

Peter Raue

**Züchtung und Charakterisierung von
siliziumreichem, multikristallinem
Silizium-Germanium für
Solarzellenanwendungen**

Doktorarbeit / Dissertation

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:

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

Dieses Werk sowie alle darin enthaltenen einzelnen Beiträge und Abbildungen sind urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsschutz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlanges. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen, Auswertungen durch Datenbanken und für die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronische Systeme. Alle Rechte, auch die des auszugsweisen Nachdrucks, der fotomechanischen Wiedergabe (einschließlich Mikrokopie) sowie der Auswertung durch Datenbanken oder ähnliche Einrichtungen, vorbehalten.

Copyright © 2000 Diplom.de
ISBN: 9783832460693

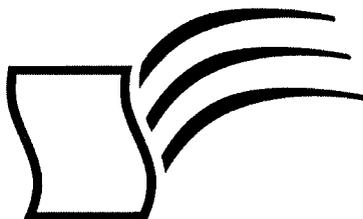
Peter Raue

**Züchtung und Charakterisierung von siliziumreichem,
multikristallinem Silizium-Germanium für Solarzellenan-
wendungen**

Peter Raue

Züchtung und Charakterisierung von siliziumreichem, multikristallinem Silizium- Germanium für Solarzellenanwendungen

**Dissertation / Doktorarbeit
an der Technischen Universität Bergakademie Freiberg
5 Jahre Bearbeitungsdauer
November 2000 Abgabe**



Diplom.de

Diplomica GmbH _____
Hermannstal 119k _____
22119 Hamburg _____

Fon: 040 / 655 99 20 _____
Fax: 040 / 655 99 222 _____

agentur@diplom.de _____
www.diplom.de _____

ID 6069

Raue, Peter: Züchtung und Charakterisierung von siliziumreichem, multikristallinem Silizium-Germanium für Solarzellenanwendungen

Hamburg: Diplomica GmbH, 2002

Zugl.: Freiberg, Technische Universität, Dissertation / Doktorarbeit, 2000

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Die Informationen in diesem Werk wurden mit Sorgfalt erarbeitet. Dennoch können Fehler nicht vollständig ausgeschlossen werden, und die Diplomarbeiten Agentur, die Autoren oder Übersetzer übernehmen keine juristische Verantwortung oder irgendeine Haftung für evtl. verbliebene fehlerhafte Angaben und deren Folgen.

Diplomica GmbH

<http://www.diplom.de>, Hamburg 2002

Printed in Germany

Inhaltsverzeichnis

EINLEITUNG	1
1. GRUNDLAGEN	5
1.1 DAS SYSTEM SILIZIUM-GERMANIUM	5
1.1.1 Phasendiagramm	5
1.1.2 Verteilungskoeffizient k	6
1.1.3 Makrosegregation	8
1.1.4 Konstitutionelle Unterkühlung	9
1.1.5 Physikalische Eigenschaften	10
1.1.6 Kristallstruktur	12
1.1.7 Ursachen für Versetzungen	12
1.2 ERGEBNISSE AUS DER LITERATUR	15
1.3 METHODISCHES VORGEHEN	17
2. KRISTALLZÜCHTUNG	20
2.1 VERWENDETE ZÜCHTUNGSAPPARATUR	20
2.2 ZÜCHTUNG IN EINEM ELEKTROMAGNETISCHEN MITTELFREQUENZFELD	22
2.3 DER TIEGEL	25
2.4 DIE ZÜCHTUNG	28
2.4.1 Züchtungsablauf	28
2.4.2 Temperaturmessung	29
2.5 PROBEN-PRÄPARATION	33
2.5.1 Polieren	33
3. SEGREGATION	34
3.1 AXIALE GERMANIUM-KONZENTRATIONS-VERLÄUFE	34
3.1.2 Diskussion	42
3.1.3 Verlauf der Phasengrenze	46
3.2 MIKROSEGREGATION	47
4. EIGENSCHAFTEN VON MULTIKRISTALLINEM SILIZIUM-GERMANIUM	53
4.1 DEFEKTE IN MULTIKRISTALLINEM SILIZIUM-GERMANIUM	53
4.1.1 Anätzen von Defekten	53
4.1.2 Versetzungen	56
4.1.3 Korngrenzen	59
4.2 ELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN	61
4.2.1 Diffusionslänge	61
4.2.2 Ortsaufgelöste Bestimmung des Widerstands	63
4.2.3 Ladungsträger-Beweglichkeit und Dichte der Majoritäten	64
4.3 SAUERSTOFF IN SILIZIUM-GERMANIUM	65
4.4 BANDLÜCKE ALS FUNKTION DER GE-KONZENTRATION	71

