

DIPLOM - AUFGABE

(D 265)

für

cand.ing. Volker LEHMANN

Charakterisierung von Solar-Si durch elektrochemi-  
sche Messungen an Halbleiter-Elektrolyt-Kontakten

(Prof. Dr. G. Arlt)



07. SEP 1982

*J. W. Schwaiger*  
Der Vorsitzende  
des Prüfungsausschusses

Direktion:  
Prof. Dr. G. Arlt  
Tel.: 80782-13  
Prof. Dr. K. A. Hammerl

Dienstgebäude:  
Walter-Schottky-Haus  
Sommerfeldstraße  
5109 Aachen

Telefonvermittlung  
(0241) 801  
Fernschreiber  
0032704

Bahnstation  
Aachen-West

Die vorliegende Arbeit wurde in den Forschungslaboratorien  
der Fa. Siemens AG in München durchgeführt.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Arlt und Herrn Dr. Grabmaier,  
die diese Diplomarbeit ermöglicht haben; Herrn Dr. Föll,  
der mit viel Interesse die Arbeit betreut hat, und Frau  
Bernewitz, die mit manchem Rat weiterhalf. Herrn Geim ist  
zu danken für anregende Diskussionen und die Messungen an  
Schottky-Kontakten. Weiterhin danke ich Herrn Hoyler für  
die sorgfältige Durchführung der notwendigen Bedampfungen,  
wie auch Frau Huber, Herrn Eckers und Herrn Dr. Oppolzer  
für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen.

Ich versichere, nur die Betreuung der oben genannten Per-  
sonen in Anspruch genommen zu haben. Die benutzte Literatur  
ist vollständig angegeben.

*J. Lehmann*

*V.L. → H. Föll*

*Grüße  
Johann*

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	
2.1 Redoxenergien und Bandstruktur	3
2.2 Elektronische Prozesse am Halbleiter-Elektrolytkontakt	4
2.3 Chemische Prozesse am Halbleiter-Elektrolytkontakt	8
3. Mechanordnung und Elektrolyt	
3.1 Probenhalter	10
3.2 Meßplatz	10
3.3 Elektrolyt	14
4. Probenmanipulation	
4.1 Reinigung und Kontaktierung	16
4.2 Elektropolieren	16
4.3 Oszillationen	19
4.4 Anodische Schichten	21
5. Integrale Charakterisierungsverfahren	
5.1 Eigenschaften des Schottky-Kontakts	25
5.2 Vergleichsmessungen zwischen Schottky-Kontakt und Si-Elektrolytkontakt	28
6. Lokale Charakterisierungsverfahren	
6.1 Defektätzung	32
6.2 Relieätzung	34
6.3 Laserscanning	35
7. Zusammenfassung und Ausblick	38
8. Anhang	
8.1 Vergleichsmessungen	39
8.2 Verzeichnis der verwendeten Symbole	46
8.3 Literaturverzeichnis	47

1. Einleitung

Innerhalb des Projektes "Solar-Silizium" bei der Siemens AG München werden Verfahren entwickelt, um mit geringem Kostenaufwand für photovoltaische Zwecke geeignetes Silizium herzustellen. Zur Charakterisierung des Materials werden zum Beispiel Schottky-Kontakte, oder genauer MIS (Metal-Insulator-Semiconductor)-Kontakte, aufgebracht und die Strom-Spannungskennlinien gemessen. Ein Nachteil dieser Methode ist der hohe Arbeitsaufwand zur Probenpräparation (sägen, läppen, polieren, reinigen, bedampfen). Da für die metallographische Untersuchung (chemische Ätzverfahren, Mikroskopie) bereits ein Labor zur Verfügung stand und darüberhinaus bekannt war, daß eine Defektätzung auch elektrochemisch durchgeführt werden kann, lag es nahe, ein elektrochemisches Charakterisierungsverfahren anzustreben.

Vorversuche /1,2/ ergaben, daß an einer beleuchteten Siliziumprobe, die mit einem geeigneten Elektrolyten in Kontakt ist, ein Photostrom meßbar ist. Weiterhin zeigten sich bei verschiedenen Ätzungen von polykristallinen Proben im Elektrolyten Charakterisierungsmöglichkeiten in bezug auf Kristallbaufehler und Verunreinigungen.

Ziel dieser Arbeit ist die Erstellung eines Meßplatzes, der bei einfacher und schneller Probenpräparation einen definierten Proben-Elektrolytkontakt sicherstellt. Es soll eine Meßmethodik an Referenzproben mit bekannten Eigenschaften erarbeitet werden und die elektronischen und chemischen Vorgänge am Halbleiter-Elektrolytkontakt soweit verstanden werden, daß eine integrale Charakterisierung (Photostrom und Sperrstrom bei definierter Probenoberfläche und Beleuchtung), sowie eine lokale Charakterisierung (Messungen an Kristallstörungen und deren Ätzung) verschiedener Solar-Si-Materialien möglich ist.

Bei der vorliegenden schriftlichen Ausarbeitung ergaben sich die in Ihrer Thematik sehr unterschiedlichen Kapitel 2 bis 6. Um den Zusammenhang zu wahren, erfolgt die Diskussion der Ergebnisse innerhalb der Kapitel.

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1 Redoxenergien und Bandstruktur

Die Zustandsdichte der Elektronen in Metallen und Halbleitern wird beschrieben durch ihre Bandstruktur. Die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Zustandes mit der Energie  $E$  ist gegeben durch die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion, bei den hier betrachteten Temperaturen mit genügender Genauigkeit auch durch die Boltzmann-Funktion  $f_B(E)$  mit

$$f_B(E) = \exp(-(E - E_F)/KT) \quad (1)$$

und  $E_F$  = Fermienergie ( $KT$  hat die übliche Bedeutung, siehe Abschnitt 8.2).

In Elektrolyten ist die energetische Verteilung der Elektronenzustände bestimmt durch die Zustandsdichten der Elektronenakzeptoren (das heißt den oxidierten Teil eines Redoxsystems); beziehungsweise durch die Donatoren (das heißt den reduzierten Teil des Systems). Die Energie eines Elektronenzustandes wird auch hier durch die Differenz zu einem anderen Niveau beschrieben (hier eines Elektrons im Unendlichen). Die Zustandsdichte ist eine Funktion der Konzentration des Elektrolyten. Die an sich scharfen Energien  $E_{red}$  und  $E_{ox}$  (siehe Fig. 1) werden durch die endliche Temperatur der Flüssigkeit, d.h. durch Fluktuationen der kinetischen Energie und der Solvat-Hülle eines Ions "verschmiert". Die über die Zeit gemittelte Energieverschmierung von  $E_{red}$  und  $E_{ox}$  im Elektrolyten ist (nach Gerischer /3/) eine Gaußverteilung (siehe Fig. 1) gegeben durch

$$W_{ox}(E) = (4\pi KTE_R)^{-1/2} \cdot \exp(-(E-E_{ox})^2/4\pi KTE_R) \quad (2)$$

$$W_{red}(E) = (4\pi KTE_R)^{-1/2} \cdot \exp(-(E-E_{red})^2/4\pi KTE_R) \quad (3),$$

mit  $E_{\text{Redox}} = E_{\text{Redox}} - E_{\text{R}}$  (4)  
 $E_{\text{Ox}} = E_{\text{Redox}} + E_{\text{R}}$  (5).

Durch diese Gleichung wird  $E_{\text{Redox}}$  definiert.

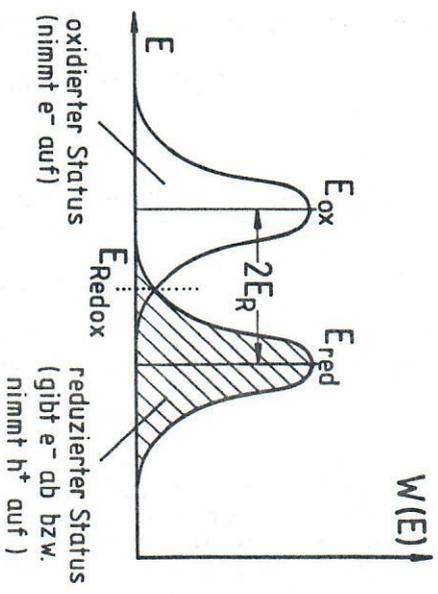


Fig. 1: Die energetische Verteilung der Elektronenzustände um die diskreten Energien  $E_{\text{Ox}}$ , der oxidierten Spezies und  $E_{\text{Red}}$ , der reduzierten Spezies, die sich in Abhängigkeit von der Temperatur im Elektrolyten einstellt.

2.2 Elektronische Prozesse am Halbleiter-Elektrolytkontakt

Betrachtet man zunächst eine Metallelektrode, so ist im thermodynamischen Gleichgewicht  $E_{\text{Redox}} = E_{\text{Fermi}}$ , wobei die Rate der Elektronenübergänge vom Metall zum Elektrolyt, derjenigen in entgegengesetzter Richtung entspricht. Durch Anlegen einer Spannung wird das Fermi-niveau der Elektrode gegenüber  $E_{\text{Redox}}$  nach oben verschoben (bei kathodischer Polung) oder nach unten (bei anodischer Polung). Die Folge ist, daß nun der Elektronentransfer in eine Richtung überwiegt, es fließt ein Strom.

