die Duschkopfelektrode mit neuem Prozessgas gespeist wurde. Das bedeutet, dass im Reaktor-Totvolumen entsprechend lange Gasverweildauern möglich waren. Van den Donker et al. beschrieben in einem Modell für einen Reaktor mit einer kleinflächigen Elektrode und anderer Geometrie der Gasabsaugung ebenfalls eine Silan-Rückdiffusion als Ursache für transiente Effekte im Plasma [79].

Die eingangs beschriebene Reduktion des Depositionsdruckes zur Vermeidung einer Pulverbildung beeinflusst die Solarzellen-Eigenschaften. Bei gleich bleibender Depositionsrate führt sie zu einer Reduzierung der Leerlaufspannung U_{OC} und damit des Solarzellen-Wirkungsgrades η [15]. Mit dem hier verwendeten Depositionsdruck und RF-Leistung und bei Verwendung des Standard-Wasserstoffflusses $\phi_{H_2}^{standard} = 3060 \text{ sccm}$ betrug der Wirkungsgrad einer Referenz-Solarzelle lateral homogen $\eta = (5,2 \pm 0,2) \%$. Auf der Substratmitte sind die photovoltaischen Parameter der Solarzellen, die mit angepasster Prozessführung hergestellt wurden, mit den Werten der Referenz-Solarzelle vergleichbar. Daraus folgt, dass die Silan-Rückdiffusion die Solarzellen in der Mitte des Substrates unabhängig von der verwendeten Verzögerungsdauer nicht beeinflusst. Die Silan-Rückdiffusion ist in diesen Fällen also ein Plasma-Randeffekt. Dies gilt nicht für die mit der Standard-Prozessführung abgeschiedene Solarzelle. Bei dieser Solarzelle sind die photovoltaischen Parameter auch auf der Mitte des Substrates niedriger als die der Referenz-Solarzelle.

Durch eine geeignete Wahl der Verzögerungsdauer ($t_{verzögerung} = 12 \text{ s}$) ist der zeitliche Verlauf der SiH^* -Emission während der gesamten Deposition konstant. Dies belegt, dass die Silan-Rückdiffusion in das Plasma durch eine angepasste Prozessführung verhindert wird. Dennoch weichen die photovoltaischen Parameter und der kristalline Volumenanteil der Solarzelle, die mit $t_{verzögerung} = 12 \text{ s}$ hergestellt wurde, am Rand des

4.2. Einfluss der Plasma-Startbedingungen und der Gasflussgeometrie auf Niedriggasfluss-Depositionsregime

Substrates von den Werten in der Mitte ab. Daraus folgt, dass es bei der großflächigen Abscheidung mit reduziertem Wasserstofffluss einen zweiten Effekt gibt. Dieser beeinflusst die Plasma-Randbereiche.

Bei der Deposition von mikrokristallinen Silizium mit reduziertem Wasserstofffluss muss das Silan effizient dissoziiert werden, damit genügend atomarer Wasserstoff zur Verfügung steht [23]. Je mehr Silan dissoziiert wird, desto mehr steigt die Netto-Freisetzung von Wasserstoff an. Der lokal, im zentralen Bereich des Plasmas freigesetzte Wasserstoff kann dieses nur über den Plasmarand verlassen. Dadurch nimmt die Silankonzentration im Randbereich des Plasmas ab. Durch die Gasabsaugung am rechten und linken Rand des Plasmas ist der Effekt in diesen Bereichen am stärksten. Zudem ist die Pumpgeschwindigkeit von Silan im Vergleich zu Wasserstoff größer [83], so dass die Silankonzentration in der Nähe der Gasabsaugung zusätzlich abnimmt.

Aufgrund dieses Effektes nimmt der über die Solarzellendicke gemittelte kristalline Volumenanteil $I_{\text{CRS}}^{647\text{nm}}$ der Solarzelle auf dem Substratrand gegenüber der Substratmitte zu. Scheidet man die Solarzellen mit Verzögerungszeiten ($t_{\text{verzögerung}} > 12\text{s}$) ab, überlagern sich die Effekte der initialen Silan-Rückdiffusion und der Reduktion der Silankonzentration im Plasmarand. Anhand der Schichttiefen-aufgelösten Ramanmessungen an der Solarzelle, die mit $t_{\text{verzögerung}} = 160\text{s}$ hergestellt wurde, wird die Überlagerung deutlich. Auf dem Rand des Substrates hat die Solarzelle eine Inkubationsschicht mit einem niedrigen kristallinen Volumenanteil. Dies liegt an der Silan-Rückdiffusion zu Beginn der Deposition. Ist die Silan-Rückdiffusion abgeklungen, setzt sich im Plasma-Randbereich eine Reduktion der Silankonzentration durch und der kristalline Volumenanteil der Schicht steigt. Im Gegensatz dazu ist das Wachstum der Solarzelle auf der Substratmitte nicht von den beiden Effekten beeinflusst und damit verhältnismäßig gleichförmig. Die photovoltaischen Parameter der Solarzellen am Rand des Substrates werden durch beide Effekte negativ beeinflusst. Während sich eine Silan-Rückdiffusion durch eine angepasste Prozessführung verhindern lässt, kann man die Reduktion der Silankonzentration im Plasmarand nicht beeinflussen. Im Bezug auf die photovoltaischen Parameter wurde der beste Ausgleich zwischen den beiden Effekten mit der Verzögerungszeit $t_{\text{verzögerung}} = 30\text{s}$ erzielt. Um letzteren Effekt auszugleichen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Experimentierelektrode entwickelt (s. Kapitel 6).

Kapitel 4. Großflächige Abscheidung mikrokristalliner Solarzellen mit einem Niedriggasfluss-Depositionsregime

Zur Beurteilung der Solarzellen sind Informationen über den Verlauf der Mikrostruktur entlang der Wachstumsachse der Solarzellen nötig. Dies wird an der Solarzelle, die mit $t_{\text{verzögerung}} = 160\text{ s}$ hergestellt wurde, deutlich. Der über die Solarzellendicke gemittelte kristalline Volumenanteil $I_{\text{CRS}}^{647\text{nm}}$ ist bei der Solarzelle am Rand und in der Mitte des Substrates gleich. Dennoch unterscheidet sich der Verlauf der Mikrostruktur an den beiden Positionen deutlich. Daher wurde zusätzlich der kristalline Volumenanteil $I_{\text{CRS}}^{488\text{nm,Glas}}$ der unteren 90 nm der Solarzellen gemessen. Zusammen mit $I_{\text{CRS}}^{647\text{nm}}$ lässt sich damit der Verlauf der Mikrostruktur mit der Solarzellendicke abschätzen. Es stellte sich heraus, dass der kristalline Volumenanteil $I_{\text{CRS}}^{488\text{nm,Glas}}$ zwischen 35–56 % und $I_{\text{CRS}}^{647\text{nm}}$ zwischen 30–67 % betragen muss, damit die Solarzellen einen Wirkungsgrad über $\eta = 5\%$ erreichen. Dies gilt unabhängig von der Position der Solarzelle auf dem Substrat und der verwendeten Verzögerungsdauer.

4.2.5 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden die Eigenschaften von mikrokristallinen Solarzellen beschrieben, die großflächig, mit einem um den Faktor $R_{\text{H}_2} = 20$ reduzierten Wasserstofffluss abgeschieden wurden. Der Einfluss der Plasma-Startbedingungen und der Gasabsaugung auf die Homogenität der Solarzellen wurde untersucht. In einem qualitativen Plasma-Wachstumsmodell wurden die beiden Haupteffekte auf die Solarzelle beschrieben:

Silan-Rückdiffusion Zu Beginn der Deposition diffundiert Silan aus dem Reaktor-Totvolumen in das Plasma. Dadurch erhöht sich lokal die Silankonzentration im Plasma. In der Folge wächst eine Inkubationsschicht mit niedrigem kristallinen Volumenanteil. Durch eine angepasste Prozessführung kann die Silan-Rückdiffusion verhindert werden.

Reduktion der Silankonzentration im Plasma-Randbereich Aufgrund der verstärkten Silandissoziation wird im Plasma netto Wasserstoff freigesetzt. Der in der Plasmamitte freigesetzte Wasserstoff verlässt das Plasma durch die Plasma-Randbereiche. Dadurch wird die Silankonzentration in diesen Bereichen reduziert. So entstehen Plasmabedingungen, die im Vergleich zur Plasmamitte zu einem Wachstum mit höherem kristallinen Volumenanteil führen. Dieser Effekt

4.3. Einfluss des Wasserstoffflusses, Pulverbildung und atmosphärischer Kontaminationen auf Niedriggasfluss-Depositionsregime

wird durch unterschiedliche Pumpgeschwindigkeiten von Silan und Wasserstoff in der Nähe der Gasabsaugung verstärkt.

Mit einer konventionellen, planen Duschkopfelektrode kann eine Reduktion der Silankonzentration im Plasma-Randbereich in dem verwendeten Depositionsregime nicht verhindert werden. Aus diesem Grund entwickelt sich auf dem Substratrand die Mikrostruktur der Solarzellen anders als auf der Substratmitte. Dadurch sind die photovoltaischen Parameter der Solarzellen auf dem Substratrand verglichen mit der Substratmitte niedriger. In Kapitel 6.4.4 wird eine Experimentierelektrode mit ortsaufgelöster Gaseinspeisung beschrieben. Mit dieser Elektrode kann die Silankonzentration im Plasma räumlich selektiv variiert werden.

4.3 Einfluss des Wasserstoffflusses, Pulverbildung und atmosphärischer Kontaminationen auf Niedriggasfluss-Depositionsregime

4.3.1 Einleitung

In der Literatur werden neben transienten Plasmaeffekten weitere mögliche Einflüsse auf die mit niedrigen Gasflüssen abgeschiedenen Solarzellen in Erwägung gezogen. Roschek et al. halten eine Inkorporation von Pulverpartikeln in die Solarzelle für eine mögliche Ursache einer reduzierten Solarzellenleistung [19]. Meillaud et al. schlagen eine atmosphärische Kontamination der Absorberschicht mit Sauerstoff als Ursache für die reduzierte Solarzellenleistung vor [84]. Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss dieser Effekte auf Solarzellen diskutiert, die großflächig mit reduziertem Wasserstofffluss abgeschieden wurden.

Außerdem werden Solarzellen behandelt, die mit verschiedenen Wasserstoffflüssen hergestellt wurden. Dabei wird die technologische Grenze der Wasserstoffreduzierung mit einer Standardelektrode beschrieben.

Kapitel 4. Großflächige Abscheidung mikrokristalliner Solarzellen mit einem Niedriggasfluss-Depositionsregime

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der Depositionsparameter der in Abbildung 4.7 verwendeten Solarzellen. Den Solarzellen sind die verwendete Verzögerungsdauer $t_{\text{verzögerung}}$, der Silan- ϕ_{SiH_4} , Wasserstoff- ϕ_{H_2} und der daraus resultierende Gesamtgasfluss ϕ_{total} , die Zufuhr-Silankonzentration SC_{input} , die Verweildauer t_{res} und der Faktor, um den der Wasserstofffluss reduziert wurde $R_{\text{H}_2} = \phi_{\text{H}_2}^{\text{standard}} / \phi_{\text{H}_2}$, zugeordnet.

Solarzelle	$t_{\text{verzögerung}}$ [s]	ϕ_{SiH_4} [sccm]	ϕ_{H_2} [sccm]	ϕ_{total} [sccm]	SC_{input} [%]	t_{res} [s]	R_{H_2}
A	-	31,3	3060	3090	1,0	$0,23 \pm 0,06$	1
B	10	21,9	830	850	2,6	$0,8 \pm 0,2$	4
C	10	21,9	470	490	4,5	$1,4 \pm 0,4$	7
D	10	22,5	320	340	6,6	$2,1 \pm 0,6$	10
E	10	21,9	150	170	13,0	$4,2 \pm 1,2$	20
F	5	21,3	0	21	100	33 ± 9	-

4.3.2 Experimentelle Ergebnisse

Es wurden Solarzellen mit verschiedenen Wasserstoffflüssen in der Prozesskammer PC1 abgeschieden. Diese wurden genutzt, um das technologische Limit der Wasserstoffreduzierung bei der großflächigen Abscheidung mikrokristalliner Solarzellen mit einer Standardelektrode zu identifizieren. Bei der Abscheidung wurde der Standard-Depositionsdruck $p_{\text{dep}} = 12,5$ mbar und die Standard-RF-Leistung $P_{\text{dep}} = 520$ W verwendet. Außerdem wurde die in Kapitel 4.2.2 angepasste Prozessführung genutzt, um eine Inkubationsschicht mit niedrigem kristallinen Volumenanteil zu vermeiden. Dazu wurde der Reaktor vor Depositionsbeginn mit Wasserstoff vorgefüllt. Nach dem Einschalten des Silanflusses wurde das Plasma nach der Verzögerungsdauer $t_{\text{verzögerung}}$ gestartet. Tabelle 4.1 zeigt die bei der Herstellung der Solarzellen verwendeten Verzögerungsdauern $t_{\text{verzögerung}}$ und Gasflüsse (ϕ_{H_2} , ϕ_{SiH_4} , $\phi_{\text{total}} = \phi_{\text{H}_2} + \phi_{\text{SiH}_4}$). Zusätzlich sind die Zufuhr-Silankonzentration, die Gasverweildauer im Plasma t_{res} und der Faktor $R_{\text{H}_2} = \phi_{\text{H}_2}^{\text{standard}} / \phi_{\text{H}_2}$, um den der Wasserstofffluss ϕ_{H_2} gegenüber dem Standard-Wasserstofffluss $\phi_{\text{H}_2}^{\text{standard}}$ reduziert wurde, angegeben. Der Silanfluss wurde jeweils so gewählt, dass der Wirkungsgrad der Solarzellen auf der Mitte des Substrates maximal war. Die Solarzelle A dient als Referenz. Sie wurde mit dem Standard-Wasserstofffluss und der Standard-Prozessführung hergestellt.

Abbildung 4.7 zeigt die photovoltaischen Parameter (η , FF , U_{OC} und j_{sc}), die Solarzellendicke d_{zelle} und den kristallinen Volumenanteil $I_{\text{CRS}}^{532\text{nm}}$ der Solarzellen A–F. Es wurden verschiedene Positionen auf dem Substrat gemessen. Der Einsatz in f) zeigt

4.3. Einfluss des Wasserstoffflusses, Pulverbildung und atmosphärischer Kontaminationen auf Niedriggasfluss-Depositionsregime

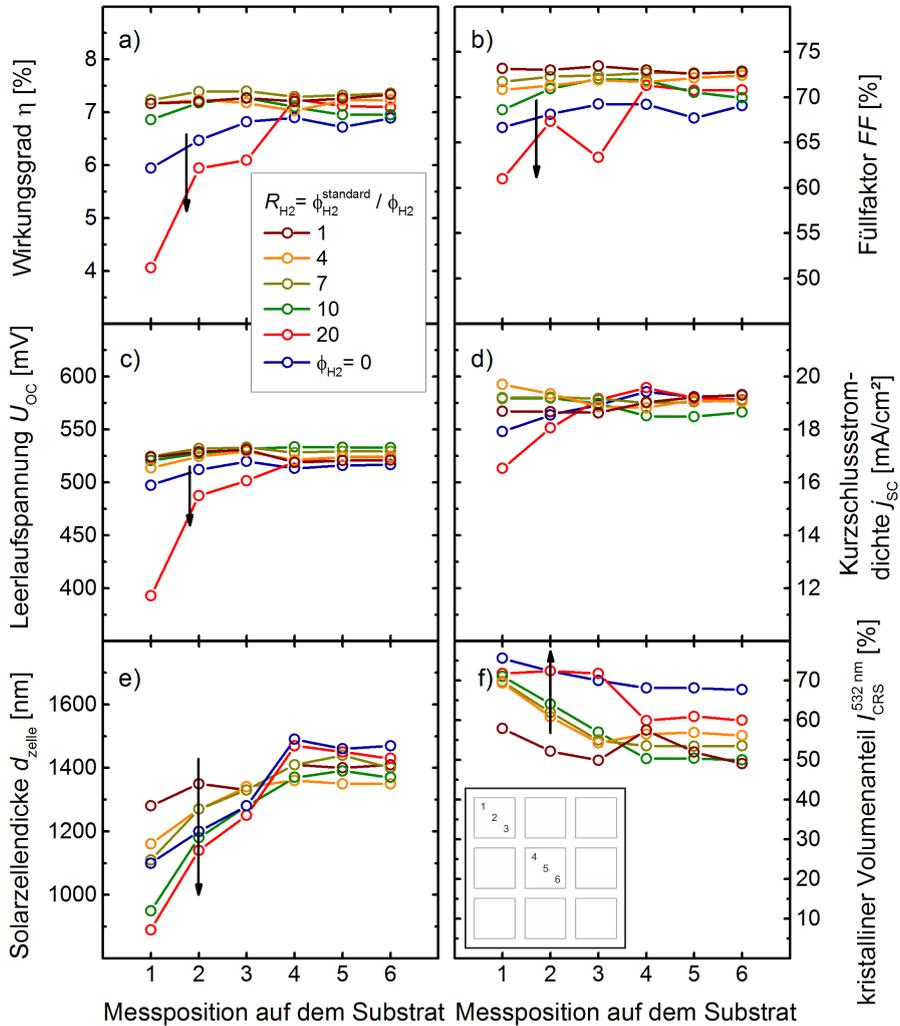


Abbildung 4.7: Lokal gemittelte(r) a) Solarzellen-Wirkungsgrad η , b) Füllfaktor FF , c) Leerlaufspannung U_{OC} , d) Kurzschlussstromdichte j_{SC} , sowie e) Solarzellendicke d_{zelle} und f) kristalliner Volumenanteil I_{CRS}^{532nm} als Funktion der Messposition auf dem Substrat für Solarzellen, bei deren Herstellung der Wasserstofffluss um den Faktor R_{H_2} gegenüber dem Standard-Wasserstofffluss reduziert war. Der Einsatz in f) zeigt die Lage der Messpositionen auf dem Substrat. Die Linien dienen zur Orientierung.

Kapitel 4. Großflächige Abscheidung mikrokristalliner Solarzellen mit einem Niedriggasfluss-Depositionsregime

die in Kapitel 3.2 beschriebenen Messpositionen 1–6 auf dem Substrat. Sie liegen auf einer Diagonale von der oberen linken Ecke (Positionen 1–3, im Folgenden Rand genannt) bis zur Mitte des Substrates (Positionen 4–6) und geben Aufschluss über die laterale Homogenität der Solarzellen.

In Abbildung 4.7a ist der Wirkungsgrad η über die verschiedenen Messpositionen abgebildet. Bis zu einer Wasserstoffreduktion um den Faktor $R_{\text{H}_2} = 10$ beträgt der Wirkungsgrad der Solarzellen lateral homogen $\eta = 7,2 \pm 0,3\%$. Die Solarzellen, die mit einem noch niedrigeren (Solarzelle E) bzw. ohne Wasserstofffluss (Solarzelle F) abgeschieden wurden, haben am Substratrand einen niedrigeren Wirkungsgrad als in der Substratmitte. Die Verläufe der Füllfaktoren FF (Abbildung 4.7b) und der Leerlaufspannungen U_{OC} (Abbildung 4.7c) folgen im Wesentlichen dem Verlauf der Wirkungsgrade. Abbildung 4.7d zeigt die Kurzschlussstromdichte j_{SC} . Bei Solarzellen, die mit $R_{\text{H}_2} \leq 20$ hergestellt wurden, fällt j_{SC} am Rand des Substrates ab. Im Gegensatz dazu steigt j_{SC} am Rand der Solarzellen, die mit $R_{\text{H}_2} < 20$ abgeschieden wurden. In Abbildung 4.7e ist die Solarzellendicke d_{zelle} abgebildet. Die Solarzellen werden mit abnehmenden Wasserstofffluss während der Deposition auf dem Rand des Substrates dünner als auf der Mitte des Substrates. Abbildung 4.7f zeigt den kristallinen Volumenanteil $I_{\text{CRS}}^{532\text{nm}}$ der Solarzellen. Im Vergleich zu den Solarzellen auf der Substratmitte, nimmt $I_{\text{CRS}}^{532\text{nm}}$ der Solarzellen am Substratrand zu. Eine Ausnahme bildet dabei die mit Standardgasfluss hergestellte Solarzelle A, bei der $I_{\text{CRS}}^{532\text{nm}}$ über die verschiedenen Messpositionen schwankt. Der kristalline Volumenanteil der Solarzelle F, die ohne Wasserstofffluss hergestellt wurde, ist größer als der der übrigen Solarzellen.

In einem weiteren Experiment wurden Solarzellen ohne Wasserstofffluss und mit verschiedenen Silanflüssen hergestellt. Damit wurde überprüft, ob sich auf dem Substratrand Solarzellen abscheiden lassen, die vergleichbare photovoltaische Parameter wie auf der Substratmitte ($\eta = 7\%$) erreichen. In Tabelle 4.2 sind die bei der Abscheidung der Solarzellen verwendeten Verzögerungsdauern $t_{\text{verzögerung}}$, Gasflüsse (ϕ_{SiH_4} , ϕ_{H_2}), Zufuhr-Silankonzentrationen SC_{input} und Gasverweildauern im Plasma t_{res} zusammengefasst.

Abbildung 4.8 zeigt die photovoltaischen Parameter (η , FF , U_{OC} und j_{SC}), die Solarzellendicke d_{zelle} und den kristallinen Volumenanteil $I_{\text{CRS}}^{532\text{nm}}$ der Solarzellen A–F. Es wurden verschiedene Positionen auf dem Substrat gemessen. Der Einsatz in f) zeigt

4.3. Einfluss des Wasserstoffflusses, Pulverbildung und atmosphärischer Kontaminationen auf Niedriggasfluss-Depositionsregime

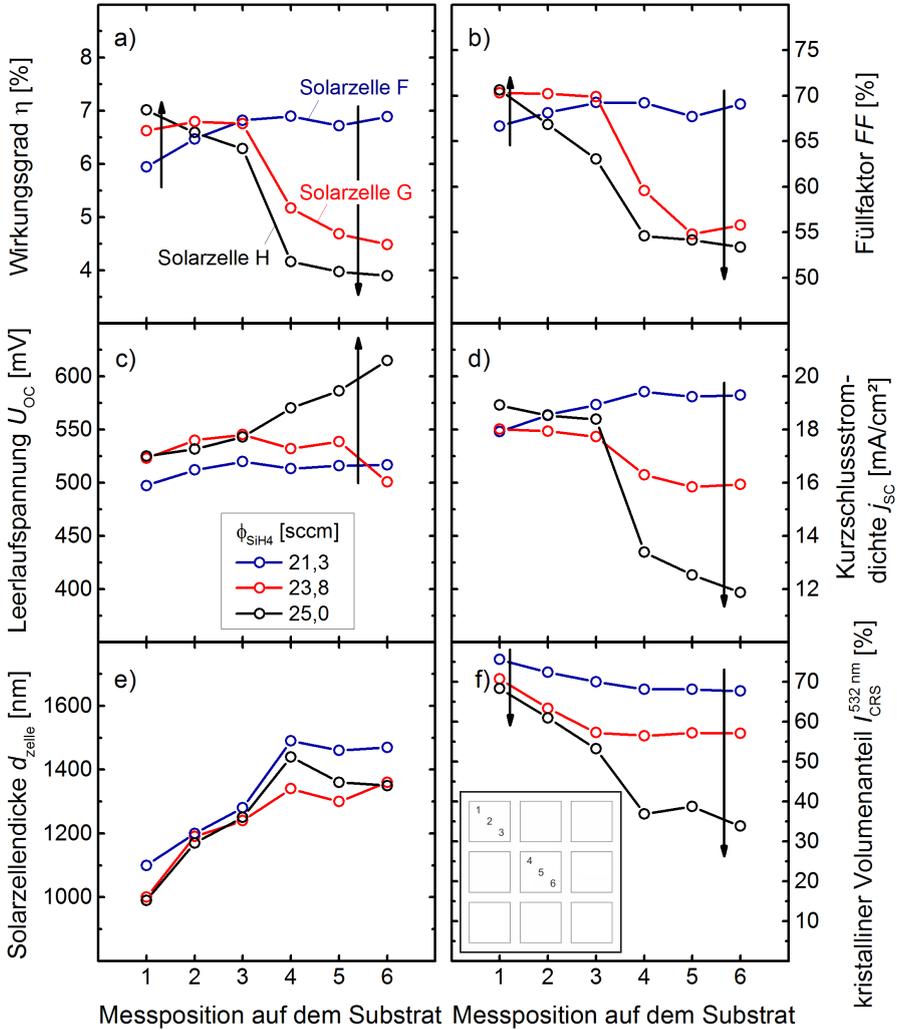


Abbildung 4.8: Lokal gemittelte(r) a) Solarzellen-Wirkungsgrad η , b) Füllfaktor FF , c) Leerlaufspannung U_{OC} , d) Kurzschlussstromdichte j_{SC} , sowie e) Solarzellendicke d_{zelle} und f) kristalliner Volumenanteil $I_{\text{CRS}}^{532\text{nm}}$ als Funktion der Messposition auf dem Substrat für Solarzellen, die ohne Wasserstofffluss hergestellt wurden. Bei der Deposition der Solarzellen wurde der Silanfluss ϕ_{SiH_4} variiert. Der Einsatz in f) zeigt die Lage der Messpositionen auf dem Substrat. Die Linien dienen zur Orientierung.

Kapitel 4. Großflächige Abscheidung mikrokristalliner Solarzellen mit einem Niedriggasfluss-Depositionsregime

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der Depositionsparameter der in Abbildung 4.8 verwendeten Solarzellen. Den Solarzellen sind die verwendete Verzögerungsdauer $t_{\text{verzögerung}}$, der Silan- ϕ_{SiH_4} und Wasserstofffluss ϕ_{H_2} , sowie die Zufuhr-Silankonzentration SC_{input} und die Verweildauer im Plasma t_{res} zugeordnet.

Solarzelle	$t_{\text{verzögerung}}$ [s]	ϕ_{SiH_4} [sccm]	ϕ_{H_2} [sccm]	SC_{input} [sccm]	t_{res} [%]
F	5	21,3	0	100	33 ± 9
G	5	23,8	0	100	30 ± 8
H	5	25,0	0	100	28 ± 8

die in Kapitel 3.2 beschriebenen Messpositionen 1–6 auf dem Substrat. Sie liegen auf einer Diagonale von der oberen linken Ecke (Positionen 1–3, im Folgenden Rand genannt) bis zur Mitte des Substrates (Positionen 4–6) und geben Aufschluss über die laterale Homogenität der Solarzellen.

In Abbildung 4.8a ist der Wirkungsgrad η der Solarzellen F–H dargestellt. Mit zunehmenden Silanfluss steigt der Wirkungsgrad der Solarzellen auf dem Substratrand und sinkt auf der Substratmitte. Der lokal gemittelte Wirkungsgrad von Solarzelle A an Messposition 1 beträgt $\eta = 7\%$. Die in Abbildung 4.8b abgebildeten Füllfaktoren FF der Solarzellen weisen die gleichen Trends wie die Wirkungsgrade auf. Abbildung 4.8c zeigt die Leerlaufspannung U_{OC} der Solarzellen. Diese steigt bei den Solarzellen auf der Mitte des Substrates mit zunehmenden Silanfluss. In Abbildung 4.8d ist die Kurzschlussstromdichte j_{SC} dargestellt. Im Gegensatz zu U_{OC} sinkt die Kurzschlussstromdichte der Solarzellen U auf der Substratmitte mit zunehmenden Silanfluss. Abbildung 4.8e zeigt die Solarzellendicke d_{zelle} . Auf dem Substratrand sind die Solarzellen dünner als auf der Substratmitte. Die Depositionsdauer der Solarzelle F war 16% länger als die Depositionsdauern der anderen beiden Solarzellen. In der Substratmitte ist sie 50 – 150nm dicker als die anderen beiden Solarzellen. In Abbildung 4.8f ist der kristalline Volumenanteil $I_{\text{CRS}}^{532\text{nm}}$ abgebildet. Der kristalline Volumenanteil der Solarzellen sinkt mit zunehmenden Silanfluss. Dieser Effekt ist auf der Substratmitte am stärksten.

Weiterhin wurde der Zusammenhang zwischen der Abnahme des Solarzellen-Wirkungsgrades auf dem Substratrand und einer möglichen atmosphärischen Kontaminationen der Solarzelle untersucht. Abbildung 4.9 zeigt den relativen Wirkungsgrad η^r einer Solarzelle, die mit einem reduzierten Wasserstofffluss ($R_{\text{H}_2} = 20$) hergestellt

4.3. Einfluss des Wasserstoffflusses, Pulverbildung und atmosphärischer Kontaminationen auf Niedriggasfluss-Depositionsregime

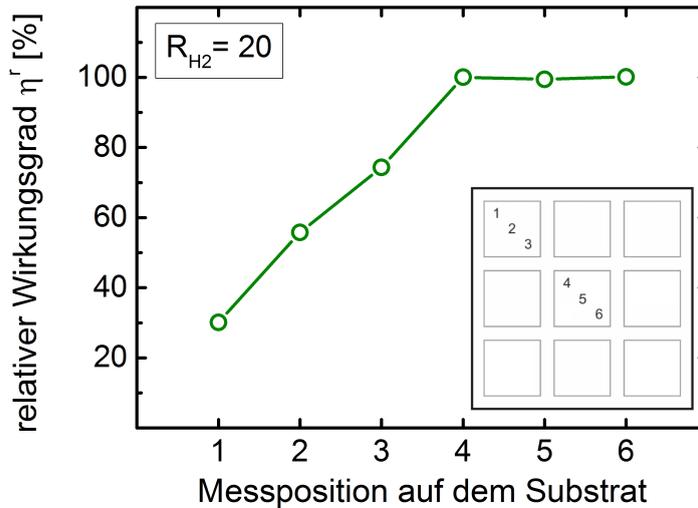


Abbildung 4.9: Relativer, lokal gemittelter Solarzellen-Wirkungsgrad η_r einer Solarzelle, die mit $R_{H_2} = 20$ hergestellt wurde. Der Wirkungsgrad ist als Funktion der Messposition auf dem Substrat dargestellt. Die Werte sind auf den Wirkungsgrad der Solarzellen auf der Substratmitte (Messpositionen 4–6) normiert. Der Einsatz zeigt die Lage der Messpositionen auf dem Substrat. Die Linie dient zur Orientierung.

wurde. Die Werte sind auf den Wirkungsgrad der Solarzellen auf der Substratmitte (Messpositionen 4–6) normiert. An Messposition 1 (Substratrand) beträgt der Wirkungsgrad der Solarzelle 30% des Wirkungsgrades auf der Substratmitte.

