

Optische und Elektrische Charakterisierung von Silizium für die Photovoltaik

Einführung und Motivation

J. Weber
R. Beyer
J. Bollmann
E. Lavrov
Technische Universität
Dresden
joerg.weber@
physik.tu-dresden.de

Für die Effizienz von Solarzellen sind die elektrischen und optischen Eigenschaften des benutzten Halbleitermaterials entscheidend. Dies betrifft zum einen die Absorption der einfallenden Strahlung, wofür die Größe der Bandlücke der entscheidende Parameter ist. Zum anderen ist die Lebensdauer der erzeugten Ladungsträger von Bedeutung. Diese Lebensdauer kann sehr stark durch im Halbleiter vorhandene Defekte beeinflusst werden. Prinzipiell ist dieses Problem durch die Verwendung von hochreinen Halbleitermaterialien lösbar. Der Kostendruck für eine erfolgreiche Vermarktung von Solarzellen macht diesen Ansatz aber oftmals zunichte. Alternativ muss daher versucht werden, mit kostengünstigen Materialien zu arbeiten. Hierbei ist die Kontrolle und Passivierung von Defekten für den Erfolg entscheidend. Anhand verschiedener Messmethoden werden beispielhaft typische Fragestellungen beim Einsatz von Halbleitern in der Photovoltaik vorgestellt.

Photolumineszenz von Silizium

Photolumineszenzmessungen bei tiefen Temperaturen an Siliziumproben zeigen die optischen Übergänge der Exzitonen, die ungebunden (FE) oder an den Dotieratomen gebunden (BE) auftreten können. Verunreinigungen (z. B. Übergangsmetalle) und Strahlenschäden zeigen meist exzitonsche Rekombinationen in einem Energiebereich weit unterhalb der Energie der Bandlücke. Intensive Untersu-

chungen der letzten Jahre erlauben eine zweifelsfreie chemische Identifizierung der an der Rekombination beteiligten Verunreinigungen. Quantitative Aussagen sind jedoch nur bei den Dotieratomen (Akzeptoren, Donatoren) möglich. Die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer der Band-Band-Rekombination kann auf geringste Konzentrationen von Rekombinationszentren zurückgeführt werden.

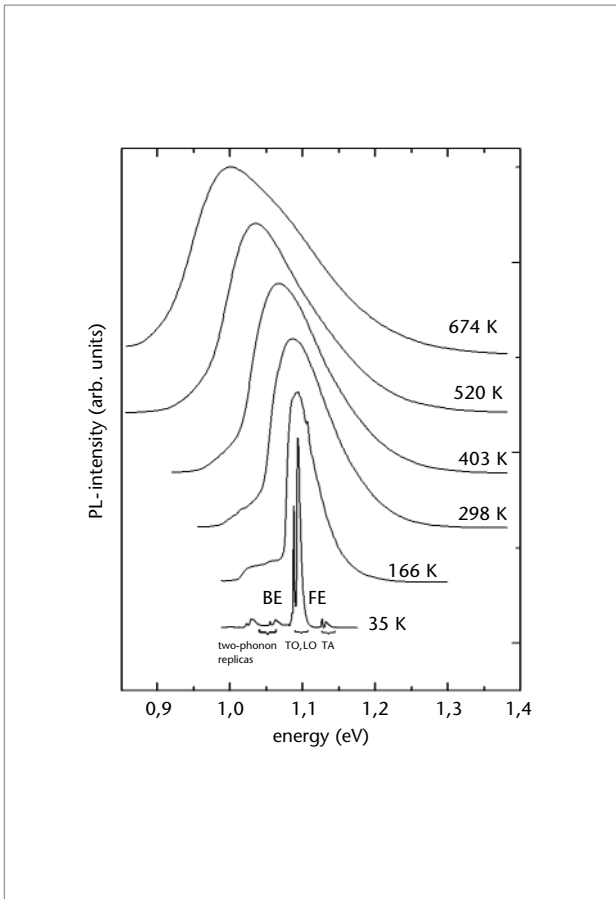


Abbildung 1:
Photolumineszenz-
spektren von Si
bei verschiedenen
Probentemperaturen [1]

Wasserstoff in Halbleitern

Wasserstoff stellt im Prinzip die einfachste Verunreinigung in Halbleitern dar und hat damit für viele Überlegungen zum Verhalten von Defekten Modellcharakter. In der Photovoltaik hat sich die Wasserstoffpassivierung als Methode zur Verbesserung von Ausgangsmaterialien (polykristallines Si etc.) durchgesetzt. Wasserstoff kann über eine Vielzahl von Wegen in den Halbleiter gelangen, wobei dieser Einbau oft unkontrolliert oder sogar unbeabsichtigt verläuft.