Beim Halbleiter kann jedoch nur dann ein Strom fließen, wenn frei bewegliche Ladungsträger in genügender Dichte vorhanden sind. Das ist jedoch in der Verarmungszone eines dotierten Halbleiters, wie sie sich am Elektrolytkontakt einstellen kann, nicht der Fall. So wird zum Beispiel bei einem p-leitenden Material bei kathodischer Spannung nur ein minimaler (Sperr-) Strom über den Halbleiter-Elektrolytkontakt fließen. Durch Einwirkung von Licht können nun Elektron-Lochpaare erzeugt werden. Betrachtet man weiterhin p-leitendes Material, so werden bei kathodischer Polung die Elektronen vom oxidierten Teil des Redoxsystems aufgenommen, während die Löcher durch den Halbleiter abfließen. Es ist nun ein Photostrom  $I_p$  meßbar, der von der Intensität des eingestrahnten Lichts sowie den Eigenschaften des Halbleiters abhängig ist (z.B. Diffusionslänge).

In Fig. 2 sind die gemessenen I-U-Kennlinien eines p-Silizium-Elektrolytkontaktes; in Fig. 3 eines n-Silizium-Elektrolytkontaktes zusammen mit Modellen zur Bandstruktur und Redoxenergien für den unbelichteten sowie den beleuchteten Zustand aufgetragen. Bei realen Halbleitern ist der Mechanismus des Elektronenübergangs von Oberflächenzuständen mitbestimmt, sie sind in der Abbildung durch vertikale Balken an den Bandrändern angedeutet.

Aus den bisherigen Erläuterungen ergibt sich, daß der Halbleiter-Elektrolytkontakt in seinem elektrischen Verhalten deutliche Parallelen zum Schottky-Kontakt zeigt. In Kap. 5 wird auf die Stromtransportmechanismen des Schottky-Kontakts noch näher eingegangen und die Ähnlichkeiten zum Halbleiter-Elektrolytkontakt anhand von Meßergebnissen untersucht.

### P-Silizium

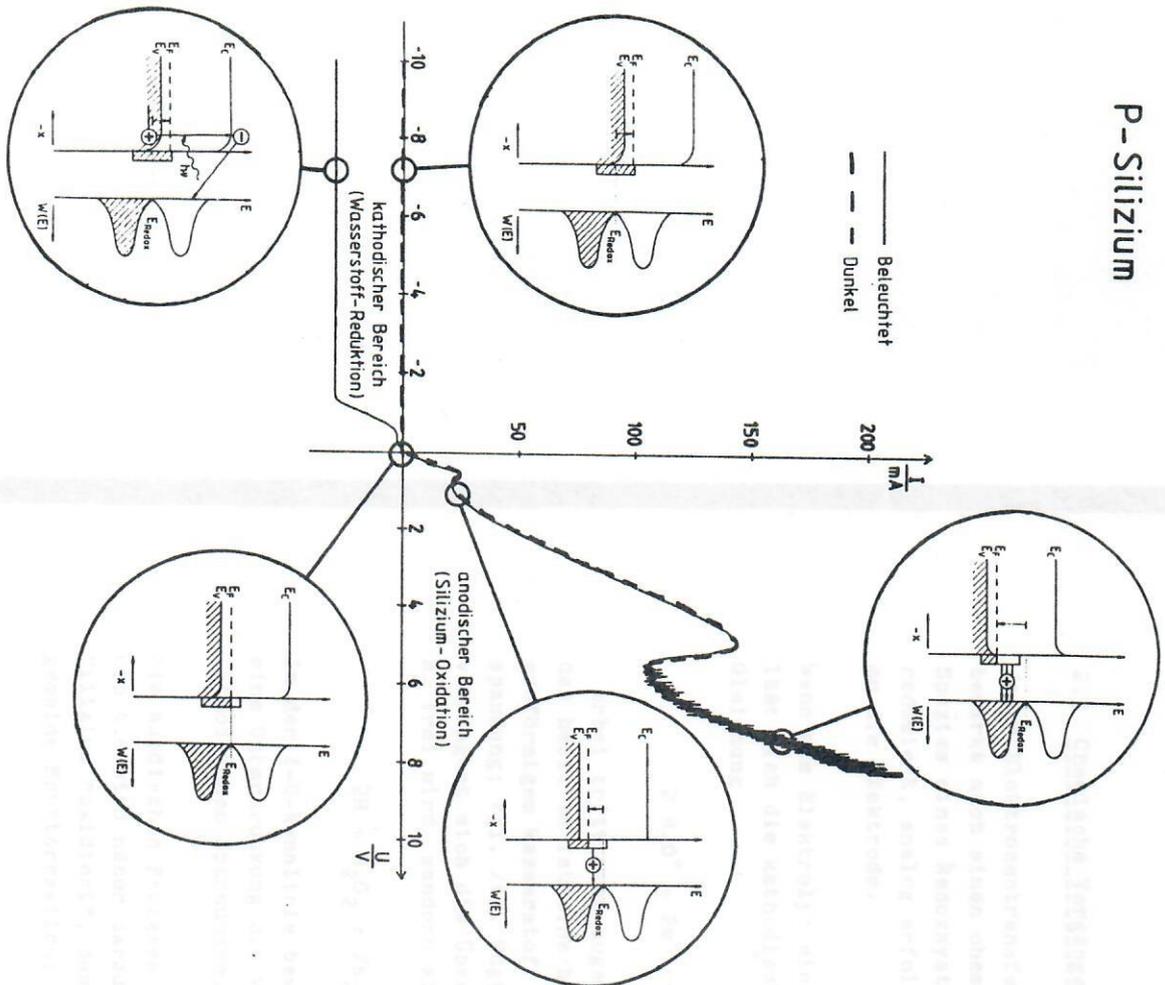


Fig. 2: In der Versuchsanordnung gemessene typische I-U-Kennlinie eines p-Silizium-Elektrolytkontakts mit Modellen zu den Mechanismen der Elektronenübergänge für den unbeluchteten sowie den beleuchteten Zustand.

### N-Silizium

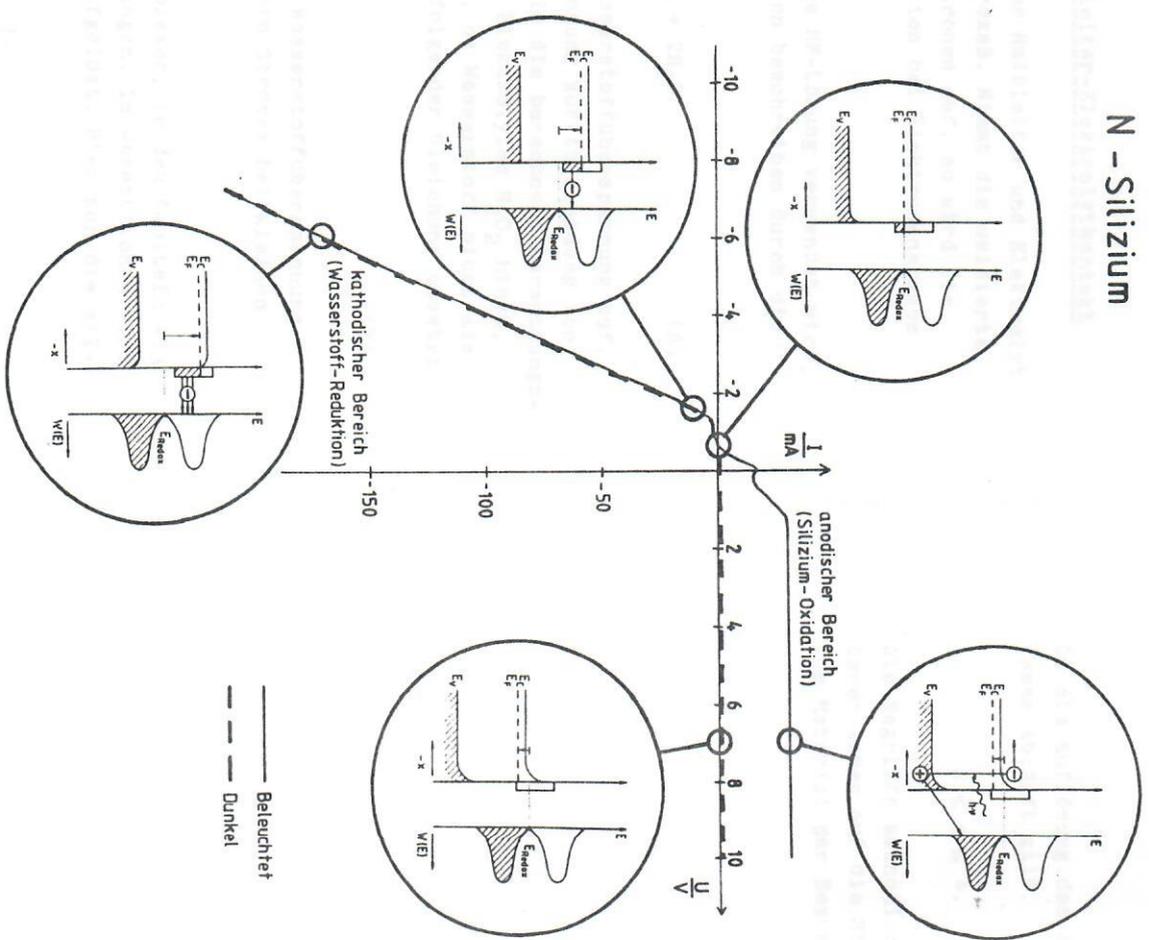


Fig. 3: In der Versuchsanordnung gemessene typische I-U-Kennlinie eines n-Silizium-Elektrolytkontakts mit Modellen zu den Mechanismen der Elektronenübergänge für den unbeluchteten sowie den beleuchteten Zustand.