Die relative Sauerstoffkontamination dieser Solarzelle wurde mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) an Messposition 1 und 5 bestimmt. Abbildung 4.10 zeigt das Intensitätsverhältnis des detektierten Sauerstoff-Isotops $^{18}\text{O}^-$ und des Silizium-Isotops $^{30}\text{Si}^-$ gegen die Sputterzeit t_{sputter} . Die Sputterzeit korreliert mit der Schichttiefe der Solarzelle. Zu Beginn der Messung ($t_{\text{sputter}}=0$) wurde die n-Typ dotierte Schicht der Solarzelle gesputtert und damit gemessen. Danach wurde die Absorberschicht, gefolgt von der p-Typ dotierten Schicht, gesputtert und gemessen. Abhängig von der Solarzellendicke wurde ab ca. $t_{\text{sputter}} = 2000\text{s}$ die ZnO:Al-Schicht gesputtert, so dass das SIMS-Intensitätsverhältnis $R_{\text{O/Si}} = ^{18}\text{O}^- / ^{30}\text{Si}^-$ stark ansteigt. Die Messung von $R_{\text{O/Si}}$ der Solarzelle an Messposition 1 (d.h. Substratrand) ist in der Abbildung rot dargestellt. Die Messung an Messposition 5 (Substratmitte) ist schwarz dargestellt. Als Referenz ist zusätzlich die Messung einer Standard-Solarzelle (d.h. $R_{H_2} = 1$, blaue Linie) auf dem Substratrand abgebildet. Die relative Sauerstoff-Kontamination der

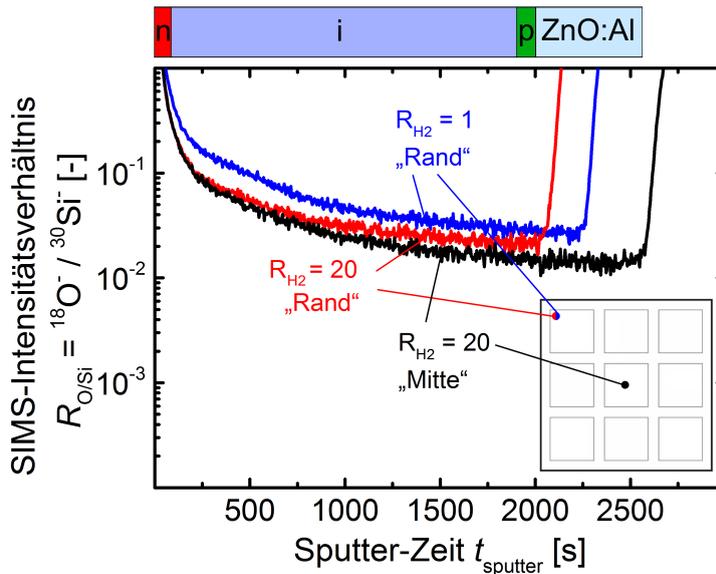


Abbildung 4.10: Mit Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) gemessenes Intensitätsverhältnis $R_{O/Si}$ des Sauerstoff-Isotops ${}^{18}O^-$ und Silizium-Isotops ${}^{30}Si^-$ gegen die Sputterzeit t_{sputter} . Die Messungen wurden an einer Solarzelle vorgenommen, deren Wasserstofffluss während der Deposition um den Faktor $R_{H_2} = 20$ gegenüber dem Standard-Wasserstofffluss reduziert war. Diese Solarzelle wurde auf dem Rand (rote Linie) und der Mitte (schwarze Linie) des Substrats gemessen. Als Referenz wurde der Substratrand einer Standard-Solarzelle ($R_{H_2} = 1$, blaue Linie) gemessen. Über dem Graphen ist das Schichtschema einer Solarzelle dargestellt, um den Zusammenhang der Solarzellendicke d_{zelle} mit t_{sputter} zu verdeutlichen. Der Einsatz verdeutlicht die Messpositionen auf dem Substrat.

4.3. Einfluss des Wasserstoffflusses, Pulverbildung und atmosphärischer Kontaminationen auf Niedriggasfluss-Depositionsregime

mit $R_{\text{H}_2} = 20$ hergestellten Solarzelle ist an beiden Messpositionen kleiner als die der Referenz-Solarzelle, die mit dem Standard-Wasserstofffluss abgeschieden wurde.

4.3.3 Diskussion

Mit einer großflächigen Standard-Duschkopfelektrode können lateral homogenen Solarzellen mit einem um den Faktor $R_{\text{H}_2} = 10$ reduzierten Wasserstofffluss hergestellt werden. Der Wirkungsgrad ist in diesem Fall vergleichbar mit dem Wirkungsgrad einer Referenz-Solarzelle, die mit dem Standard-Wasserstofffluss und dem Standarddepositionsdruck abgeschieden wird. Die photovoltaischen Parameter der Solarzellen, die mit einem weiter reduzierten Wasserstofffluss $R_{\text{H}_2} > 10$ abgeschieden werden, nehmen am Substratrand ab. Dies liegt an einer Zunahme des kristallinen Volumenanteils in den Randbereichen des Substrates. Aufgrund des hohen Silan-Dissoziationsgrades in diesen Depositionsregimen wird im Plasma vermehrt Wasserstoff freigesetzt. Der lokal in der Plasmamitte freigesetzte Wasserstoff verlässt das Plasma über die Randbereiche. Dadurch wird die Silankonzentration im Plasma-Randbereich reduziert und der kristalline Volumenanteil der Solarzellen auf dem Substratrand steigt. Diese Plasmaeffekte sind in Kapitel 4.2 beschrieben. Da Silan schneller als Wasserstoff gepumpt wird [83], nimmt die Silankonzentration in der Nähe der Gasabsaugung (d.h. im Plasma-Randbereich) zusätzlich ab. Die abgepumpten Silanmoleküle stehen nicht mehr als Präkursor für das Wachstum der Schicht zur Verfügung. Durch die Reduktion des Wasserstoffflusses nimmt die Gasverweildauer im Plasma um bis zu zwei Größenordnungen zu. Mit steigender Verweildauer wird der selektive Pumpeffekt verstärkt. Aus diesem Grund nimmt die Solarzellendicke auf dem Substratrand bei der Deposition mit reduziertem Wasserstofffluss ab.

Im Allgemeinen wurde der Silanfluss bei der Abscheidung der Solarzellen jeweils so angepasst, dass der Wirkungsgrad auf der Substratmitte maximiert wurde. Durch eine Steigerung des Silanflusses können die Wachstumsbedingungen auf dem Substratrand optimiert werden. Auf diese Weise kann der Wirkungsgrad der Solarzellen, die ohne Wasserstofffluss abgeschieden werden, auf das Referenzniveau gesteigert werden. Gleichzeitig nimmt der Wirkungsgrad der Solarzellen auf der Substratmitte ab. Dies liegt an der Reduktion des kristallinen Volumenanteils der Solarzellen, der eine Abnahme der Kurzschlussstromdichte und des Füllfaktors zur Folge hat. Durch eine

Kapitel 4. Großflächige Abscheidung mikrokristalliner Solarzellen mit einem Niedriggasfluss-Depositionsregime

Anpassung des Silanflusses kann somit der Wirkungsgrad der Solarzelle entweder auf dem Substratrand oder auf der Substratmitte optimiert werden. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass weder die Pulverbildung im Plasma noch eine atmosphärische Kontamination die Solarzellenleistung signifikant beeinflusst. Das Pulver lagert sich auf der RF-Elektrode ab oder wird abgepumpt. Die SIMS-Messungen zeigen, dass die Sauerstoff-Kontaminationen der mit reduziertem Wasserstofffluss abgeschiedenen Solarzellen vergleichbar mit der Referenz-Solarzelle ist. Damit wird bestätigt, dass eine atmosphärische Kontaminationen für diese Depositionsregime nicht signifikant ist.

4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die großflächige Abscheidungen mikrokristalliner Solarzellen mit reduziertem Wasserstofffluss untersucht. Der Wasserstofffluss kann um den Faktor $R_{H_2} = 10$ gegenüber dem Standard-Wasserstofffluss reduziert werden, ohne den Wirkungsgrad der Solarzellen zu beeinflussen. Bei einer weiteren Reduktion des Wasserstoffflusses nimmt die laterale Homogenität der photovoltaischen Parameter auf dem Substrat ab. In diesem Fall können durch eine Anpassung des Silanflusses entweder die Solarzellen auf dem Substratrand oder der Substratmitte optimiert werden. Die Ursache für diese Inhomogenitäten ist auf die Geometrie der Gaszuführung und -absaugung zurückzuführen. In einem qualitativen Plasma-Wachstumsmodell wurden die beiden Haupteffekte auf die Solarzelle beschrieben:

Silan-Rückdiffusion: Zu Beginn der Deposition diffundiert Silan aus dem Reaktor-Totvolumen in das Plasma. Dadurch erhöht sich lokal die Silankonzentration im Plasma. In der Folge wächst eine Inkubationsschicht mit niedrigem kristallinen Volumenanteil. Durch eine angepasste Prozessführung kann dieser Effekt vermieden werden.

Reduktion der Silankonzentration im Plasma-Randbereich: Aufgrund der verstärkten Silandissoziation wird im Plasma netto Wasserstoff freigesetzt. Der in der Mitte des Plasmas freigesetzte Wasserstoff verlässt das Plasma durch die Randbereiche. Dadurch wird die Silankonzentration in diesen Bereichen reduziert. So entstehen Plasmabedingungen, die im Vergleich zur Plasmamitte

zu einem Wachstum mit höherem kristallinen Volumenanteil führen. Dieser Effekt wird durch unterschiedliche Pumpgeschwindigkeiten von Silan und Wasserstoff in der Nähe der Gasabsaugung verstärkt.

In der Literatur wird im Zusammenhang mit Niedriggasfluss-Depositionsregimen ein Einfluss der Pulverbildung und einer Sauerstoff-Kontamination auf den Wirkungsgrad diskutiert. In dieser Studie zeigten sich beide Effekte als nicht signifikant. In Kapitel 6.4.4 wird eine Experimentierelektrode mit orts aufgelöster Gaseinspeisung beschrieben. Mit dieser Elektrode kann die Silankonzentration im Plasma räumlich selektiv variiert werden. Dadurch kann dem Silanverlust im Plasma-Randbereich entgegengewirkt werden.

5 Überwachung der Pulverbildung mittels Optischer Emissionsspektroskopie und Messung der selbstinduzierten Vorspannung in mikrokristallinen Depositionsregimen

5.1 Einleitung

Typischerweise wird $\mu\text{-Si:H}$ aus einem Gasgemisch mit wenigen Prozent Silan in Wasserstoff mittels PECVD hergestellt. Bei der Deposition von $\mu\text{-Si:H}$ mit reduziertem oder gänzlich ohne Wasserstoff (s. Kapitel 4) steigt die Verweildauer t_{res} der Präkusoren im Plasma. Dadurch erhöht sich die statistische Wahrscheinlichkeit, dass Präkusoren untereinander reagieren und zu höheren Silanen polymerisieren. Diese höheren Silane bilden die erste Stufe bei der Pulverbildung [85, 86]. Aus diesem Grund neigen solche Depositionsregime zur Pulverbildung.

Eine Inkorporation des Pulvers in die aktiven Schichten eines Bauelements kann negative Auswirkungen auf dessen Eigenschaften haben [87]. Außerdem erfordert Pulverbildung eine vermehrte Wartung und Reinigung des Systems. Dies verringert die Produktionskapazität, verursacht Kosten und belastet die Umwelt. Daher ist es nötig, Pulverbildung zu erkennen und zu kontrollieren.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, Dichte, Größe und/oder die Menge von Pulverpartikeln im Plasma zu detektieren. Dazu zählen die Laser-Licht-Streuung [86, 88], Mehrfachdurchgangs-Laser-Anregung [89], Massenspektrometrie [86], optische Emissionsspektroskopie (OES) [69, 70] und die Messung elektrischer Eigenschaften des Plasmas [69, 90, 91].

In diesem Kapitel wird eine Methode zur Korrelation von Plasmaeigenschaften mit der Pulverbelegung in der Depositionskammer präsentiert. Dazu werden optische Emissionsspektroskopie und Messungen der selbstinduzierten Vorspannung gezeigt. Die Methode ist geeignet, um „pulverfreie“ Depositionsbedingungen in neuen Depositionsregimen zu finden. Darüber hinaus zeigt sie einen direkten Zusammenhang zwischen der Verweildauer der Präkusoren im Plasma und der Pulverbildung.

5.2 Experimentelle Ergebnisse

Um den Zusammenhang zwischen der Verweildauer der Präkusoren im Plasma t_{res} und dem Depositionsdruck p_{dep} mit Pulverbildung zu untersuchen, wurden verschiedene $\mu\text{-Si:H}$ Depositionsregime untersucht. Dazu wurde die PECVD-Kammer PC1 (s. Kapitel 3.1.2) genutzt.

Es wurden Versuchsserien mit unterschiedlichen, jeweils konstantem p_{dep} durchgeführt. Während jeder Serie wurde der Wasserstofffluss ϕ_{H_2} in Stufen von 10 min im

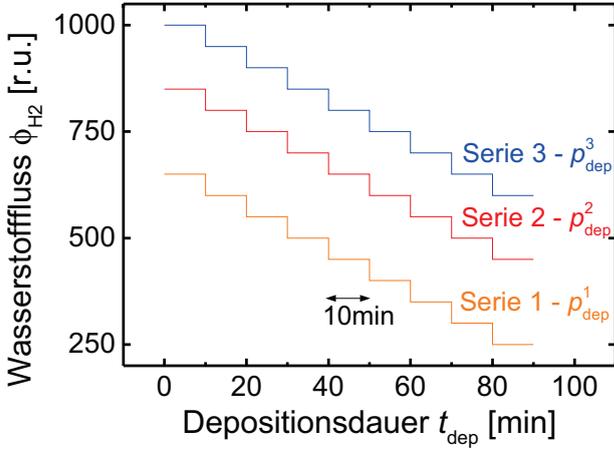


Abbildung 5.1: Exemplarische Darstellung der Wasserstofffluss-Führung ϕ_{H_2} in relativen Einheiten während der Deposition in Serien mit verschiedenen Depositionsdrücken p_{dep} zur Bestimmung der selbstinduzierten Vorspannung U_{bias} und der optischen Emissionen für Plasmen mit unterschiedlichen Gasverweildauern t_{res} .

Bereich von 3920 bis 0 sccm variiert (Abbildung 5.1). Der Silanfluss wurde konstant bei $\phi_{SiH_4} = 22$ sccm gehalten. Dadurch wurde die Verweildauer t_{res} im Prozessvolumen V gemäß [53]

$$t_{res} = \frac{V p_{dep}}{\phi_{total} T_{sub}} \frac{T_0}{p_0} \quad (5.1)$$

über die Zeit geändert. In Gleichung 5.1 ist $\phi_{total} = \phi_{H_2} + \phi_{SiH_4}$ der Gesamt-Gasfluss in den Reaktor, T_{sub} die Substrattemperatur und $T_0 = 273,15$ K und $p_0 = 1013,25$ mbar die Standardtemperatur bzw. -druck. An dieser Stelle wird die Substrattemperatur als einfach meßbare Größe anstelle der Plasmatemperatur zur Berechnung von t_{res} verwendet. Der resultierende Fehler fließt in den Gesamtfehler von t_{res} ein (siehe Fehlerbalken in Abbildung 5.2).

Abbildung 5.2 zeigt das OES-Intensitätsverhältnis $R_{OES} = I_{SiH^*} / I_{H\beta}$ der Emissionsintensitäten I_{SiH^*} von SiH^* bei 414 nm und $I_{H\beta}$ von $H\beta$ bei 486 nm als Funktion der Gasverweildauer im Prozessvolumen des Reaktors für Depositionsserien mit verschiedenen p_{dep} . Jeder Messpunkt stammt von einem Depositionsschritt mit entsprechendem Wasserstofffluss.

Kapitel 5. Überwachung der Pulverbildung mittels Optischer Emissionsspektroskopie und Messung der selbstinduzierten Vorspannung in mikrokristallinen Depositionsregimen

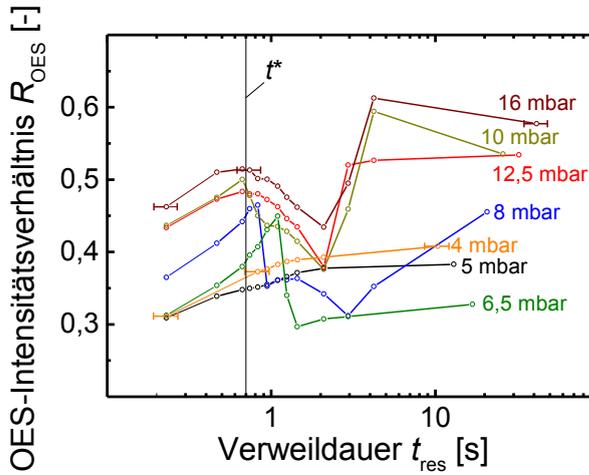


Abbildung 5.2: OES-Intensitätsverhältnis $R_{OES} = I_{SiH^*} / I_{H\beta}$ als Funktion der Gasverweildauer t_{res} für verschiedene Depositionsdrücke p_{dep} . Für $p_{dep} = 4$ mbar und 16 mbar sind für einige Messpunkte beispielhaft Fehlerbalken eingezeichnet. t^* bezeichnet eine charakteristische Gasverweildauer. Die Linien dienen zur Orientierung.

Bei den untersuchten Depositionsregimen mit Depositionsdrücken $p_{dep} > 5$ mbar ist ein gemeinsamer Trend sichtbar. R_{OES} steigt bis zu einer charakteristischen Verweildauer $t^* \sim 0,7 - 0,8$ s. Nimmt die Verweildauern weiter zu, sinkt R_{OES} , bis ein Minimum bei $t_{res} \sim 2$ s erreicht ist. Für $t_{res} > 2$ s steigt R_{OES} bis zur Sättigung. Ist der Depositionsdruck $p_{dep} \leq 5$ mbar, steigt R_{OES} mit der Verweildauer bis zur Sättigung an.

Abbildung 5.3 zeigt die selbstinduzierte Vorspannung U_{bias} als eine Funktion der Gasverweildauer für die gleichen Depositionsschritte wie in Abbildung 5.2. Ähnlich wie R_{OES} zeigt U_{bias} für Depositionsdrücke größer 5 mbar ein charakteristisches Verhalten bei t^* . Die selbstinduzierte Vorspannung für Verweilzeiten größer t^* wird positiv. Für $t_{res} < 3$ s nimmt die Steigung der Kurve ab oder saturiert.

In einem weiteren Experiment wurden mehrere Langzeit-Depositionen mit jeweils unterschiedlichen Gasverweildauern t_{res} und ansonsten identischen Depositionsparametern hergestellt. Dieses Experiment diente zur Visualisierung der Pulverbelegung der Elektrode nach der Deposition in ausgewählten Depositionsregimen. Nach einer Depositionsdauer von $t_{dep} = 2$ h wurde die Kammer geöffnet und Fotografien der Elektrode gemacht. Dadurch wurde der Grad der Pulverbelegung dokumentiert.

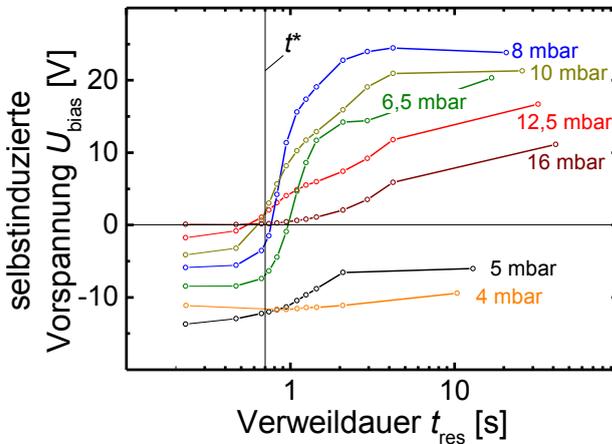


Abbildung 5.3: Selbstinduzierte Vorspannung U_{bias} als Funktion der Gasverweildauer t_{res} für verschiedene Depositionsdrücke p_{dep} . t^* bezeichnet eine charakteristische Gasverweildauer. Die Linien dienen zur Orientierung.

Anschließend wurde die Kammer für die nächste Langzeit-Deposition gereinigt. Abbildung 5.4a zeigt eine schematische Zeichnung der Duschkopfelektrode, die von einem Isolator umrandet ist. Zusätzlich ist eine schematische Vergrößerung der rechten oberen Ecke der Elektrode dargestellt. Die Abbildungen 5.4b-m zeigen in der linken Spalte Fotografien der Elektrode und des isolierenden Rahmens nach den verschiedenen Langzeit-Depositionen. In der rechten Spalte werden jeweils Vergrößerungen einer Elektrodenecke gezeigt. Der verwendete Depositionsdruck und die daraus resultierende Verweildauer liegt bei den Langzeit-Depositionen zwischen den $p_{\text{dep}} = 4 - 12,5 \text{ mbar}$ und $t_{\text{res}} = 0,2 - 45,3 \text{ s}$. Die Fotografien für $p_{\text{dep}} \leq 5 \text{ mbar}$ (Abbildungen 5.4b-d) zeigen, dass sich wenig Pulver abgelagert hat. Lediglich an den Ecken des isolierenden Rahmens gibt es Ablagerungen. Bei den Langzeit-Depositionen mit p_{dep} von 8 und 10 mbar (Abbildungen 5.4e-f) ist eine deutliche Pulverbelegung auf dem Rahmen um die Elektrode zu sehen. Das Pulver ist nahe der Elektrode und im Fall von $p_{\text{dep}} = 10 \text{ mbar}$ auch leicht auf der Elektrode abgelagert.

Abbildungen 5.4g-m zeigen die Elektrode jeweils nach Depositionen mit 12,5 mbar. Für $t_{\text{res}} = 0,23 \pm 0,06 \text{ s}$ befinden sich in erster Linie auf der rechten und linken Seite des Rahmens in Richtung der Gasabsaugung Pulverablagerungen. Das Pulver ist nicht auf der Elektrode zu finden. Mit zunehmenden t_{res} wandert die Pulverbelegung auf die

Kapitel 5. Überwachung der Pulverbildung mittels Optischer Emissionsspektroskopie und Messung der selbstinduzierten Vorspannung in mikrokristallinen Depositionsregimen

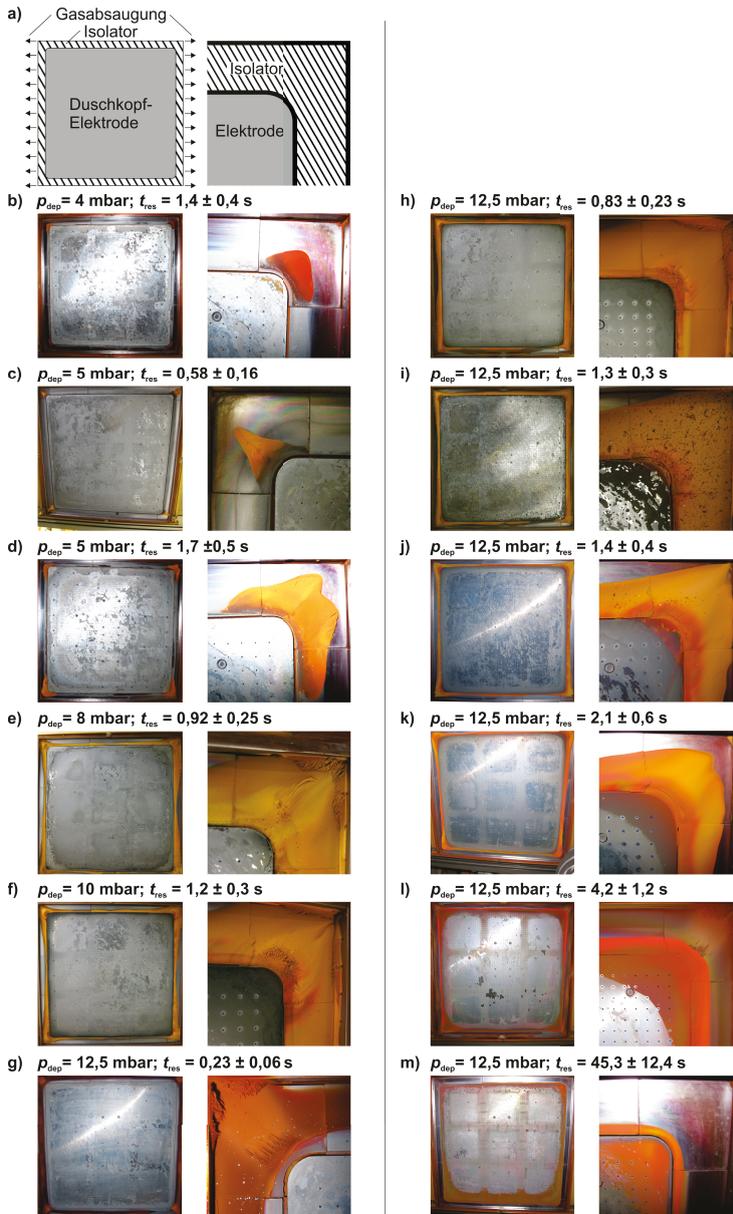


Abbildung 5.4: a) Schematische Zeichnung der aktiven Elektrode mit isolierendem Rahmen und der Abpumprichtung der Prozessgase, sowie eine Vergrößerung der rechten, oberen Ecke der Elektrode. b-m) Fotografien der aktiven Elektrode, sowie der rechten (bzw. der linken, c+g), oberen Ecke der Elektrode nach einer zweistündigen Deposition mit dem jeweils angegebenen Druck und Gasverweildauer. Die orangefarbenen Bereiche sind mit Pulver belegt.

Elektrode, bis für $t_{\text{res}} > 4,2$ s das Pulver nahezu komplett auf der Elektrode abgelagert ist. Im Fall $t_{\text{res}} = 45,3 \pm 12,4$ s ist der untere Teil der Elektrode stärker mit Pulver belegt, als der obere Teil (Abbildung 5.4m).

5.3 Diskussion

Die charakteristische Gasverweildauer t^* , die sich aus der Messung von U_{bias} und R_{OES} ergibt, kann als eine charakteristische Größe zur Beurteilung der Pulverbelegung in der Depositionskammer genutzt werden. Langzeit-Depositionen mit $t_{\text{res}} > t^*$ und $p_{\text{dep}} > 5$ mbar zeigen eine deutliche Pulverbelegung der Depositionskammer. Für $t_{\text{res}} < t^*$ ist die Pulverbelegung geringer und deutlich von der Elektrode entfernt.

Pulverpartikel bewegen sich im Plasma aufgrund unterschiedlicher Kräfte. Wegen ihrer negativen Ladung sind sie bevorzugt am Rand der Dunkelzone nahe der Elektroden gefangen [90, 92]. Die Coulomb-Kraft F_C steigt in einer einfachen Annäherung proportional zum Radius r_p des Pulverpartikels ($F_C \propto r_p$) [93], wodurch die Partikel von der RF-Elektrode mit normalerweise negativer Biasspannung abgestoßen werden. Auf die Partikel wirken thermophoretische Kräfte $F_{\text{thermo}} \propto r_p^2$ entlang eines Temperaturgradienten in Richtung der nicht geheizten, kühleren RF-Elektrode. Weitere Kräfte sind die Ionen-Strömungskraft $F_{\text{ion}} \propto r_p^2$, die ebenfalls in Richtung der Elektrode gerichtet ist, und die Pumpkraft $F_{\text{pump}} \propto r_p^2$, die in Richtung der Gasabsaugung wirkt [93, 94]. Übersteigt r_p einen kritischen Radius werden die anziehenden Kräfte größer als F_C und die Partikel können sich auf der Elektrode ablagern [94]. Im Fall von $t_{\text{res}} = 45,3 \pm 12,4$ s spielt auch die Gravitationskraft F_g auf die Partikel parallel zu den Elektroden eine Rolle. Die Pulverbelegung ist bei diesem Depositionsregime im unteren Teil der Elektrode größer. Dies kann daran liegen, dass die Reibungskräfte, die im Plasma auf die Pulverteilchen wirken, bis zu einer bestimmten Teilchengröße dominieren. Dadurch kann ein Absinken der Partikel bei Verweilzeiten $t_{\text{res}} < 45,3$ s verhindert werden.

Bei konstantem Depositionsdruck p_{dep} kann die Verweildauer t_{res} im Plasma durch eine Reduktion des Wasserstoffflusses verlängert werden. Dies ist gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Silankonzentration SC . In der Folge steigt die Kollisionsrate zwischen den Silanpräkusoren und damit die Pulverbildung. Sobald sich Nanopartikel bilden, wächst ebenfalls ihre Größe mit t_{res} , da die Partikel länger im Plasma verweilen

Kapitel 5. Überwachung der Pulverbildung mittels Optischer Emissionsspektroskopie und Messung der selbstinduzierten Vorspannung in mikrokristallinen Depositionsregimen

[95]. In früheren Studien wurde gezeigt, dass die Pulverbildung bei einer charakteristischen Verweildauer startet, wenn der Elektrodenabstand konstant gehalten wird [95]. In der gleichen Weise wird hier dem Beginn der starken Pulverablagerung in der Kammer bei t^* der Beginn einer starken Pulverbildung im Plasma zugeschrieben. Im Gegensatz werden Depositionsregime, in denen nur wenig Pulver auf dem Rahmen gefunden wurde, im Folgenden als „pulverfrei“ bezeichnet. Die Pulverablagerungen außerhalb des Plasmas in diesen „pulverfreien“ Depositionsregimen können durch kleine Nanopartikel im Plasma erklärt werden. Sie können zu größeren Partikeln agglomerieren, sobald sie das Plasma verlassen und ihre Ladung verlieren [95].

Die Korrelation von Pulverbelegung und Gasverweildauer geht einher mit dem charakteristischen Verhalten von R_{OES} und U_{bias} bei t^* für Depositionsdrücke größer 5 mbar. Die Tatsache, dass die charakteristische Verweildauer t^* unabhängig vom Depositionsdruck ist, lässt sich phänomenologisch erklären. Wenn p_{dep} bei konstantem Silanfluss und Gasverweildauer steigt, hat dies zwei Effekte. Auf der einen Seite muss der Gesamt-Gasfluss zunehmen, damit die Gasverweildauer steigt. Da der Silanfluss konstant bleibt, ist dies mit einer Abnahme der Silankonzentration SC verbunden. Die Anzahl der Stöße zwischen Silanpräkusoren nimmt ab. Auf der anderen Seite erhöht der gestiegene Depositionsdruck die Kollisionsrate. Zusammen könnten diese beiden Effekte sich bei der charakteristischen Gasverweildauer gegenseitig aufheben, so dass t^* unabhängig vom Depositionsdruck ist.