5. SIGE-SOLARZELLEN	73
5.1 SOLAR-ZELL-PROZESSIERUNG	73
5.2 CHARAKTERISIERUNG	73
5.3 DISKUSSION DER ERGEBNISSE	77
ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	79
LITERATURVERZEICHNIS	81
ANHANG	87
A SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN	87
B ABBILDUNGSVERZEICHNIS	89
C TABELLENVERZEICHNIS	92
D MATERIALEIGENSCHAFTEN VON SILIZIUM UND GERMANIUM	93
E ÜBERSICHT GEZÜCHTETER KRISTALLE	96
F HEIZPROGRAMM	103

Einleitung

Das Interesse an Silizium-Germanium (SiGe) durchlief in den letzten 60 Jahren eine stetige Berg- und Talfahrt. Stöhr und Klemm veröffentlichten 1939 das Phasendiagramm von Silizium-Germanium [Stö 39]. Es ist noch heute mit geringen Ergänzungen gültig. In den 50er und 60er Jahren wurde SiGe als thermoelektrisches Material vor allem in der Sowjetunion und den USA intensiv erforscht. Getrieben von einer Heizung aus Radioisotopen liefern Peltierelemente über mehrere Jahre zuverlässig Strom. Silizium-Germanium stellte so beispielsweise die Stromversorgung der Galileo- und Voyagersonden sicher. Die Anforderungen an die Materialqualität waren für diese Anwendung eher gering: hochdotierte und homogene SiGe-Legierungen ohne besondere Kristallstruktur eigneten sich am besten. Doch diese Anwendung ist recht teuer und hat einen geringen Wirkungsgrad von zirka 5 %. [Bha 80] Solarzellen aus Si übernahmen die Energieversorgung in der Raumfahrt. Sie sind billiger, wesentlich ungefährlicher und haben höhere Wirkungsgrade. In der Folge flaute das Interesse an SiGe ab. Ein weiterer Grund dafür waren die mangelnden Erfolge bei der Züchtung von SiGe-Einkristallen.

Nachdem SiGe Ende der 70er Jahre fast in Vergessenheit war, ist das Interesse daran in den letzten Jahren wieder stark gestiegen. Vor allem, weil elektronische Bauelemente aus Si/SiGe/Si-Heterostrukturen deutlich höhere Ladungsträgerbeweglichkeiten haben und somit schnellere Schaltzeiten erlauben als solche aus reinem Silizium [Sch 92]. Dies ermöglicht, Transistoren mit höheren Schaltfrequenzen zu bauen, als es mit reinem Silizium möglich ist. Bedeutend hierbei ist der SiGe-Heterobipolartransistor. Gallium-Arsenid hat ebenfalls höhere Ladungsträgerbeweglichkeiten. Doch im Gegensatz zu GaAs hat SiGe den Vorteil, dass die etablierte Silizium-Bauelemente-Technologie nur minimal verändert werden muss. [Mey 94] Die Si/SiGe-Epitaxialschichten weisen jedoch starke Gitterverspannungen auf. Daher sind SiGe-Volumenkristalle als Substratmaterial für noch bessere Bauelemente aus epitaxial gewachsenen Dünnschichten wünschenswert [Rie 93]. Dies begründet das seit Anfang der 80er Jahre, besonders aber seit Beginn der 90er Jahre stark gestiegene Interesse an SiGe-Volumenkristallen.

Das System SiGe ist physikalisch besonders interessant, weil sich der Bandabstand in den Grenzen von 0,67 eV bis 1,12 eV über die Ge-Konzentration variieren lässt. Diese Eigenschaft erlaubt prinzipiell, den passenden Bandabstand direkt bei der Züchtung einzustellen. Dieses *Bandgapengineering* ermöglicht neue Anwendungen vor allem in der Optoelektronik. Multiquantentröge werden als Photodetektoren im Infrarotbereich eingesetzt [Pre 98]. Auf Grund des Stranski-Krastanow-Wachstumsmechanismus lassen sich Quantenpunkte herstellen, die weitere technologische Möglichkeiten eröffnen [Sch 98b].