### 3. Mehanordnung und Elektrolyt

#### 3.1 Probenhalter

Der Probenhalter soll einen guten Rückseitenkontakt der Probe sowie einen Elektrolytkontakt definierter Fläche bei problemlosem Probenwechsel sicherstellen. Um diese Bedingungen zu erfüllen, wurde eine verschraubbare Konstruktion gewählt, die durch austauschbare Loch- und Schlitzblenden einen Elektrolytkontakt definierter Fläche und beliebiger Geometrie (bis 30 mm Ø) erlaubt. Ein guter Rückseitenkontakt ist durch eine Kupferplatte sichergestellt, die durch Spiralfedern an die metallisierte Probenrückseite angepreßt wird.

Die Bezugsselektrode, die zur stromlosen Messung der Potentialdifferenz Elektrolyt - Probe benötigt wird, ist in Form eines flexiblen Pt-Drahtes im Probenhalter integriert. Es wurden Messungen mit verschiedenen Bezugsselektrodenabständen durchgeführt. Bei einem Abstand von 1 - 2 mm hat der Spannungsabfall im Elektrolyten keinen meßbaren Einfluß mehr auf die Ergebnisse. Bei verschiedenen Bezugsselektrodenmaterialien ergeben sich Verschiebungen der Meßkurven über der Spannungsachse entsprechend der Spannungsreihe der Metalle. Alle im folgenden durchgeführten Messungen beziehen sich auf eine Platin-Bezugsselektrode.

#### 3.2 Meßplatz

Der Stromkreis ist über eine großflächige Platin-Elektrode geschlossen. Material und Anordnung dieser Elektrode ist ohne Einfluß auf die Messungen. Probenhalter und Elektrode werden in die oben offene elektrolytische Zelle eingeschoben (siehe Fig. 4).

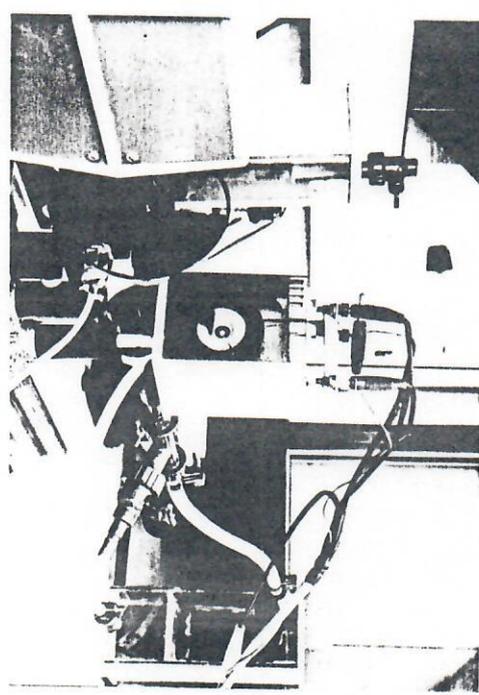


Fig. 4: Elektrolytzelle mit eingeschobenem Probenhalter. (Die Probe ist als dunkle Kreisfläche mit hellem "Laserpunkt" in der Mitte zu erkennen).

Aus Vorversuchen ist bekannt, daß für gesicherte Messungen einige Bedingungen hinsichtlich der Mehanordnung zu erfüllen sind. So verfälschen zum Beispiel Wasserstoffbläschen, die im kathodischen Bereich entstehen, die Meßergebnisse, da sie die gleichmäßige Benetzung der Probe stören. Dieser Effekt wird verhindert, indem die Probe durch eine Düse vom Elektrolyten angeströmt wird. Zur Umwälzung des Elektrolyten dient eine Teflon-Faltenbalgpumpe. In den Kreislauf wurde ein Kühler/Heizer eingefügt, um Temperaturabhängigkeiten zu messen und ein Teflonmembranfilter (5 µm) um, speziell beim Laserscanning, störende Staubpartikel zu entfernen (siehe Fig. 5). Alle mit dem Elektrolyten in Kontakt stehenden Teile sind in Hart-PVC (Probenhalter und Zelle), Teflon oder Platin ausgeführt.

## Aufbau des Meßplatzes

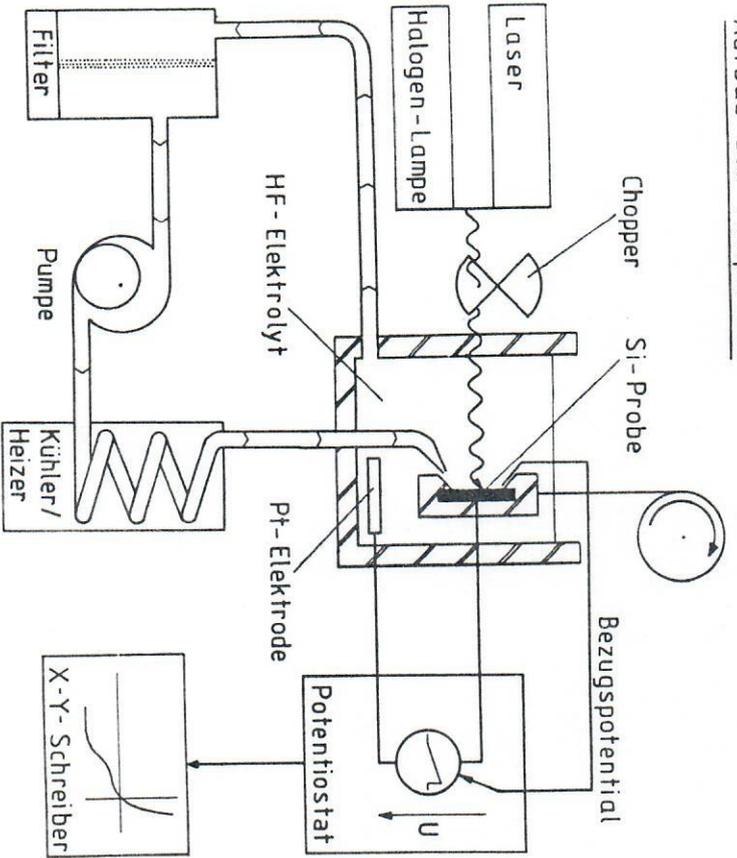


Fig. 5: Übersichtspllan zur Meßplatzanordnung.

Der Potentiostat entspricht einer idealen Spannungsquelle ( $-14 \text{ V} < U < 14 \text{ V}$ ) und ermöglicht ein rampenförmiges Durchfahren verschiedener Spannungsbereiche mit wählbarer Geschwindigkeit. Der an den Potentiostaten angeschlossene X-Y-Schreiber erlaubt die graphische Aufzeichnung von Strom-Spannungs- sowie Strom-Zeit-Kurven.

Die elektrolytische Zelle wurde auf einer optischen Bank montiert zusammen mit einer Halogen-Lampe (100 W), die mit einer geeichten (Solarex) Testzelle auf eine Beleuchtungsintensität am Ort der Probe entsprechend  $AM1$  (Air Mass  $1 = 925 \text{ W/m}^2$ ) eingestellt wurde. Die spektrale Verteilung der Halogen-Lampe unterscheidet sich durch einen höheren Rotanteil vom Sonnenspektrum; dies muß bei Wirkungsgradabschätzungen berücksichtigt werden. Da die Spannungs-bereiche sehr langsam durchfahren werden, um chemische Effekte (wie Sättigung der Elektroden mit Wasserstoff etc.) weitgehend auszuschalten, gleichzeitig sich aber die Probenoberfläche (durch Herauslösen von Verunreinigungen etc.) verändert, ist zur exakten Messung des Photostroms eine gepulste Beleuchtung vorteilhaft.

Um eine ortsauflösende Messung des Photostroms zu ermöglichen, wird die Halogen-Lampe durch einen Laser (He-Ne,  $632,8 \text{ nm}$ ,  $5 \text{ mW}$ ) und eine Optik (zur Fokussierung des Strahls) ersetzt. Die horizontale Bewegung der Probe mittels Motor und Untersetzungsgetriebe (wie noch in Fig. 5 dargestellt) wurde durch einen regelbaren Schiebeträger ersetzt, der die Optik bewegt; "Laserscanning" ist damit möglich. Für Messungen hoher Auflösung (z.B. an Korngrenzen) sind jedoch feinmechanische Verbesserungen notwendig (Gesamtansicht des Meßplatzes in Fig. 6).

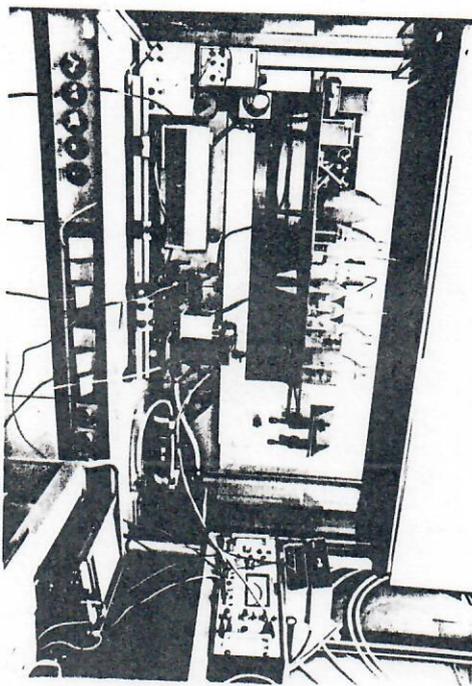


Fig. 6: Gesamtansicht des Meßplatzes (Potentiostat und Plotter rechts, Elektrolytzeile Mitte, Pumpe und Filter dahinter, Laser und Chopper auf optischer Bank links).

### 3.3 Elektrolyt

Die Auswahl an geeigneten Elektrolyten ist sehr klein, falls der Elektrolyt auch Ätzaufgaben an Siliziumproben erfüllen soll. Versuche mit Kalilauge und Ammoniumfluorid waren in bezug auf das Ätzverhalten nicht zufriedenstellend. Als günstiger Elektrolyt erwies sich Flußsäure, die mit Wasser auf 2,5 Gewichtsprozent (= 1,25 N) verdünnt wurde. Die Verdünnung wurde aus Sicherheitsgründen vorgenommen, aber auch da Elektropolieren bei über 10 %iger Konzentration schlechtere Ergebnisse liefert. Alle im weiteren beschriebenen Elektrolytkonzentrationen  $c$  beziehen sich auf Gewichtsprozent HF in wässriger Lösung.