Pulverbildung ändert die Plasmachemie in Bezug auf Präkusorendichte, Elektronendichte und Elektronentemperatur [70]. Jeder dieser Parameter hat einen Einfluss auf die optische Emission des Plasmas und damit auf R_{OES} . Die selbstinduzierte Vorspannung in dem verwendeten PECVD-Reaktor ist für „pulverfreie“ Depositionsregime negativ, so wie man es für Reaktoren mit einer größeren Fläche der geerdeten Elektrode im Vergleich zur aktiven Elektrode erwartet. Die Zunahme von U_{bias} zu positiven Werten resultiert aus den negativ geladenen Pulverpartikeln, die vor der kälteren RF-Elektrode gefangen sind. Mit zunehmender Partikelgröße steigt die Ladungsmenge, die vor der Elektrode gefangen ist. Somit steigt U_{bias} , um diese Ladungsansammlung auszugleichen [90]. Für $t_{\text{res}} \gg t^*$ lagert sich ein signifikanter Teil der geladenen Partikel auf der RF-Elektrode ab. Dadurch ist die maximal vor der Elektrode gefangene Ladung begrenzt und U_{bias} saturiert. Das Fehlen einer charakteristischen Verweildauer für $p_{\text{dep}} < 5$ mbar ist im Einklang mit der fehlenden Pulverbildung in diesen

Depositionsregimen. Die Messung der selbstinduzierten Vorspannung U_{bias} und des optischen Emissionsverhältnisses R_{OES} sind nützliche Parameter, um „pulverfreie“ Depositionsregime zu finden. Durch eine Variation der Verweilzeiten bei ansonsten unveränderten Depositionsparameter kann ein Übergang von einem „pulverfreien“ zu einem pulverbildenden Depositionsregime identifiziert werden.

5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die optischen Emissionsintensitäten von SiH^* und H_β sowie die selbstinduzierte Vorspannung als einfaches Instrument vorgestellt, um in-situ „pulverfreie“ $\mu\text{c-Si:H}$ Depositionsregime zu finden. Dies ist hilfreich, da eine unkontrollierte Pulverbildung in Bezug auf Systemwartung und Bauteilqualität im Allgemeinen unerwünscht ist. Die Gasverweildauer im Plasma spielt bei der Pulverbildung eine zentrale Rolle. Es wurde gezeigt, dass eine deutliche Pulverbelegung des PECVD-Reaktors bei einer charakteristischen Gasverweildauer $t^* \sim 0,7 - 0,8\text{s}$ unabhängig vom Depositionsdruck beginnt. Für Depositionsdrücke kleiner 5 mbar wurde keine charakteristische Gasverweildauer und keine deutliche Pulverbelegung gefunden.

6 Aufbau und Entwicklung einer Experimentierelektrode

6.1 Einleitung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde in Kooperation mit der FAP Forschungs- und Applikationslabor Plasmatechnik GmbH Dresden (FAP Dresden) eine $40 \times 40 \text{ cm}^2$ große Experimentierelektrode entwickelt. Diese Elektrode soll zwei Ziele erreichen. Zum einen soll durch fünf optische Zugriffe in der Elektrode die Möglichkeit entstehen, räumlich aufgelöst die Plasmaemission zu detektieren. Dadurch lässt sich die ex-situ gemessene Uniformität der abgeschiedenen Siliziumschicht in Beziehung zu in-situ gemessenen Plasmaeigenschaften setzen. Zum anderen soll die Gaszufuhr in den Reaktor durch die Duschkopfelektrode örtlich variabel erfolgen. Das heißt, dass sich der Gasfluss durch unterschiedliche Bereiche der Elektrode unabhängig steuern lässt. Mit dieser Technik soll die Uniformität der Siliziumschichten positiv beeinflusst werden.

Der Aufbau und die Entwicklung der Elektrode erfolgte in drei Stufen. In der ersten Stufe wurde die Transportkammer in eine Prozesskammer mit planer Duschkopfelektrode umgebaut (Abbildung 3.2). Diese Elektrode wurde genutzt, um die grundlegende Funktion der Depositionskammer zu demonstrieren. Mit ihr wurden definierte Abnahmekriterien bezüglich der Uniformität der Schichtdicke und des kristallinen Volumenanteils überprüft. In einem zweiten Schritt wurde die Duschkopfelektrode durch eine Experimentierelektrode mit fünf optischen Zugriffen ersetzt. Die mit dieser Ausbaustufe gewonnenen Erfahrungen wurden für die finale Version der Experimentierelektrode, die zusätzlich eine örtlich variable Gaszuführung enthielt, genutzt.

6.2 Anlagenerweiterung und erste Elektrodenversion: Duschkopfelektrode

An die bestehenden Anlagenteile wurde eine zusätzliche Ladekammer (LC2) von der VON ARDENNE GmbH montiert (Abbildung 3.2). Diese konnte neben der Ladekammer 1 (LC1) ebenfalls zum Vorheizen der Substrate und deren Einschleusung in die verschiedenen Prozesskammern genutzt werden. In der ehemaligen Transportkammer wurde der Deckel der Kammer umgebaut. An die Innenseite des Deckels wurde eine Experimentierelektrode in ihrer ersten Ausbaustufe montiert. Bei dieser Ausbaustufe handelte es sich um eine Duschkopfelektrode, vergleichbar mit dem Elektrodenpaket in PC1 (Kapitel 3.1.2). Zur Überprüfung der Abnahmekriterien wurde

6.3. Zweite Elektrodenversion mit optischen Zugriffen

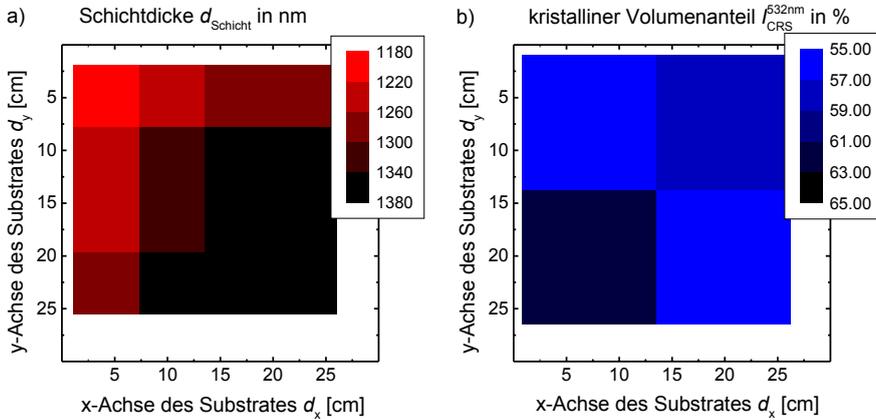


Abbildung 6.1: Verteilung a) der Schichtdicke d_{Schicht} und des kristallinen Volumenanteils $I_{\text{CRS}}^{532\text{nm}}$ der mikrokristallinen Schicht auf der oberen linken Ecke eines Substrates.

eine $\mu\text{-Si:H}$ Siliziumschicht auf AsahiU Gläsern abgeschieden. Abbildung 6.1 zeigt die Schichtdicken und die kristallinen Volumenanteile, die an unterschiedlichen Positionen im oberen linken Bereich des Substrates gemessen wurden. Die Schichtdicke beträgt im Mittel 1310 nm mit einer Standardabweichung von 3,5%. Der Mittelwert des kristallinen Volumenanteils beträgt 58% mit einer Standardabweichung von 5% relativ. Damit wurden die Abnahmekriterien erfüllt.

6.3 Zweite Elektrodenversion mit optischen Zugriffen

6.3.1 Einleitung

Nach Erreichen der Abnahmekriterien mit der Duschkopfelektrode wurde diese durch eine Duschkopfelektrode mit fünf optischen Zugriffen ersetzt. Dabei flossen die Erfahrungen, die mit einer kleinflächigen, im Institut entwickelten Elektrode mit optischen Zugriff gemacht wurden, in die Entwicklung dieser Elektrode mit ein [96, 97].

Das Ziel dieser Elektrodenversion war die Entwicklung der optischen Zugriffe für großflächige Elektroden. Dies umfasste die Prüfung der Vakuumdichtigkeit der optischen Durchführung aus dem Reaktor, sowie die Überprüfung einer eventuellen Belegung der optischen Zugriffe mit Silizium und die Justierung des optischen Weges zur Auskopplung der Plasmaemissionen. Weiterhin wurden mit unterschiedlichen

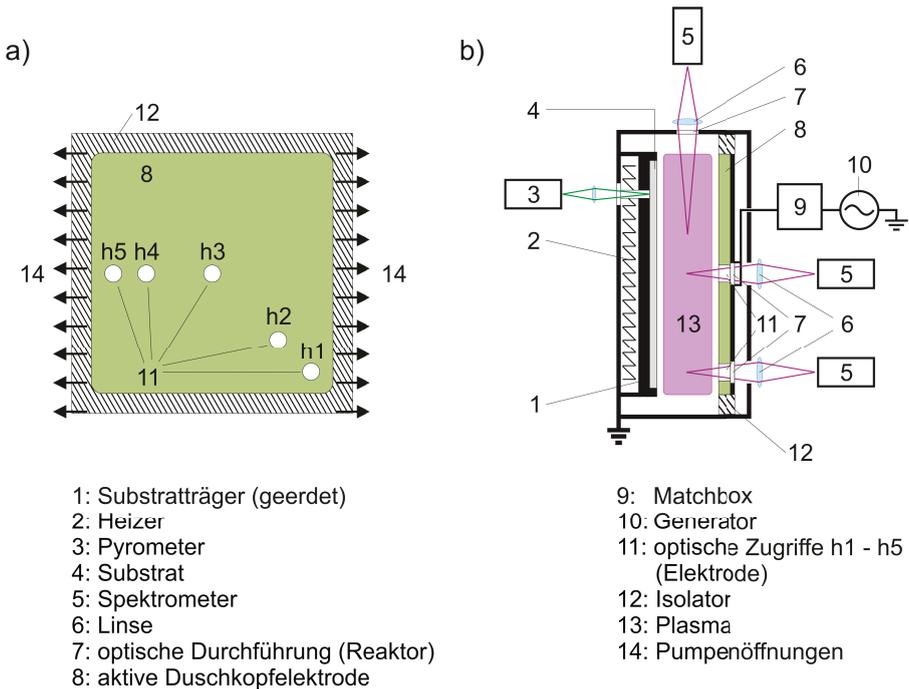


Abbildung 6.2: a) Schematische Aufsicht auf die zweite Version der aktiven Duschkopfelektrode mit den fünf optischen Durchführungen h1-h5. b) Schematische Darstellung eines senkrechten Querschnitts durch die Prozesskammer 3 mit der Elektrode aus a). Zusätzlich zu dem optischen Zugriff parallel zu den Elektroden sind beispielhaft zwei der fünf optischen Zugriffe durch die Elektrode samt Spektrometern eingezeichnet.

Depositionsregimen mikrokristalline Siliziumschichten und Solarzellen abgeschieden. An diesen wurde die laterale Homogenität der Schicht- und Solarzellen-Eigenschaften untersucht. Dabei wurde besonders auf die laterale Homogenität der Bereiche geachtet, die während der Deposition den optischen Zugriffen gegenüber positioniert waren. Durch eine Weiterentwicklung der Zugriffe wurde die laterale Homogenität in diesen Bereichen erhöht.

6.3.2 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 6.2 zeigt schematisch die Aufsicht auf die Duschkopfelektrode mit den fünf optischen Durchführungen (a) und den Querschnitt durch die Prozesskammer PC3 (b). Beispielhaft sind in Abbildung 6.2b zwei der fünf optischen Zugriffe durch die

6.3. Zweite Elektrodenversion mit optischen Zugriffen

Elektrode dargestellt. Ein optischer Zugriff besteht aus den optischen Durchführungen durch das Elektrodenpaket (12) und aus dem Reaktor heraus (7), sowie aus einer die Plasmaemissionen fokussierenden Linse (6).

Abbildung 6.3a zeigt schematisch einen Ausschnitt des Elektrodenpaketes mit einer optischen Durchföhrung. In Abbildung 6.3b ist die optische Durchföhrung aus dem Reaktor gezeigt. Das Elektrodenpaket besteht aus mehreren Blechen (A-D), die zur gleichmäÖigen Verteilung des Prozessgases dienen. Durch diese Bleche wird eine Hölse (E) geföhrt, in der ein lamellenförmiger Einsatz (F) sitzt. Die Hölse hat einen Durchmesser von 1 cm in der Düsenplatte A. Sie soll parasitäre Gasflüsse zwischen den unterschiedlichen Gasverteilungsstufen durch den optischen Zugriff verhindern. Eine Fotografie der Hölse bzw. der Hölse inklusive lamellenförmigem Einsatz ist in Abbildung 6.4a+b) zu sehen. Abbildung 6.4c) zeigt einen Ausschnitt der Düsenplatte A mit optischem Zugriff. Das Elektrodenblech D hat am optischen Zugriff eine Aussparung (H). Mit dieser Aussparung wird das Elektrodenpaket auf den Metallkranz (I) der optischen Durchföhrung aus dem Reaktor (J) gesetzt (Abbildung 6.3b). Der Metallkranz ist mit der Reaktorwand verschraubt (M) und drückt ein Glas (K) gegen einen O-Ring. Dadurch wird der Reaktor gegenüber der Atmosphäre vakuumdicht abgeschlossen. Um das Glas vor einer ungewollten Siliziumbeschichtung zu schützen wird ein Glasplättchen (G) auf den lamellenförmigen Einsatz gesetzt. Der lamellenförmige Einsatz erfüllt eine dreifache Aufgabe. Zum Einen verhindert der geringe Abstand der Lamellen gemäß dem Paschen-Gesetz das Zünden parasitärer Plasmen in der optischen Durchföhrung. Weiterhin dienen die Lamellen als Radikalfänger, so dass möglichst wenig Silizium auf dem Glasplättchen deponiert wird. Außerdem sollen die elektrischen Feldlinien-Inhomogenitäten zwischen den beiden Elektroden durch den Einsatz im Vergleich zu einer Öffnung ohne Einsatz verringert werden.

Nach Sicherstellung der Vakuumdichtigkeit der optischen Zugriffe wurden $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzellen mit unterschiedlichen Depositionsregimen abgeschlossen. Abbildung 6.5 zeigt beispielhaft die Fotografie des Substratträgers mit Substraten direkt nach der Deposition einer $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzelle. Die intrinsische Schicht der Solarzelle wurde mit dem Wasserstofffluss $\phi_{\text{H}_2} = 320\text{sccm}$ abgeschlossen. Dies entspricht einer Reduktion des Wasserstoffflusses gegenüber dem Standard-Wasserstofffluss um den Faktor $R_{\text{H}_2} = 10$. An den Bereichen, die während der Deposition den optischen Zugriffen h2 und h4 gegenüber lagen, befinden sich jeweils mit dem Auge deutlich erkennbare

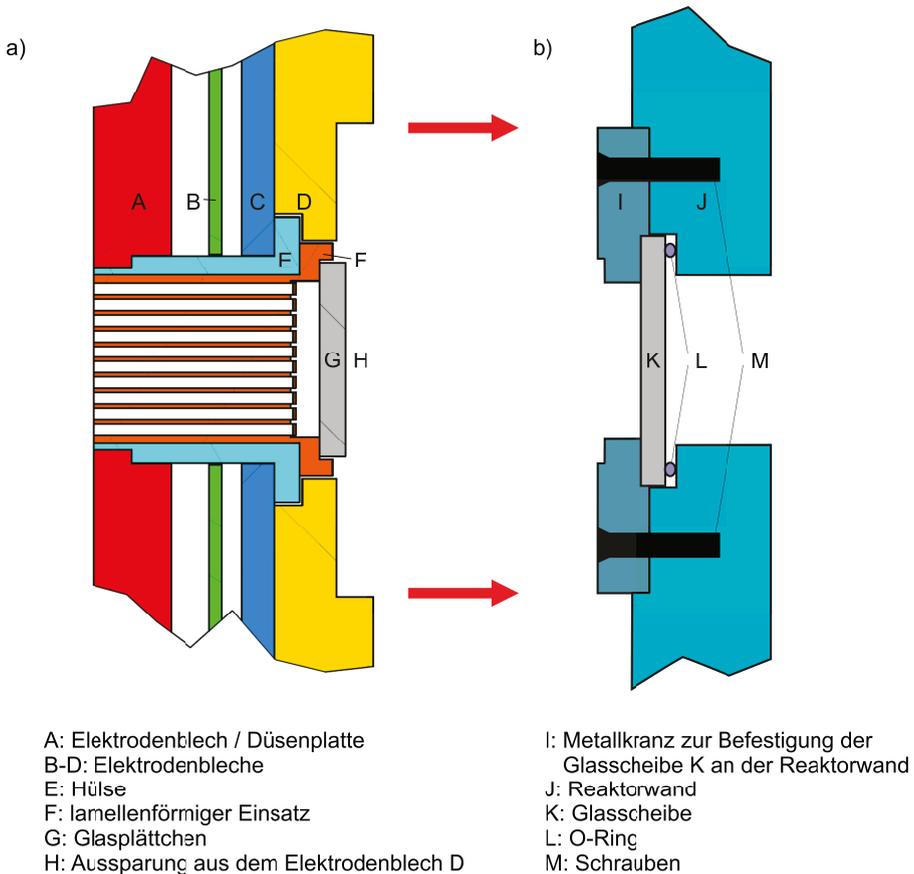


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung a) einer optischen Durchführung durch das Elektrodenpaket im Querschnitt und b) einer optischen Durchführung aus dem Reaktor. Das Elektrodenpaket wird mit der Aussparung H auf die optische Durchführung aus dem Reaktor gesetzt [98].

6.3. Zweite Elektrodenversion mit optischen Zugriffen

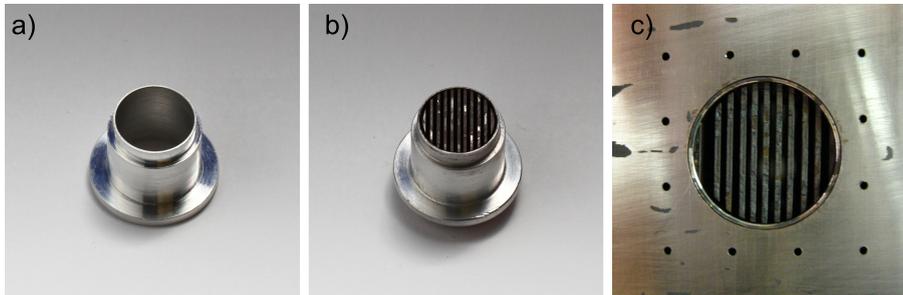


Abbildung 6.4: Fotografien a) der Hülse und b) der Hülse mit lamellenförmigen Einsatz, die für den optischen Zugriff in das Elektrodenpaket gebaut werden. c) Zeigt eine Fotografie der in die Elektrode eingebauten Hülse mit lamellenförmigen Einsatz. Die Löcher in der Düsenplatte rund um den optischen Zugriff sind Teil der Gaszuführung der Duschkopfelektrode.

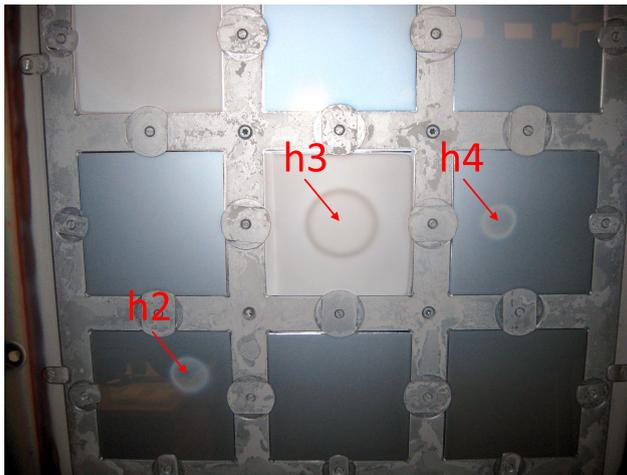


Abbildung 6.5: Substratträger mit Substraten nach der Deposition einer $\mu\text{c-Si:H}$ Solarzelle. Die intrinsische Schicht der Solarzelle wurde in Prozesskammer PC3 mit dem Wasserstofffluss $\phi_{\text{H}_2} = 320 \text{ sccm}$ abgeschieden. An den Bereichen, die den optischen Zugriffen h2, h3 und h4 gegenüber liegen, sind Schichtinhomogenitäten zu erkennen.

Kapitel 6. Aufbau und Entwicklung einer Experimentierelektrode

runde Inhomogenitäten mit einem Durchmesser von ca. 2,5 cm. An dem Bereich, der dem optischen Zugriff h3 gegenüber lag, beträgt der Durchmesser der sichtbaren Inhomogenität ca. 5 cm. An den h1 und h5 gegenüber liegenden Bereichen sind keine sichtbaren Inhomogenitäten vorhanden. Das Silizium ist an den inhomogenen Bereichen amorph und dicker verglichen mit den übrigen Bereichen. Dies deutet auf eine lokal an den optischen Zugriffen erhöhte Silankonzentration hin. Die Abnahme der Inhomogenitäten am Rand des Substratträgers kann an der Gasabsaugung liegen, die sich am rechten und linken Rand der Elektrode befindet (s. Abbildung 6.2a). Die höhere Pumpgeschwindigkeit von Silan im Vergleich zu Wasserstoff kann dazu führen, dass sich eine lokal höhere Silanfreisetzung in der Nähe der Gasabsaugung schneller verteilt.

Um den Zusammenhang der Inhomogenitäten an den optischen Zugriffen mit der Verweildauer des Prozessgases im Plasma zu untersuchen, wurden verschiedene Solarzellen hergestellt. Bei der Abscheidung der intrinsischen Schicht wurden unterschiedliche Wasserstoffflüsse verwendet. Abbildung 6.6 zeigt für diese Solarzellen die lokal gemittelten photovoltaischen Parameter (η , FF , U_{OC} , j_{SC}), die Schichtdicke d_{zelle} und den kristallinen Volumenanteil I_{CRS}^{532nm} an verschiedenen Positionen auf dem Substrat. Beispielhaft wird an Messposition 5 die Inhomogenität, die durch den optischen Zugriff h3 verursacht wird, untersucht. Diese Position wurde ausgewählt, da die Inhomogenitäten in der Nähe von h3 verglichen mit den anderen Zugriffen im Allgemeinen am größten waren.

Der kristalline Volumenanteil I_{CRS}^{532nm} an Messposition 5 ist im Vergleich zu den übrigen Positionen bei allen Solarzellen niedriger (Abbildung 6.6f). Solarzellen, die mit einem Wasserstofffluss $\phi_{H_2} \leq 320$ sccm abgeschieden wurden, sind an Messposition 5 amorph. Die Solarzellendicke d_{zelle} verhält sich an Messposition 5 antiproportional zu I_{CRS}^{532nm} (Abbildung 6.6e). Je niedriger der Wasserstofffluss ist, umso dicker ist die Solarzelle an dieser Stelle. Die Abnahme der Schichtdicke in Richtung Messposition 1 für Solarzellen, die mit $\phi_{H_2} \leq 150$ sccm abgeschieden wurden, hängt mit der Geometrie der Gasabsaugung zusammen. Die Silandichte im Plasma nimmt im Randbereich ab. Dies kann an der größeren Pumpgeschwindigkeiten von Silan gegenüber Wasserstoff und an einer Silandiffusion aufgrund von Konzentrationsgefällen in Richtung Reaktor-Totvolumen liegen. Der Effekt nimmt mit der Zufuhr-Silankonzentration zu. Plasma-Randeffekte sind in Kapitel 4.2.4 diskutiert. Die gemittelten photovoltaischen

6.3. Zweite Elektrodenversion mit optischen Zugriffen

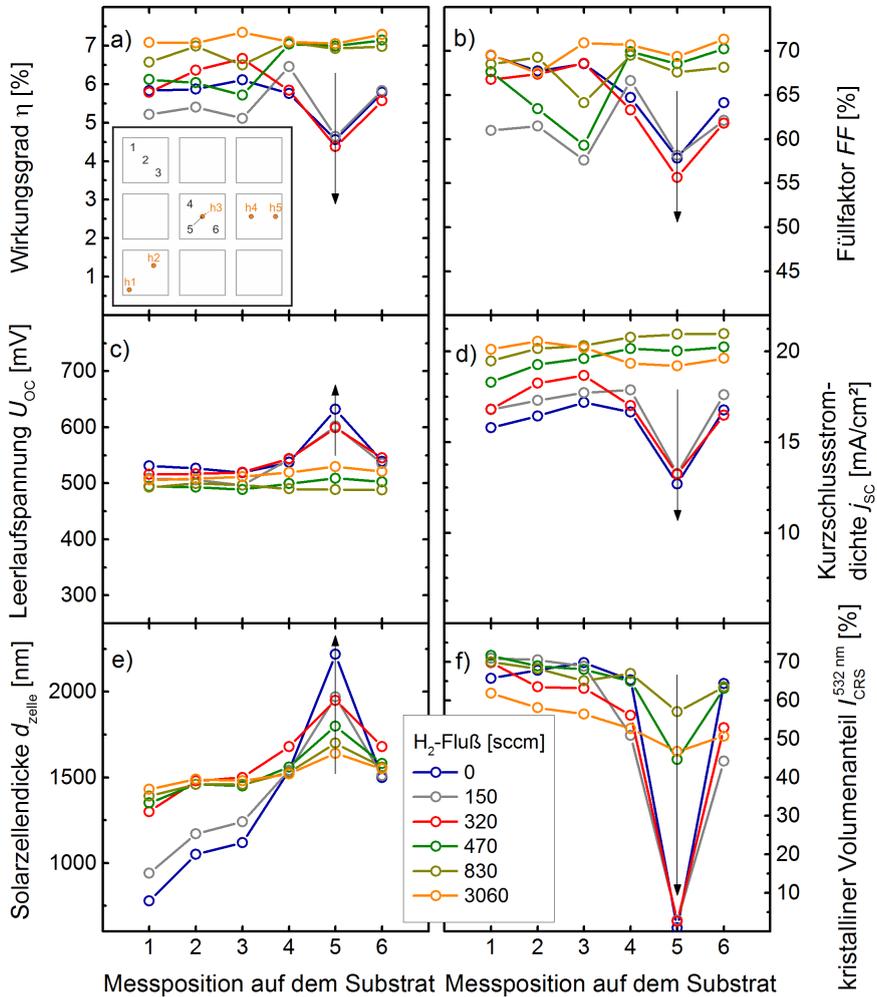


Abbildung 6.6: Lokal gemittelte(r) a) Solarzellen-Wirkungsgrad η , b) Füllfaktor FF , c) Leerlaufspannung U_{OC} , d) Kurzschlussstromdichte j_{SC} , sowie e) Solarzellendicke d_{zelle} und f) kristalliner Volumenanteil $I_{CRS}^{532\text{ nm}}$ von Solarzellen, die mit unterschiedlichen Wasserstoffflüssen hergestellt wurden. Die Werte sind als Funktion der Messposition auf dem Substrat aufgetragen. Der Einsatz in a) zeigt schematisch die Messpositionen 1 – 6 auf dem Substrat und die Stellen, die während der Deposition den optischen Zugriffen h1 - h5 gegenüber positioniert waren (vgl. Abbildung 3.4). Die Verbindungslinien dienen zur Orientierung. Die Pfeile deuten Trends an.

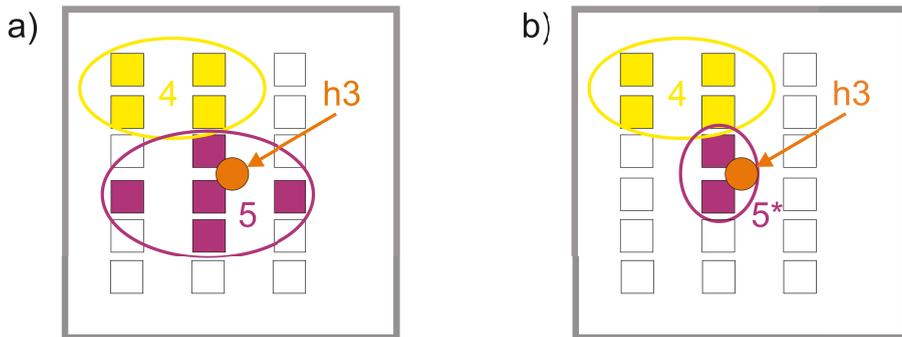


Abbildung 6.7: Schematische Darstellung der $1 \times 1 \text{ cm}^2$ großen Solarzellen, deren photovoltaische Parameter an Messposition 4 und 5 lokal gemittelt wurden. In a) sind die Solarzellen, über die standardmäßig lokal gemittelt wurde, farbig dargestellt (vgl. Abbildung 3.4). In b) wird an Messposition 5* nur über die Solarzellen lokal gemittelt, die während der Deposition dem optischen Zugriff h3 direkt gegenüber positioniert waren.

Parameter weisen an Messposition 5 für Solarzellen, die mit einem Wasserstofffluss $\phi_{\text{H}_2} \leq 300 \text{ sccm}$ abgeschieden wurden, jeweils eine Inhomogenität auf (Abbildung 6.6a-d). Die Zunahme der Leerlaufspannung U_{OC} und die Abnahme der Kurzschlussstromdichte j_{SC} an dieser Stelle lassen sich mit der Abnahme des kristallinen Volumenanteils erklären.

Aufgrund der lokalen Mittelung über mehrere Solarzellen sind verhältnismäßig kleine Inhomogenitäten in der Darstellung von Abbildung 6.6 nicht erkennbar. Dies ist insbesondere der Fall, wenn die örtliche Ausdehnung der Inhomogenität nicht alle Solarzellen, über die an Messposition 5 lokal gemittelt wird, betrifft. Abbildung 6.7a zeigt die in Kapitel 3.2 beschriebenen, standardmäßig genutzten Solarzellen, deren photovoltaische Parameter an Messposition 4 und 5 lokal gemittelt werden. Abbildung 6.7b zeigt an Messposition 5* eine alternative Auswahl an Solarzellen, die zur Mittelung genutzt wird. Dabei handelte es sich um die beiden Solarzellen, die während der Deposition dem optischen Zugriff h3 direkt gegenüber positioniert sind. Um verhältnismäßig kleine, durch den optischen Zugriff verursachte Inhomogenitäten auflösen zu können, wird im Folgenden Messposition 5* verwendet.

Abbildung 6.8 zeigt die prozentuale Abweichung der photovoltaischen Parameter, der Schichtdicke Δd_{zelle} und des kristallinen Volumenanteils $\Delta I_{\text{CRS}}^{532\text{nm}}$ von Messposition 5* zu Messposition 4. Die Abweichung der photovoltaischen Parameter der mit $\phi_{\text{H}_2} >$

6.3. Zweite Elektrodenversion mit optischen Zugriffen

320 sccm hergestellten Solarzellen ist in der Nähe des optischen Zugriffs im Vergleich zu benachbarten Positionen $\leq 4\%$ und damit gerade noch signifikant. Für die bei niedrigeren Wasserstoffflüssen hergestellten Solarzellen sind die Abweichungen der photovoltaischen Parameter, wie anhand Abbildung 6.6 diskutiert, größer.

Es kommen verschiedene Ursachen in Betracht, um den Zusammenhang zwischen Zunahme der Inhomogenität bei Abnahme des verwendeten Wasserstoffflusses zu erklären.

Lokal erhöhte Gaszufuhr: Ist der optische Zugriff nicht ausreichend von den unterschiedlichen Gasverteilungsstufen im Elektrodenpaket abgedichtet, stellt er ein Gasleck dar. Mit abnehmendem Wasserstofffluss steigt gleichzeitig die Zufuhr-Silankonzentration. Dadurch gelangt am optischen Zugriff eine größere Menge Silan in das Prozessvolumen. Je größer die Zufuhr-Silankonzentration ist, desto mehr Silan gelangt in das Prozessvolumen.