Interessant sind SiGe-Volumenkristalle als Material für Photo- und Röntgendetektoren mit gezielt einstellbarer Wellenlänge [Mor 59]. Wegen der höheren IR-Absorption im Vergleich mit Si wird SiGe als Solarzellenmaterial ins Gespräch gebracht. Insbesondere als Tandemzelle mit GaAs verspricht es höhere Wirkungsgrade als die bisher eingesetzte Kombination von GaAs und Si [Rui 94]. Kolodinski et al. sagten voraus, dass in Systemen mit bestimmter Bandstruktur Quantenwirkungsgrade größer eins erzielbar seien [Kol 93]. Diese Bandstruktur soll in SiGe-Solarzellen vorliegen [Wer 94]. Experimentell konnte diese Aussage bisher nicht bestätigt werden.

Das Herstellen von Wafern aus Volumenkristallen ist sehr aufwendig. Die Züchtung von SiGe-Volumenkristallen mit größeren Abmessungen ist nach wie vor noch in der Entwicklung und noch immer eine Herausforderung für den Züchter. Aufgrund der Segregation lassen sich SiGe-Volumenkristalle bisher nur mit mehr oder weniger starken Ge-Konzentrations-Gradienten züchten. [Kür 94] [Wol 96b] [Yon 98] [Bar 99] Deshalb lassen sich aus einem Kristall nur wenige Wafer mit einer bestimmten Ge-Konzentration sägen. Andererseits erlauben Solarzellen gute Aussagen, insbesondere über Verunreinigungen, die sich bei Züchtungen in einem Tiegel aufgrund der Züchtungszeiten von bis zu einem Monat nicht vermeiden lassen. Um Solarzellen aus einem Material fertigen zu können, muss dieses schon eine recht hohe Qualität aufweisen.

Die Ge-Konzentrationsgradienten bedingen Gradienten in der Gitterkonstante. Damit variieren die optischen und elektrischen Eigenschaften räumlich. Deshalb wird versucht, SiGe-Gradientenkristalle sowohl zur Fokussierung monochromatischer Röntgen- und Neutronenstrahlen als auch zum Spiegeln eines breiten Wellenlängenbereichs einzusetzen. Dies verspricht vor allem eine Erhöhung der Flussdichten vorhandener Neutronen- oder Synchrotron-Quellen und damit ein Vergrößern deren Kapazitäten und Anwendungsfelder [Koz 83], [Mad 92], [Koh 96].

Aus der sich rasant entwickelnden Si-Solarzellentechnik ist bekannt, dass Multikristalle fast genauso gut geeignet sind wie Einkristalle. Solarzellen aus Si-Multikristallen haben heute in der Serienfertigung Wirkungsgrade von 12 bis 15 %, Zellen aus Si-Einkristallen zwischen 13 und 16 %. Allerdings sind erster deutlich einfacher und mit einem deutlich geringeren Energieaufwand kostengünstiger herzustellen. Daher sollten auch SiGe-Solarzellen aus multikristallinem SiGe denen aus einkristallinem SiGe nur wenig nachstehen. Auch als Infrarot-Detektormaterial ist Multi-SiGe nahezu ebenso gut geeignet [Mic 88].

Bisher konnten die Anforderungen an die Qualität vor allem bezüglich Größe der Kristalle, Homogenität und Versetzungsdichte für den Einsatz als Substrat von den gezüchteten Volumenkristallen nicht erfüllt werden. Für die Züchtung in einem Tiegel findet sich bis heute in der Literatur keine geeignete Tiegelkonstruktion, welche die Vorteile der unterschiedlichen Materialien vereint und ihre Nachteile kompensiert. Bisher wurden siliziumreiche SiGe-Kristalle auf einem reinen Si-Keim angesetzt. Die in der Literatur dokumentierten Diffusions- und

Verteilungskoeffizienten geben noch kein geschlossenes Bild. Insbesondere ist nicht klar, ob es sich um wachstumsbedingte Erscheinungen handelt, oder ob Gleichgewichtsprozesse vorliegen. An gezielt gezüchtetem multikristallinem SiGe-Material wurden diese Untersuchungen bisher noch nicht durchgeführt.

