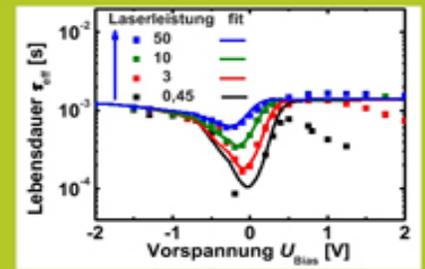
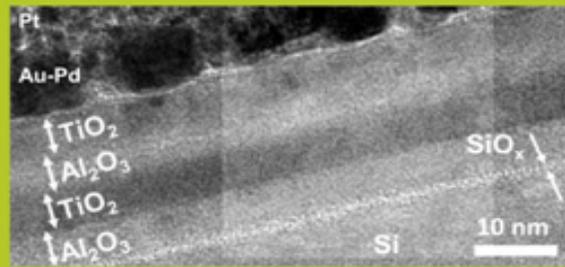
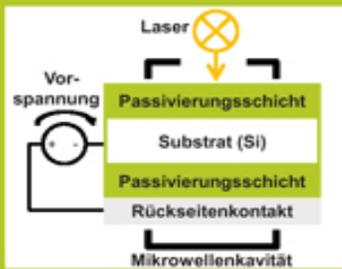


Research at namlab



Elektrische Charakterisierung passivierender Grenzflächen für Silizium-Solarzellen

Paul Jordan

von der Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik der
Technischen Universität Dresden

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktoringenieurs
(Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Stefan Mannsfeld

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Thomas Mikolajick Tag der

Einreichung: 16.03.2016

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Jürgen R. Niklas Tag der

Verteidigung: 08.11.2016

“Umwege erweitern die Ortskenntnis”

Kurt Tucholsky (1890-1935)

Abstract

High-efficiency silicon solar cells require an excellent surface passivation. The best surface passivation is currently achieved with dielectric layers such as SiO_2 , Al_2O_3 , or $\text{SiN}_x\text{:H}$. These layers provide an outstanding field-effect passivation by the formation of fixed charges repelling the minority carriers from the surface and therefore suppress the recombination. In addition, these layers achieve a very good chemical passivation by growing with low defects and saturating open dangling bonds which would act as recombination centers.

This thesis focusses on the electrical characterization of the passivating interfaces in silicon solar cells. First, charging effects are observed during capacitance measurements on Al_2O_3 passivation layers. During pulsed stress voltage measurements charges are injected from the silicon in the passivation layer and fill trap states. An introduction of very thin SiO_2 or HfO_2 layer in the passivation stack changes both the fixed charges as well as the trapped charges. The correlation between fixed and trapped charges is investigated and it is found to be linear. Structural changes in Al_2O_3 are suspected to cause this behavior. Furthermore the formation of fixed charges in Al_2O_3 is linked to the interface with the silicon and the native oxide. The trap states in Al_2O_3 are also located close to the silicon substrate but it is found that a minimum layer thickness above 0.5 nm is necessary to form trap states.

Second, the realization of a conductive passivation schemes based on Al_2O_3 and TiO_2 laminates is studied. The influences of the layer stack variation and the thermal

treatment is investigated. It is found the Al_2O_3 layer passivates the silicon surface while TiO_2 offers sufficient conductivity. A layer stack with a 5 nm Al_2O_3 interface layer and a 20 nm TiO_2 capping layer achieve the best results. These nanolaminates are a promising candidate for new solar cell concepts.

Third, a new measurement method the so-called BiasMDP is developed. This characterization method separates the effects of the chemical and the field-effect passivation on the basis of lifetime measurements with an applied voltage. Reference measurements confirm the functionality of the BiasMDP method. Finally lateral measurements demonstrate the possibilities of BiasMDP explaining inhomogeneity lifetime distributions by the parameters of fixed charges and interface defects and therefor the capability of process monitoring.

This thesis demonstrates the importance of characterizing the passivation layers. The results show possibilities to improve functionality of passivation layers and therefore increase efficiency of silicon solar cells and reduce production costs.

Kurzzusammenfassung

Hoch-effizienz Silizium-Solarzellen benötigen eine exzellente Oberflächenpassivierung. Die beste Oberflächenpassivierung wird aktuell mit dielektrischen Schichten wie SiO_2 , Al_2O_3 oder $\text{SiN}_x\text{:H}$ erzielt. Diese Schichten erzielen eine hervorragende Feldeffektpassivierung durch die Bildung fester Ladungen, die die Minoritäten von der Grenzfläche abstoßen und damit die Oberflächenrekombination unterdrücken. Zusätzlich erreichen diese Schichten eine sehr gute chemische Passivierung durch defektarmes Aufwachsen und das Sättigen offener Bindungen, die als Rekombinationszentren agieren.