Inhomogenität des elektrischen Feldes: Muthmann et al. beobachtete an einer ähnlichen Elektrode mit optischen Zugriff bei niedrigen Prozessdrücken vergleichbare Inhomogenitäten [97, 99]. Er beschrieb, dass eine Zunahme des elektrischen Feldes an dem optischen Zugriff eine Ursache für die lokale Zunahme der Schichtdicke bei gleichzeitiger Abnahme des kristallinen Volumenanteils sein könnte. Eine Steigerung der eingekoppelten Leistung kann zu einer Erhöhung der Depositionsrate führen. Dagegen wird eine Abnahme des kristallinen Volumenanteils im Allgemeinen nicht erwartet [100].

Silan-Rückdiffusion: Die Plasma-Startbedingungen können theoretisch ebenfalls eine Rolle spielen. Wird die in Kapitel 4.2 beschriebene Verzögerungszeit nicht ausreichend angepasst, ist die initiale Silankonzentration im optischen Zugriff zu Beginn des Plasmastarts entsprechend groß. Dadurch kann während der Deposition eine Silanrückdiffusion aus dem optischen Zugriff in das Plasma entstehen. In diesem Fall wäre allerdings ebenfalls eine Silan-Rückdiffusion aus dem Reaktor-Totvolumen in die Randbereiche des Plasmas zu erwarten. Die Schichteigenschaften am Substratrand müssten ebenfalls Inhomogenitäten aufweisen. Da dies nicht der Fall ist, ist eine Silan-Rückdiffusion als Ursache der Inhomogenitäten eher unwahrscheinlich.

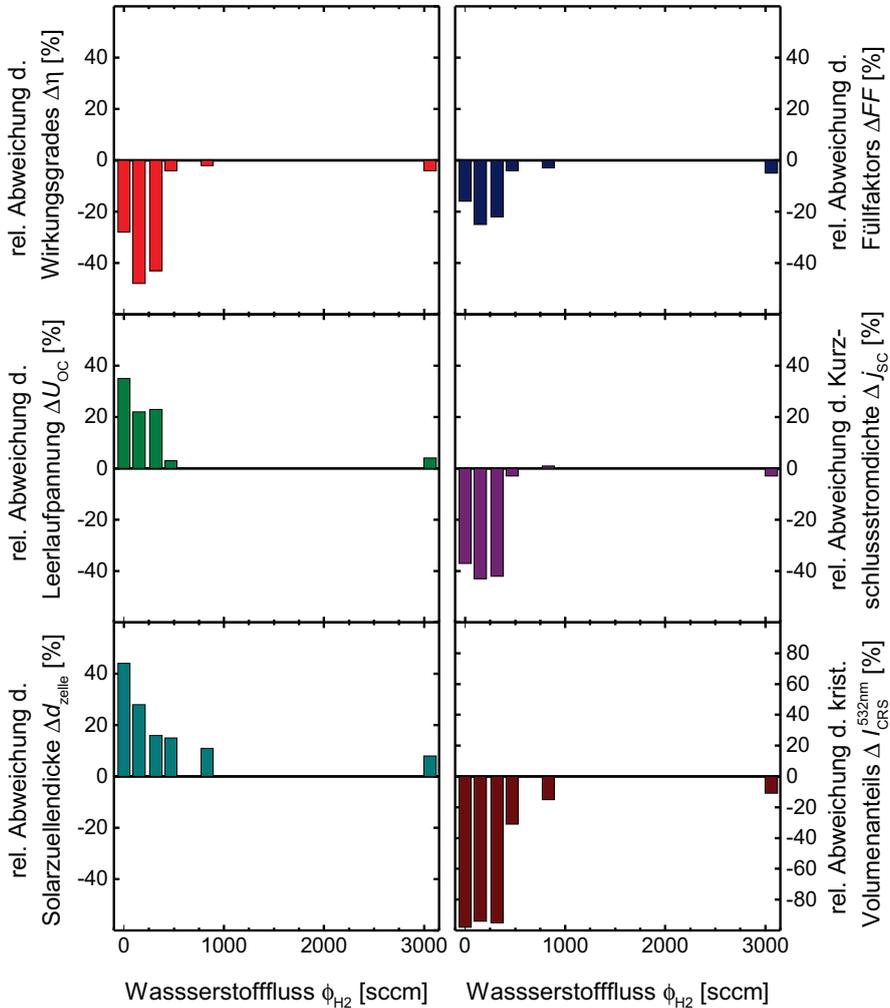


Abbildung 6.8: Prozentuale Abweichung a) des Wirkungsgrades η , b) des Füllfaktors FF , c) der Leerlaufspannung U_{OC} , d) der Kurzschlussstromdichte j_{SC} , der Solarzellendicke d_{zelle} und des kristallinen Volumenanteils I_{CRS}^{532nm} an Messposition 5* in Bezug zu Messposition 4 von Solarzellen, die mit unterschiedlichen Wasserstoffflüssen ϕ_{H_2} hergestellt wurden.

6.3. Zweite Elektrodenversion mit optischen Zugriffen

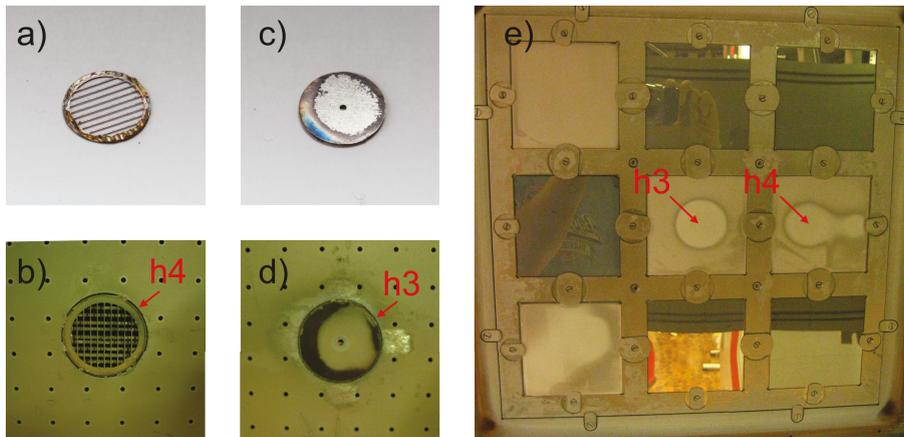


Abbildung 6.9: Fotografien a) eines Metallgitters, welches mittels Leitsilber auf den optischen Zugriff h4 geklebt ist (b), bzw. c) eines Metallplättchens, welches analog auf den optischen Zugriff h3 geklebt ist (d). e) Zeigt die Fotografie des Substratträgers mit Substraten nach der Deposition einer $\mu\text{-Si:H}$ Schicht. Die Schicht wurde ohne Wasserstofffluss ($\phi_{\text{H}_2} = 0$) abgeschieden. Die Stellen, die während der Deposition den modifizierten optischen Zugriffen h3 und h4 gegenüber positioniert waren, sind mit einem Pfeil markiert und beschriftet.

An den optischen Zugriffen wurden verschiedene Versuche durchgeführt, um den Ursprung der Inhomogenitäten zu untersuchen. Dazu wurde in der Prozesskammer 3 (PC3) die optischen Zugriffe modifiziert. Anschließend wurde eine mikrokristalline Schicht ohne Wasserstofffluss ($\phi_{\text{H}_2} = 0$) abgeschieden. Als Substrat dienen Gläser mit geätztem ZnO:Al, auf denen eine Saatschicht deponiert wurde. Damit waren die Wachstumsbedingungen der $\mu\text{-Si:H}$ Schicht identisch mit denen der Absorberschicht in einer Solarzelle. Die $\mu\text{-Si:H}$ Schichten wurden in den Bereichen, die nahe der modifizierten optischen Zugriffe lagen, auf Inhomogenitäten überprüft.

Abbildung 6.9 zeigt die Modifikationen. In Abbildung 6.9a ist ein rundes Metallgitter zu sehen. Abbildung 6.9b zeigt dieses Gitter, nachdem es mit Leitsilber auf der Elektrode über den optischen Zugriff h4 geklebt wurde. Abbildung 6.9c zeigt ein rundes Metallplättchen mit einer Bohrung, die 1 mm Durchmesser hat. In Abbildung 6.9d ist dieses Plättchen abgebildet, nachdem es auf der Elektrode über den optischen Zugriff h3 geklebt wurde. In Abbildung 6.9e ist der Substratträger mit Substraten nach der Deposition der mikrokristallinen Schicht abgebildet. An den Stellen, die während der

Kapitel 6. Aufbau und Entwicklung einer Experimentierelektrode

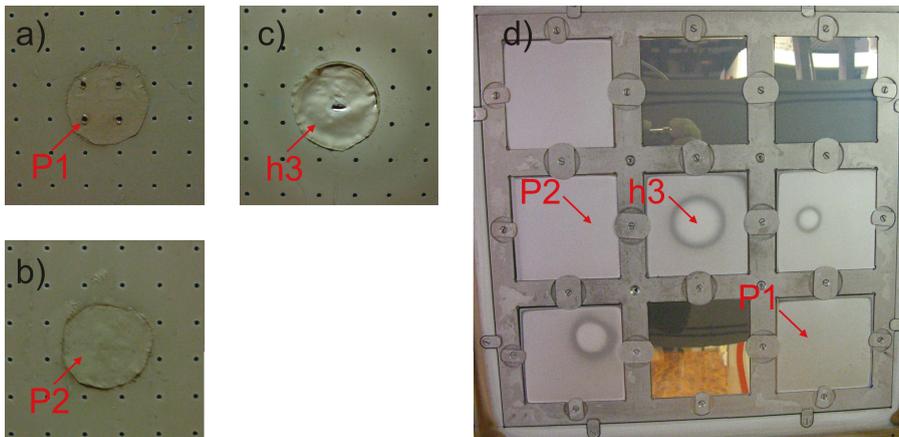


Abbildung 6.10: a-c) Fotografien dreier Ausschnitte der Elektrode, auf die jeweils ein Stück Aluminiumfolie mit Leitsilber geklebt ist. a) Ausschnitt P1 auf der Elektrode mit Aluminiumfolie. Die von der Aluminiumfolie verdeckten Löcher der Gaszuführung sind aufgestochen. b) Ausschnitt P2 auf der Elektrode mit Aluminiumfolie. Die Aluminiumfolie verdeckt vier Löcher der Gaszuführung. c) Die Aluminiumfolie ist über den optischen Zugriff h3 geklebt und hat ein Loch in der Mitte. d) Zeigt die Fotografie des Substratträgers mit Substraten nach der Deposition einer $\mu\text{c-Si:H}$ Schicht. Die Schicht wurde mit dem Wasserstofffluss $\phi_{\text{H}_2} = 320 \text{ sccm}$ abgeschieden. Die Stellen, die während der Deposition den modifizierten Bereichen der Elektrode gegenüber positioniert waren, sind mit einem Pfeil markiert und beschriftet.

Deposition den optischen Zugriffen h3 und h4 gegenüber positioniert waren, treten deutliche Inhomogenitäten auf.

Aufgrund des Skin-Effektes läuft die treibende elektromagnetische Welle im wesentlichen über die Oberfläche der aktiven Elektrode. Mit Hilfe des Gitters auf h4 sollen potentielle Störungen der elektrischen Feldlinien, die eventuell durch die Lamellen verursacht werden, ausgeschlossen werden. Die Konfiguration des optischen Zugriffes h3 geht einen Schritt weiter. Durch das Plättchen ist der optische Zugriff für die elektromagnetische Welle geschlossen. Durch das kleine Loch in der Mitte des Plättchens bleibt der Zugriff für parasitäre Gasflüsse offen. Auf diese Weise können die beiden möglichen Effekte einer lokal erhöhten Gaszufuhr und einer lokalen Inhomogenität des elektrischen Feldes getrennt untersucht werden. Da an den modifizierten Zugriffen dennoch Inhomogenitäten auftreten, können inhomogene elektrische Felder zumindest nicht die alleinige Ursache der Schichtinhomogenitäten sein.

6.3. Zweite Elektrodenversion mit optischen Zugriffen

Die Elektrode wurde in einem weiteren Experiment an drei Stellen modifiziert. Dadurch wird überprüft, ob die in Abbildung 6.9e beobachteten Inhomogenitäten teilweise durch die Erhebung des Metallplättchens bzw. durch die Befestigung mit Leitsilber verursacht werden.

Abbildung 6.10a zeigt den, im Folgenden P1 genannten, Ausschnitt der Elektrode. Auf dem Ausschnitt P1 ist ein Stück 25µm dicke Aluminiumfolie mit Leitsilber geklebt. Die vier von der Aluminiumfolie abgedeckten Löcher der Gaszuführung sind mit einer Nadel aufgestochen. In Abbildung 6.10b ist ein weiterer Ausschnitt der Elektrode abgebildet (Ausschnitt P2). Auf diesem ist ebenfalls ein Stück Aluminiumfolie geklebt. Die dadurch abgedeckten Löcher der Gaszuführung sind nicht geöffnet. In Abbildung 6.10c ist der optische Zugriff h3 abgebildet, der mit einem Stück Aluminiumfolie mit Leitsilber zugeklebt ist. Dies dient als Referenz zum vorherigem Experiment, bei dem ein Zugriff mit einem Metallplättchen verschlossen war (Abbildung 6.9d). Analog zu der Bohrung in dem Metallplättchen befindet sich ein Loch in der Mitte der Aluminiumfolie. Abbildung 6.10d zeigt den Substratträger mit Substraten nach der Deposition der mikrokristallinen Schicht. An den Stellen, die während der Deposition den Elektroden-Ausschnitten P1 und P2 gegenüber positioniert waren, treten keine sichtbaren Inhomogenitäten auf. Demgegenüber ist die Schicht gegenüber dem optischen Zugriff h3 inhomogen.

Die Manipulation der Elektrodenoberfläche mit Aluminiumfolie beeinflusst die Siliziumschichten nicht. Daraus lässt sich folgern, dass die Abklebung des optischen Zugriffs h3 an sich nicht für die Schichtinhomogenitäten ursächlich ist. Die Störung der Gaszuführung durch die vier verschlossenen Löcher auf der Elektrode im Ausschnitt P2 beeinflusst die Wachstumsbedingungen im Plasma nicht nachhaltig. Durch einen optischen Zugriff fallen ebenfalls vier Löcher der Gaszuführung weg. Das Experiment belegt, dass dies keine Auswirkungen auf die Schichtinhomogenität hat.

Abbildung 6.11 zeigt ein weiteres Experiment mit der Modifikation der optischen Zugriffe h2-h4. In Abbildung 6.11a ist schematisch das Elektrodenpaket mit optischem Zugriff dargestellt. In dem optischen Zugriff befindet sich anstelle des lamellenförmigen Einsatzes ein Teflonzylinder, der in die Hülse eingeklebt ist. Abbildung 6.11b zeigt schematisch den optischen Zugriff im Elektrodenpaket, in dem ein Zylinder mit Freiraum zur Hülse eingebaut ist. Abbildung 6.11c zeigt eine Fotografie der Hülse

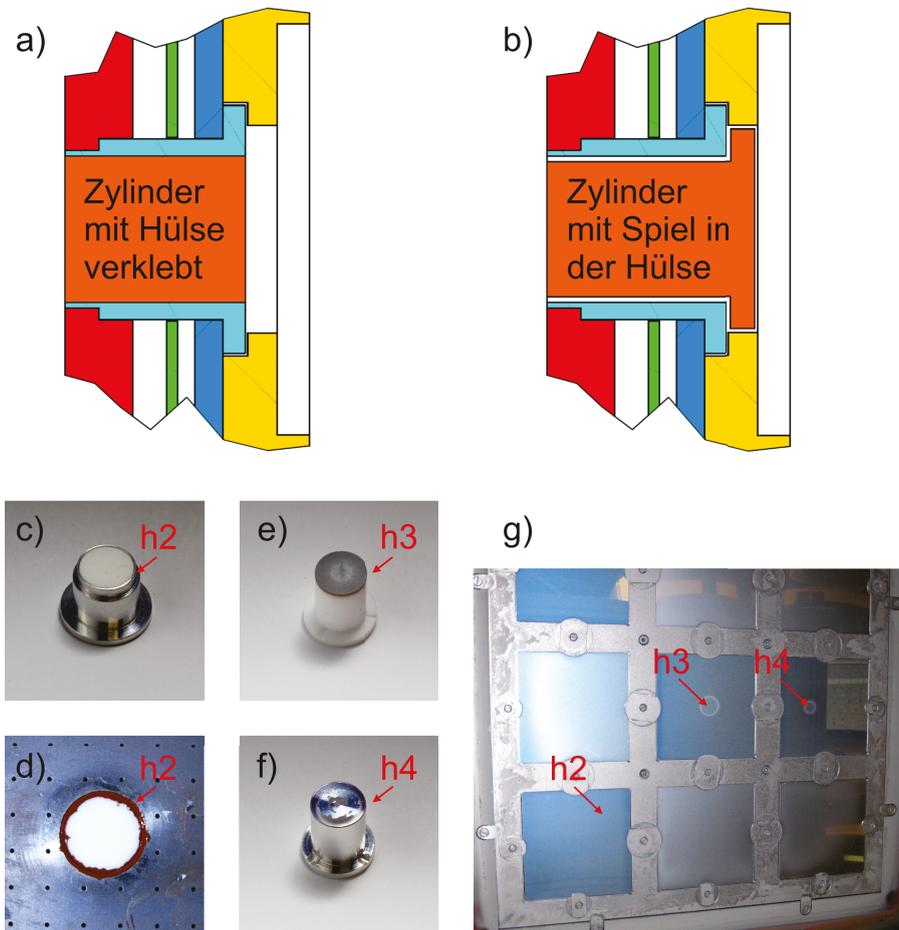


Abbildung 6.11: Schematische Darstellung des Elektrodenpaketes a) mit eingeklebten Teflonzylinder und b) mit Teflon- bzw. Aluminiumzylinder mit Spielraum in der Hülse. c) Fotografie der Hülse des optischen Zugriffs h2. In die Hülse ist anstatt des Lamelleneinsatzes ein Teflonzylinder eingeklebt. d) Fotografie des optischen Zugriffs h2 mit der modifizierten Hülse aus c). Die Hülse ist zusätzlich mit Kleber an der Düsenplatte befestigt. e) Fotografie eines Teflonzylinders bzw. f) eines Aluminiumzylinders. Die Zylinder sind in einer Hülse in den optischen Zugriff h3 bzw. h4 eingebaut. g) Fotografie des Substratträgers mit Substraten nach der Deposition einer $\mu\text{c-Si:H}$ Schicht. Die Schicht wurde ohne Wasserstoff-Gasfluss ($\phi_{\text{H}_2} = 0$) abgeschieden. Die Stellen, die während der Deposition den modifizierten optischen Zugriffen h2-h4 gegenüber positioniert waren, sind mit einem Pfeil markiert und beschriftet.

6.3. Zweite Elektrodenversion mit optischen Zugriffen

mit eingeklebten Teflonzylinder, wie in Abbildung 6.11a schematisch beschrieben. Abbildung 6.11d zeigt einen Ausschnitt der Elektrode mit dem optischen Zugriff h2, in den diese Hülse eingebaut ist. Die Hülse ist zusätzlich mit der Düsenplatte verklebt. Dadurch ist der Zugriff komplett verschlossen. Abbildung 6.11e zeigt eine Fotografie des Teflonzylinder mit Krempe, wie in Abbildung 6.11b dargestellt. Dieser Zylinder ist in dem optischen Zugriff h3 eingebaut. Der Durchmesser des Zylinders ist kleiner als der Innendurchmesser der Hülse. Zusätzlich befinden sich senkrechte Nuten in der Krempe. Durch die Nuten und den Freiraum zwischen Zylinder und Hülse bleibt ein potentielles Gasleck durch den Zugriff offen. Dennoch wird das Volumen des optischen Zugriffes deutlich reduziert. Rückdiffusionseffekte aus dem optischen Zugriff können daher ausgeschlossen werden. Mit dieser Konfiguration werden die beiden möglichen Effekte eines parasitären Gasflusses bzw. einer Silanrückdiffusion aus dem Zugriff getrennt voneinander untersucht. Abbildung 6.11f zeigt eine Fotografie des Aluminiumzylinders. Dieser hat die gleichen Maße wie der Teflonzylinder und ist in dem Zugriff h4 eingebaut. Abbildung 6.11g zeigt den Substratträger mit Substraten nach der Deposition der mikrokristallinen Siliziumschicht. Gegenüber dem komplett verschlossenen optischen Zugriff h2 tritt keine Schichtinhomogenität auf, während gegenüber den anderen beiden modifizierten Zugriffen h3 und h4 Inhomogenitäten sichtbar sind.

Mit dem Experiment an dem optischen Zugriff h2 werden potentiell inhomogene elektrische Felder am Zugriff als Ursache für die Schichtinhomogenitäten ausgeschlossen. Dies folgt aus der Tatsache, dass gegenüber dem Zugriff, der mit einem Isolator verschlossen ist, keine Inhomogenitäten auftreten. Gegenüber den optischen Zugriffen h3 und h4 sind die Siliziumschichten trotz der Vermeidung von Totvolumina im Zugriff inhomogen. Eine mögliche Silan-Rückdiffusion kann zumindest nicht die alleinige Ursache der Inhomogenitäten sein. Das Experiment zeigt, dass ein Leck im optischen Zugriff gegenüber den unterschiedlichen Gasverteilungsstufen des Elektrodenpaketes für die Inhomogenitäten verantwortlich ist.

Um jegliche Undichtigkeit der optischen Zugriffe zu vermeiden, wurden diese in verschiedenen Experimenten systematisch abgedichtet. Dabei wurden sowohl die Hülse (E) und der lamellenförmige Einsatz (F), als auch der lamellenförmige Einsatz und das Glasplättchen (G), so wie alle drei Bauteile mit einem Silikonkautschuk (DELO-GUM®3695) verklebt (Abbildung 6.12). Mit dieser Maßnahme sollte ein parasitärer

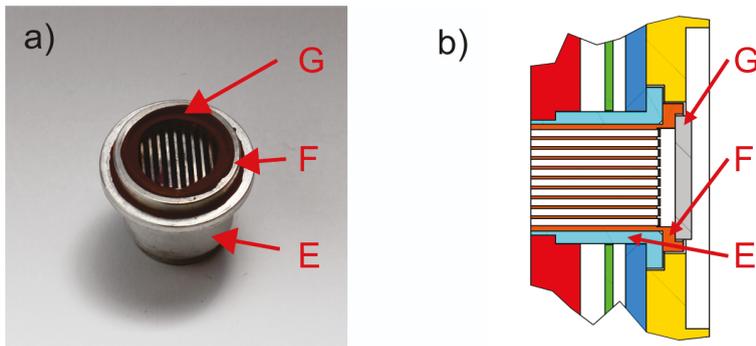


Abbildung 6.12: a) Fotografie einer Hülse (E), die mit dem lamellenförmigen Einsatz (F) und dem Glasplättchen (G) verklebt ist. b) Schematische Zeichnung des Querschnittes eines optischen Zugriffs im Elektrodenpaket.

Gasfluss durch den optischen Zugriff verhindert werden. Testdepositionen von mikrokristallinem Silizium zeigen, dass die Ausbreitung der Schichtinhomogenitäten bei Verklebung aller drei Bauteile zwar minimiert aber nicht verhindert werden kann.

Abbildung 6.13a zeigt den Querschnitt des Elektrodenpaketes. Dieses ist am Rand mit der Reaktorwand verschraubt. Die verschiedenen Stufen der Gasverteilung sind grau dargestellt. Das Prozessgas wird durch die Reaktorwand in mehrere Kanäle gelenkt. Diese Kanäle enden jeweils an einer Bohrung durch das erste Elektrodenblech (D). Das Prozessgas gelangt dadurch in die nächste Verteilungsstufe auf der Rückseite des Elektrodenblechs. Dort befinden sich ebenfalls mehrere Kanäle, die wiederum an Bohrungen durch das folgende Elektrodenblech (C) enden. In den letzten beiden Verteilungsstufen wird das Prozessgas durch verschiedene Düsenplatten (A + B) gelenkt. Abbildung 6.13b zeigt einen Ausschnitt der Elektrode mit optischen Zugriff, der ideal auf der optischen Durchführung durch die Reaktorwand montiert ist. In diesem Fall liegen Elektrode und Reaktorwand im Kontakt. Aufgrund thermischer Belastungen der Elektrodenbleche und der Reaktorwand weicht die reale Befestigung der Elektrode an der Reaktorwand von diesem Ideal ab. Abbildung 6.13c zeigt beispielhaft, wie das Elektrodenpaket an einer gewölbten Reaktorwand montiert ist. Am Rand sind Elektrode und Reaktorwand aufgrund der Verschraubung in Kontakt. In der Mitte der Elektrode bildet sich dagegen ein Spalt. Durch diesen kann das Prozessgas aus den Kanälen der Reaktorwand parasitär zu den optischen Zugriffen gelangen. Die gemessenen Abweichungen der Reaktorwand und des Bleches D gegenüber einer planen Ebene betragen jeweils bis zu 0,2 mm. Die Verschraubung der Elektrode am Rand

6.3. Zweite Elektrodenversion mit optischen Zugriffen

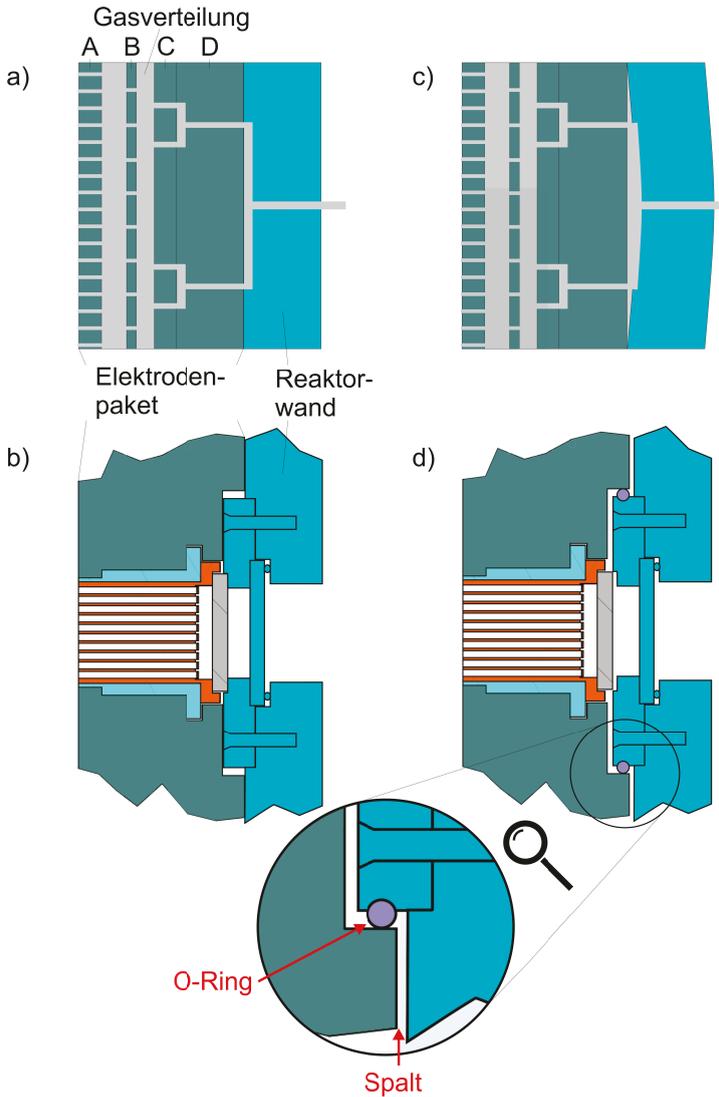


Abbildung 6.13: Verschiedene schematische Darstellungen des Elektrodenpaketes und der Reaktorwand im Querschnitt. a) Gasverteilungstufen in der Reaktorwand und im Elektrodenpaket (Elektrodenbleche A–D). b) Ausschnitt des Elektrodenpaketes mit optischem Zugriff, der auf die optische Durchföhrung in der Reaktorwand montiert ist. c) Zwischen dem Elektrodenpaket und der Reaktorwand ist ein parasitärer Gasfluss aufgrund einer nicht planen Reaktorwand möglich. d) Modifikation der optischen Durchföhrung aus dem Reaktor. Ein O-Ring dichtet den optischen Zugriff in der Elektrode gegen parasitäre Gasflüsse durch den Spalt zwischen Elektrodenpaket und Reaktorwand.

Kapitel 6. Aufbau und Entwicklung einer Experimentierelektrode

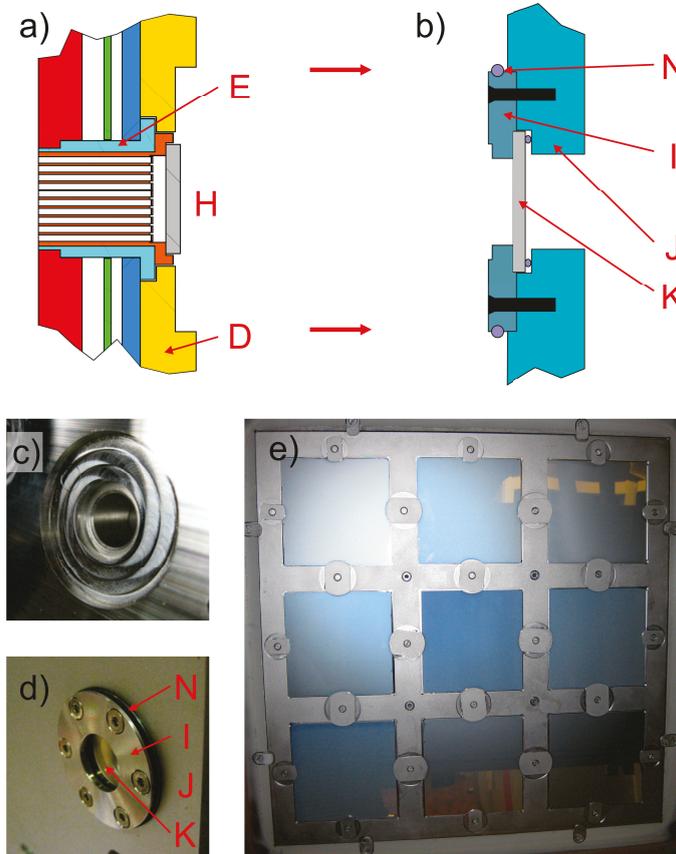
und die Lage der Kanäle in der Mitte der Reaktorwand erklären, warum die Schichtinhomogenitäten im Allgemeinen am stärksten in der Nähe des mittleren Zugriffs h3 auftreten und in Richtung der seitlichen Zugriffe schwächer werden. Abbildung 6.13d zeigt den Spalt zwischen Elektrodenpaket und Reaktorwand am optischen Zugriff. An dem Metallkranz, der die Glasscheibe in der Reaktorwand befestigt, ist seitlich ein O-Ring angebracht. Dadurch wird ein parasitärer Gasfluss durch den optischen Zugriff verhindert.