Die Bildung von elektrisch passiven Wasserstoff-Komplexen mit Donatoren und Akzeptoren ist heute eine gut verstandene Eigenschaft des Wasserstoffs [2,3]. *Abb. 1* zeigt die Tiefenprofile der effektiven Bor-Akzeptorkonzentration, die an einer p-Typ-Si-Probe nach nasschemischem Ätzen bzw. anschließenden Ausheilsschritten bei 370 K unter einem elektrischen Gegenfeld (-15 V) gemessen wurden. Nach dem Ätzen beobachtet man im oberflächennahen Bereich ($W < 2 \mu\text{m}$) zunächst eine verringerte Konzentration von elektrisch aktivem Bor aufgrund der Bildung neutraler Bor-Wasserstoff-Komplexe.

Während des thermischen Ausheilens dissoziieren diese Komplexe und die freigesetzten, positiv geladenen Wasserstoffionen driften unter Einwirkung des Gegenfeldes bis ans Ende der Raumladungszone ($W \gg 5.5 \mu\text{m}$). Dort können sie mit den Bor-Akzeptoren erneut neutrale Komplexe bilden, was zu einer Abnahme der elektrisch aktiven Bor-Konzentration in diesem Bereich führt. Die zeitlichen Veränderungen der Konzentrationen von freiem atomarem Wasserstoff und Akzeptor-Wasserstoff-Paaren lassen sich quantitativ beschreiben und liefern wichtige Informationen zur Stabilität der Wasserstoff-Komplexe.

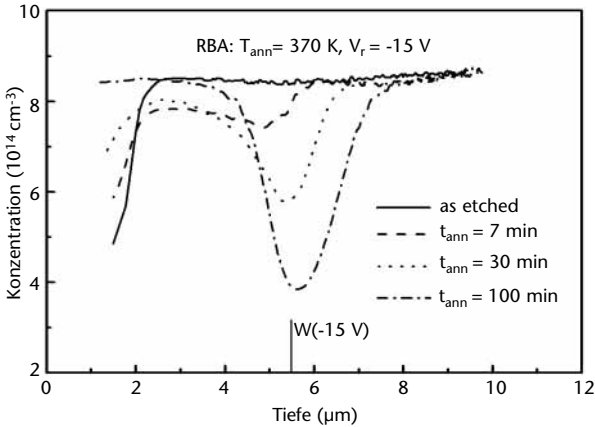


Abbildung 2:
CV-Konzentrationsprofile von Bor-dotiertem p-Typ-Silizium nach nasschemischem Ätzen und anschließendem thermischen Ausheilen bei 370 K unter elektrischem Gegenfeld (reverse bias annealing - RBA). Die Profile wurden bei 300 K gemessen.

Die Komplexbildung von Übergangsmetallen in Silizium

Übergangsmetalle in Silizium bilden elektrisch aktive Defekte mit charakteristischen tiefen Störstellenniveaus, die als Rekombinationszentren die Lebensdauer von Minoritätsladungsträgern maßgeblich beeinflussen. Übergangsmetalle neigen im Silizium aufgrund ihrer geringen Löslichkeit zur Komplexbildung. Da die Minoritätslebensdauer durch kleinste Konzentrationen von Rekombinationszentren drastisch beeinflusst wird, ist ein empfindlicher Nachweis dieser Defekte gefordert. Die Photolumineszenz und die Deep-Level-Transient-Spectroscopy (DLTS) haben sich als geeignete Messmethoden für den Nachweis dieser Defekte herausgestellt. Der Nachweis selbst geringer Kupferverunreinigungen ist durch das Photolumineszenzsignal Cu_{PL} des Cu-Cu-Paares möglich (ung. 10^9 cm^{-3}). Wir konnten die Struktur dieses Paardefekts klären und ein DLTS-Signal (Cu_{DLTS}) in p-Typ-Si bei $E_V + 0.1 \text{ eV}$ mit dem Photolumineszenzsignal korrelieren [4].

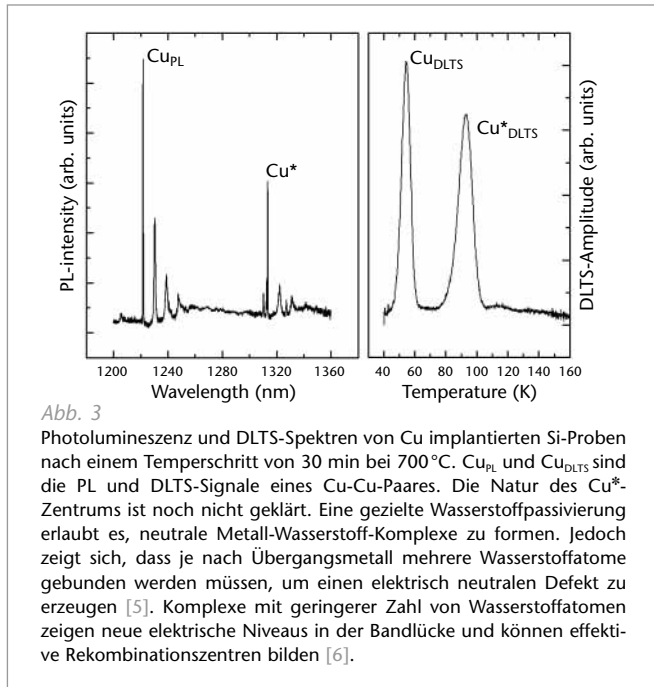


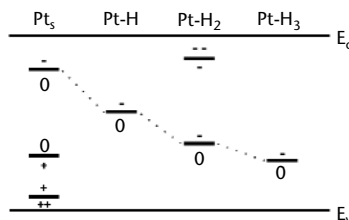
Abbildung 3:

Abb. 3

Photolumineszenz und DLTS-Spektren von Cu implantierten Si-Proben nach einem Tempersschritt von 30 min bei 700 °C. Cu_{PL} und Cu_{DLTS} sind die PL und DLTS-Signale eines Cu-Cu-Paares. Die Natur des Cu^* -Zentrums ist noch nicht geklärt. Eine gezielte Wasserstoffpassivierung erlaubt es, neutrale Metall-Wasserstoff-Komplexe zu formen. Jedoch zeigt sich, dass je nach Übergangsmetall mehrere Wasserstoffatome gebunden werden müssen, um einen elektrisch neutralen Defekt zu erzeugen [5]. Komplexe mit geringerer Zahl von Wasserstoffatomen zeigen neue elektrische Niveaus in der Bandlücke und können effektive Rekombinationszentren bilden [6].

In Abb. 4 sind die elektrischen Niveaus der verschiedenen Pt-Wasserstoff-Komplexe gezeigt. Erst der Komplex mit 4 Wasserstoffatomen ist elektrisch neutral. Infrarotabsorptionsmessungen der Schwingungsbanden der PtH_n -Komplexe erlauben einen quantitativen Vergleich der Effizienz verschiedener Passivierungsmethoden.

Abbildung 4:
Elektrische Niveaus
von Pt und Pt-H-
Komplexen in Si

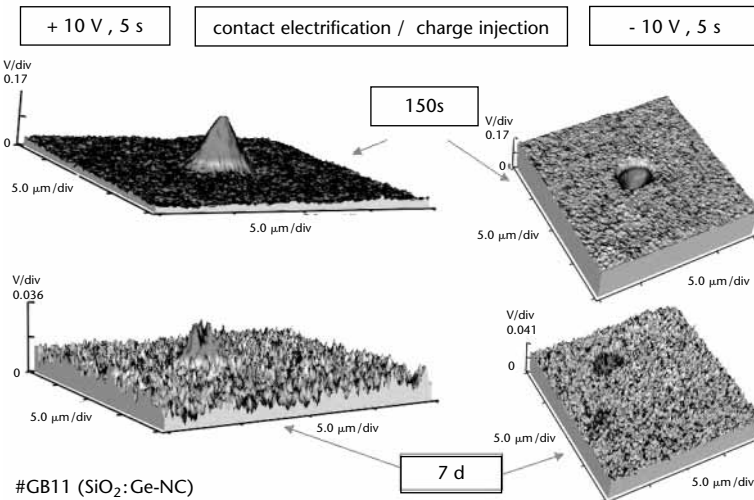


Ladungsspeicherung in Oxidschichten

Um die in einem Halbleiterbauelement aneinander grenzenden Materialien, z. B. Si, SiO_x, Metalle und Kunststoffe, voneinander unterscheiden zu können, stehen viele raster-sonden-mikroskopische Verfahren zur Verfügung. Mittels Scanning Capacitance Microscopy (SCM) bestimmen wir die lokale Ladungsträgerkonzentration und mittels der Electric Force Microscopy (EFM) laterale Unterschiede der Di-Elektrizitätskonstanten. *Abb. 5* zeigt ein Beispiel einer SiO₂-Schicht, in die Ladungsträger injiziert wurden. Die Qualität der Schicht bestimmt die zeitliche Veränderung der Ladungsträgerverteilung.

Abbildung 5:
SCM image (20 x 20µm)
nach Ladungsinjektion
(10 V), gemessen an
einer Ge-implantierten
SiO₂-Schicht

Charge deay / retention



Literatur

- [1] V. Alex, S. Finkbeiner and J. Weber,
J. Appl. Phys.79, 6943 (1996).
- [2] J. Weber, Electrochemical Society Proceedings,
Volume 2001-29, Editors B.O. Kolbesen, C. Clays,
P. Stallhofer, F. Tardiff, p.53.
- [3] T. Zundel and J. Weber, Phys. Rev. B 39,
13549 (1989).
- [4] S. Knack, J. Weber and H. Lemke,
Physica B 273-274} 387 (1999).
- [5] S. Knack and J. Weber, Phys. Rev. B 65,
165203-1 (2002).
- [6] J.-U. Sachse, E.Ö. Sveinbjörnsson, N. Yarykin,
J. Weber, Mat. Science & Engineering B 58,
134 (1999).
- [7] J.-U. Sachse, E.Ö. Sveinbjörnsson, W. Jost,
J. Weber, H. Lemke, Appl. Phys. Lett. 70,
1584 (1997).