Diese Arbeit befasst sich mit der elektrischen Charakterisierung der passivierenden Grenzflächen für Silizium-Solarzellen. Aufladungseffekte in den Al_2O_3 -Passivierungsschichten werden systematisch untersucht und können kurzfristig die Feldeffektpassivierung verbessern. Das Einbringen sehr dünner SiO_2 - oder HfO_2 -Schichten in die Al_2O_3 -Passivierung modifiziert sowohl die festen Ladungen als auch die eingefangenen Ladungen. Ein Zusammenhang zwischen beiden Effekten wird untersucht und es kann eine lineare Korrelation hergestellt werden. Strukturelle Änderungen des Al_2O_3 werden als Ursache dieses Verhaltens vermutet. Darüber hinaus zeigen die Messungen, dass die festen Ladungen im Al_2O_3 unmittelbar an die Grenzfläche mit dem Silizium und dem nativen Oxid gebunden sind. Wohingegen die Ausbildung der Haftstellen erst ab einer Schichtdicke von mehr als 0,5 nm beobachtet wird.

Danach wird die Realisierung einer leitfähigen Passivierung auf der Basis von Al_2O_3 - und TiO_2 -Schichten studiert. Die Einflüsse der Variation der Schichtstapel und der thermischen Nachbehandlung werden untersucht. Eine dünne Al_2O_3 -Grenzschicht passiviert die Siliziumoberfläche, während die TiO_2 -Deckschicht eine hohe Leitfähigkeit erzeugt. Schichtstapel mit einer 5 nm Al_2O_3 -Grenzschicht und einer 20 nm TiO_2 -Deckschicht erzielen die besten Ergebnisse und zeigen Potenzial zur Effizienzsteigerung von Silizium-Solarzellen.

Zuletzt wird das Messverfahren BiasMDP entwickelt. Diese Methode erlaubt die Charakterisierung der Einflüsse der chemischen und der Feldeffektpassivierung auf Basis der Lebensdauerermessung mit angelegter Spannung. Referenzmessungen bestätigten die Funktionalität der BiasMDP. 2-dimensionale Vermessungen an inhomogenen Passivierungen veranschaulichen die Möglichkeiten der Methode zur Prozesskontrolle in der Fertigung.

Diese Thesen demonstrieren die Bedeutung der elektrischen Charakterisierung an Passivierungsschichten. Durch die gewonnenen Erkenntnisse können die Passivierungen stetig verbessert, die Effizienz gesteigert und die Kosten reduziert werden.