Die steigende Konzentration des Elektrolyten vergrößert auch seine Leitfähigkeit und damit die Steigung der I-U-Kennlinie, soweit die elektronischen Prozesse am Halbleiter-Elektrolytkontakt nicht strombegrenzend sind. Ähn-

lich wirkt eine Temperaturerhöhung, da sie den Dissoziationsgrad  $\alpha$  des Elektrolyten erhöht.

Für die Praxis ist die schlechte Benetzung der Siliziumproben mit verdünnter HF ein äußerst störender Faktor; so sind in Flußsäure, die nicht mit einem Netzmittel versehen wurde, keine Messungen möglich. Äthylalkohol verbessert die Benetzung, muß aber dazu in recht hohen Konzentrationen (10 - 50 Vol.%) vorliegen. Ein Netzmittel aus der Photochemie (Mirasol) zeigte schon in sehr geringen Konzentrationen (6 Tropfen/l) gute Benetzungseigenschaften und wurde für alle weiteren Messungen verwendet.

#### 4. Probenmanipulation

##### 4.1 Reinigung und Kontaktierung

Ein Vorteil der elektrolytischen Meßmethode ist der geringe präparative Aufwand. Die zu messende Probe sollte plangeschliffen sein; weiterhin ist bei stark verunreinigten Proben eine Reinigung vorteilhaft. Bei organischen Verunreinigungen (z.B. durch Aufkleben beim Schleifen oder Läppen) wird die Probe 10 min in  $\text{HNO}_3$  gekocht und anschließend nochmals 10 min in "RCA-Lösung" (10 % Ammoniaklösung, 20 % Wasserstoffsuperoxid, 70 % Wasser).

Die Qualität des Rückseitenkontakts ist wichtig, da beim Elektropolieren Stromdichten bis  $500 \text{ mA/cm}^2$  auftreten und ein nicht-ohmscher Kontakt die Kennlinienform verfälscht. Nach anfänglichen Schwierigkeiten ergab ein Gallium-Indium-Eutektikum (bei Raumtemperatur flüssig), das mit einem Diamant in die Probenrückseite eingerieben wird, gute ohmsche Kontakte mit kleinen Kontaktwiderständen bei n- und p-Materialien, deren spezifischer Widerstand kleiner etwa  $10 \Omega \text{ cm}$  ist. Bei Proben mit höherem spezifischem Widerstand läßt sich mit dieser Methode ebenfalls ein ohmscher Kontakt erzielen, der jedoch relativ hochohmig sein kann und bei hohen Stromdichten berücksichtigt werden sollte. Bei hochohmigen n-Si-Proben empfiehlt es sich, zwei separate Kontaktflecken aufzubringen und die I-U-Kennlinie zwischen ihnen zu messen (mit dem Potentiostat leicht möglich). Diese Kennlinie sollte rein ohmsch sein. Ähnlich günstig ist das Aufdampfen von Aluminium auf p-Siliziumproben sowie Titan auf n-Silizium.

##### 4.2 Elektropolieren

Das Elektropolieren ist seit langem in der Metallurgie bekannt und stellt eine gute Alternative zur mechanischen Politur dar. Es beruht auf einer höheren Ätzzrate an "Bergen" im Vergleich zu "Tälern" der Probenoberfläche.

Diese unterschiedlichen Ätzzraten werden durch die geringere Diffusionsgeschwindigkeit der chemisch aktiven Komponenten in "Tälern" hervorgerufen. Um bei Silizium spiegelnde und makroskopisch ebene Politur zu erreichen, läßt man die Probe in speziellen Politurlösungen bei definierten Stromdichten rotieren /6/.

Bei gezielten Versuchen erwies sich auch der hier benutzte Elektrolyt (siehe Kap. 3.3) als geeignet für das Elektropolieren von Siliziumproben. Die günstigste Stromdichte  $J_{\text{pol}}$  beträgt etwa  $100 \text{ mA/cm}^2$  (Fig. 7). Bei einer Ätzdauer von 60 min läßt sich auf einer geläppten Probe eine spiegelnde Oberfläche erzeugen, deren Qualität der mechanischen Politur entspricht. Die Ätzdauer läßt sich verringern, wenn zuerst bei wesentlich höherer Stromdichte poliert wird. Für die meisten Messungen (z.B. des Photostromes) genügen jedoch Ätzzelten von wenigen Minuten, selbst wenn nur eine geschliffene Probenoberfläche vorlag. Dadurch entsteht zwar keine spiegelnde Oberfläche, jedoch genügt die Oberflächenqualität den Megamforderungen. Bei n-Siliziumproben muß während des Elektropolierens die Probe stark beleuchtet werden ( $0,5 - 1 \text{ W/cm}^2$ ), da der Halbleiter-Elektrolyt-Übergang gesperrt ist und nur der Photostrom die Ätzung ermöglicht.

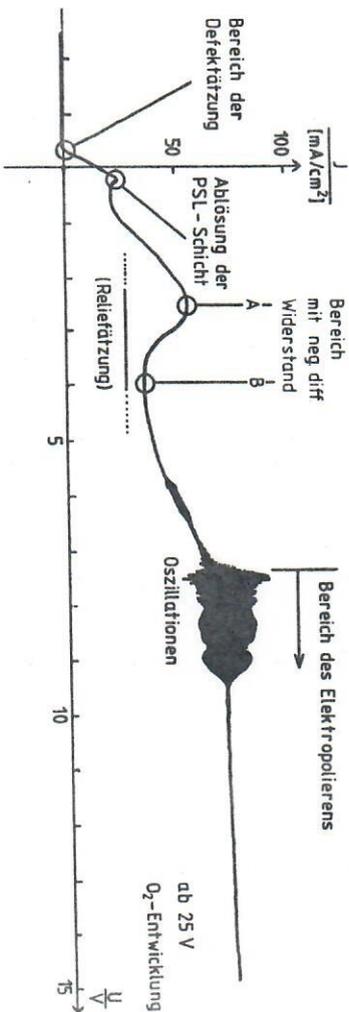


Fig. 7: Anodische Kennlinie des Si-Elektrolyt-Kontakts (bei n-Si ist eine genügende Beleuchtungsstärke erforderlich).

Das Elektropolieren erlaubt während einer Messung durch kurzes Einstellen der Stromdichte  $J_{pol}$  eine frische Oberfläche zu erzeugen. Prinzipiell ist es somit auch möglich, ein Tiefenprofil der verschiedenen Meßwerte zu erhalten, indem Meß- und Polierphase kontinuierlich abwechseln. (Diese Methode wird z.B. zur Bestimmung von Dotierungsprofilen angewendet, siehe /7/).

Um die Ätzrate zu ermitteln, wurden Proben bei verschiedenen Stromdichten  $J$  für eine definierte Zeit  $t$  getätzt und dann die Massendifferenz  $\Delta m$  ermittelt. Es zeigt sich, daß die effektive Valenz  $n$  (siehe Gl. (8)), die sich aus dem Zusammenhang

$$n = \frac{J \cdot A \cdot t}{\Delta m} \cdot \frac{m_{Si}}{e} \quad (9)$$

ergibt, bei einer kritischen Stromdichte  $J_{PSL}$  (siehe Kap. 4.4) von  $n = 4$  für  $J > J_{PSL}$  auf  $n = 2$  für  $J < J_{PSL}$  abfällt (siehe Fig. 8).

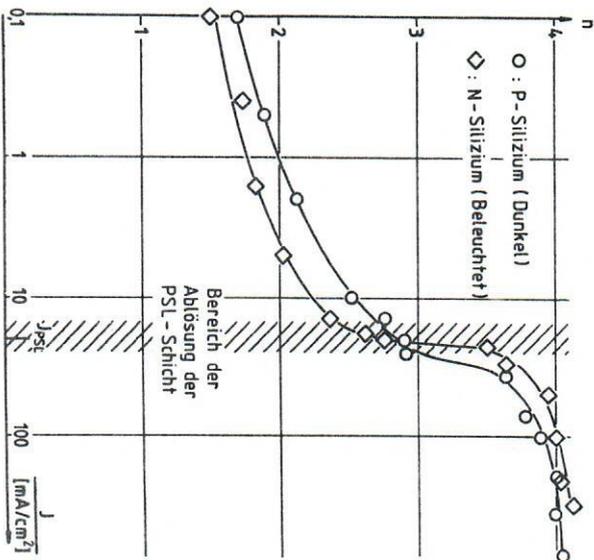
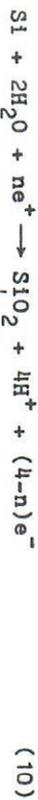


Fig. 8: Effektive Valenz  $n$  mit der ein Si-Atom in Lösung geht in Abhängigkeit von der anodischen Stromdichte  $J$ .

### 4.3 Oszillationen

Im anodischen Bereich der I-U-Kennlinie wurden bei p- sowie stark beleuchtetem n-Silizium Oszillationen beobachtet. Bei Verwendung einer Konstantspannungsquelle traten sinusförmige Stromoszillationen ab Punkt B (bei Anregung, z.B. durch Pumpen) auf, sonst spontan bei höheren Spannungen (siehe Fig. 7). Wurde eine Konstantstromquelle benutzt, so stellten sich Spannungsozillationen spontan ab Punkt A der Kennlinie ein. Turner /8/ erwähnt diese Oszillationen und beschreibt den chemischen Vorgang in diesem Bereich durch



(mit  $n \approx 4$  nach Fig. 8). Er geht jedoch nicht auf den Mechanismus dieses Vorgangs ein.