In Abbildung 6.14a ist der Querschnitt des Elektrodenpaketes mit einem optischen Zugriff abgebildet. Abbildung 6.14c zeigt eine Fotografie des Elektrodenpaketes. Zu sehen ist die Rückseite des Elektrodenblechs D mit der Aussparung H. Abbildung 6.14b zeigt eine schematische Zeichnung der optischen Durchführung durch den Reaktor mit einem O-Ring (N) an dem Metallkranz (I). Abbildung 6.14d zeigt eine Fotografie der Reaktorwand mit optischer Durchführung. Abbildung 6.14e zeigt den Substratträger mit Substraten nach der Deposition einer $\mu\text{c-Si:H}$ Schicht. Es treten keine Schichtinhomogenitäten auf. Daraus folgt, dass parasitäre Gasflüsse die Ursache für die inhomogenen Schichteigenschaften in der Nähe der Zugriffe sind. Der parasitäre Gasfluss kann durch Installation eines O-Rings verhindert werden.

6.3.3 Zusammenfassung

In der zweiten Version der Experimentierelektrode wurden fünf optische Zugriffe implementiert. Mit deren Hilfe konnte lokal aufgelöst an verschiedenen Orten im Plasma die Plasmaemissionen detektiert werden. Die Bereiche, die bei der Abscheidung von $\mu\text{c-Si:H}$ Schichten und Solarzellen den optischen Zugriffen gegenüber positioniert waren, hatten abhängig von dem verwendeten Wasserstofffluss inhomogene Eigenschaften. In diesen Bereichen waren die Schichten dicker und amorph. An den optischen Zugriffen am Elektrodenrand traten nur vereinzelt bei der Deposition ohne Wasserstoff Schichtinhomogenitäten auf. Verschiedene Experimente an den optischen Zugriffen zeigten, dass die Schichtinhomogenitäten auf eine lokal erhöhte Gaszufuhr an den besagten Zugriffen zurückzuführen war. Diese wurden durch thermisch bedingte Abstandsvariationen zwischen Elektrodenblech und Reaktorwand hervorgerufen. Dadurch wurde ein parasitärer Gasfluss durch den optischen Zugriff ermöglicht. Durch Installation zusätzlicher Dichtungen zwischen Elektroden-

6.3. Zweite Elektrodenversion mit optischen Zugriffen



D: Elektrodenblech
 E: Hülse
 H: Ausparrung aus dem Elektrodenblech D

I: Metallkranz zur Befestigung der Glasscheibe K
 J: Reaktorwand
 K: Glasscheibe
 N: O-Ring

Abbildung 6.14: Schematische Querschnittsdarstellung a) des Elektrodenpaketes mit einem optischen Zugang und b) der optischen Durchführung durch den Reaktor. Fotografie c) eines optischen Zugriffs im Elektrodenpaket und d) der optischen Durchführung durch den Reaktor. e) Fotografie des Substratträgers mit Substraten nach der Deposition einer $\mu\text{c-Si:H}$ Schicht. Die Schicht wurde ohne Wasserstoff-Gasfluss ($\phi_{\text{H}_2} = 0$) abgeschieden.

paket und Reaktorwand konnte der parasitären Gasfluss durch die optischen Zugriffe verhindert werden. Mit dieser Konfiguration der optischen Zugriffe konnten somit mikrokristalline Schichten mit homogenen Eigenschaften abgeschieden werden.

6.4 Dritte und finale Elektrodenversion mit optischen Zugriffen und orts aufgelöster Gaseinspeisung

Basierend auf den mit der Elektrodenversion 2 gesammelten Erfahrungen wurden für die finale Version der Experimentierelektrode die optischen Zugriffe neu konzipiert. Zusätzlich wurde eine orts aufgelöste Gaseinspeisung implementiert.

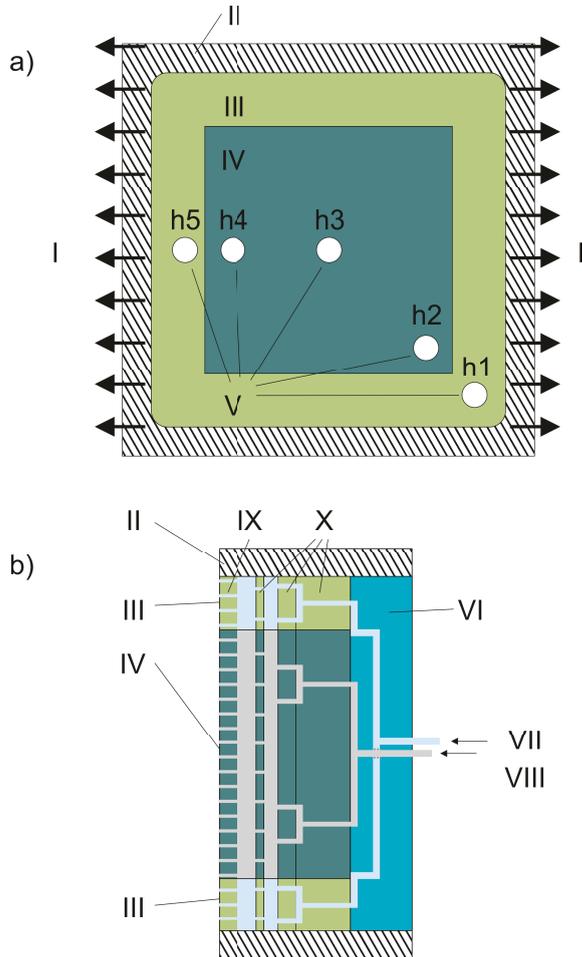
6.4.1 Orts aufgelöste Gaseinspeisung

Abbildung 6.15 zeigt schematisch die Aufsicht (a) und den Querschnitt (b) der finalen Version der Duschkopfelektrode mit örtlich aufgelöster Gaseinspeisung und fünf optischen Zugriffen. Das Elektrodenpaket besteht aus zwei voneinander isolierten Gasverteilungen, die eine eigene Prozessgaszuführung haben. Eine Gasverteilung (im folgenden Zentralbegasung (ZB) genannt) mündet in den quadratischen Bereich auf der Mitte der Düsenplatte (IV, dunkelgrün in der Abbildung). Die zweite Gasverteilung (im folgenden Randbegasung (RB) genannt) mündet in den restlichen, das Quadrat umgebenden Teil der Düsenplatte (III, hellgrün markiert). Beide Flächen sind in etwa gleich groß und haben eine nahezu identische Anzahl an Gasauslass-Löchern in der Düsenplatte. Der Gasfluss durch die Zentral- und Randbegasung kann unabhängig voneinander eingestellt werden. Die optischen Zugriffe h1 und h5 liegen in der Randbegasung, die übrigen optischen Zugriffe h2 - h4 in der Zentralbegasung.

6.4.2 Optische Zugriffe

Abbildung 6.16 zeigt die neu konzipierte Version eines optischen Zugriffes. Im Vergleich zu der ersten, im vorherigen Abschnitt diskutierten Version (Abbildung 6.3), wird in diesem Fall die Hülse (E) in das Düsenblech (A) geschraubt. Der Lamelleneinsatz (F) wird durch einen O-Ring (J) in der Hülse fixiert. Mit weiteren O-Ringen zwischen Hülse und Glasplättchen sowie zwischen Hülse und Elektrodenblech C

6.4. Dritte und finale Elektrodenversion mit optischen Zugriffen und ortsaufgelöster Gaseinspeisung



I: Pumpenöffnungen

II: Isolator

III: äußerer Bereich der aktiven Duschkopfelektrode

IV: innerer Bereich der aktiven Duschkopfelektrode

V: optische Zugriffe h1 - h5

VI: Reaktorwand

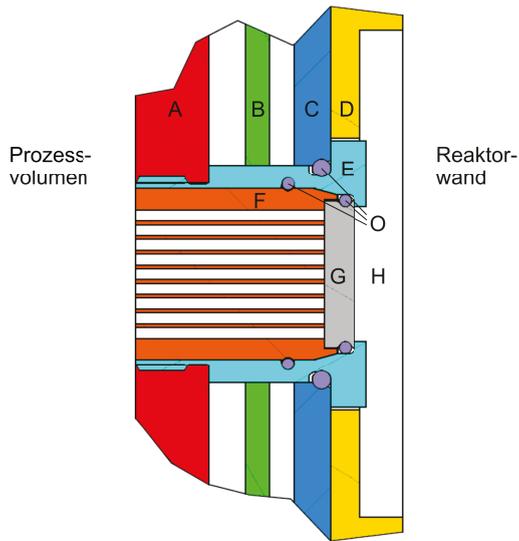
VII: Randbegasung

VIII: Zentralbegasung

IX: Elektrodenblech / Düsenplatte

X: Elektrodenbleche zur Gasverteilung

Abbildung 6.15: a) Schematische Aufsicht auf die finale Version der aktiven Duschkopfelektrode mit ortsaufgelöster Gaseinspeisung und fünf optischen Durchführungen h1-h5. b) Schematische Darstellung eines senkrechten Querschnitts durch die aktive Elektrode mit örtlich aufgelöster Gaseinspeisung.



A: Elektrodenblech / Düsenplatte
B-D: Elektrodenbleche
E: Hülse
F: lamellenförmiger Einsatz

G: Glasplättchen
H: Aussparung aus dem Elektrodenblech D
O: O-Ringe

Abbildung 6.16: Schematische Darstellung der neu konzipierten optischen Durchführung durch das Elektrodenpaket im Querschnitt. Das Elektrodenpaket wird mit der Aussparung H auf die optische Durchführung aus dem Reaktor gesetzt [98].

6.4. Dritte und finale Elektrodenversion mit optischen Zugriffen und orts aufgelöster Gaseinspeisung

wird der optische Zugriff gegen parasitäre Gasflüsse abgedichtet. Zusätzlich wird das Elektrodenpaket nicht nur am Rand, sondern auch in der Mitte mit der Reaktorwand verschraubt. Auf diese Weise wird ein Spalt zwischen dem Elektrodenblech D und der Reaktorwand verhindert. Parasitären Gasflüsse können somit nicht mehr zu den optischen Zugriffen gelangen.

Abbildung 6.17 zeigt mehrere Kartierungen des kristallinen Volumenanteils $I_{\text{CRS}}^{647\text{nm}}$ von Siliziumschichten. Diese waren während der Deposition den optischen Zugriffen h1-h5 gegenüber platziert. Verglichen werden die relative Zunahme des kristallinen Volumenanteils $I_{\text{CRS}}^{647\text{nm}}$ gegenüber der umgebenden Schicht. Die mikrokristallinen Schichten wurden mit dem Standard-Wasserstofffluss $\phi_{\text{H}_2} = 3160\text{sccm}$ (a) und mit dem reduzierten Wasserstofffluss $\phi_{\text{H}_2} = 310\text{sccm}$ (b) abgeschieden. An den unmittelbar den optischen Zugriffen gegenüberliegenden Bereichen ist eine Erhöhung des kristallinen Volumenanteils zu beobachten. Diese liegt bei den mit $\phi_{\text{H}_2} = 3160\text{sccm}$ abgeschiedenen Schichten für die optischen Zugriffe h1, h4 und h5 bei 5 – 8% relativ (Abbildung 6.17a). An h2 und h3 ist der kristalline Volumenanteil stärker erhöht (10 – 12% relativ). Der Durchmesser der Abweichungen im kristallinen Volumenanteil liegt im Durchschnitt bei 1 cm, Eine Ausnahme bildet die Siliziumschicht in der Nähe von h2. Hier ist der Durchmesser der Abweichung 2,5 cm. Für die mit $\phi_{\text{H}_2} = 310\text{sccm}$ abgeschiedenen Schichten (Abbildung 6.17b) ist die Zunahme von $I_{\text{CRS}}^{647\text{nm}}$ an allen optischen Zugriffen geringer und beträgt maximal 5 – 7% relativ. Dies liegt im Fehlerbereich der Einzelmessung $\Delta_{\text{relativ}} I_{\text{CRS}}^{647\text{nm}} = 5\%$. An h1 ist tendenziell eine Abnahme des kristallinen Volumenanteils zu sehen.

Abbildung 6.18 zeigt Kartierungen der Schichtdicke d der zuvor diskutierten Siliziumschichten. Verglichen werden die relative Zunahme der Schichtdicke d gegenüber der umgebenden Schicht. Bei den mit $\phi_{\text{H}_2} = 3160\text{sccm}$ abgeschiedenen Schichten ist die Schichtdicke gegenüber den optischen Zugriffen um $\leq 5\%$ erhöht. Für die mit $\phi_{\text{H}_2} = 310\text{sccm}$ abgeschiedenen Schichten konnte keine signifikante Zunahme der Schichtdicke in der Nähe der optischen Zugriffe festgestellt werden. Der Messfehler der Einzelmessung ist kleiner 2%. Am rechten Rand ist die Siliziumschicht, die gegenüber dem optischen Zugriff h5 abgeschieden wurde, dünner. Diese Abweichung ist auf die in der Nähe montierten Substrathalterung zurückzuführen.

Kapitel 6. Aufbau und Entwicklung einer Experimentierelektrode

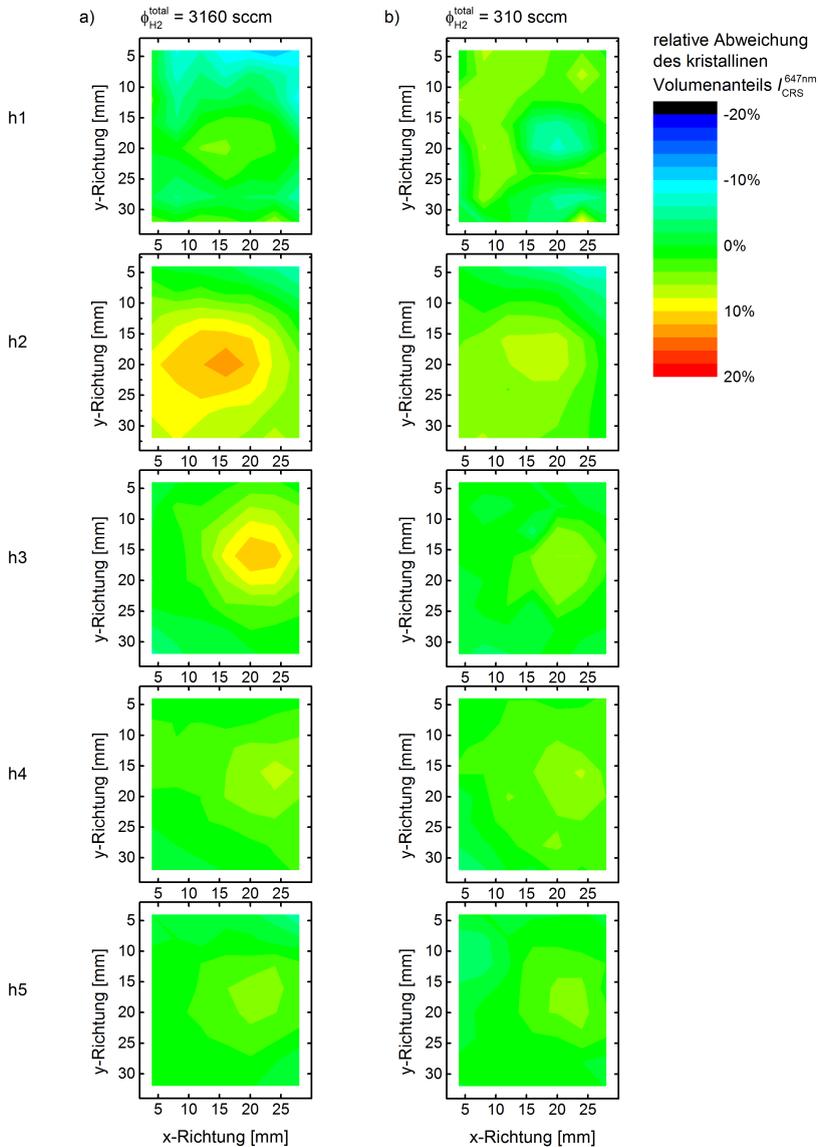


Abbildung 6.17: Kartierung des kristallinen Volumenanteils $I_{\text{CRS}}^{647\text{nm}}$ der Siliziumschichten, die während der Deposition den optischen Zugriffen h1 - h5 gegenüber positioniert waren. Es wird die relative Änderung des kristallinen Volumenanteils $I_{\text{CRS}}^{647\text{nm}}$ gegenüber der umliegenden Schicht dargestellt. Die Siliziumschichten in a) wurden mit dem Standard-Wasserstofffluss $\phi_{\text{H}_2} = 3160 \text{ sccm}$, in b) mit dem reduzierten Wasserstofffluss $\phi_{\text{H}_2} = 310 \text{ sccm}$ abgeschieden.

6.4. Dritte und finale Elektrodenversion mit optischen Zugriffen und ortsaufgelöster Gaseinspeisung

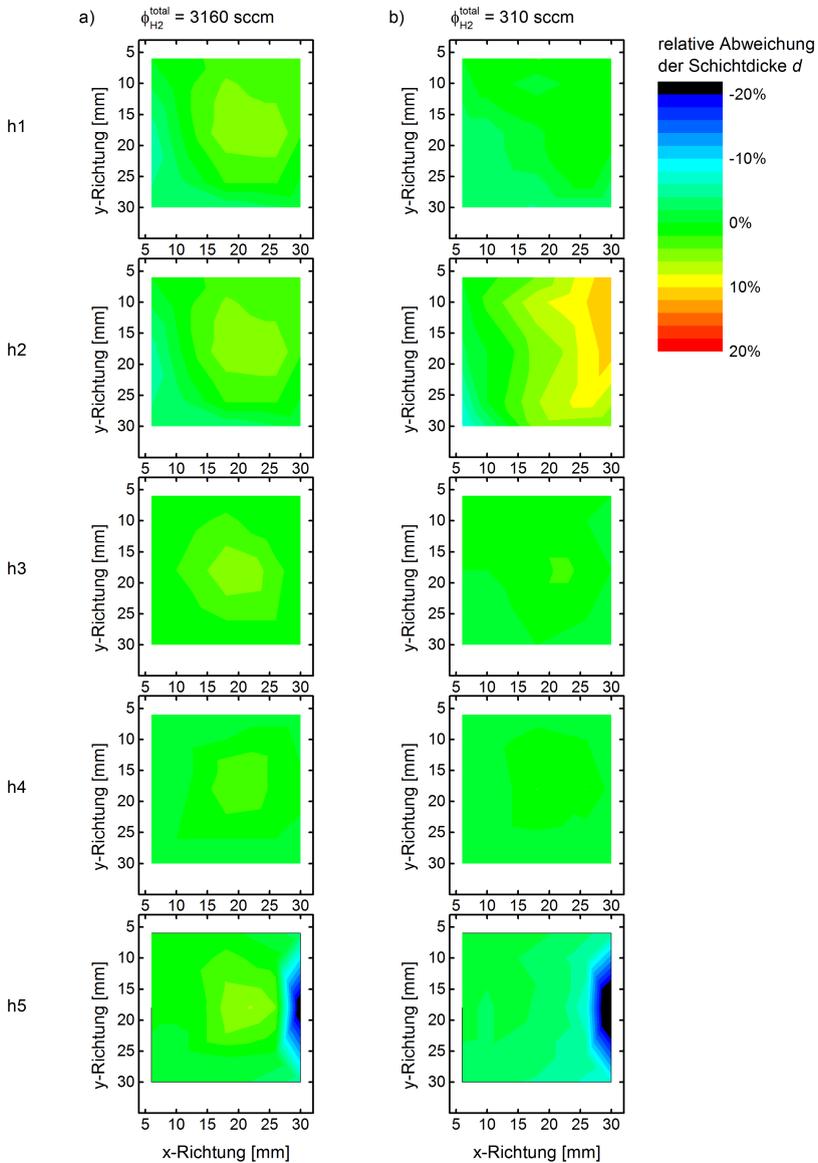


Abbildung 6.18: Kartierung der Dicke der Siliziumschichten, die während der Deposition den optischen Zugriffen h1 - h5 gegenüber positioniert waren. Es wird die relative Änderung der Schichtdicke d gegenüber der umliegenden Schicht dargestellt. Die Siliziumschichten in a) wurden mit dem Standard-Wasserstofffluss $\phi_{H_2} = 3160$ sccm, in b) mit dem reduzierten Wasserstofffluss $\phi_{H_2} = 310$ sccm abgeschieden.

Bei den neu entwickelten optischen Zugriffen konnten die parasitären Gasflüsse durch die Zugriffe verhindert werden. Im Gegensatz zu den optischen Zugriffen der ersten Version sind die den Zugriffen gegenüberliegenden Schichten nicht mehr amorph und signifikant dicker als die übrige Schicht.

6.4.3 Ortsaufgelöste optische Emissionsspektroskopie

Zur ortsaufgelösten Detektion der Plasmaemission durch die unterschiedlichen Zugriffe in der Elektrode wird das Licht jeweils mit einer Linse in eine Glasfaser eingekoppelt. Die insgesamt sechs Glasfasern werden an sechs Spektrometer (AvaSpec-ULS2048L-USB) der Firma Avantes BV angeschlossen. Der mit den Spektrometern detektierbare Wellenlängenbereich reicht von 250 – 800 nm. Während der Deposition wird an jedem Spektrometer pro Sekunde ein Spektrum mit einer Integrationszeit von 1 s detektiert. Bei der automatischen Auswertung der Spektren wird der von molekularem Wasserstoff stammende Untergrund von der Silanbande bei 410 – 425 nm subtrahiert. Dazu wird, der Literatur folgend, ein bei gleichen Depositionsbedingungen aufgenommenes Wasserstoffplasma bei $\lambda = 463$ nm auf das Messspektrum normiert und subtrahiert [72]. Der Untergrund des schmalen H_{α} -Peaks wird durch Subtraktion einer Geraden abgezogen.

Abbildung 6.19 zeigt die zeitliche Entwicklung der Emissionsintensitäten von SiH^* (a) und H_{α} (b) während der Deposition einer mikrokristallinen Schicht. Es sind die an den fünf optischen Zugriffen h1 - h5 durch die Elektrode und an dem optischen Zugriff p parallel zu den Elektroden gemessenen Emissionen dargestellt. Während der Deposition waren gegenüber den optischen Zugriffen h1 - h3 Glassubstrate mit texturiertem ZnO:Al positioniert. Auf diesen Substraten befand sich eine p-Typ dotierte Schicht. Gegenüber den optischen Zugriffen h4 und h5 war ein Dummsubstrat positioniert, auf dem sich eine ca. 2 μm dicke Siliziumschicht befand. Die an h1 - h3 gemessenen zeitlichen Verläufe der Emissionen I_{SiH^*} von SiH^* und $I_{H_{\alpha}}$ von H_{α} zeigen gedämpfte Oszillationen. Diese stammen von einer Reflexion des Lichts an den Grenzflächen zwischen Substrat und Siliziumschicht bzw. Siliziumschicht und Plasma-Dunkelraum. Abhängig von der Dicke der Siliziumschicht kommt es zu konstruktiven und destruktiven Interferenzen und damit zu den beobachteten Oszillationen. Mit zunehmender Dicke der Siliziumschicht nimmt die Absorption in der Schicht zu. Die Oszillationen

6.4. Dritte und finale Elektrodenversion mit optischen Zugriffen und ortsaufgelöster Gaseinspeisung

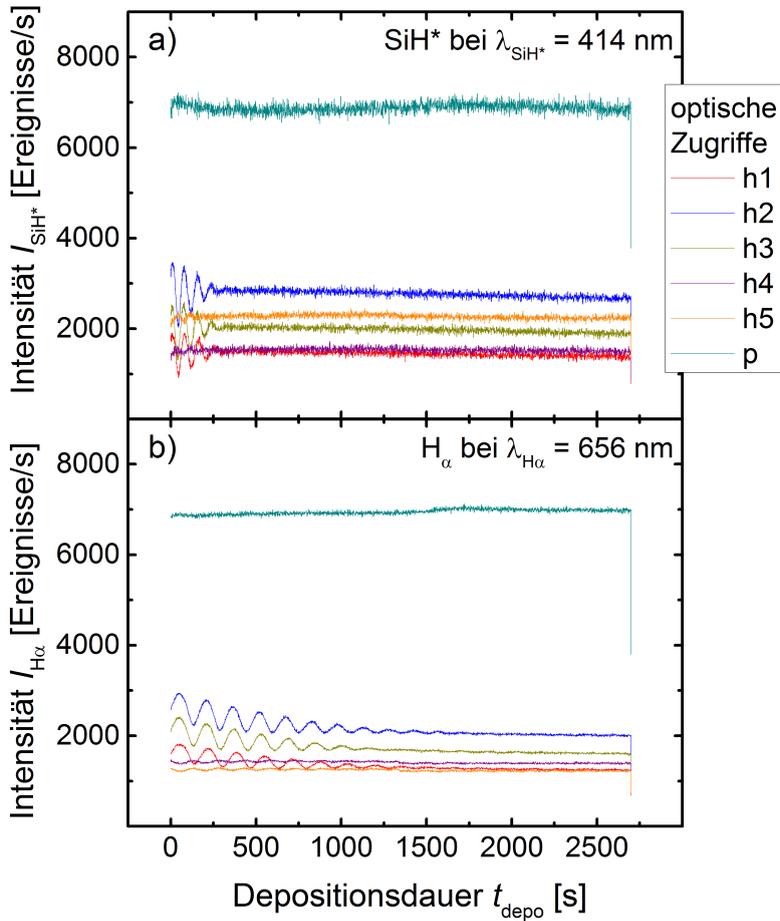


Abbildung 6.19: Zeitliche Entwicklung der Emissionsintensität a) I_{SiH^*} von SiH^* und b) $I_{\text{H}\alpha}$ von H_α mit der Depositionsdauer t_{depo} bei der Abscheidung einer mikrokristallinen Schicht. Gezeigt werden die Messungen an den optischen Zugriffen h1 - h5, sowie an dem parallel zu den Elektroden ausgerichteten optischen Zugriff p.

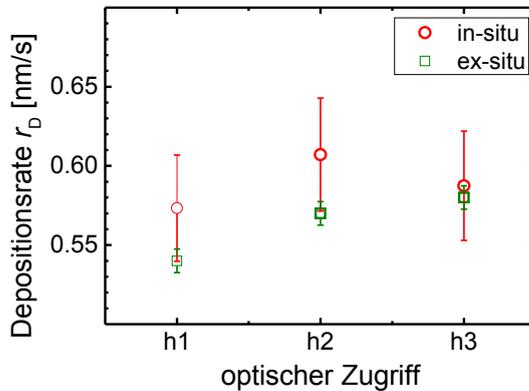


Abbildung 6.20: Ex-situ und in-situ bestimmte Depositionsraten der mikrokristallinen Schichten, die während der Deposition den optischen Zugriffen h1 - h3 gegenüber positioniert waren.

der Plasmaemissionen werden mit fortschreitender Depositionsdauer gedämpft. Da gegenüber den optischen Zugriffen h4 und h5 vorbeschichtete Substrate positioniert waren, sind in den dort gemessenen Emissionen nahezu keine Oszillationen zu erkennen. Aus der Periodendauer Δt der Oszillationen der optischen Emissionen lässt sich in-situ die Depositionsrate r_D bestimmen [101]:

$$r_D = \frac{\lambda}{2n\Delta t}, \quad (6.1)$$

wobei n der Brechungsindex der Siliziumschicht bei der beobachteten Wellenlänge λ ist.

Abbildung 6.20 vergleicht die Depositionsraten, welche ex-situ aus der Schichtdicke und in-situ aus den optischen Emissionen mit Gleichung 6.1 bestimmt wurden. Es ist eine hohe Übereinstimmung zu erkennen.

Um aus dem zeitlichen Verlauf der Plasmaemissionen auf transiente Effekte im Plasma zu schließen, ist es nötig, ein Emissionssignal ohne Oszillationen zu messen. Für diesen Zweck wurde ein Schichtstapel auf texturiertem ZnO:Al abgeschieden. Der Schichtstapel bestand aus einer 1,2 μm dicken amorphen und einer 1 μm dicken mikrokristallinen Siliziumschicht. Auf diesen Schichten wurden dann in einem Depositionsregime mit reduziertem Wasserstofffluss mikrokristalline Schichten mit un-

6.4. Dritte und finale Elektrodenversion mit optischen Zugriffen und ortsaufgelöster Gaseinspeisung

Tabelle 6.1: Verwendete Gasflüsse bei der Deposition mikrokristalliner Schichten mit verschiedenen Plasma-Startbedingungen.

	Wasserstofffluss ϕ_{H_2} [sccm]	Silanfluss ϕ_{SiH_4} [sccm]
Randbegasung	150	12,8
Zentralbegasung	150	11,7

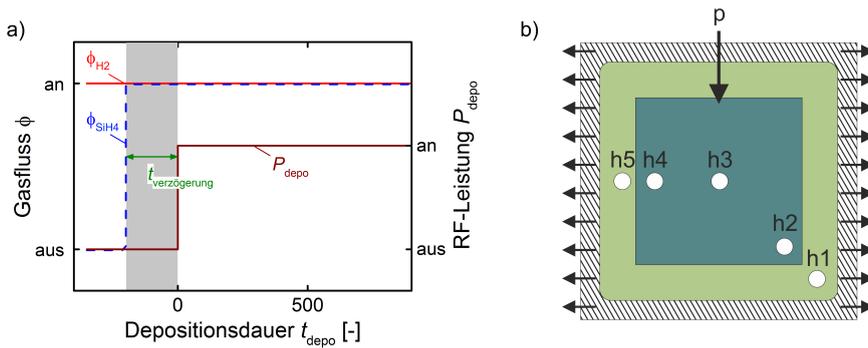


Abbildung 6.21: a) Schematische Darstellung der angepassten Prozessführung mit der Verzögerungsdauer $t_{\text{verzögerung}}$ vor Depositionsbeginn ($t_{\text{depo}} = 0$). b) Schematische Darstellung der Experimentierelektrode zur Verdeutlichung der Position der optischen Zugriffe, der Randbegasung und der Gasabsaugung.

terschiedlichen Plasma-Startbedingungen abgeschieden. Aufgrund der ausreichend dicken Schichten konnte in dem beobachteten Wellenlängenbereich eine Reflexion an der Grenzfläche zwischen ZnO:Al und der Siliziumschicht verhindert werden. Dadurch wurden keine Oszillationen im zeitlichen Verlauf der Plasmaemissionen gemessen. Die für diese Depositionen verwendeten Gasflüsse sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Insgesamt wurde der Gesamtwasserstofffluss um den Faktor 10 gegenüber dem Standard-Gesamtwasserstofffluss reduziert. Der Silanfluss durch die Randbegasung $\phi_{\text{SiH}_4}^{\text{RB}}$ war 10% größer als der Silanfluss durch die Zentralbegasung $\phi_{\text{SiH}_4}^{\text{ZB}}$. Auf diese Weise kann die Uniformität der Schicht erhöht werden (Kapitel 6.4.4).