Inhaltsverzeichnis

Abstract

Kurzzusammenfassung

Formel- und Symbolverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

1 Einleitung

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Solarzelle

2.1.1 pn-Übergang

2.1.2 Aufbau einer PERC-Solarzelle

2.2 Rekombinationsmechanismen und
Ladungsträgerlebensdauer

2.2.1 Ladungsträgerrekombination

2.2.2 Ladungsträgerlebensdauer als Funktion
des Oberflächenpotentials

2.3 Oberflächenpassivierung und
Passivierungsmaterialien

2.3.1 Oberflächenpassivierung

2.3.2 Materialeigenschaften ausgewählter
Passivierungsschichten

2.3.3 Modelle zur Bildung fester Ladungen

2.3.4 Modelle zum Transport elektrische
Ladungen

3 Probenherstellung und Charakterisierungsmethoden

3.1 Probenherstellung

3.1.1 Abscheidung der Passivierungsschicht

3.1.2 Thermische Nachbehandlung

3.1.3 Abscheidung der Kontaktelektroden

3.2 Charakterisierungsmethoden

3.2.1 Ladungsträgerlebensdauerermessung

3.2.2 Spannungsabhängige Kapazitätsmessung

3.2.3 Strom-Spannungs-Messung

3.2.4 Spektroskopische Ellipsometrie

3.2.5 Raman-Spektroskopie

3.2.6 Partikelmessung

3.2.7 Transmissionselektronenmikroskopie

4 Präsentation und Diskussion der Ergebnisse

4.1 Charakterisierung eingefangener Ladungen im Aluminiumoxid

4.1.1 Statische und transiente Kapazitätsmessung

4.1.2 Modellbildung für eingefangene Ladungen

4.2 Leitfähigkeit in Titandioxid/Aluminiumoxid Schichtstapeln

4.2.1 Nanolamine zur Erhöhung der Leitfähigkeit

4.2.2 Thermische Nachbehandlung zur Erhöhung der Leitfähigkeit

4.2.3 Modellbildung zum dominierenden Leitungsmechanismus

4.3 Lebensdauer mit angelegter Spannung

4.3.1 Grundlegende Charakteristiken des Messverfahrens

4.3.2 Vergleich der Messmethodik mit Referenzmessungen

4.3.3 Berechnung und Simulation der Ladungsträgerlebensdauern

4.3.4 2-dimensionale Vermessung der Passivierungsschichten

5 Zusammenfassung und Ausblick

Anhang

Literaturverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Publikationsliste

Lebenslauf

Danksagung

Formel- und Symbolverzeichnis

ε	Permittivität
ψ	Oberflächenpotenzial
Φ	Barrierehöhe
ϕ	Austrittsarbeit
ρ	spezifischer Widerstand
σ	Einfangsquerschnitt
τ	Lebensdauer
ω	Kreisfrequenz
A	Auger-Rekombinationskoeffizient
a	Proportionalitätsfaktor
B	Koeffizient der strahlenden Rekombination
C	Kapazität
D	Dichte
d	Schichtdicke
E	Energie
f	Frequenz
FF	Füllfaktor
h	Plank'sches Wirkungsquantum
J	Stromdichte
k_B	Boltzmann-Konstante
L	Länge
m	Masse

n	Elektronendichte
p	Löcherdichte
Q	Ladungsdichte
q	Elementarladung
R	Widerstand
S	Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit
T	Temperatur
t	Zeit
U	Spannung
v	Geschwindigkeit
W	Weite

Abkürzungsverzeichnis

a-Si	amorphes Silizium
Al _i	interstitielles Aluminium
ALD	Atomlagenabscheidung
AFORS- HET	Simulationssoftware
BiasMDP	Lebensdauerermessung mit angelegter Spannung
CVD	chemische Gasphasenabscheidung
FG	Formiergas
FZ	Zonenschmelzverfahren
hf	hohe Frequenz
μPCD	mikrowellen-detektiertes Fotoleitfähigkeitsabklingen
MDP	mikrowellen-detektierte Fotoleitfähigkeit
MOS	Metall-Oxid-Silizium-Struktur
neg	negative Polarität
nf	niedrige Frequenz
O _i	Zwischen-Gitter-Sauerstoff
PECVD	plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung
PERC	Passivierte Emitter und Rückseite Zelle
pos	positive Polarität
RLZ	Raumladungszone
Si	Silizium

SRH	Shockley Read Hall Oberflächenrekombination
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
V_A	Aluminiumleerstelle
V_O	Sauerstoffvakanz

1 Einleitung

Die Energiewende ist die größte politische und ökologische Herausforderung des 21. Jahrhunderts. Der Übergang von einer nicht nachhaltigen fossilen Energieversorgung zu einer nachhaltigen regenerativen Energieversorgung muss konsequent und kontinuierlich erfolgen. Nach dem fünften Sachstandsberichts des Weltklimarates ist es sehr wahrscheinlich (> 95 %), dass die Erderwärmung vom Menschen verursacht wird [1]. Um die Erwärmung auf 2 °C zu limitieren, muss die globale CO₂-Emmission substantiell reduziert werden. Die Kernenergie kann keine Lösung sein, da die Risiken der Nutzung von unvorstellbarem Ausmaß sind, wie die Unfälle in Amerika (Three Mile Island 1979), in Europa (Tschernobyl 1986), und in Asien (Fukushima 2011) zeigten, bei denen tausende von Menschen starben und ganze Landstriche für Jahrhunderte verseucht wurden.

Regenerative Energien bieten praktisch unerschöpfliche Ressourcen, da sie kontinuierlich innerhalb kurzer Zeit erneuert werden. Zur Stromerzeugung dienen vor allem Wasserkraft, Windenergie, Biomasse, Fotovoltaik, Solar- und Geothermie. Der Ausbau der regenerativen Energien wird stetig vollzogen, so steigt der Anteil der regenerativen Energien an der Stromproduktion in Deutschland voraussichtlich auf 33 % in 2015 [2]. Die Fotovoltaik ist eine der Schlüsseltechnologien der erneuerbaren Energien, denn diese wandelt die Strahlung der Sonne direkt in elektrische Energie um. Der Ausbau der Fotovoltaikkapazitäten summiert sich jährlich auf ca. 30 % (37 GWp in 2014). In einigen Regionen der Welt sind die Stromgestehungskosten schon niedriger als die fossiler Energieträger [3]. Aufgrund der technologischen Fortschritte werden die Kosten weiter sinken. Der größte Teil der Solarzellen basiert auf kristallinen