Während die Eigenschaften der Halbleiter Silizium und Germanium sehr gut bekannt sind, sind die der SiGe-Mischkristalle noch lückenhaft. Dazu zählen die Ladungsträger-Dichten und ihre Beweglichkeiten sowie ihre Aktivierungsenergien. Ebenso der Einbau von gewollten Fremdatomen wie zum Beispiel Bor. Über die Verteilung von Sauerstoff in SiGe konnten in der Literatur lediglich erste Messungen an Czochralski-Kristallen gefunden werden [Yon 98a]. An Bridgman-Kristallen sind keine Untersuchungen bekannt. Zur Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger, eine wichtige Größe zur Charakterisierung von Solarzellen, finden sich in der Literatur lediglich Angaben für SiGe-Solarzellen mit weniger als 6 at% Germanium. Die Bandlücke wurde zwar theoretisch über den gesamten Konzentrationsbereich ermittelt. Experimentelle Werte liegen jedoch nur für geringe Germanium- bzw. Silizium-Konzentrationen vor. Experimentell ermittelte Versetzungsdichten in multikristallinem SiGe stehen bis dato noch nicht zur Verfügung.

Diese Arbeit basiert auf folgenden Fragestellungen: Kann man durch gezielte Züchtung von siliziumreichem, multikristallinem SiGe dieses schwierig herzustellendes Halbleitermaterial weniger aufwendig züchten? Kann man an den Multikristallen die Eigenschaften näher untersuchen, welche den Aufwand der Züchtung rechtfertigen? Daraus resultiert einerseits die ingenieurwissenschaftliche Aufgabe der Entwicklung eines geeigneten Kristallisationsprozesses und seines Verständnisses. Gleichzeitig beinhaltet die Fragestellung auch die naturwissenschaftliche Seite der Materialcharakterisierung. Diese ist insbesondere unter dem Blickwinkel der Verwendbarkeit als Solarzellenmaterial untersucht worden.

Dazu wurde zunächst ein Verfahren entwickelt, bei dem die Germaniumkonzentration des örtlichen Anfangsbereiches der Erstarrung erstmals nur durch die Zusammensetzung der Schmelze vorgegeben ist und nicht von einem Keim abhängt. Zu diesem Zweck wurde erstmals ein Mittelfrequenz-Ofen eingesetzt. Daher bestand die erste Aufgabe darin, ein geeignetes Regime und eine geeignete Tiegelkonstruktion für die Züchtung von multikristallinem SiGe zu entwickeln. (Kapitel 2)

An Hand der so gezüchteten Kristalle wurde das Segregationsverhaltens von Germanium in siliziumreichen SiGe-Multikristallen sowohl auf makroskopischer als auch auf mikroskopischer Skala untersucht. Dabei wurde vor allem die Gesetzmäßigkeit für die Verteilung des Germaniums in Multikristallen betrachtet. Die notwendigen Voraussetzungen zur Realisierung von Germanium-Konzentrationen in der Mitte des Phasendiagramms wurden ermittelt. (Kapitel 3)

Der Wirkungsgrad einer Solarzelle wird maßgeblich durch die Basis-Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger bestimmt. Diese wurde bestimmt, ebenso der Widerstand, die Beweglichkeit und die Dichte der Majoritätsladungsträger sowie die Bandlücke. Von multi-kristallinen Si-Solarzellen ist bekannt, dass ihre Diffusionslänge vor allem durch elektrisch aktive Versetzungen und Korngrenzen limitiert wird. [Möl pM] Ein Grund hierfür sind Sauerstoffausscheidungen. Daher wurde in dieser Arbeit auch die Verteilung von interstitiellem Sauerstoff und von Versetzungen untersucht. (Kapitel 4)

Diese Untersuchungen zeigten, dass aus dem in dieser Arbeit gezüchteten SiGe Solarzellen prozessiert werden können. Die Herstellung und ihre Charakterisierung ist in Kapitel 5 dargestellt.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Graduiertenkollegs „Crystal Engineering und Kristallisation“ angefertigt. Es bot sich durch diesen relativ neuen äußeren Rahmen die Möglichkeit, interdisziplinär im Grenzbereich zwischen Naturwissenschaft und Ingenieurwissenschaft zu arbeiten. Die Arbeiten und die Betreuung fand zu gleichen Teilen im Institut für Experimentelle Physik (IEP) und im Institut für NE-Metallurgie und Reinstoffe der TU Freiberg statt.