Die schematische Zeichnung in Abbildung 6.21a zeigt die in Kapitel 4.2 beschriebene angepasste Prozessführung. Dieses Verfahren wird bei der Deposition mit reduziertem Wasserstofffluss genutzt. In einem mit Wasserstoff vorgefüllten Reaktor wird erst der Silanfluss ϕ_{SiH_4} zugeschaltet, um nach einer Verzögerungsdauer $t_{\text{verzögerung}}$ das Plasma zu zünden. Dadurch kann die initiale Silankonzentration zu Beginn der Deposition

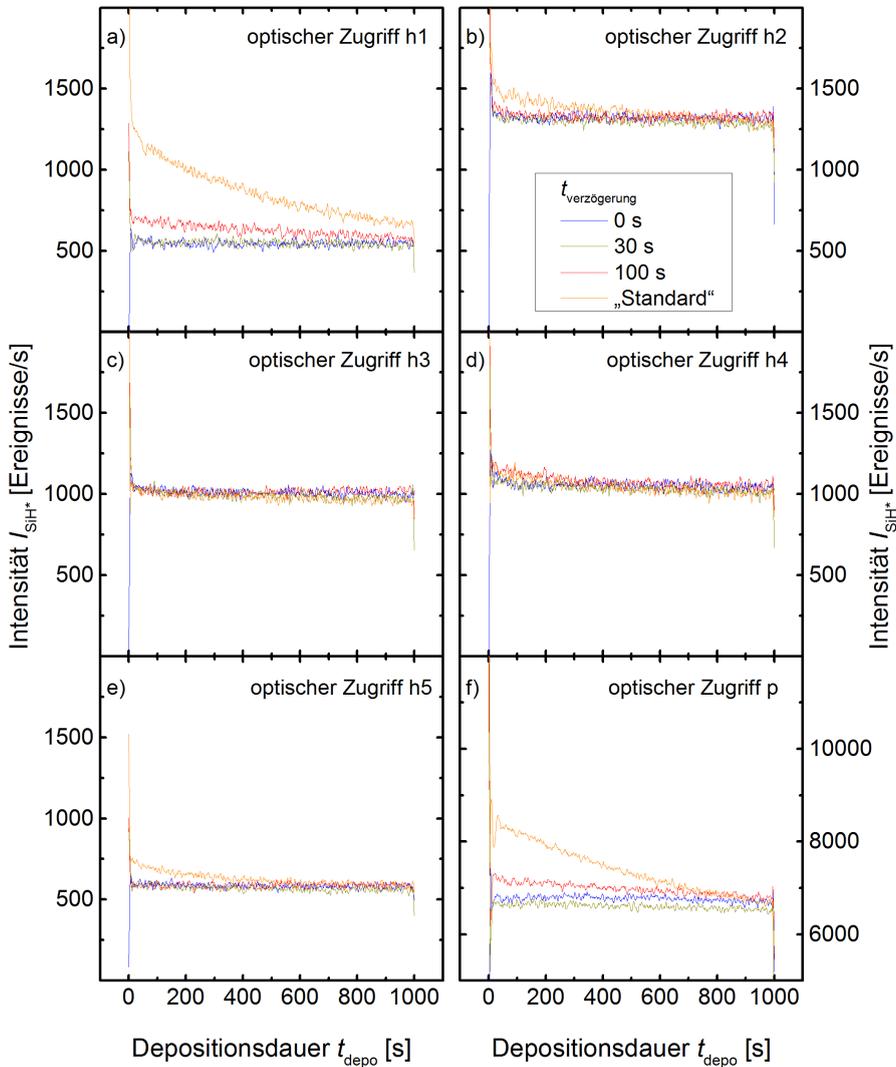


Abbildung 6.22: Zeitliche Entwicklung der optischen Emissionen I_{SiH^*} von SiH* an den Zugriffen h1 - h5 und p bei der Deposition von mikrokristallinen Schichten mit unterschiedlichen Verzögerungsdauern $t_{\text{verzögerung}}$. Für $t_{\text{verzögerung}} = \text{„Standard“}$ wurde die Standard-Prozessführung genutzt. Die Lage der optischen Zugriffe ist in Abbildung 6.21b dargestellt.

6.4. Dritte und finale Elektrodenversion mit optischen Zugriffen und ortsaufgelöster Gaseinspeisung

angepasst werden. Die Position der optischen Zugriffe, der Randbegasung und der Gasabsaugung sind schematisch in Abbildung 6.21b dargestellt (vgl. Kapitel 6.4.1).

Abbildung 6.22 zeigt die zeitliche Entwicklung der SiH^* - Emissionen I_{SiH^*} an den Zugriffen h1 - h5 und p für Depositionen, die mit unterschiedlichen Verzögerungsdauern ausgeführt wurden. Für $t_{\text{verzögerung}} =$ „Standard“ wurde die Standardprozessführung verwendet. Dabei wurde der Reaktor direkt mit dem entsprechenden Silan-Wasserstoffgemisch vorgefüllt. Die I_{SiH^*} - Daten wurden mit einem Savitzky-Golay-Filter 2. polynomieller Ordnung mit einer Fensterbreite von 10 Punkten geglättet [80].

An den optischen Zugängen h1, h2, h5 und p ist für die Deposition mit $t_{\text{verzögerung}} =$ „Standard“ ein deutlicher exponentieller Abfall mit der Depositionsdauer zu erkennen. Für die Deposition mit $t_{\text{verzögerung}} = 100\text{s}$ fällt die SiH^* - Emission I_{SiH^*} an den Zugriffen h1 und p ebenfalls ab. Im Gegensatz dazu ist I_{SiH^*} an den anderen Zugriffen und für Depositionen mit Verzögerungsdauern $t_{\text{verzögerung}} < 100\text{s}$ annähernd konstant.

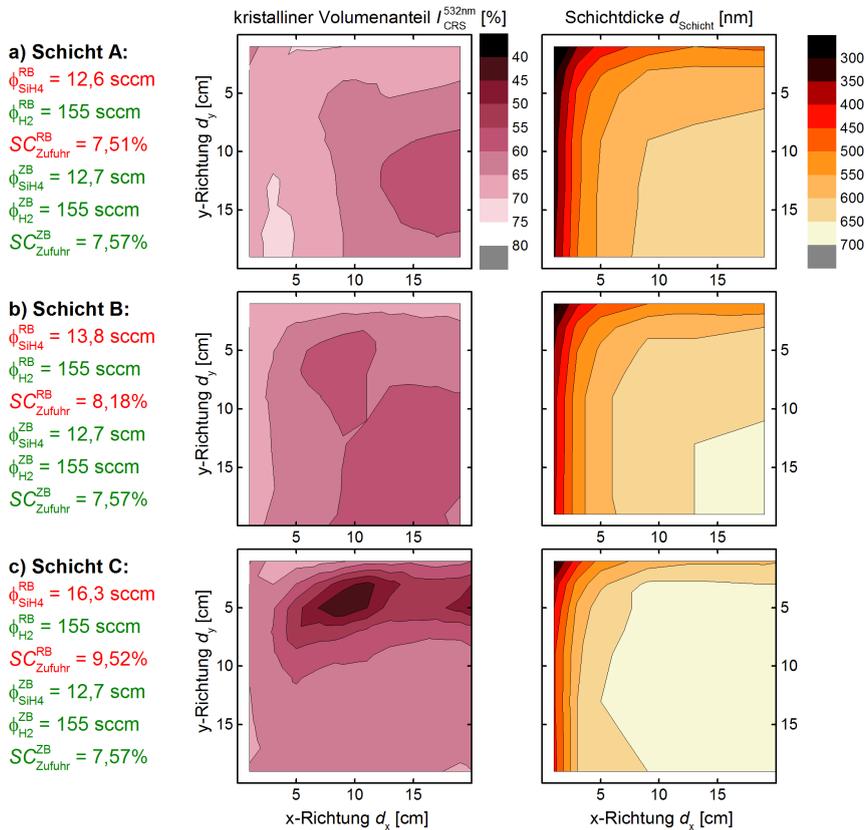
Wie in Kapitel 4.2 beschrieben, kann bei langen Verzögerungsdauern eine Silan-Rückdiffusion aus dem Reaktor-Totvolumen in den Plasma-Randbereich stattfinden. Durch die ortsaufgelöste Messung der Plasmaemissionen wird dieser Prozess im Detail sichtbar. Bei ausreichend kurzen Verzögerungsdauern ist die initiale Silankonzentration vor dem Plasmastart ähnlich groß wie die stationäre Silankonzentration nach dem Zünden des Plasmas. In diesem Fall sind die Silan-Diffusionsraten zwischen dem Reaktor-Totvolumen und dem Plasmarand in etwa gleich, d.h. es gibt keinen zusätzlichen Netto-Silanfluss in den Plasmarand. Dies wird an dem konstanten Verlauf der Silanemission an allen optischen Zugriffen deutlich. Bei längeren Verzögerungsdauern nimmt die initiale Silankonzentration zu. Sobald das Plasma gezündet wird finden zwei Prozesse statt. Zum einen nimmt die Silankonzentration im Plasma ab, bis sie ihren stationären Wert erreicht. Dieser Prozess spielt sich typischerweise auf einer Zeitskala ab, die kleiner gleich der Verweildauer der Teilchen im Plasma ist (hier 2s). Zum anderen findet eine Silan-Rückdiffusion aus dem Totvolumen in die Plasma-Randbereiche statt. Die Zeitskala dieses Prozesses ist von der initialen Silankonzentration und der Verweildauer der Teilchen im Totvolumen abhängig. Erstere steigt mit der Verzögerungsdauer. Die Verweildauer im Totvolumen hängt wesentlich von der Geometrie der Gasabsaugung ab. Diese ist in dem verwendeten Reaktor

nicht symmetrisch. Die Silanrückdiffusion ist für lange Verzögerungsdauern deutlich in der transienten Abnahme der SiH^* Emissionen im Plasmarand (h1 und h5) zu erkennen. Die Plasmamitte (h3) ist dagegen nicht von der Rückdiffusion betroffen, entsprechend verhält sich die SiH^* -Emission zeitlich konstant. Weiterhin wird durch die örtlich aufgelöste Messung der Plasmaemissionen der Einfluss der asymmetrischen Gasabsaugung deutlich. Am oberen und unteren Rand des Plasmas befindet sich im Gegensatz zur rechten und linken Seite keine Gasabsaugung (Abbildung 6.21b). Dadurch sind die transienten Effekte im unteren Plasmarand (h1 und h2) stärker als am seitlichen Plasmarand (h4 und h5). Mit dem optischen Zugriff p, der die Plasmaemissionen parallel zu der Elektrode detektiert, wird eine über Plasmarand und -mitte aufaddierte Emission gemessen. Eine Silan-Rückdiffusion lässt sich mit diesem Zugriff also ebenfalls detektieren. Detaillierte Informationen, welche Plasmabereiche von der Silan-Rückdiffusion betroffen sind, können dagegen nur mit den optischen Zugriffen durch die Elektrode erhalten werden.

6.4.4 Mit örtlich aufgelöster Gaseinspeisung abgeschiedenes mikrokristallines Silizium

Mit der örtlich aufgelösten Gaseinspeisung der finalen Version der Experimentierelektrode wurden Experimente durchgeführt, um die in Kapitel 4 beschriebenen lateralen Schichtinhomogenitäten zu minimieren. Dazu wurden die Auswirkungen einer unterschiedlichen Gaszusammensetzung in der Rand- und Zentralbegasung auf die $40 \times 40 \text{ cm}^2$ großen mikrokristallinen Schichten untersucht. Tabelle 6.2 fasst die verwendeten Gasflüsse und Zufuhr-Silankonzentrationen durch die Rand- und Zentralbegasung zusammen. Der Wasserstofffluss durch die Rand- und Zentralbegasung betrug während der Deposition der Schichten A - E jeweils konstant $\phi_{\text{H}_2}^{\text{RB}} = \phi_{\text{H}_2}^{\text{ZB}} = 155 \text{ sccm}$. Dies entspricht einer Reduktion um den Faktor $R_{\text{H}_2} = 10$ gegenüber dem Standard-Wasserstofffluss $\phi_{\text{H}_2, \text{standard}}^{\text{RB|ZB}}$. Bei der Deposition der Schichten F und G wurde der Wasserstofffluss in der Randbegasung variiert. Es wurden die in Kapitel 4.2 beschriebene angepasste Prozessführung genutzt. Dabei wurde der Reaktor vor Depositionsbeginn mit Wasserstoff vorgefüllt. Nach dem Einschalten des Silanflusses wurde das Plasma nach der Verzögerungsdauer $t_{\text{verzögerung}} = 8 \text{ s}$ gestartet. Dadurch wurden transiente Plasmaeffekte vermieden.

6.4. Dritte und finale Elektrodenversion mit optischen Zugriffen und orts aufgelöster Gaseinspeisung



Kapitel 6. Aufbau und Entwicklung einer Experimentierelektrode

Tabelle 6.2: Zusammenfassung der verwendeten Silan- ($\phi_{\text{SiH}_4}^{\text{RB|ZB}}$) und Wasserstoffflüsse ($\phi_{\text{H}_2}^{\text{RB|ZB}}$), sowie der Zufuhr-Silankonzentrationen $SC_{\text{Zufuhr}}^{\text{RB|ZB}}$ in der Rand- (RB) und Zentralbegasung (ZB) bei der Abscheidung $\mu\text{-Si:H}$ Schichten, die zur Untersuchung der orts aufgelösten Gaseinspeisung gemacht wurden.

Schicht	Randbegasung			Zentralbegasung		
	SiH_4 -Fluss $\phi_{\text{SiH}_4}^{\text{RB}}$ [sccm]	H_2 -Fluss $\phi_{\text{H}_2}^{\text{RB}}$ [sccm]	$SC_{\text{Zufuhr}}^{\text{RB}}$ [%]	SiH_4 -Fluss $\phi_{\text{SiH}_4}^{\text{ZB}}$ [sccm]	H_2 -Fluss $\phi_{\text{H}_2}^{\text{ZB}}$ [sccm]	$SC_{\text{Zufuhr}}^{\text{ZB}}$ [%]
A	12,6	155	7,51	12,7	155	7,57
B	13,8	155	8,18	12,7	155	7,57
C	16,3	155	9,52	12,7	155	7,57
D	12,0	155	7,19	12,1	155	7,24
E	12,0	140	7,88	12,1	155	7,24
F	13,2	155	7,85	12,1	155	7,24
G	14,5	170	7,84	12,1	155	7,24

Abbildung 6.23 zeigt Kartierungen des kristallinen Volumenanteils $I_{\text{CRS}}^{532\text{nm}}$ und der Schichtdicke d_{Schicht} des oberen linken Quadranten ($20 \times 20 \text{ cm}^2$) von Schicht A, B und C. Bei der Abscheidung der Schichten war der Silanfluss durch die Zentralbegasung $\phi_{\text{SiH}_4}^{\text{ZB}}$ identisch. Der Silanfluss in der Randbegasung $\phi_{\text{SiH}_4}^{\text{RB}}$ entsprach bei Schicht A (Abbildung 6.23a) im Rahmen der Messunsicherheit ebenfalls dem der Zentralbegasung. Damit glich dieser Prozess einer Abscheidung mit Standard-Gaseinspeisung. Schicht B wurde mit einem Silanfluss in der Randbegasung hergestellt, der 10% größer war als $\phi_{\text{SiH}_4}^{\text{ZB}}$. Bei der Abscheidung von Schicht C war der Silanfluss in der Randbegasung um 30% gegenüber der Zentralbegasung erhöht.

Abbildung 6.23a zeigt die Eigenschaften von Schicht A. Im Randbereich des Substrates treten Inhomogenitäten auf. Der kristalline Volumenanteil $I_{\text{CRS}}^{532\text{nm}}$ ist im Vergleich zur Substratmitte größer und die Schichtdicke geringer. Abbildung 6.23b zeigt die Ergebnisse für Schicht B. Im Vergleich zu Schicht A nimmt der kristalline Volumenanteil im Randbereich der Schicht ab und die Schichtdicke nimmt zu. Die Schicht ist also homogener. In Abbildung 6.23c sind die Eigenschaften von Schicht C dargestellt. Der kristallinen Volumenanteil $I_{\text{CRS}}^{532\text{nm}}$ der Schicht ist von der Substratmitte bis zum seitlichem Randbereich homogen verteilt. Im oberen Randbereich ist der kristalline Volumenanteil dagegen verglichen mit den übrigen Bereichen niedriger. Die Schichtdicke ist auf dem Substrat lateral homogen.

6.4. Dritte und finale Elektrodenversion mit optischen Zugriffen und ortsaufgelöster Gaseinspeisung

Sind die Gassflüsse in der Rand- und Zentralbegasung identisch (d.h. Standard-Gaseinspeisung, Schicht A), dann wird die Schicht auf dem Substratrand dünner und der kristalline Volumenanteil $I_{\text{CRS}}^{532\text{nm}}$ nimmt zu. Dies liegt, wie in Kapitel 4 diskutiert, an der Geometrie der Prozessgasführung: An der rechten und linken Seite des Plasmas wird das Prozessgas abgepumpt. Die Silankonzentration im Plasma-Randbereich wird durch den in der Plasmamitte freigesetzten Wasserstoff verdünnt. Zusätzlich verlässt ein Teil des Silans den Plasma-Randbereich. Dies liegt zum einen an den unterschiedlichen Pumpgeschwindigkeiten von Wasserstoff und Silan [83]. Zum anderen können Konzentrationsgefällen zwischen der Silankonzentration im Plasma und im Totvolumen des Reaktors auftreten. Dadurch kann es zu einer Diffusion des Silans aus dem Plasma kommen. Beide Effekte führen zu der zuvor beschriebenen Zunahme des kristallinen Volumenanteils und der Abnahme der Schichtdicke auf dem Substratrand. Am stärksten treten diese Effekte in der Nähe der Gasabsaugung am linken Substratrand auf.

Durch die Erhöhung des Silanflusses $\phi_{\text{SiH}_4}^{\text{RB}}$ um 10% in der Randbegasung (Schicht B) werden die Plasma-Randeffekte teilweise kompensiert. Die Schicht wird insgesamt homogener. Bei einer weiteren Erhöhung von $\phi_{\text{SiH}_4}^{\text{RB}}$ (Schicht C) wird der Einfluss der asymmetrischen Gasabsaugung an der linken und rechten Seite des Plasmas deutlich. Ein ausreichend hoher Silanfluss in der Randbegasung kann die zuvor beschriebenen Effekte, die zu Inhomogenitäten in der Nähe der Gasabsaugung führen, ausgleichen. Am oberen Rand des Plasmas befindet sich keine Gasabsaugung. Daher werden dort die sonst üblichen Randeffekte durch den gewählten Silanfluss überkompensiert. Dies hat zur Folge, dass der kristalline Volumenanteil auf dem oberen Substratrand im Vergleich zur übrigen Schicht niedriger ist.

Abbildung 6.24 zeigt Kartierungen des kristallinen Volumenanteils $I_{\text{CRS}}^{532\text{nm}}$ und der Schichtdicke d_{Schicht} des oberen linken Quadranten ($20 \times 20 \text{ cm}^2$) der Schichten D-G. Bei der Abscheidung der Schichten wurde der Silanfluss gegenüber den vorherigen Versuchen (Schichten A-C) insgesamt abgesenkt. Dadurch wurden die Auswirkungen der örtlich aufgelösten Gaseinspeisung bei einem vergleichsweise höheren kristallinen Volumenanteil untersucht. Bei der Abscheidung der Schichten D-G waren die Silan- und Wasserstoffflüsse durch die Zentralbegasung identisch. Der Silanfluss in der Randbegasung $\phi_{\text{SiH}_4}^{\text{RB}}$ entsprach bei Schicht D im Rahmen der Messunsicherheit ebenfalls dem der Zentralbegasung $\phi_{\text{SiH}_4}^{\text{ZB}}$. Das heißt, die Abscheidung glich (analog zu

Kapitel 6. Aufbau und Entwicklung einer Experimentierelektrode

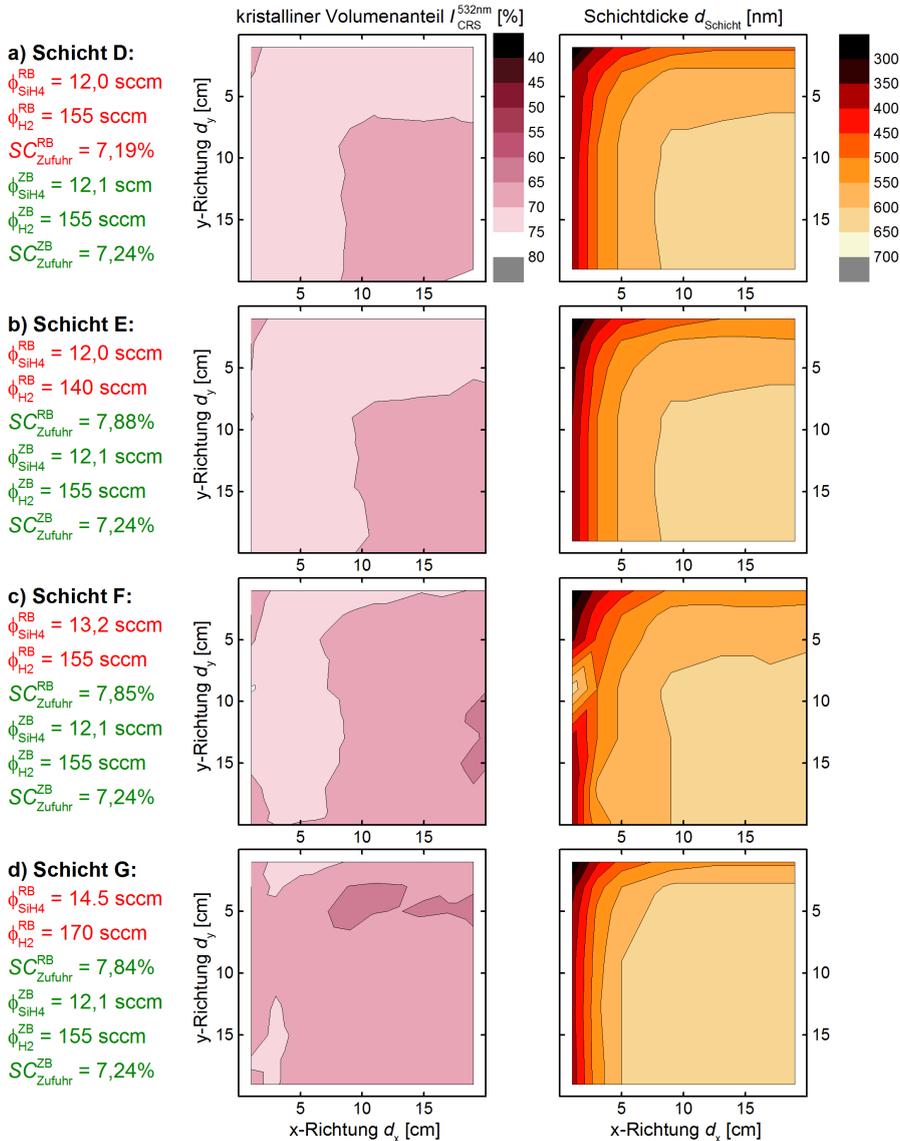


Abbildung 6.24: Kartierung des kristallinen Volumenanteils $I_{\text{CRS}}^{532\text{nm}}$ (linke Spalte) und der Schichtdicke d_{Schicht} (rechte Spalte) des oberen linken Quadranten ($20 \times 20 \text{ cm}^2$) von verschiedenen, auf $40 \times 40 \text{ cm}^2$ großen Substraten abgeschiedenen mikrokristallinen Schichten. Die verwendeten Silan- ($\phi_{\text{SiH}_4}^{\text{RB|ZB}}$) und Wasserstoffflüsse ($\phi_{\text{H}_2}^{\text{RB|ZB}}$) durch die Rand- (RD) und Zentralbegasung (ZB) während der Deposition sind in der Abbildung aufgeführt und in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Die bei den Abscheidungen variierten Gasflüsse sind rot und die konstant gehaltenen grün markiert.

6.4. Dritte und finale Elektrodenversion mit optischen Zugriffen und ortsaufgelöster Gaseinspeisung

Schicht A) einer Abscheidung mit einer Standard-Gaseinspeisung. Bei der Herstellung der Schichten E-G wurden die Silan- und Wasserstoffflüsse in der Randbegasung so variiert, dass in allen drei Fällen die Zufuhr-Silankonzentration $SC_{\text{Zufuhr}}^{\text{RB}}$ identisch war. Bei Schicht E wurde der Wasserstofffluss in der Randbegasung um 10% gegenüber der Zentralbegasung verringert. Schicht F wurde mit einem 10% größeren Silanfluss in der Randbegasung hergestellt. Und bei Schicht G wurde $\phi_{\text{SiH}_4}^{\text{RB}}$ um 20% und $\phi_{\text{H}_2}^{\text{RB}}$ um 10% gegenüber der Zentralbegasung erhöht.

Abbildung 6.24a zeigt die Schichteigenschaften der mit gleichen Gasflüssen in der Rand- und Zentralbegasung hergestellten Schicht D. Im Randbereich des Substrates treten analog zu Schicht A Inhomogenitäten auf. Der kristalline Volumenanteil ist im Vergleich zur Substratmitte größer und die Schichtdicke geringer. Abbildung 6.24b zeigt die Ergebnisse für Schicht E. Die Inhomogenitäten sind vergleichbar mit denen von Schicht D. In Abbildung 6.24c sind die Eigenschaften der Schicht F dargestellt. Durch eine Erhöhung des Silanflusses in der Randbegasung nehmen die Inhomogenitäten ab. Abbildung 6.24d zeigt die Ergebnisse für Schicht G. Diese Schicht ist sowohl bezüglich des kristallinen Volumenanteils $I_{\text{CRS}}^{532\text{nm}}$ als auch der Schichtdicke d_{Schicht} lateral homogen. Die Unterschiede in den Schichteigenschaften zwischen linkem und oberem Rand sind gering.

Die Abscheidung mit einer Standard-Gaseinspeisung (Schicht D) führt zu Inhomogenitäten auf dem Substratrand. Dies liegt an der zuvor diskutierten Reduktion der Silankonzentration im Plasma-Randbereich aufgrund einer zusätzlichen Wasserstoffverdünnung und einem netto Silanverlust. Eine Erhöhung der Zufuhr-Silankonzentration im Plasma-Randbereich $SC_{\text{Zufuhr}}^{\text{RB}}$ durch Reduktion des Wasserstoffflusses in der Randbegasung (Schicht E) führt nicht zu homogenen Schichteigenschaften. Der Effekt der zusätzlichen Wasserstoffverdünnung wird zwar ausgeglichen, durch den reduzierten Gesamtgasfluss in der Randbegasung gewinnen die unterschiedlichen Pumpgeschwindigkeit von Silan und Wasserstoff aber an Bedeutung. Das heißt, dass der Silanverlust im Plasma-Randbereich bei einem reduzierten Gesamtgasfluss stärker ist. Dies wird an den Schichten F und G deutlich. Bei konstanter Zufuhr-Silankonzentration in der Randbegasung $SC_{\text{Zufuhr}}^{\text{RB}}$ nimmt die Homogenität der Schicht zu, wenn der Gesamtgasfluss in der Randbegasung steigt. Bei Schicht G unterscheiden sich die Schichteigenschaften am linken und oberen Substratrand kaum. Die asymmetrische Gasabsaugung am linken Plasmarand spielt also eine geringere Rolle. Dies deutet darauf hin, dass

Kapitel 6. Aufbau und Entwicklung einer Experimentierelektrode

durch die gewählten Gasflüsse die beiden Plasmaeffekte auf die Schichteigenschaften kompensiert werden können: Die Erhöhung der Zufuhr-Silankonzentration in der Randbegasung kann die zusätzliche Wasserstoffverdünnung im Plasma-Randbereich kompensieren. Durch eine Erhöhung des Gesamtflusses ist der Einfluss der asymmetrischen Gasabsaugung auf die Schichthomogenität geringer. Dies liegt daran, dass sich die unterschiedlichen Pumpgeschwindigkeiten von Silan und Wasserstoff bei größeren Gesamtgasflüssen weniger stark auswirken.

Im Folgenden wird der Einfluss der örtlich aufgelösten Gaseinspeisung auf die Solarzellen-Eigenschaften beschrieben. Abbildung 6.25 zeigt die lokal gemittelten photovoltaischen Parameter (η , FF , U_{OC} und j_{SC}) sowie die Solarzellendicke d_{zelle} und den kristallinen Volumenanteil I_{CRS}^{532nm} von drei verschiedenen Solarzellen als Funktion der Messposition auf dem Substrat. Die Messpositionen 1–6 liegen auf einer Diagonale von der oberen linken Ecke bis zur Mitte des Substrates. Die Messpositionen 1–3 werden im Folgenden als Substratrand und die Messpositionen 4–6 als Substratmitte bezeichnet. Bei der Herstellung der drei Solarzellen wurde der Silanfluss $\phi_{SiH_4}^{RB}$ in der Randbegasung von 17,2 sccm bis 19,7 sccm variiert. Der Silanfluss in der Zentralbegasung betrug bei allen Abscheidungen 17,4 sccm. Außerdem wurde der Standard-Wasserstofffluss $\phi_{H_2,standard}^{RB|ZB} = 1570$ sccm in der Rand- und Zentralbegasung genutzt. In der Abbildung sind für Solarzelle 2 und 3 an einzelnen Messpositionen zusätzliche Werte bei den photovoltaischen Parametern angegeben (Symbole mit Punkt in der Mitte, verbunden mit einer gepunkteten Linie). Bei diesen Werten wurden einzelne Ausreißer aus der lokalen Mittelung ausgeschlossen.