In der Literatur /9/ konnte jedoch die Beschreibung eines ähnlichen Vorgangs an Eisenelektroden gefunden werden; er wird als "Passivierung" bezeichnet und kann ebenfalls spontane Stromoszillationen bei konstanter Spannung hervorrufen. Die Theorie, daß dieser Effekt auf der Bildung einer "Oxidhaut" beruht, wurde bereits von Faraday aufgestellt /10/.

Charakteristisch für ein schwingungsfähiges System dieser Art ist die Existenz zweier Teilprozesse. Einerseits die von der Stromdichte abhängige Bildung einer Oxidschicht gemäß Gleichung (10) (Passivierung), die mit zunehmender Porenfreiheit (bzw. Dicke) der Schicht zu einem Absinken der Stromdichte führt. Daraus ist auch der Bereich negativen differentiellen Widerstandes in der I-U-Charakteristik, der sowohl an Fe-, wie auch an Si-Elektroden beobachtet wird, zu erklären (siehe Fig. 7). Andererseits würde dieser Prozeß allein nur ein Ende des Stromflusses bei

einer definierten Oxiddicke bedingen. Es tritt jedoch die chemische Auflösung (Aktivierung) der Oxidschicht gemäß Gleichung (11) als elektrolytkonzentrationsabhängiger zweiter Prozeß hinzu. Für bestimmte Bereiche von Konzentration des Elektrolyten und Stromdichte an der Elektrode existiert keine definierte Oxiddicke; das System schwingt. Eigene Versuche ergaben, daß sich die Frequenz der Schwingungen sowohl proportional zur Elektrolyt-Konzentration, als auch zur Stromdichte, bei der die Oszillationen auftreten, verhält. Das heißt der Quotient aus Stromdichte und Konzentration, die beiden bestimmenden Größen der Teilprozesse, ist konstant (siehe Fig. 9).

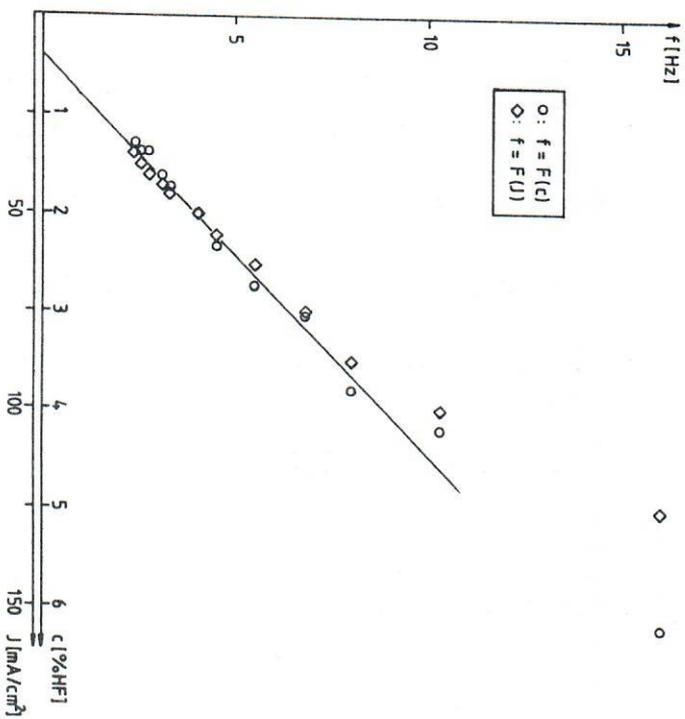


Fig. 9: Frequenz  $f$  der Stromoszillationen, als Funktion der Elektrolytkonzentration  $c$  (Kreise) und als Funktion der Stromdichte  $j$  (Quadrate).

Die Homogenität des Prozesses über der ganzen Probenoberfläche ist durch die extrem hohe Ausbreitungsgeschwindigkeit der Aktivierung zu erklären (bei Eisenelektroden bis 50 m/s /9/).

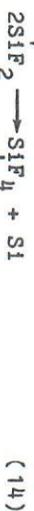
Interessanterweise besteht eine funktionelle Analogie zwischen der Aktivierungsausbreitung und der Erregungsfortpflanzung an Nerven. Beide Vorgänge beruhen letzten Endes auf einer einzigen Eigenschaft, nämlich der reaktionskinetischen Labilität, einerseits der passiven Oxidschicht, andererseits der dünnen Protoplasamembran, die jeweils zwei elektrisch leitende Phasen voneinander trennt /9/.

#### 4.4 Anodische Schichten

In wässrigen HF-Elektrolyten existiert eine anodische, konzentrationsabhängige, kritische Stromdichte  $j_{PSL}$ , unterhalb der sich das Silizium mit einer effektiven Valenz von  $n = 2 \pm 0,2 / 6/$  auflöst (siehe Fig. 8). Die Beziehung zwischen der HF-Konzentration  $c$  und der Stromdichte  $j_{PSL}$  läßt sich näherungsweise durch

$$\frac{j_{PSL}}{(\text{mA}/\text{cm}^2)} \cong \frac{10 \cdot c}{(\%)}$$
(12)

beschreiben. Bei Stromdichten  $j > j_{PSL}$  geht das Silizium mit einer Valenz von  $n \cong 4$  in Lösung (siehe Gleichung 10 und 11). Dieses Verhalten deutet auf zwei verschiedene chemische Prozesse hin. Turner /8/ beschreibt den Prozeß bei  $j < j_{PSL}$  durch



Bei Stromdichten  $J < J_{PSL}$  entsteht auf der Probe eine Schicht, die in der Literatur als "porous Silicon Layer" (PSL) beschrieben wird. Sie besteht zu  $\sim 96\%$  aus Silizium /11/, ihre Dichte beträgt  $1,3$  bis  $2 \text{ g/cm}^3$  /11/ und ist damit geringer als die Dichte des Siliziumsubstrats ( $2,33 \text{ g/cm}^3$ ). Beim Aufwachsen auf p-Silizium zeigt die Schicht zuerst Interferenzfarben, entsprechend ihrer Dicke ( $0,1 \mu\text{m}$  bis  $2 \mu\text{m}$ ) und wird mit zunehmender Dicke (in konzentriertem Elektrolyt) gelb bis rotbraun ( $\approx 30 \mu\text{m}$ ). Durch Einstellen einer Stromdichte  $J > J_{PSL}$  löst sich die Schicht von der Probe; es zeigte sich dabei, daß selbst dicke Schichten ( $30 \mu\text{m}$ ) lichtdurchlässig sind. Die Schichten lösen sich unter Wasserstoffentwicklung in verdünnten Alkalilaugen.

Eine Querschnittsaufnahme der Schicht im Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) (Fig. 10) zeigt eine dünne dichtere Phase auf der Elektrolytseite und eine amorph erscheinende, aber wahrscheinlich poröse kristalline Phase, die

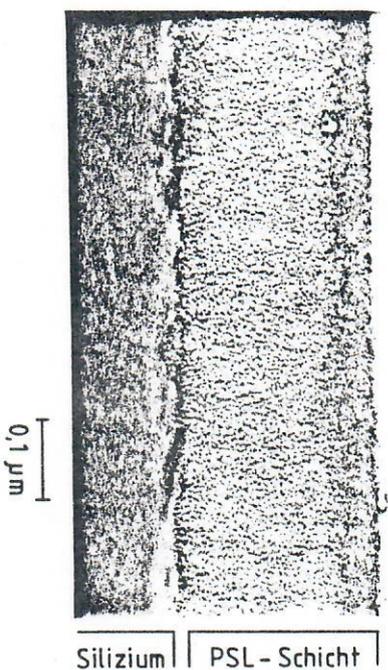


Fig. 10: TEM-Querschnittsaufnahme der PSL-Schicht auf einem p-Siliziumsubstrat.

an das Substrat grenzt. Neuere Röntgenbeugungsuntersuchungen /11/ geben Hinweise für eine einkristalline Struktur beider Phasen der porösen Schicht.

Bei n-Silizium zeigt sich die gleiche kritische Stromdichte  $J_{PSL}$ , unterhalb der sich zunächst ebenfalls eine farbige Schicht bildet. Falls man durch geeignete Beleuchtung eine Stromdichte  $J < J_{PSL}$  einstellt, die angelegte Spannung jedoch relativ hoch (einige V) hält, entsteht jedoch eine wabenförmige Oberflächentextur (Fig. 11) des Siliziums, auf der die eigentliche PSL-Schicht in Form von gelblichen "Schuppen" sitzt. Dieser, einer Strukturätzung ähnliche Effekt, führt durch Totalabsorption des Lichtes in den "Wabenkanälen" zu einer rufschwarzen Oberfläche.

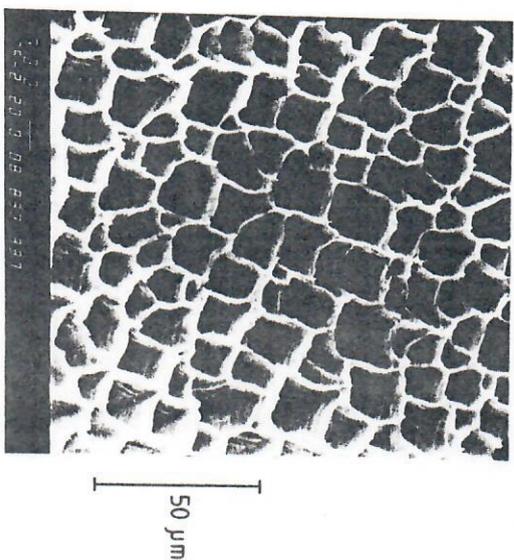


Fig. 11: REM-Aufnahme der wabenförmigen Oberflächentextur auf n-Siliziumsubstrat ( $25^\circ$  gegen die Horizontale gekippt).