Silizium ($> 90\%$ [4]). Eine der größten Effizienzsteigerungen in den letzten Jahren war die Passivierung der Solarzelle-Rückseite. Mit der sogenannten passivierten Emitter und Rückseiten Zelle (PERC) wird im industriellen Maßstab eine Effizienz von bis zu 21% [5] erreicht. Diese Zellen basieren auf p-leitendem Silizium, welches mit Aluminiumoxid (Al_2O_3) passiviert wird. Al_2O_3 ermöglicht eine hervorragende Passivierung der Siliziumoberfläche. Das Aufwachsen auf Silizium ist sehr defektarm und eine thermische Nachbehandlung sättigt offene Bindungen, somit werden die Rekombinationszentren an der Siliziumoberfläche stark reduziert. Außerdem bildet Al_2O_3 an der Grenzfläche zum Silizium negative Ladungen, diese stoßen Elektronen von der Oberfläche ab und mindern somit effektiv die Oberflächenrekombination.

Die nächste Generation von Solarzellen könnte auf einer leitfähigen Passivierungsschicht beruhen, denn bei den PERC-Zellen muss die Passivierung lokal geöffnet werden um die Zelle zu kontaktieren. Diese Kontakte sind starke Rekombinationszentren und reduzieren die Effizienz der Zelle um ca. $0,4$ Prozentpunkte [6]. Für die Weiterentwicklung der Passivierungskonzepte sind genaue Analysen ihrer Eigenschaft notwendig.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der elektrischen Charakterisierung passivierender Grenzflächen für Silizium-Solarzellen. Das [Kapitel 2](#) liefert einen Überblick der theoretischen Grundlagen zum Verständnis dieser Arbeit. Zunächst wird das Wirkprinzip einer Solarzelle am Beispiel der PERC-Zelle vorgestellt. Anschließend werden ausführlich die Rekombinationsmechanismen als Funktion des Oberflächenpotenzials erläutert. Daraus werden wichtige Merkmale der Passivierungsschichten abgeleitet. Abgeschlossen wird das Grundlagenkapitel mit der

Vorstellung von Modellen zur Ladungsbildung im Al_2O_3 und zum Ladungstransport durch Oxidschichten.

In [Kapitel 3](#) werden die Prozesse zur Probenherstellung erläutert, diese umfassen die Schichtabscheidung, die thermischen Nachbehandlung und die Kontaktierung. Danach folgt ein kurzer Überblick über die angewandten Charakterisierungsmethoden, dabei sind die elektrische Charakterisierung und die Messung der Ladungsträgerlebensdauer von besonderer Bedeutung zur Beurteilung der Passivierungsschichten.

[Kapitel 4](#) stellt die Experimente und deren Ergebnisse dar. In [Abschnitt 4.1](#) werden Aufladungseffekte an Al_2O_3 -Passivierungen auf Basis von Kapazitätsmessungen charakterisiert. Durch das Einführen von SiO_2 - und HfO_2 -Grenzschichten und -Zwischenschichten können sowohl die festen als auch die eingefangenen Ladungen parametrisiert werden. Auf Basis dieser Kapazitätsmessungen wird ein Modell zur Lage der festen und eingefangenen Ladungen im Al_2O_3 erarbeitet.

In [Abschnitt 4.2](#) werden Al_2O_3 - und TiO_2 -Schichten kombiniert um eine leitfähige Passivierung zu realisieren. Auswirkungen der Schichtvariation und der thermischen Nachbehandlung werden untersucht und abschließend ein Modell zu den Leitungsmechanismen diskutiert.

Im [Abschnitt 4.3](#) wird das Messverfahren der BiasMDP vorgestellt. Die Methode wurde während dieser Arbeit entwickelt und ermöglicht die Unterscheidung zwischen den Einflüssen der chemischen und der Feldeffektpassivierung. Zunächst werden grundlegende Eigenschaften der Messung charakterisiert und diese anschließend mit den Ergebnissen der Referenzmessungen verglichen. Abschließend werden

die Möglichkeiten der BiasMDP zur Vermessung ganzer Wafer demonstriert.

Im [Kapitel 5](#) werden die Ergebnisse der Untersuchung zusammengefasst und ein kurzer Ausblick auf weiterführende Untersuchungen gegeben.