Abbildung 6.25a zeigt den lokal gemittelten Wirkungsgrad η der drei Solarzellen. Bei der Abscheidung von Solarzelle 1 war der Silanfluss in der Rand- und Zentralbegasung innerhalb der Messunsicherheit identisch. Damit entspricht diese Deposition einer Abscheidung mit Standard-Gaseinspeisung. Der Wirkungsgrad der Solarzelle an den Messpositionen beträgt $\eta = 7,2 \pm 0,2\%$. Bei der Abscheidung von Solarzelle 2 war der Silanfluss in der Randbegasung größer als in der Zentralbegasung. Der Wirkungsgrad dieser Solarzelle beträgt $\eta = 7,3 \pm 0,2\%$. Bei der Herstellung von Solarzelle 3 wurde der Silanfluss in der Randbegasung weiter erhöht. Der Wirkungsgrad der Solarzellen auf dem Substratrand ist verglichen mit der Substratmitte deutlich niedriger. In Abbildung 6.25b ist der lokal gemittelte Füllfaktor FF abgebildet. Der Verlauf des Füllfaktors an den verschiedenen Messpositionen ist für Solarzelle 1 und 2 vergleichbar. Der Füll-

6.4. Dritte und finale Elektrodenversion mit optischen Zugriffen und ortsaufgelöster Gaseinspeisung

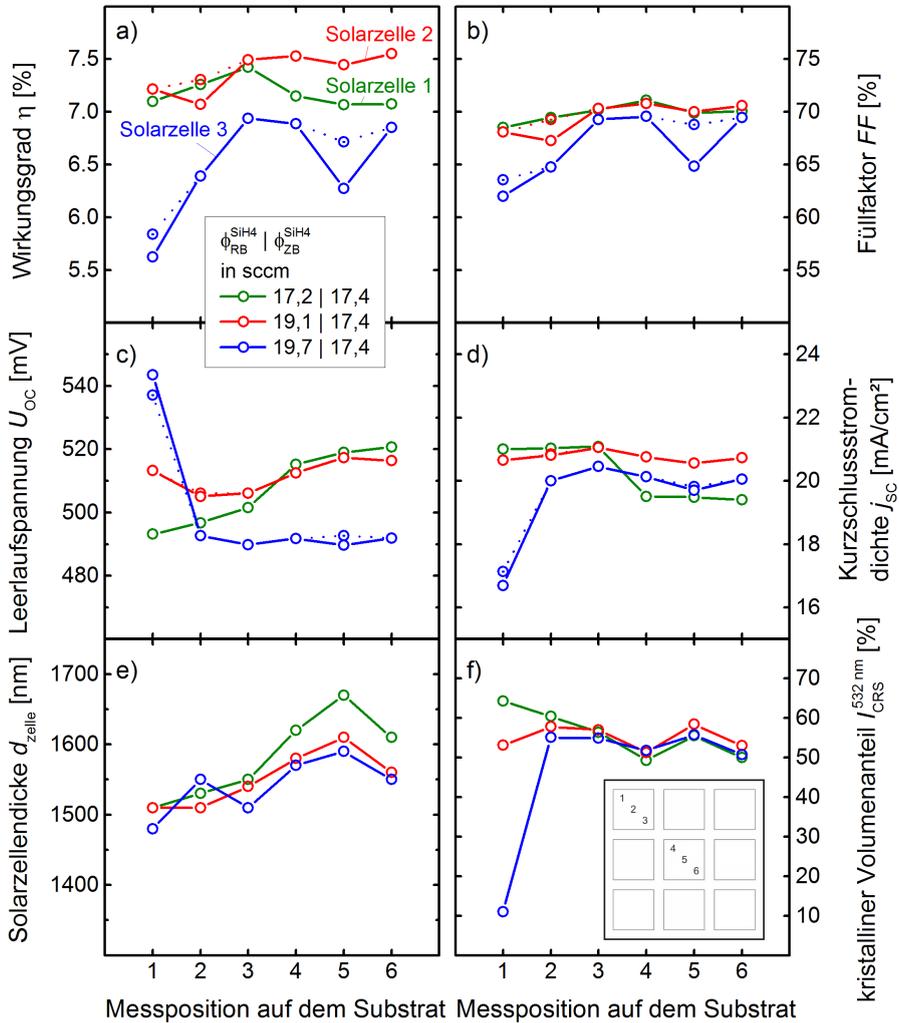


Abbildung 6.25: Lokal gemittelte(r) a) Solarzellen-Wirkungsgrad η , b) Füllfaktor FF , c) Leerlaufspannung U_{OC} , d) Kurzschlussstromdichte j_{SC} , sowie e) Solarzellendicke d_{zelle} und f) kristalliner Volumenanteil $f_{CRS}^{532\text{nm}}$ als Funktion der Position auf dem Substrat für Solarzellen, die mit verschiedenen Silanflüssen $\phi_{SiH_4}^{RB}$ in der Randbegasung hergestellt wurden. Der Silanfluss in der Zentralbegasung betrug bei der Abscheidung aller Solarzellen $\phi_{SiH_4}^{ZB} = 17,4$ sccm. In der Rand- und Zentralbegasung wurde jeweils der Standard-Wasserstofffluss $\phi_{H_2,standard}^{RB|ZB} = 1570$ sccm genutzt. Symbole mit Punkt zeigen die Werte nach Ausschluss von Ausreißern aus der lokalen Mittelung. Der Einsatz in f) zeigt schematisch die Messpositionen 1 – 6 auf dem Substrat (vgl. Abbildung 3.4). Die Linien dienen zur Orientierung.

Kapitel 6. Aufbau und Entwicklung einer Experimentierelektrode

faktor von Solarzelle 3 nimmt am Substratrand ab. Abbildung 6.25c zeigt die lokal gemittelte Leerlaufspannung U_{OC} . Die Leerlaufspannung von Solarzelle 1 ist am Substratrand 25mV niedriger als auf der Substratmitte. Dagegen ist U_{OC} von Solarzelle 2 mit einer Abweichung von ± 5 mV lateral homogen auf dem Substrat verteilt. Bei Solarzelle 3 steigt die Leerlaufspannung am Rand des Substrates an. In Abbildung 6.25d ist die lokal gemittelte Kurzschlussstromdichte j_{SC} dargestellt. Hier verlaufen die Trends für die verschiedenen Solarzellen antiproportional zu den Trends der Leerlaufspannung: Verglichen mit der Substratmitte steigt j_{SC} am Substratrand für Solarzelle 1 und fällt für Solarzelle 3. Bei Solarzelle 2 ist die Kurzschlussstromdichte lateral homogen. Abbildung 6.25e zeigt die Solarzellendicke d_{zelle} . Alle drei Solarzellen sind am Substratrand dünner im Vergleich zur Substratmitte. In Abbildung 6.25f ist der kristalline Volumenanteil I_{CRS}^{532nm} abgebildet. Die drei Solarzellen haben auf der Mitte des Substrats einen vergleichbaren kristallinen Volumenanteil. Am Substratrand nimmt I_{CRS}^{532nm} mit steigendem Silanfluss in der Randbegasung ab. Der kristalline Volumenanteil von Solarzelle 2 ist lateral auf dem Substrat am gleichmäßigsten verteilt.

Die Solarzelle 1, welche mit dem Standard-Wasserstofffluss und der Standard-Gaseinspeisung hergestellt wurde, hat am Substratrand einen größeren kristallinen Volumenanteil als auf der Mitte des Substrates. Dies beruht auf den gleichen Effekten, die anhand von Abbildung 6.23 und 6.24 diskutiert wurden: Der in der Mitte des Substrates freigesetzte Wasserstoff verdünnt die Silankonzentration im Plasma-Randbereich. Die unterschiedliche Pumpgeschwindigkeit von Silan und Wasserstoff nimmt aufgrund des verwendeten großen Gesamtflusses eine untergeordnete Rolle ein. Durch den gestiegenen kristallinen Volumenanteil auf dem Substratrand fällt die Leerlaufspannung und die Kurzschlussstromdichte steigt. In der Summe gleichen sich die beiden Effekte aus, so dass der Wirkungsgrad der Solarzellen auf dem Substrat lateral homogen verteilt ist. Durch eine moderate Erhöhung des Silanflusses in der Randbegasung können Solarzellen mit lateral homogenem kristallinen Volumenanteil hergestellt werden. Dadurch sind auch die Leerlaufspannung und die Kurzschlussstromdichte auf dem Substrat lateral homogen verteilt. Eine weitere Erhöhung des Silanflusses in der Randbegasung führt zu lateral inhomogenen Solarzellen. Dies liegt an der Abnahme des kristallinen Volumenanteils auf dem Substratrand aufgrund der gestiegenen Silankonzentration im Plasma-Randbereich.

6.4. Dritte und finale Elektrodenversion mit optischen Zugriffen und ortsaufgelöster Gaseinspeisung

Dünnschicht-Silizium-Module bestehen aus einer integrierten, seriellen Verschaltung mehrerer Solarzellen [102]. Daraus folgt, dass Solarzellen mit niedrigerer Kurzschlussstromdichte aufgrund der seriellen Verschaltung die Leistung der übrigen Solarzellen limitieren. Daher ist die homogene Verteilung der Kurzschlussstromdichte bei der industriellen Abscheidung von Solarmodulen eine wichtige Voraussetzung. Bei der Herstellung von mikrokristallinen Solarzellen mit Standard-Wasserstofffluss kann die Variation der Kurzschlussstromdichte auf dem Substrat durch eine angepasste Randbegasung um $1,1 \text{ mA/cm}^2$ reduziert werden.

Im Weiteren wird das Potential der ortsaufgelösten Gaseinspeisung bei der Abscheidung mikrokristalliner Solarzellen mit reduziertem Wasserstofffluss diskutiert (siehe Abbildung 6.26). Dazu werden die Eigenschaften von drei Solarzellen verglichen. Solarzelle 2 wurde mit dem Standard-Wasserstofffluss ($R_{\text{H}_2} = 1$, vgl. Abbildung 6.25) hergestellt. Bei der Herstellung von Solarzelle 5 wurde der Wasserstofffluss um den Faktor $R_{\text{H}_2} = 10$ gegenüber dem Standard-Wasserstofffluss reduziert. Zusätzlich wurde der Silanfluss in der Randbegasung gegenüber der Zentralbegasung angehoben. Solarzelle 4 wurde in Prozesskammer 1 (PC1) mit einer Standardelektrode hergestellt. Dabei wurde der Wasserstofffluss ebenfalls um $R_{\text{H}_2} = 10$ reduziert.

Abbildung 6.26 zeigt die lokal gemittelten photovoltaischen Parameter (η , FF , U_{OC} und j_{SC}), die Solarzellendicke d_{zelle} und den kristallinen Volumenanteil $I_{\text{CRS}}^{532\text{nm}}$ der drei Solarzellen als Funktion der Messposition auf dem Substrat. Die Messpositionen 1–6 liegen auf einer Diagonale von der oberen linken Ecke bis zur Mitte des Substrates. Im folgenden werden die Messpositionen 1–3 als Substratrand und die Messpositionen 4–6 als Substratmitte bezeichnet. In der Abbildung sind für Solarzelle 2 und 5 an einzelnen Messpositionen zusätzliche Werte bei den photovoltaischen Parametern angegeben (Symbole mit Punkt in der Mitte, verbunden mit einer gepunkteten Linie). Bei diesen Werten wurden einzelne Ausreißer aus der lokalen Mittelung ausgeschlossen.

Abbildung 6.26a zeigt den lokal gemittelten Wirkungsgrad η der drei Solarzellen. Insgesamt ist der Wirkungsgrad der Solarzelle 5 verglichen mit den Referenzzellen 2 und 4 niedriger. Das gleiche gilt für den in Abbildung 6.26b dargestellten lokal gemittelten Füllfaktor FF . Abbildung 6.26c zeigt die lokal gemittelte Leerlaufspannung U_{OC} . Im Vergleich zu den beiden übrigen Solarzellen ist die Leerlaufspannung von Solarzelle 5 gleichmäßiger auf dem Substrat verteilt. In Abbildung 6.26d ist die lokal gemittelte

Kapitel 6. Aufbau und Entwicklung einer Experimentierelektrode

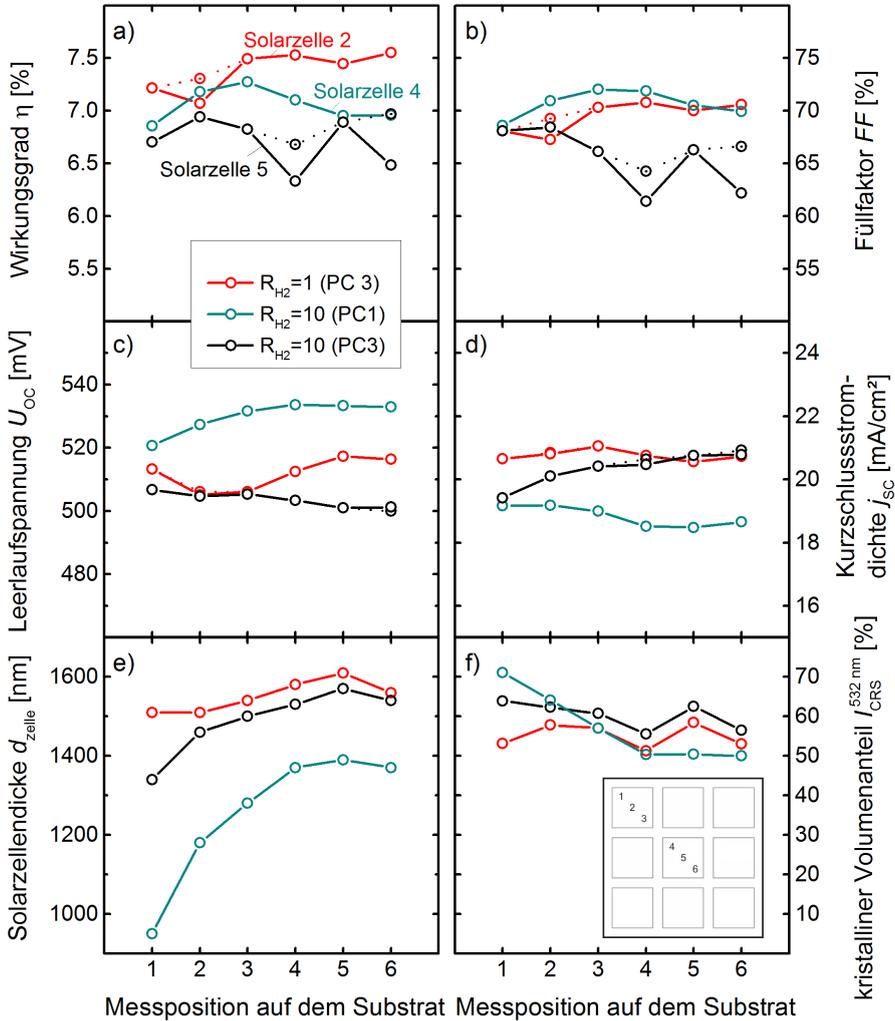


Abbildung 6.26: Lokal gemittelte(r) a) Solarzellen-Wirkungsgrad η , b) Füllfaktor FF , c) Leerlaufspannung U_{OC} , d) Kurzschlussstromdichte j_{sc} sowie e) Solarzellendicke d_{zelle} und f) kristalliner Volumenanteil I_{CRS}^{532nm} als Funktion der Position auf dem Substrat für drei verschiedene Solarzellen. Die Solarzellen wurden in unterschiedlichen Prozesskammern (PC1 / PC3) und mit unterschiedlichen Gesamtwasserstoffflüssen ϕ_{H_2} abgeschieden. Der Reduktionsfaktor $R_{H_2} = \phi_{H_2} / \phi_{H_2}^{standard}$, um den der verwendete Gesamtwasserstofffluss im Vergleich zum Standard-Wasserstofffluss $\phi_{H_2}^{standard}$ reduziert wurde, ist angegeben. Symbole mit Punkt zeigen die Werte nach Ausschluss von Ausreißern aus der lokalen Mittelung. Der Einsatz in f zeigt schematisch die Messpositionen 1 – 6 auf dem Substrat (vgl. Abbildung 3.4). Die Linien dienen zur Orientierung.

Kurzschlussstromdichte j_{SC} abgebildet. Bei Solarzelle 5 fällt j_{SC} am Substratrand ab. Abbildung 6.26e zeigt die Solarzellendicke d_{zelle} . Die Solarzelle 4 ist verglichen mit der Substratmitte auf dem Substratrand wesentlich dünner. Die Abnahme der Solarzellendicke auf dem Substratrand ist bei den Solarzellen 2 und 5 weniger stark ausgeprägt. In Abbildung 6.26f ist der kristalline Volumenanteil I_{CRS}^{532nm} dargestellt. Der kristalline Volumenanteil von Solarzelle 2 und 5 ist lateral homogen auf dem Substrat verteilt. Bei Solarzelle 4 hat der Substratrand einen größeren kristallinen Volumenanteil als die Substratmitte.

Der Wirkungsgrad der mit einer orts aufgelösten Gaseinspeisung und $R_{H2} = 10$ hergestellten Solarzelle ist insgesamt niedriger als der Wirkungsgrad der Referenz-Solarzelle, die mit einer Standardelektrode hergestellt wurde. Dies liegt in erster Linie an dem geringeren Füllfaktor bei dieser Solarzelle. Die Solarzellendicke und der kristalline Volumenanteil der mit orts aufgelöster Gaseinspeisung hergestellten Solarzelle ist im Vergleich zu der Referenz-Solarzelle aus PC1 gleichmäßig auf dem Substrat verteilt. Mit der Elektrode wurden kontrolliert homogene mikrokristalline Siliziumschichten und Solarzellen abgeschieden.

6.5 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde der Aufbau einer Experimentierelektrode in mehreren Ausbaustufen beschrieben. Die Experimentierelektrode beinhaltete fünf Durchführungen zur orts aufgelösten Messung der optischen Plasmaemissionen und eine orts aufgelöste Gaseinspeisung.

In einer frühen Ausbaustufe der Elektrode waren die Eigenschaften der Schichten, die den optischen Zugriffen gegenüber positioniert waren, inhomogen. Bei der Deposition mit reduziertem Wasserstofffluss wurden die Schichten an diesen Stellen dicker und sie waren amorph. Als Ursache für diese Inhomogenitäten konnten parasitäre Gasflüsse durch die optischen Zugriffe identifiziert werden. Durch eine Neukonzipierung der Zugriffe in der finalen Elektrodenversion wurden Inhomogenitäten weitgehend verhindert. Damit konnte die orts aufgelöste optische Emissionsspektroskopie als Prozesskontrolle verwendet werden.

Kapitel 6. Aufbau und Entwicklung einer Experimentierelektrode

An den optischen Zugriffen wurden Interferenzeffekte der an der wachsenden Siliziumschicht reflektierten Plasmaemission gemessen. Daraus wurde in-situ orts aufgelöst die Depositionsrates der wachsenden Siliziumschicht bestimmt. Weiterhin wurde die orts aufgelöste optische Emissionsspektroskopie genutzt, um die in Kapitel 4.2 gefundenen Zusammenhänge der Plasma-Startbedingungen mit den Plasmaeigenschaften zu bestätigen.

Mit der orts aufgelösten Gaseinspeisung wurden lateral homogene mikrokristalline Schichten mit einem um den Faktor $R_{H_2} = 10$ reduzierten Wasserstofffluss abgeschieden. Dies wurde durch eine Erhöhung des Silan- und Wasserstofffluss in der Randbegasung erreicht. Dadurch wurden die bei Niedriggasfluss-Regimen auftretenden Plasma-Randeffekte kompensiert. Die Ergebnisse legen nahe, dass ein Reaktorkonzept mit symmetrischer Gasabsaugung an jeder Seite des Prozessvolumens zusätzlich von Vorteil ist.

Es wurden Solarzellen mit dem Standard-Wasserstofffluss abgeschieden. Durch eine Erhöhung des Silanflusses in der Randbegasung konnte die laterale Homogenität der Kurzschlussstromdichte auf dem Substrat erhöht werden. Eine gleichmäßige Stromdichte ist eine wichtige Voraussetzung für die Produktion von Solarmodulen. Andernfalls limitieren einzelnen Solarzellen mit niedrigerer Stromdichte die Leistung des gesamten Solarmoduls aufgrund ihrer seriellen Verschaltung.

Ebenfalls wurden erste Solarzellen mit reduziertem Wasserstofffluss hergestellt ($R_{H_2} = 10$). Für deren Optimierung ist eine weitere Prozessentwicklung erforderlich. Potentielle liegen dabei in einer Optimierung der Plasma-Startbedingungen und der Gasflüsse durch die Rand- und Zentralbegasung. Hierbei kann die orts aufgelöste optische Emissionsspektroskopie ein nützliches Instrument der Prozesskontrolle sein.

Die Messtechnik an den optischen Zugriffen kann in der Zukunft erweitert werden. Durch Installation eines oder mehrerer in-situ Raman-Spektrometer kann der kristalline Volumenanteil der wachsenden Siliziumschicht orts aufgelöst in-situ bestimmt werden [96, 97, 103, 104]. Dadurch kann ein tieferes Verständnis für das Zusammenspiel zwischen Reaktorgeometrie, Plasmaeigenschaften und Wachstumsprozessen in einem großflächigen Reaktor gewonnen werden.

6.5. Zusammenfassung und Ausblick

Eine orts aufgelöste Prozesskontrolle zur homogenen, großflächigen Abscheidung dünner Siliziumschichten ist für viele technische Anwendungen wichtig. Neben der Entwicklung neuer PECVD-Prozesse, der industriellen Abscheidung von Solarmodulen aus amorphen und mikrokristallinem Silizium ist dies z.B. die großflächige Passivierung von Heterojunction-Solarzellen. In Zukunft kann die Elektrode auch für diesen Zweck eingesetzt werden.

7 Zusammenfassung

Kapitel 7. Zusammenfassung

In dem ersten Teil dieser Arbeit wurde an einem PECVD-Reaktor mit einer $40 \times 40 \text{ cm}^2$ großen industriellen Standardelektrode ein Prozess zur homogenen Abscheidung mikrokristalliner Solarzellen entwickelt. Bei diesem Prozess wurde der Gasverbrauch gegenüber dem Standard-Depositionsregime um den Faktor 10 reduziert, ohne den Wirkungsgrad der Solarzellen zu beeinflussen. Prozesse mit niedrigeren Gasflüssen führten zu Solarzellen, bei denen die photovoltaischen Parameter auf dem Substrat inhomogen verteilt waren. Durch eine Anpassung des Silanflusses konnten die Solarzellen entweder auf dem Substratrand oder der Substratmitte optimiert werden. Dies liegt an der Geometrie der Gaszuführung und -absaugung in dem Reaktor. In einem qualitativen Plasma-Wachstumsmodell wurden die beiden Haupteffekte auf die Solarzelle beschrieben:

Silan-Rückdiffusion: Zu Beginn der Deposition diffundiert Silan aus dem Reaktor-Totvolumen in das Plasma. Dadurch erhöht sich lokal die Silankonzentration im Plasma. In der Folge wächst eine Inkubationsschicht mit niedrigem kristallinen Volumenanteil. Durch eine angepasste Prozessführung kann dieser Effekt vermieden werden.

Reduktion der Silankonzentration im Plasma-Randbereich: Aufgrund der verstärkten Silandissoziation wird im Plasma netto Wasserstoff freigesetzt. Der in der Plasmamitte freigesetzte Wasserstoff verlässt das Plasma durch die Randbereiche. Dadurch wird die Silankonzentration in diesen Bereichen reduziert. So entstehen Plasmabedingungen im Randbereich, die im Vergleich zur Plasmamitte zu einem Wachstum mit höherem kristallinen Volumenanteil führen. Dieser Effekt wird durch unterschiedliche Pumpgeschwindigkeiten von Silan und Wasserstoff in der Nähe der Gasabsaugung verstärkt.

Die Messung der optischen Plasmaemission der SiH^* -Radikale kann als Prozesskontrolle verwendet werden. Ist die SiH^* -Emissionsintensität zu Beginn der Deposition nicht konstant, zeigt dies transiente Plasmaeffekte an. In diesem Fall ändert sich die Mikrostruktur der wachsenden Siliziumschicht mit der Depositionsdauer. In Solarzellen führen solche Schichten zu niedrigen Wirkungsgraden. Die Untersuchung von Pulverbildung ergab, dass bei Reduzierung des Gasflusses mehr Pulver im Plasma gebildet wurde. Es besteht kein Zusammenhang zwischen der Pulverbildung im Plasma und den inhomogenen Solarzelleneigenschaften. Die Untersuchung von atmosphä-

rischen Kontaminationen der Absorberschicht zeigte, dass der bei der Abscheidung verwendete Gasfluss keinen Einfluss auf den Sauerstoffgehalt der Siliziumschichten hatte. Das bedeutet, dass atmosphärische Kontaminationen nicht die Ursache für die inhomogenen Solarzelleneigenschaften sind.

Es wurde eine einfache Methode entwickelt, um in-situ pulverfreie Depositionsregime zu identifizieren. Dazu wurde die selbstinduzierte Vorspannung im Reaktor oder alternativ die optischen Emissionsintensitäten von SiH^* und H_β während der Deposition gemessen. Dies ist hilfreich, da eine unkontrollierte Pulverbildung in Bezug auf die Systemwartung und die Bauteilqualität unerwünscht ist. Die Gasverweildauer im Plasma spielt bei der Pulverbildung eine zentrale Rolle. Eine deutliche Pulverbelegung des PECVD-Reaktors beginnt unabhängig vom Depositionsdruck p_{dep} (sofern $p_{\text{dep}} > 5 \text{ mbar}$) bei der charakteristischen Gasverweildauer $t^* \sim 0,7 - 0,8 \text{ s}$. Für Depositionsdrücke kleiner-gleich 5 mbar tritt keine charakteristische Gasverweildauer und keine deutliche Pulverbelegung auf.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde eine neuartige, großflächige Experimentierelektrode entwickelt. Diese Elektrode hat fünf optische Zugriffe zur orts aufgelösten Messung der optischen Plasmaemissionen und eine orts aufgelöste Gaseinspeisung. Die optischen Zugriffe müssen im Elektrodenpaket streng von der Gaszuführung getrennt werden. Andernfalls gelangen die Prozessgase parasitär durch die Zugriffe in das Prozessvolumen. Dies führt in der Nähe der Zugriffe zu lokalen Abweichungen der Gaszusammensetzung im Plasma und damit zu Inhomogenitäten der wachsenden Siliziumschicht. Durch eine Weiterentwicklung der optischen Zugriffe wurden in der finalen Elektrodenversion die Inhomogenitäten an den Zugriffen verhindert. Der an der Standardelektrode beobachtete Effekt der Silan-Rückdiffusion in das Plasma wurde durch die Messung der Plasmaemissionen an den Zugriffen örtlich aufgelöst untersucht. Zudem wurde gezeigt, dass die Depositionsrate der wachsenden Siliziumschicht an den Zugriffen in-situ bestimmt werden kann. Die optischen Zugriffe sind somit ein sehr wertvolles Werkzeug der orts aufgelösten Prozesskontrolle.

Mit der orts aufgelösten Gaseinspeisung lassen sich die Gasflüsse durch den zentralen Bereich der Elektrode unabhängig von den Gasflüssen durch den Randbereich der Elektrode einstellen. Es wurde ein PECVD-Prozess zur Abscheidung mikrokristalliner Solarzellen mit dem Standard-Wasserstofffluss entwickelt. Dabei wurde ein angepas-

ster Silanfluss in der Randbegasung genutzt, der größer als in der Zentralbegasung war. Verglichen mit der Standard-Gaseinspeisung konnten mit diesem Prozess Solarzellen hergestellt werden, bei denen die Kurzschlussstromdichte homogener auf der gesamten Fläche verteilt war. Eine gleichmäßige Stromdichte ist eine wichtige Voraussetzung für die Produktion von Solarmodulen. Bei inhomogener Verteilung limitieren einzelne Solarzellen mit niedrigerer Stromdichte durch die serielle Verschaltung die Leistung des gesamten Solarmoduls. Weiterhin wurde ein Prozess entwickelt, mit dem lateral homogene mikrokristalline Siliziumschichten abgeschieden werden konnten. Der Wasserstofffluss war bei dieser Abscheidung um den Faktor 10 gegenüber dem Standard-Wasserstofffluss reduziert. Die homogenen Schichteigenschaften wurde durch eine Erhöhung des Silan- und Wasserstoffflusses in der Randbegasung erreicht. Dadurch wurden die bei Niedriggasfluss-Regimen auftretenden Plasma-Randeffekte kompensiert. Die Ergebnisse legen nahe, dass ein Reaktorkonzept mit symmetrischer Gasabsaugung an jeder Seite des Prozessvolumens zusätzlich von Vorteil ist, um eine gleichmäßige Gaszusammensetzung im Plasma zu erhalten. Abschließend wurden mit der Experimentierelektrode erste mikrokristalline Solarzellen abgeschieden, bei denen der Wasserstofffluss um den Faktor 10 reduziert war.

8 Schlussfolgerung und Ausblick

Kapitel 8. Schlussfolgerung und Ausblick

Mit dieser Arbeit wurde das Potential der Gaseinsparung bei der großflächigen Abscheidung mikrokristalliner Siliziumsolarzellen mit einer Standardelektrode gezeigt. Weiter wurden die Erkenntnisse aus dem qualitativen Plasma-Wachstumsmodell genutzt, um eine Experimentierelektrode zu entwickeln. Durch die ortsaufgelöste Gaszuführung dieser Elektrode werden die Plasmaeffekte kompensiert, die an einer Standardelektrode eine homogene Abscheidung mit reduziertem Wasserstofffluss limitieren. In zukünftigen Arbeiten kann der Prozess zur Herstellung mikrokristalliner Siliziumsolarzellen mit reduziertem Wasserstofffluss an der Experimentierelektrode weiter optimiert werden. Dazu sollten die Plasma-Startbedingungen in der Rand- und Zentralbegasung der Elektrode angepasst werden. Außerdem sollten der Silan- und Wasserstofffluss in der Randbegasung optimiert werden. Bei der weiteren Prozessentwicklung kann die ortsaufgelöste optische Emissionsspektroskopie ein wertvolles Instrument der Prozesskontrolle sein. Es hat sich gezeigt, dass neben der Gaszuführung in das Plasma auch die Gasabsaugung einen Einfluss auf den PECVD-Prozess hat. Die Ergebnisse legen nahe, dass ein Reaktorkonzept mit symmetrischer Gasabsaugung an jeder Seite des Prozessvolumens zusätzlich von Vorteil ist, um eine homogene Gasverteilung im Plasma zu erreichen.

In Zukunft sollte auch die Messtechnik an den optischen Zugriffen erweitert werden. Durch die Installation von in-situ Ramanspektrometern kann der kristalline Volumenanteil der wachsenden Siliziumschicht ortsaufgelöst bestimmt werden. Dadurch kann ein tieferes Verständnis für das Zusammenspiel zwischen Reaktorgeometrie, Plasmaeigenschaften und Wachstumsprozessen in einem großflächigen Reaktor gewonnen werden. Dieses Prozessverständnis und die Möglichkeit der Prozesskontrolle sind in vielen technischen Anwendungen wichtig. Neben der Entwicklung neuer PECVD-Prozesse zur industriellen Abscheidung von Solarmodulen aus amorphen und mikrokristallinem Silizium ist die Experimentierelektrode z.B. für die großflächige Passivierung von Heterojunction-Solarzellen wertvoll. Die Elektrode kann zur Entwicklung von PECVD-Prozessen genutzt werden, mit denen sich auf großer Fläche, kontrolliert, homogene Siliziumschichten abscheiden lassen.

Durch eine Weiterentwicklung kann die örtlich aufgelöste Messung der optischen Plasmaemissionen zukünftig genutzt werden, um in einer Regelschleife den PECVD-Prozess aktiv nachzuführen. Bei einer industriellen Nutzung hat eine solche Regel-

schleife das Potential, die Zuverlässigkeit des Prozesses zu erhöhen und dadurch die Qualität der Ausbeute signifikant zu steigern.



Publikationsverzeichnis

B. Grootoink, J. Wördenweber, A. Gordijn, O. Gabriel und M. Meier. Monitoring of powder formation via optical emission spectroscopy and self-bias-voltage measurements for high depletion $\mu\text{-Si:H}$ deposition regimes. *Can. J. Phys.*, 92(7/8):736-739, 2014.

S. Albrecht, B. Grootoink, S. Neubert, S. Roland, J. Wördenweber, M. Meier, R. Schlattmann, A. Gordijn und D. Neher. Efficient hybrid inorganic/organic tandem solar cells with tailored recombination contacts. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 127:157-162, 2014.

S. Reynolds, R. Brüggemann, B. Grootoink and V. Smirnov. Transient photocurrents as a spatially resolved probe of carrier transport and defect distributions in silicon thin films. *Mater. Sci. Eng. B*, 178:568-573, 2013.

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. *Mater. Sci. Eng. B*, 178:691-694, 2013.