Dieses Kapitel hat sich hauptsächlich mit der Beschreibung der anodischen Schichten und ihrer Eigenschaften beschäftigt. Der Entstehungsmechanismus ist noch nicht verstanden und erfordert weitere experimentelle Untersuchungen. Auch in der Literatur werden nur verschiedene, zum Teil widersprüchliche Vermutungen zur Schichtbildung geäußert. So ist zum Beispiel schwer verständlich, wie eine Wiederauscheidung von Silizium (gemäß Gl. (14)) zu einer einkristallinen Struktur führen kann; man würde hier eher amorphe Strukturen erwarten. Weitere Untersuchungen erscheinen lohnend, da Anwendungen denkbar sind (vgl. /12/).

## 5. Integrale Charakterisierungsverfahren

### 5.1 Eigenschaften des Schottky-Kontaktes

Im folgenden werden Messergebnisse, die an Schottky-Kontakten und an Elektrolytkontakten erzielt wurden miteinander verglichen, um so das Elektrolyt-Messverfahren bewerten und "reichen" zu können. Für diesen Vergleich ist es jedoch nötig kurz auf die Leitungsmechanismen am Schottky-Kontakt und auf die charakteristischen Kenngrößen für Solarzilizium einzugehen.

Die wichtigsten Kenngrößen einer fertigen Solarzelle sind:

- Der Photostrom  $I_p$  (gemessen bei  $U = 0$  und definierter Beleuchtung)
- Die Leerlaufspannung  $U_L$  (bei  $I = 0$  und definierter Beleuchtung)
- Der Füllfaktor FF mit

$$FF = \frac{P_{\max}}{I_p \cdot U_L} \quad (16).$$

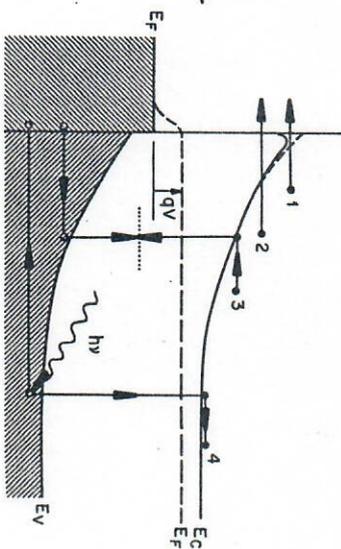
Durch diese Größen ist der Wirkungsgrad  $\eta$  definiert

$$\eta = \frac{FF \cdot I_p \cdot U_L}{P_{in}} \quad (17)$$

(vgl. /13/).

Um Solarzilizium noch vor der Herstellung einer Solarzelle zu bewerten, bringt man üblicherweise einen Schottky-Kontakt auf. Die Leitungsmechanismen bei Schottky-Kontakten (siehe Fig. 12) sind /13/:

Fig. 12: Vier grundlegenden Leitungsmechanismen bei Schottky-Kontakten (nach /13/).



1) Thermische Emission von Majoritätsladungsträgern über die Energiebarriere (normalerweise der dominierende Prozeß) mit

$$j_{th} \sim \exp(eU/kT) - 1 \quad (18).$$

2) Tunneln von Majoritätsladungsträgern mit

$$j_t \sim \exp(eU/lkT) - 1 \quad (19)$$

und typischerweise  $1 \leq l \leq 1,5$ .

3) Rekombination in der Raumladungszone oder in der neutralen Zone (vergleichbar dem Prozeß an einem pn-Übergang) mit

$$j_{gr} \sim \exp(eU/lkT) - 1 \quad (20)$$

und  $l = 2$ .

4) Erzeugung von Elektron-Lochpaaren durch Lichteinwirkung die (mit der Quantenausbeute  $\eta'$ )

$$j_p = e \cdot \eta' \cdot \frac{P_{opt}}{A \cdot hv} \quad (21)$$

zum Strom beitragen.

5) Zusätzliche Ströme über Oberflächenstörungen und Ausscheidungen usw., die den Schottky-Kontakt kurzschließen und somit eine eher ohmsche Kennlinie bewirken.

Der Gesamtstrom ergibt sich als Summe dieser Prozesse

$$j_{ges} = j_{th} + j_t + j_{gr} - j_p \quad (22).$$

In gebräuchlicher Näherung gilt (vgl. /13/)

$$j_{ges} = j_g \cdot \left( \exp\left(\frac{eU}{kT}\right) - 1 \right) - j_p \quad (23)$$

mit dem Idealkoeffizienten  $1 \leq j \leq 2$ .

Der Schottky-Kontakt bietet vielfältige Möglichkeiten zur Charakterisierung von Solarilizium; im folgenden werden nur die zum Vergleich mit dem Elektrolytkontakt wesentlichen erwähnt:

- Der Photostrom  $I_p$  und die Leerlaufspannung  $U_L$  sowie der Sperrstrom, lassen sich direkt aus der I-U-Kennlinie entnehmen.
- Die Diffusionslänge  $L$  des Materials läßt sich durch Messung des Photostroms  $I_p$  bei verschiedenen Wellenlängen (WPC) bestimmen (alternativ ohne Schottky-Kontakt durch die Oberflächenspannungsmethode (SPV, Messung der Leerlaufspannung bei verschiedenen Wellenlängen)).
- Die Steigung der  $\ln(I)$ -U-Kennlinie bei kleinen Strömen in Durchlaßrichtung erlaubt Rückschlüsse auf den dominierenden elektronischen Prozeß am Kontakt. Bei überwiegend thermischer Emission ergibt sich aus der Steigung der Idealkoeffizient  $j = 1$ ; bei Rekombination  $j = 2$  (siehe Gl. (23)). Speziell bei polykristallinem Material ist der Rekombinationsstromanteil erhöht durch den Einfluß von Korngrenzen und Verunreinigungen (siehe dazu Fig. 13a,b).

Aus früheren Untersuchungen /1,2/ ist bekannt, daß der Elektrolytkontakt in vielen Punkten dem Schottky-Kontakt entspricht. Im folgenden sollen diese Beziehungen im Detail erarbeitet werden, um so die Vor- und Nachteile des Elektrolyt-Kontakts gegenüber dem Schottky-Kontakt bestimmen zu können.

5.2 Vergleichsmessungen zwischen Schottky-Kontakt und Si-Elektrolytkontakt

Auf p-leitende Siliziummaterialien verschiedener Verunreinigungsgrade

1. Monokristallines (electronic grade) Silizium ( $\rho = 1 \Omega\text{cm}$ )
2. Polykristallines Silizium (Wacker-Silso) ( $\rho = 5 \Omega\text{cm}$ )
3. Polykristallines Silizium (Siemens-S-Web) ( $\rho = 1 \Omega\text{cm}$ )
4. Metallurgisches Silizium (CR III-4 A) ( $\rho = 0,22 \Omega\text{cm}$ )
5. Metallurgisches Silizium (CR III-4) ( $\rho = 0,15 \Omega\text{cm}$ )
6. Metallurgisches Silizium (P 140) ( $\rho = 0,02 \Omega\text{cm}$ )

wurden Schottky-Kontakte aufgedampft und die I-U-Kennlinie bei Dunkelheit und Beleuchtung ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) gemessen, weiterhin wurde die Diffusionslänge (mittels SPV und WPC) und der spezifische Widerstand (Vierspitzenmessung) ermittelt (siehe Tab. 1). Bei den metallurgischen Si-Proben handelt es sich um Proben, die durch carbothermische Reduktion von  $\text{SiO}_2$  in Versuchsreaktoren erhalten wurden /14/. Diese Proben kamen zum Teil direkt aus dem Reaktor oder wurden bestimmten Reinigungsschritten unterzogen.

Die Schottky-Kontakte wurden im Elektrolyten durch kurzes Elektropolieren entfernt und die I-U-Kennlinien der Proben aufgenommen (ein Chopper ermöglichte die gleichzeitige Aufzeichnung der Hell- ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) und der Dunkelkennlinie). Die gemessenen Kurven für Elektrolyt- und Schottky-Kontakte sind für jede Probe im Anhang gezeichnet (Fig. A1-A6); die gemessenen Photo- und Dunkelströme sind ebenfalls in Tab. 1 aufgeführt.

Nr.	Probe	spez. Wid. $\rho$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	Diffusionslänge L SPV [ $\mu\text{m}$ ]	Schottky - Kontakt WPC [ $\mu\text{m}$ ]	Photostrom $J_{ps}$ [ $\text{mA/cm}^2$ ]	Elektrolyt - Kontakt Photostrom/ Dunkelstr. $J_{ps}/J_{ps}^{\text{d}}$ [ $\text{mA/cm}^2$ ]	$J_{ps}/J_{ps}^{\text{d}}$	
1	Mono-Si	1	164	160	17,1	27,8	0,001	0,62
2	Silso	5	85	61	15,1	23,9	0,05	0,63
3	S-Web	1	16,2	22	8,2	17,7	0,5	0,46
4	CR III A	0,22	2,3	—	34,3	8,4	2,9	0,41
5	CR III	0,15	4,3	—	39,4	9,13	10	0,43
6	P 140	0,02	—	—	3,4	7,05	5,4	0,48

Tab. 1: Vergleichende Messungen (Photostrom) an Schottky- sowie Elektrolytkontakten bei Siliziumproben verschiedener Qualität.