V. Smirnov, A. Lambertz, B. Grootoink, R. Carius und F. Finger. Microcrystalline silicon oxide ($\mu\text{-SiO}_x\text{H}$) alloys: A versatile material for application in thin film silicon single and tandem junction solar cells. *J. Non. Cryst. Solids*, 358:1954-1957, 2012.

A. J. Flikweert, J. Woerdenweber, B. Grootoink, T. Zimmermann und A. Gordijn. In-situ determination of silane gas utilization and deposition rate for different deposition regimes of $\mu\text{-Si:H}$ using FTIR and OES in-situ. *IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, 1609-1612, 2012.

Literaturverzeichnis

- [1] S. De Wolf, A. Descoeurdes, Z. C. Holman, und Ch. Ballif. High-efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells: A Review. *Green*, 2(1):7–24, 2012.
- [2] K. Masuko, M. Shigematsu, T. Hashiguchi, D. Fujishima, M. Kai, N. Yoshimura, T. Yamaguchi, Y. Ichihashi, T. Mishima, N. Matsubara, T. Yamanishi, T. Takahama, M. Taguchi, E. Maruyama, und S. Okamoto. Achievement of More Than 25% Conversion Efficiency With Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cell. *IEEE J. Photovoltaics*, 4(6):1433–1435, 2014.
- [3] J. Meier, P. Torres, R. Platz, S. Dubail, U. Kroll, J. A. Anna Selvan, N. Pellaton Vaucher, Ch. Hof, D. Fischer, H. Keppner, A. Shah, K.-D. Ufert, P. Giannoulès, und J. Koehler. On the Way Towards High Efficiency Thin Film Silicon Solar Cells by the “Micromorph” Concept. *MRS Proc.*, 420:3, 1996.
- [4] H. Keppner, P. Torres, J. Meier, R. Platz, D. Fischer, U. Kroll, S. Dubail, J. A. Anna Selvan, N. Pellaton Vaucher, Y. Ziegler, R. Tschärner, Ch. Hof, N. Beck, M. Goetz, P. Pernet, M. Goerlitzer, N. Wyrsh, J. Veuille, J. Cuperus, A. Shah, und J. Pohl. The “Micromorph” Cell: a New Way to High-Efficiency-Low-Temperature Crystalline Silicon Thin-Film Cell Manufacturing? *MRS Proc.*, 452:865, 1996.
- [5] D. Fischer, S. Dubail, J. A. A. Selvan, N. P. Vaucher, R. Platz, Ch. Hof, U. Kroll, J. Meier, P. Torres, H. Keppner, N. Wyrsh, M. Goetz, A. Shah, und K.-D. Ufert. The “micromorph” solar cell: extending a-Si:H technology towards thin film crystalline silicon. In *Conf. Rec. Twenty Fifth IEEE Photovolt. Spec. Conf. - 1996*, Seiten 1053–1056. IEEE, 1996.
- [6] 3SUN S.r.l. Homepage am 21.03.2016 um 16:00h.

- [7] H. F. Sterling und R. C. G. Swann. Chemical vapour deposition promoted by r.f. discharge. *Solid. State. Electron.*, 8(8):653–654, 1965.
- [8] R. C. Chittick, J. H. Alexander, und H. F. Sterling. The Preparation and Properties of Amorphous Silicon. *J. Electrochem. Soc.*, 116(1):77–81, 1969.
- [9] P. G. Le Comber und W. E. Spear. Electronic Transport in Amorphous Silicon Films. *Phys. Rev. Lett.*, 25(8):509–511, 1970.
- [10] R. R. Arya. Challenges in large area, large volume amorphous-silicon based solar module manufacturing. In *2007 Int. Work. Phys. Semicond. Devices*, Seiten 102–102. IEEE, 2007.
- [11] M. Vetter, J. P. Borrajo, M. Fonrodona, P. Otero, J. A. Rodríguez, J. Andreu, O. Agustsson, J. Schotsaert, R. Carius, K. Bittkau, E. Bunte, A. Hoffmann, R. E. I. Schropp, J. K. Rath, I. M. Macedo, J. Bertomeu, A. Antony, und S. Portal. High efficient very large thin film silicon photovoltaic modules (HELATHIS). *Proc. 25th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. (25th PVSEC)*, Seiten 3220–3223, 2010.
- [12] O. Gabriel, S. Kirner, C. Leendertz, M. Gerhardt, A. Heidelberg, H. Bloëß, R. Schlatmann, und B. Rech. Large area PECVD of a-Si:H/a-Si:H tandem solar cells. *Phys. status solidi*, 8(10):2982–2985, 2011.
- [13] O. Gabriel, S. Kirner, M. Klick, B. Stannowski, und R. Schlatmann. Plasma monitoring and PECVD process control in thin film silicon-based solar cell manufacturing. *EPJ Photovoltaics*, 5:55202, 2014.
- [14] G. Dingemans, M. N. van den Donker, D. Hrunski, A. Gordijn, W. M. M. Kessels, und M. C. M. van de Sanden. The atomic hydrogen flux to silicon growth flux ratio during microcrystalline silicon solar cell deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 93(11):111914, 2008.
- [15] T. Repmann. *Stapelsolarzellen aus amorphem und mikrokristallinem Silizium*. PhD thesis, RWTH Aachen, 2003.
- [16] T. Roschek, T. Repmann, J. Müller, B. Rech, und H. Wagner. Comprehensive study of microcrystalline silicon solar cells deposited at high rate using 13.56 MHz plasma-enhanced chemical vapor deposition. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, 20(2):492, 2002.

- [17] M. Scheib, B. Schröder, und H. Oechsner. Deposition of nanocrystalline silicon films (nc-Si:H) from a pure ECWR-SiH₄ plasma. *J. Non. Cryst. Solids*, 198-200:895–898, 1996.
- [18] L. Feitknecht, J. Meier, P. Torres, J. Zürcher, und A. Shah. Plasma deposition of thin film silicon: kinetics monitored by optical emission spectroscopy. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 74(1-4):539–545, 2002.
- [19] T. Roschek, B. Rech, J. Müller, R. Schmitz, und H. Wagner. Influence of the total gas flow on the deposition of microcrystalline silicon solar cells. *Thin Solid Films*, 451-452:466–469, 2004.
- [20] M. N. van den Donker, B. Rech, F. Finger, W. M. M. Kessels, und M. C. M. van de Sanden. Highly efficient microcrystalline silicon solar cells deposited from a pure SiH₄ flow. *Appl. Phys. Lett.*, 87(26):263503, 2005.
- [21] M. N. van den Donker, B. Rech, F. Finger, L. Houben, W. M. M. Kessels, und 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. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 15(4):291–301, 2007.
- [22] B. Strahm, A. A. Howling, L. Sansonnens, Ch. Hollenstein, U. Kroll, J. Meier, Ch. Ellert, L. Feitknecht, und C. Ballif. Microcrystalline silicon deposited at high rate on large areas from pure silane with efficient gas utilization. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 91(6):495–502, 2007.
- [23] B. Strahm, A. A. Howling, L. Sansonnens, und Ch. Hollenstein. Plasma silane concentration as a determining factor for the transition from amorphous to microcrystalline silicon in SiH₄/H₂ discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 16(1):80–89, 2007.
- [24] D. Weaire und M. F. Thorpe. Electronic Properties of an Amorphous Solid. I. A Simple Tight-Binding Theory. *Phys. Rev. B*, 4(8):2508–2520, 1971.
- [25] S. C. Moss und J. F. Graczyk. Evidence of Voids Within the As-Deposited Structure of Glassy Silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 23(20):1167–1171, 1969.
- [26] R. A. Street. *Hydrogenated Amorphous Silicon (Cambridge Solid State Science Series)*. Cambridge University Press, 1991.

- [27] H.-G. Wagemann und H. Eschrich. *Photovoltaik: Solarstrahlung und Halbleitereigenschaften, Solarzellenkonzepte und Aufgaben*. Vieweg + Teubner Verlag, 2010.
- [28] O. Vetterl, F. Finger, R. Carius, P. Hapke, L. Houben, O. Kluth, A. Lambertz, A. Mück, B. Rech, und H. Wagner. Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 62(1-2):97–108, 2000.
- [29] S. Vepřek und V. Mareček. The preparation of thin layers of Ge and Si by chemical hydrogen plasma transport. *Solid. State. Electron.*, 11(7):683–684, 1968.
- [30] L. Houben, M. Luysberg, P. Hapke, R. Carius, F. Finger, und H. Wagner. Structural properties of microcrystalline silicon in the transition from highly crystalline to amorphous growth. *Philos. Mag. A*, 77(6):1447–1460, 1998.
- [31] M. Luysberg, C. Scholten, L. Houben, R. Carius, F. Finger, und O. Vetterl. Structural properties of microcrystalline Si Solar cells. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 664:A15.2, 2001.
- [32] J. Kocka, A. Fejfar, H. Stuchlikova, J. Stuchlik, P. Fojtik, T. Mates, B. Rezek, K. Luterova, V. Svrcek, und I. Pelant. Basic features of transport in microcrystalline silicon. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 78(1-4):493–512, 2003.
- [33] R. W. Collins und B. Y. Yang. In situ ellipsometry of thin-film deposition: Implications for amorphous and microcrystalline Si growth. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, 7(5):1155–1164, 1989.
- [34] M. Tzolov, F. Finger, R. Carius, und P. Hapke. Optical and transport studies on thin microcrystalline silicon films prepared by very high frequency glow discharge for solar cell applications. *J. Appl. Phys.*, 81(11):7376–7385, 1997.
- [35] M. Luysberg, P. Hapke, R. Carius, und 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. *Philos. Mag. A*, 75(1):31–47, 1997.
- [36] P. Roca I Cabarrocas, N. Layadi, T. Heitz, B. Drévillon, und I. Solomon. Substrate selectivity in the formation of microcrystalline silicon: Mechanisms and technological consequences. *Appl. Phys. Lett.*, 66(26):3609–3611, 1995.

- [37] C. Ross, Y. Mai, R. Carius, und F. Finger. 'Seed Layers' for the Preparation of Hydrogenated Microcrystalline Silicon with Defined Structural Properties on Glass. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 862:A10.4, 2005.
- [38] A. Lampertz. *Development of Doped Microcrystalline Silicon Oxide and its Application to Thin-Film Silicon Solar Cells*. PhD thesis, Universiteit Utrecht, 2015.
- [39] T. Dylla, S. Reynolds, R. Carius, und F. Finger. Electron and hole transport in microcrystalline silicon solar cells studied by time-of-flight photocurrent spectroscopy. *J. Non. Cryst. Solids*, 352(9-20):1093–1096, 2006.
- [40] P. Würfel. *Physik der Solarzelle*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2000.
- [41] R. E. I. Schropp und M. Zeman. *Amorphous and microcrystalline silicon solar cells*. Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London, 1998.
- [42] N. Khedher, M. Hajji, M. Bouaïcha, M. F. Boujmil, H. Ezzaouia, B. Bessaïs, und R. Bennaceur. Improvement of transport parameters in solar grade monocrystalline silicon by application of a sacrificial porous silicon layer. *Solid State Commun.*, 123(1-2):7–10, 2002.
- [43] S. Herlufsen, K. Ramspeck, D. Hinken, A. Schmidt, J. Müller, K. Bothe, J. Schmidt, und R. Brendel. Dynamic photoluminescence lifetime imaging for the characterisation of silicon wafers. *Phys. status solidi - Rapid Res. Lett.*, 5(1):25–27, 2011.
- [44] O. Astakhov, R. Carius, F. Finger, Y. Petrusenko, V. Borysenko, und D. Barankov. Relationship between defect density and charge carrier transport in amorphous and microcrystalline silicon. *Phys. Rev. B*, 79(10):104205, 2009.
- [45] A. von Keudell. *Einführung in die Plasmaphysik II : Niedertemperaturplasmen - Vorlesungsskript*. Rur-Universität Bochum, 2013.
- [46] P. Alpuim, A. Samantilleke, E. Marins, F. Oliveira, M. F. Cerqueira, L. Rebouta, S. Stefanov, S. Chiussi, C. Serra, und J. E. Bourée. Amorphous silicon thin-film solar cells deposited on flexible substrates using different zinc oxide layers. *Phys. status solidi*, 7(3-4):1061–1064, 2010.

- [47] E. Marins, M. Warzecha, S. Michard, J. Hotovy, W. Böttler, P. Alpuim, und F. Finger. Flexible n-i-p thin film silicon solar cells on polyimide foils with textured ZnO:Ga back reflector. *Thin Solid Films*, 571:9–12, 2014.
- [48] W. E. Spear und P. G. Le Comber. Substitutional doping of amorphous silicon. *Solid State Commun.*, 17(9):1193–1196, 1975.
- [49] L. Layeillon, P. Duverneuil, J. P. Couderc, und B. Despax. Analysis and modelling of plasma enhanced CVD reactors. Part I: two-dimensional treatment of a-Si:H deposition. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 3(1):61–71, 1994.
- [50] L. Layeillon, A. Dollet, J. P. Couderc, und B. Despax. Analysis and modelling of plasma enhanced CVD reactors. Part II: Model improvement and systematic use. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 3(1):72–79, 1994.
- [51] L. Layeillon, A. Dollet, und B. Despax. Plasma enhanced deposition of a-Si-H: comparison of two reactor arrangements. *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.*, 58(1):1–5, 1995.
- [52] T. Roschek. *Microcrystalline Silicon Solar Cells Prepared by 13.56 MHz PECVD*. PhD thesis, Universität Düsseldorf, 2003.
- [53] B. Chapman. *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*. John Wiley & Sons, 1980.
- [54] W. Kasper, H. Böhm, und B. Hirschauer. The influence of electrode areas on radio frequency glow discharge. *J. Appl. Phys.*, 71(9):4168, 1992.
- [55] A. Matsuda. Microcrystalline silicon. Growth and device application. *J. Non. Cryst. Solids*, 338-340:1–12, 2004.
- [56] A. Matsuda. Formation kinetics and control of microcrystallite in $\mu\text{c-Si:H}$ from glow discharge plasma. *J. Non. Cryst. Solids*, 59-60:767–774, 1983.
- [57] J. J. Wagner und S. Vepřek. Kinetic study of the heterogeneous Si/H system under low-pressure plasma conditions by means of mass spectrometry. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2(1):95–107, 1982.
- [58] C. C. Tsai, G. B. Anderson, R. Thompson, und B. Wacker. Control of silicon network structure in plasma deposition. *J. Non. Cryst. Solids*, 114:151–153, 1989.

- [59] A. Matsuda. Growth mechanism of microcrystalline silicon obtained from reactive plasmas. *Thin Solid Films*, 337(1-2):1–6, 1999.
- [60] K. Nakamura, K. Yoshino, S. Takeoka, und I. Shimizu. Roles of Atomic Hydrogen in Chemical Annealing. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34(Part 1, No. 2A):442–449, 1995.
- [61] S. Klein, F. Finger, R. Carius, und M. Stutzmann. Deposition of microcrystalline silicon prepared by hot-wire chemical-vapor deposition: The influence of the deposition parameters on the material properties and solar cell performance. *J. Appl. Phys.*, 98(2):024905, 2005.
- [62] T. Matsui, M. Tsukiji, H. Saika, T. Toyama, und H. Okamoto. Correlation between Microstructure and Photovoltaic Performance of Polycrystalline Silicon Thin Film Solar Cells, 2002.
- [63] A. L. Baia Neto, A. Lambertz, R. Carius, und F. Finger. Relationships between structure, spin density and electronic transport in ‘solar-grade’ microcrystalline silicon films. *J. Non. Cryst. Solids*, 299-302, P:274–279, 2002.
- [64] W. Luft und Y. S. Tsuo. *Hydrogenated amorphous silicon alloy deposition processes*. Marcel Dekker Inc, New York, 1993.
- [65] M. A. Lieberman und A. J. Lichtenberg. *Principles of plasma discharges and materials processing*. John Wiley & Sons, New York City, 2. Auflage, 2005.
- [66] A. Matsuda, K. Nakagawa, K. Tanaka, M. Matsumura, S. Yamasaki, H. Okushi, und S. Iizima. Plasma spectroscopy control and analysis of a-Si:H deposition. *J. Non. Cryst. Solids*, 35-36:183–188, 1980.
- [67] T. Hamasaki, M. Hirose, und Y. Osaka. Plasma diagnostic during the growth of a-Si:H. *Le J. Phys. Colloq.*, 42(C4):C4–807–C4–810, 1981.
- [68] G. Dingemans, M. N. van den Donker, A. Gordijn, W. M. M. Kessels, und M. C. M. van de Sanden. Probing the phase composition of silicon films in situ by etch product detection. *Appl. Phys. Lett.*, 91(16):161902, 2007.
- [69] E. V. Johnson, Y. Djeridane, A. Abramov, und P. Roca i Cabarrocas. Experiment and modelling of very low frequency oscillations in RF-PECVD: a signature for nanocrystal dynamics. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 17(3):035029, 2008.

- [70] B. Strahm, A. Feltrin, R. Bartlome, und C. Ballif. Optical emission spectroscopy to diagnose powder formation in SiH₄-H₂ discharges. In *Proc. SPIE, Thin Film Sol. Technol.*, Seite 74090E. SPIE, 2009.
- [71] B. Grootoank, J. Woerdenweber, A. Gordijn, O. Gabriel, und M. Meier. Monitoring of powder formation via optical emission spectroscopy and self-bias-voltage measurements for high depletion μ c-Si:H deposition regimes. *Can. J. Phys.*, 92(7/8):736–739, 2014.
- [72] A. A. Howling, B. Strahm, P. Colsters, L. Sansonnens, und Ch. Hollenstein. Fast equilibration of silane/hydrogen plasmas in large area RF capacitive reactors monitored by optical emission spectroscopy. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 16(4):679–696, 2007.
- [73] E. J. Kampas und R. W. Griffith. Origin of emitting species in the plasma deposition of a-Si:H alloys. *J. Appl. Phys.*, 52(3):1285–1288, 1981.
- [74] U. Fantz. Spectroscopic diagnostics and modelling of silane microwave plasmas. *Plasma Phys. Control. Fusion*, 40(6):1035, 1998.
- [75] Dieter Meschede, Editor. *Gerthsen Physik*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 24. Auflage, 2010.
- [76] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 4. Auflage, 2010.
- [77] J. Hüpkens. *Untersuchung des reaktiven Sputterprozesses zur Herstellung von aluminiumdotierten Zinkoxid-Schichten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen*. PhD thesis, RWTH Aachen, 2005.
- [78] F. Köhler, S. Schicho, B. Wolfrum, A. Gordijn, S. E. Pust, und R. Carius. Gradient etching of silicon-based thin films for depth-resolved measurements : The example of Raman crystallinity. *Thin Solid Films*, 520(7):2605–2608, 2012.
- [79] M. N. van den Donker, B. Rech, W. M. M. Kessels, und M. C. M. van de Sanden. Transient depletion of source gases during materials processing: a case study on the plasma deposition of microcrystalline silicon. *New J. Phys.*, 9:280, 2007.
- [80] A. Savitzky und M. J. E. Golay. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. *Anal. Chem.*, 36(8):1627–1639, 1964.

- [81] M. Heintze, W. Westlake, und P. V. Santos. Surface controlled plasma deposition and etching of silicon near the chemical equilibrium. *J. Non. Cryst. Solids*, 164-166:985–988, 1993.
- [82] W. Bauer, K. H. Becker, R. Düren, C. Hubrich, und R. Meuser. Radiative lifetime measurements of SiH(A²Δ) by laser-induced fluorescence. *Chem. Phys. Lett.*, 108(6):560–561, 1984.
- [83] G. Ganguly, G. Wood, J. N. Newton, M. Bennett, D. E. Carlson, und R. R. Arya. Absence of a Steady State in Hydrogen Diluted Silane Plasmas Due to Mass Dependent Gas Pumping Speeds and Its Consequences. *Mater. Res. Soc. Proc.*, 715:A1.4, 2002.
- [84] F. Meillaud, A. Shah, J. Bailat, E. Vallat-Sauvain, T. Roschek, B. Rech, D. Domine, T. Soderstrom, M. Python, und Ch. Ballif. Microcrystalline Silicon Solar Cells: Theory and Diagnostic Tools. In *2006 IEEE 4th World Conf. Photovolt. Energy Conf.*, Band 4, Seiten 1572–1575. IEEE, 2006.
- [85] E. Stoffels, W. W. Stoffels, G. M. W. Kroesen, und F. J. de Hoog. Dust formation and charging in an Ar/SiH₄ radio-frequency discharge. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, 14(2):556, 1996.
- [86] Ch. Hollenstein, J. L. Dorier, J. Dutta, L. Sansonnens, und A. A. Howling. Diagnostics of particle genesis and growth in RF silane plasmas by ion mass spectrometry and light scattering. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 3(3):278–285, 1994.
- [87] G. S. Selwyn, J. S. McKillop, K. L. Haller, und J. J. Wu. In situ plasma contamination measurements by HeNe laser light scattering: A case study. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, 8(3):1726, 1990.
- [88] W. Stoffels, E. Stoffels, G. H. P. M. Swinkels, M. Boufnichel, und G. M. W. Kroesen. Etching a single micrometer-size particle in a plasma. *Phys. Rev. E*, 59(2):2302–2304, 1999.
- [89] C. R. Seon, W. Choe, H. Y. Park, J. Kim, S. Park, D. J. Seong, und Y. H. Shin. Density measurement of particles in rf silane plasmas by the multipass laser extinction method. *Appl. Phys. Lett.*, 91(25):251502, 2007.

- [90] J.-L. Dorier, Ch. Hollenstein, A. A. Howling, und U. Kroll. Powder dynamics in very high frequency silane plasmas. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, 10(4):1048, 1992.
- [91] M. N. van den Donker, E. A. G. Hamers, und G. M. W. Kroesen. Measurements and semi-empirical model describing the onset of powder formation as a function of process parameters in an RF silane–hydrogen discharge. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 38(14):2382–2389, 2005.
- [92] G. S. Selwyn, J. Singh, und R. S. Bennet. In situ laser diagnostic studies of plasma-generated particulate contamination. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, 7(4):2758, 1989.
- [93] André Bouchoule, Editor. *Dusty Plasmas: Physics, Chemistry and Technological Impacts in Plasma Processing*. John Wiley & Sons, 1999.
- [94] H. Kersten, H. Deutsch, E. Stoffels, W. W. Stoffels, und G. M. W. Kroesen. Plasma–powder interaction: trends in applications and diagnostics. *Int. J. Mass Spectrom.*, 223-224:313–325, 2003.
- [95] B. Strahm und Ch. Hollenstein. Powder formation in SiH₄-H₂ discharge in large area capacitively coupled reactors: A study of the combined effect of interelectrode distance and pressure. *J. Appl. Phys.*, 107(2):023302, 2010.
- [96] S. Muthmann, F. Köhler, M. Meier, M. Hülsbeck, R. Carius, und A. Gordijn. Monitoring of the growth of microcrystalline silicon by plasma-enhanced chemical vapor deposition using in-situ Raman spectroscopy. *Phys. status solidi - Rapid Res. Lett.*, 5(4):144–146, 2011.
- [97] S. Muthmann. *In-Situ Raman Spectroscopy: A Method to Study and Control the Growth of Microcrystalline Silicon for Thin-Film Solar Cells*. PhD thesis, RWTH Aachen, 2012.
- [98] FAP Forschungs- und Applikationslabor Plasmatechnik GmbH Dresden, 2015.
- [99] S. Muthmann, M. Meier, R. Schmitz, W. Appenzeller, A. Mück, und A. Gordijn. The effect of disturbed PECVD electrode surfaces on the homogeneity of microcrystalline silicon films. *Surf. Coatings Technol.*, 205:S415–S418, 2011.

- [100] L. Guo, M. Kondo, M. Fukawa, K. Saitoh, und A. Matsuda. High Rate Deposition of Microcrystalline Silicon Using Conventional Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37(Part 2, No. 10A):L1116–L1118, 1998.
- [101] M. Meier, S. Muthmann, A. J. Flikweert, G. Dingemans, M. C. M. van de Sanden, und A. Gordijn. In-situ transmission measurements as process control for thin-film silicon solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95(12):3328–3332, 2011.
- [102] S. Nakano, T. Matsuoka, S. Kiyama, H. Kawata, N. Nakamura, Y. Nakashima, S. Tsuda, H. Nishiwaki, M. Ohnishi, I. Nagaoka, und Y. Kuwano. Laser Patterning Method for Integrated Type a-Si Solar Cell Submodules. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 25(Part 1, No. 12):1936–1943, 1986.
- [103] T. Fink, S. Muthmann, A. Mück, A. Gordijn, R. Carius, und M. Meier. Interplay between crystallinity profiles and the performance of microcrystalline thin-film silicon solar cells studied by in-situ Raman spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 118(21):215304, 2015.
- [104] T. Fink, S. Muthmann, und M. Meier. Highly controlled microcrystalline silicon growth using in-situ Raman spectroscopy. In *2015 IEEE 42nd Photovolt. Spec. Conf.*, Seiten 1–3. IEEE, 2015.



Danksagung

Mein Dank gilt Prof. Dr. Uwe Rau für die Betreuung, Begutachtung und Unterstützung meiner Forschung. Außerdem danke ich ihm für die Möglichkeit diese Arbeit am IEK-5 durchzuführen.

PD Dr. Hartmut Wiggers möchte ich für sein Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme der Begutachtung danken.

Besonders danken möchte ich Dr. Matthias Meier. Neben seinem fachlichen und methodischen Wissen waren seine menschlichen Ratschläge besonders wertvoll für mich. Seine Unterstützung und Betreuung waren für diese Arbeit wesentlich.

Dr. Jan Würdenweber danke ich für viele interessante Diskussionen, Unterstützung bei Versuchen und die Betreuung in meiner Anfangszeit als Doktorand.

Bei Dr. Friedhelm Finger möchte ich mich für seine Unterstützung und Förderung bedanken. Ohne ihn hätte ich nicht mit dieser Dissertation begonnen.

Daniel Weigand danke ich für unzählige Stunden beim Schrauben an der Anlage und für seine vielen technischen Verbesserungsvorschläge. Ohne ihn wären die vielen Umbauten nicht möglich gewesen. Ich danke ihm für all den Spaß und seine Freundschaft.

Dr. Aad Gordian danke ich für viele interessante Diskussionen. Er war für mich ein Vorbild in strukturiertem, wissenschaftlichem Arbeiten.

Wolfgang Appenzeller danke ich für die Unterstützung bei allen technischen und konstruktiven Fragestellungen.

Ich danke Markus Hülsbeck für die Anfertigung vieler Ramanmessungen.

Danksagung

Dr. Bugra Turan, Dr. Thomas Fink, Dr. Thomas Zimmermann und Dr. Florian Lenz danke ich für viele hilfreiche Diskussionen.

Petra Lorbach, Astrid Nogga, Susanne Schneider und Andrea Mülheims danke ich für ihre Unterstützung bei allen administrativen Aufgaben.

Mein Dank gilt der FAP Forschungs- und Applikationslabor Plasmatechnik GmbH Dresden für die gemeinsame Entwicklung der Elektrode.

Den Kollegen Dr. Bernd Stannowski und Dr. Onno Gabriel vom PVcomB danke ich für viele interessante Diskussionen und die gute Zusammenarbeit im Projekt.

Weiterhin danke ich allen Kollegen, die hier nicht namentlich genannt werden. Ihr Beitrag für diese Arbeit durch die Betreuung von Messanlagen, die Präparation von Substraten und die allgemeine Verwaltung war von besonderem Wert.

Abschließend gilt mein besonderer Dank Tabea Grootoink für Ihre Unterstützung und Motivation. Es ist etwas ganz Besonderes Sie an meiner Seite zu wissen und die Herausforderungen des Lebens gemeinsam anzugehen!

Donaustauf, den 20. März 2019

Björn Grootoink

Band / Volume 448

3D simulation of impurity transport in a fusion edge plasma using a massively parallel Monte-Carlo code

J. Romazanov (2018), xvi, 149 pp

ISBN: 978-3-95806-377-8

Band / Volume 449

Projektbericht Adelheid – aus dem Labor heraus in die Lüfte

R. Peters, J. Pasel, R. C. Samsun, A. Tschauder, C. Wiethege, F. Scharf, D. Stolten (2018), xxi, 321 pp

ISBN: 978-3-95806-378-5

Band / Volume 450

Microstructure and Thermomechanical Properties of SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} Oxygen Transport Membranes and Supports

R. Oliveira Silva (2019), vi, 148 pp

ISBN: 978-3-95806-381-5

Band / Volume 451

Sodium Ion Conducting Ceramics for Sodium Ion Batteries

S. Naqash (2019), vii, 134 pp

ISBN: 978-3-95806-382-2

Band / Volume 452

Quantitative Analyse der Trocknungsverläufe von Katalysatordispersionen

F. Scheepers (2019), VIII, 191 pp

ISBN: 978-3-95806-384-6

Band / Volume 453

Neue Optionen für einen wirtschaftlichen Betrieb von Wasserstoffzügen durch Nutzung der LOHC-Technologie?

P. Wasserscheid, T. Grube, D. Sternfeld, M. Essl, M. Robinius, D. Stolten (2019), II, 88 pp

ISBN: 978-3-95806-386-0

Band / Volume 454

Reformierung von BtL-Kraftstoffen für die HT-PEFC in luftfahrttechnischen Systemen

C. Wilbrand (2019), IV, 312 pp

ISBN: 978-3-95806-387-7

Band / Volume 455

Entwicklung von thermischen Spritzprozessen für fortschrittliche Schutz- und Funktionsschichten

G. Mauer (2019), vi, 57 pp

ISBN: 978-3-95806-388-4

Band / Volume 456

**Columnar Structured Thermal Barrier Coatings Deposited
by Axial Suspension Plasma Spraying**

D. Zhou (2019), VI, 126 pp

ISBN: 978-3-95806-391-4

Band / Volume 457

**Modellierung zeitlich aufgelöster Ladeenergienachfragen von
batterie-elektrischen Fahrzeugen und deren Abbildung in einem
Energiesystemmodell**

J. F. Linßen (2019), VIII, 189 pp

ISBN: 978-3-95806-395-2

Band / Volume 458

**Synthesis and Analysis of Spinel Cathode Materials for
High Voltage Solid-State Lithium Batteries**

A. Windmüller (2019), iv, 142 pp

ISBN: 978-3-95806-396-9

Band / Volume 459

**Monazite-type ceramics as nuclear waste form:
Crystal structure, microstructure and properties**

Y. Arinicheva (2019), 194 pp

ISBN: 978-3-95806-397-6

Band / Volume 460

**Coupling a Solid Oxide Fuel Cell with a Biomass Gasifier:
Degradation Mechanisms and Alternative Anode Materials**

H. Jeong (2019), II, 112 pp

ISBN: 978-3-95806-398-3

Band / Volume 461

Model-based Source Partitioning of Eddy Covariance Flux Measurements

A. Klosterhalfen (2019), XVI, 132 pp

ISBN: 978-3-95806-401-0

Band / Volume 462

**Entwicklung von großflächigen PECVD-Prozessen zur kontrollierten,
homogenen Abscheidung dünner Siliziumschichten für die Photovoltaik**

B. O. Grootoink (2019), 154 pp

ISBN: 978-3-95806-402-7

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://www.zb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 462
ISBN 978-3-95806-402-7