Als Ergebnis ist festzuhalten:

- Der Photostrom läßt sich an Elektrolytkontakten quantitativ messen. Die Ergebnisse sind mit denen einer Schottky-Kontaktmessung vergleichbar. (Der Metallfilm läßt etwa 50 % des eingestrahnten Lichtes durch, dies muß beim Vergleich der Werte in Tab. 1 berücksichtigt werden). Bei stark verunreinigtem Material traten Schwierigkeiten auf, einen guten Schottky-Kontakt zu realisieren, dadurch liegen die  $I_{ps}$ -Werte etwas zu niedrig. Im Elektrolyt dagegen läßt sich durch Elektropolieren immer eine frische Oberfläche und damit ein optimaler Kontakt erzielen. Ob eine optimale Oberflächenqualität erreicht wurde, läßt sich durch Messung des Dunkel-Sperrstromes überprüfen. Der Dunkel-Sperrstrom wird bei optimaler Oberfläche durch weiteres Elektropolieren nicht weiter absinken. Allgemein kann angenommen werden, daß die mit dem Si-Elektro-

lytkontakt gemessenen Werte die Volumeneigenschaften der Probe besser repräsentieren als die mit Hilfe des Schottky-Kontaktes erhaltenen Werte.

- Der ohne Beleuchtung gemessene Sperrstrom bei guter Oberfläche ist ein Maß für die Grunddotierung sowie für Verunreinigungen und Inhomogenitäten an der Probenoberfläche; er variiert über mehrere Größenordnungen (siehe Tab 1). Auch hier ist die qualitative Übereinstimmung mit der Messung am Schottky-Kontakt gegeben.

- Die Messung der Leerlaufspannung ist im Elektrolyten nicht aussagekräftig, da sie stark vom augenblicklichen chemischen Zustand der Elektrodenoberflächen (wasserstoffgesättigt etc.) abhängt.

- Durch Beleuchtung mit monochromatischem Licht verschiedener Wellenlängen und Messung des Photostroms am Elektrolitkontakt ist prinzipiell wie bei der WPC-Methode eine Aussage über die Diffusionslänge möglich. Messungen dazu wurden jedoch nicht durchgeführt.

- Mit Messungen der  $\ln(I)$ -U-Kennlinie im Bereich des Nulldurchganges wurde begonnen (siehe Fig. 13b). Es zeigt sich Übereinstimmung mit der theoretisch erwarteten Kurve (siehe Fig. 13a). Allerdings liegt die interessierende Größenordnung des Stroms am Rand des zur Verfügung stehenden Meßbereichs und läßt somit keine sicheren Aussagen zu. Weitere Untersuchungen auf diesem Bereich sind jedoch lohnend, da das beobachtete Defektzverhalten mit diesen Kennlinien korreliert werden kann (siehe dazu Kap. 6.1).

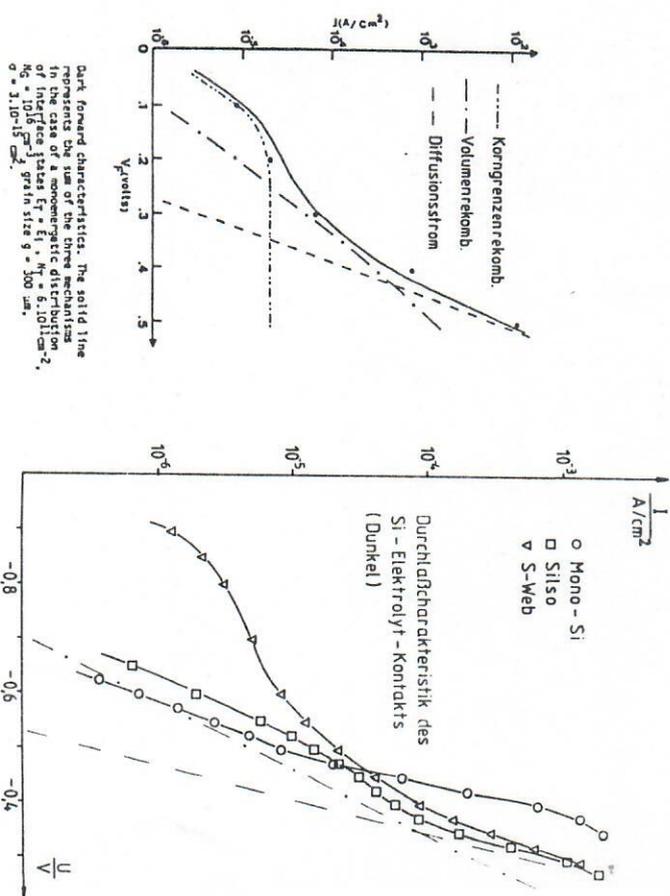


Fig. 13a: Theoretisch erwartete Durchlaßcharakteristik (durchgezogene Linie) eines Schottky-Kontakts auf polykristallinem Material (entn. /16/).

Fig. 13b: Durchlaßcharakteristik verschiedener Siliziumproben gemessen mit Hilfe des Halbleiter-Elektrolitkontakts.

## 6. Lokale Charakterisierungsverfahren

### 6.1 Defektätzung

Nachdem die Si-Probe durch integrale Messungen (Photostrahl etc.) charakterisiert wurde (siehe Kap. 5) bieten sich weitere Verfahren an, die Probe nun örtlich zu untersuchen. Mit diesen lokalen Charakterisierungsmöglichkeiten beschäftigt sich dieses Kapitel.

Bei dem für Solarzwecke interessanten polykristallinen Material bietet sich das definierte elektrolytische Ätzen von Defekten, wie zum Beispiel Korngrenzen, Versetzungen und Ausscheidungen von Verunreinigungen, an. In einer früheren Arbeit /1/ zeigte sich, daß bei geringen anodischen Stromdichten (typisch  $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) auf p-Silizium eine vorzugsweise Ätzung der Defekte erfolgt. Interessanterweise ergab ein Vergleich mit EBIC-Aufnahmen ("Electron-Beam-Induced-Current") des Ätzgebietes, daß elektronisch aktive Defekte wesentlich stärker geätzt waren als elektronisch inaktive; während bei rein chemischer Ätzung (z.B. mit der Sirtl-Ätze /15/) alle Defekte angegriffen wurden. Fig. 14 zeigt eine in der elektrolytischen Zelle an Siliso-Material durchgeführte Defektätzung.

Aus den in Kap. 5 beschriebenen Zusammenhängen zwischen Rekombinationsstrom und thermischem Emissionsstrom am Si-Elektrolytkontakt (siehe Fig. 13a,b) läßt sich das beobachtete Ätzverhalten erklären. Es ist anzunehmen, daß in gestörten Kristallgebieten, wie etwa Großwinkelkorngrenzen, der Rekombinationsstromanteil gegenüber ungestörten Gebieten erhöht ist. Daraus folgt ein höherer Gesamtstrom und somit eine höhere Ätzrate im gestörten Gebiet für kleine Stromdichten, bei denen der Rekombinationsstromanteil überwiegt.

Damit stellt das beschriebene Defektätzen nicht nur ein nützliches "Werkzeug" zur Vorbereitung von Proben für die Mikroskopie dar, sondern ermöglicht auch, zusammen mit der im folgenden beschriebenen Relie-Ätzmethode, Rückschlüsse auf die elektronischen Eigenschaften von Kristallstörungen.

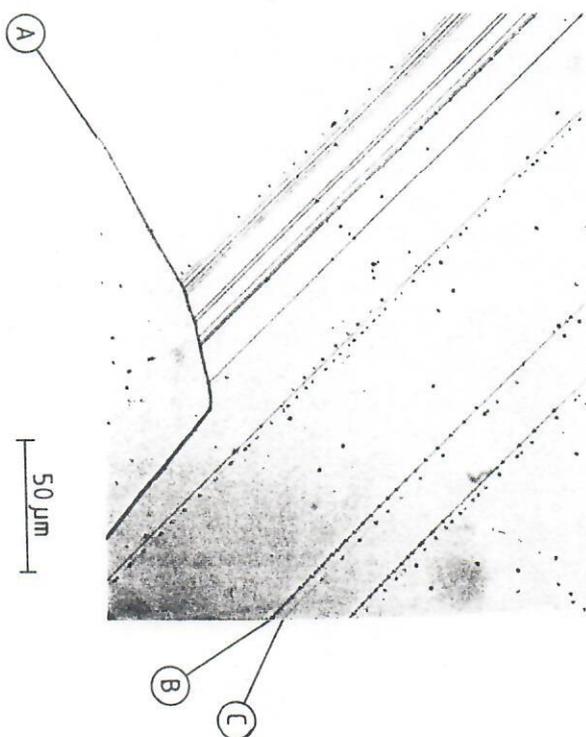


Fig. 14: Mikroskopische Aufnahme einer Defektätzung von Silisomaterial ( $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 23 min)  
 A: Stark geätzte Großwinkelkorngrenze  
 B: Angätzte Zwillingskorngrenze  
 C: Nicht geätzte Zwillingskorngrenze, erkennbar durch die charakteristische Aneinanderreihung der Durchstoßpunkte von Versetzungen.

## 6.2 Relieffätzung

n-dotiertes Silizium zeigt bei anodischer Polung Sperrverhalten (vgl. Fig. 3) und somit ist eine Ätzung nur durch den im allgemeinen kleinen Sperrstrom oder den bei Belichtung erzeugten Photostrom möglich. Daraus ergeben sich eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten (z.B. läßt sich definiert ein p-dotiertes Gebiet von einem n-Substrat durch Ätzen im Dunkeln entfernen, da das n-Substrat nicht angegriffen wird).

Wird eine polykristalline n-Siliziumprobe so beleuchtet, daß sich eine Photostromdichte  $j > j_{PSL}$  einstellt, so geht das Silizium an der Probenoberfläche mit einer dem örtlichen Photostrom proportionalen Ätzrate in Lösung. Da der Photostrom an Kristallstörungen geringer ist als in ungestörten Kristallgebieten, ergibt sich eine reliefartige Oberflächenstruktur, wobei die gestörten Gebiete (z.B. Korngrenzen) als Erhebungen (Grate) erscheinen. Fig. 15 zeigt die Relieffätzung einer polykristallinen n-Siliziumprobe, auf die mit Hilfe eines Interferenzmikroskops "Höhenlinien" überlagert wurden. Deutlich sind die Korngrenzen als Grate zu erkennen. Die "Steilheit" der Gratflanken ist Rückschlüsse auf die Minoritätsladungsträgerdiffusionslänge, einer der wichtigsten Parameter zur Charakterisierung von Solar-Si, zu.

Es ist leicht einzusehen, daß die Relieffätzung speziell bei der Charakterisierung von Solarsilizium von Interesse ist, da sie den Photostrom als Funktion des Ortes ergibt und so Aussagen über die "Schädlichkeit" eines Kristallfehlers zuläßt.

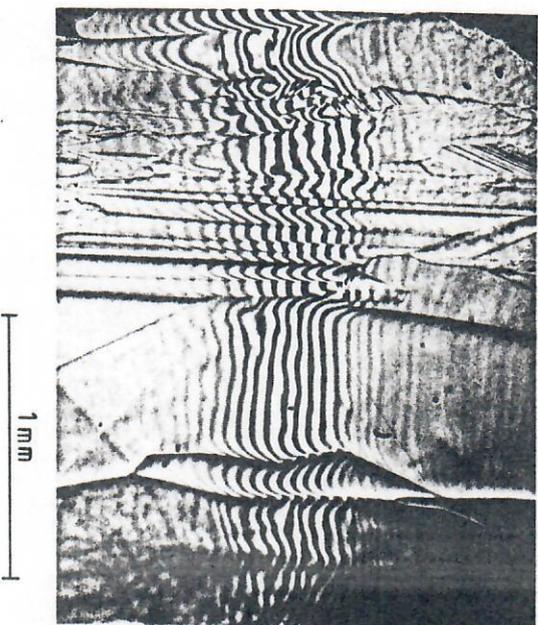


Fig. 15: Interferenzmikroskopische Aufnahme einer Relieffätzung ( $40 \text{ mA/cm}^2$ , 1 min). Rechts im Bild deutlich die "Grate" zweier Korngrenzen.

## 6.3 Laserscanning

Bei p-Silizium ist ein Photostromprofil der Probe durch Relieffätzung nicht möglich, da die anodische Polung der Durchlaßrichtung entspricht (vgl. Fig. 2). Um auch bei p-Silizium die Ortsabhängigkeit des Photostroms zu messen, ist die kathodische Abscheidung eines Metalls (z.B. Kupfer) denkbar. Dabei würden in Bereichen großen Photostroms eine höhere Abscheidungsrate auftreten. Da jedoch durch die geringe optische Transmission des Kupferfilms der Photostrom in diesem Bereich sofort wieder absinkt, erscheint diese Methode wenig aussichtsreich.

Eine weitere Möglichkeit ist die lokale Beleuchtung der Probe durch einen fokussierten Laserstrahl. Wird der Laserstrahl über die Probe bewegt (scanning) und der Photostrom gemessen, so ist auch mit Hilfe dieser Methode die Erstellung eines "Photostromprofils" der Probe möglich.

Um diese Möglichkeit zu erproben, wurde eine hochdotierte (Bor) p-Siliziumprobe, die außerdem starke Phosphor-"Striations" enthielt, verwendet. Striations sind periodische Schwankungen der Dotierungskonzentration um typischerweise einen Faktor  $\leq 2$ , die auf periodische Schwankungen der Geschwindigkeit des Kristallwachstums während des Kristallziehens zurückgehen (verursacht durch ungleichmäßige Abkühlung). Auf dem Wafer (senkrecht zur Wachstumsrichtung geschnitten), aus dem die Proben gebrochen werden, bilden die Striations ein Muster, ähnlich einer Serie von konzentrischen Kreisen (wie "Jahresringe"). Der mittels einer Linse fokussierte Laserstrahl wurde langsam ( $v \approx 4 \text{ mm/min}$ ) über die Probe gescannt und der Photostrom aufgezeichnet. Fig. 16 zeigt die Photostrom-Weg-Kurve (der Photostroms ist analog Fig. 2 negativ) und darunter eine Aufnahme der Probe mit "markierten", wahrscheinlich von Phosphor stammenden Striations. Die "Markierung" (nähere Beschreibung auf der nächsten Seite) wurde dabei unmittelbar nach der Messung in der Elektrolytzelle durchgeführt. Die hellen Linien bezeichnen Gebiete in denen die Bor-Grunddotierung durch höhere Phosphorkonzentrationen stärker kompensiert ist. Der dort höhere spezifische Widerstand und die damit mehr ausgedehnte Raumladungszone führt zu einem höheren Photostrom. Die Korrelation zwischen Meßkurve und Lage der Striations ist deutlich. Prinzipiell ist es mit dieser Methode möglich ein Photostromprofil einer polykristallinen p-Silizium-Probe analog der Reliefätzung zu erstellen. Am Meßplatz müssen dazu jedoch feinmechanische Verbesserungen vorgenommen werden, die die Ortsauflösung der Messung erhöhen.

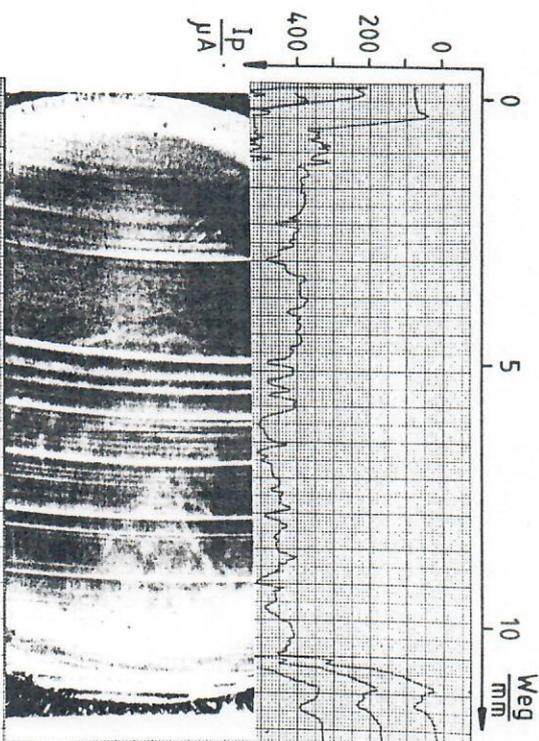


Fig. 16: Die mittels Laserscanning gemessene Photostromkurve einer p-Silizium-Probe. Darunter in passender Vergrößerung die Probe mit markierten Striations.

Hier sei noch kurz auf die "Markierung" der Striations eingegangen. Wie in Kap. 4.4 beschrieben bildet sich bei Stromdichten  $j < j_{PSL}$  eine farbige Schicht auf der Probe. Die Dicke der Schicht und damit ihre Farbe ist von der lokalen Stromdichte abhängig. Da die lokale Stromdichte mit der Dotierung variiert, zeigen sich die Striations als verschiedenfarbige Streifen auf p- wie auch auf n-Material.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Die elektrochemische Messung am Halbleiter-Elektrolytkontakt hat die anfänglichen Erwartungen erfüllt und wird routinemäßigen Charakterisierung von Solarzellsilizium genutzt. Dieses Verfahren hat gegenüber konkurrierenden Methoden (z.B. Schottky-Kontakt) den Vorteil, daß die Probenpräparation einfach und schnell durchzuführen ist. So wird durchschnittlich eine halbe Stunde benötigt, um eine Probe vorzubereiten und durch Messung in der Elektrolytzelle signifikante Materialdaten zu bestimmen. Die technische Grundausstattung des Meßplatzes (nach Fig. 5) ist ausgereifter und die beschriebenen Messungen lassen sich einfach und sicher durchführen.

Ein weites Feld von Möglichkeiten eröffnet sich durch das anodische Ätzen; es hat gegenüber dem rein chemischen Ätzen den entscheidenden Vorteil, daß ein weiterer Parameter, das Potential, frei gewählt werden kann. Erste, ausichtsreiche Verfahren (Reliefätzung, Defektätzung), die sich zur lokalen Charakterisierung von Solarzilizium eignen, wurden erprobt. Doch die Möglichkeiten scheinen damit noch nicht ausgeschöpft zu sein, so wird am Meßplatz, neben der laufenden Charakterisierung von Solar-Si-Proben, an verschiedenen Ätztechniken weitergeforscht.

Ein, für die wissenschaftliche "Neugier" noch völlig offenes Feld, stellen die beobachteten anodischen Schichten dar, deren Entstehungsmechanismus zum Beispiel noch nicht geklärt ist. Nutzenwendungen sind hier noch nicht eindeutig abzusehen, könnten sich aber durch weitere Untersuchungen ergeben.

Vorschaubilder läßt sich sagen, daß der Halbleiter-Elektrolytkontakt durch seine einfache Handhabung und die Vielzahl von Möglichkeiten, die er durch die Kombination von elektrischen und chemischen Methoden bietet, einen festen Platz in der Halbleitertechnik finden wird.

## 8. Anhang

### 8.1 Vergleichsmessungen

Auf den folgenden Seiten sind die kathodischen Kennlinien der sechs Si-Proben (vgl. Kap. 5.2), gemessen am Elektrolytkontakt sowie (darunter) die analoge Messung am Schottky-Kontakt, aufgetragen (Fig. A1 - A6).