Palestine Polytechnic University

Deanship of Graduate Studies and Scientific Research

Master Program of Renewable Energy and Sustainability

Raman Spectroscopy for Analysis of Silicon Precursor Layers for Liquid Phase Crystallized Solar Cells

By

Suheir J. D. Nofal

Supervisors

Dr. Othman Zalloum, Palestine Polytechnic University

Dr. Maurice Nuys, Forschungszentrum Jülich, IEK-5

Thesis submitted in partial fulfillment of requirements of the degree Master of Science in Renewable Energy Sustainability

March 2019

The undersigned hereby certify that they have read, examined and recommended to the Deanship of Graduate Studies and Scientific Research at Palestine Polytechnic University and the Faculty of Science at Al-Quds University the approval of a thesis entitled:

Raman Spectroscopy for Analysis of Silicon Precursor Layers for Liquid Phase Crystallized Solar Cells

Submitted by:

Suheir J. D. Nofal

in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Renewable Energy Sustainability.

Graduate Advisory Committee:

Prof./Dr. _____

Signature: _____ Date: _____

Prof./Dr. _____

Signature: _____ Date: _____

Prof./Dr. _____

Signature: _____ Date: _____

Thesis Approved by:

Name: _____ Name: _____

Dean of Graduate Studies
Palestine Polytechnic University
Signature: _____

Dean of Faculty of Graduate Studies
Al-Quds University
Signature: _____

Date: _____ Date: _____

Raman Spectroscopy for Analysis of Silicon Precursor Layers for Liquid Phase Crystallized Solar Cells

By:

Suheir J. D. Nofal

Abstract

Amorphous silicon thin films based solar cells have a low efficiency comparing to the conventional poly-crystalline silicon wafer based solar cells. To overcome the efficiency limitation, the attempt to crystallize the amorphous silicon thin layers deposited by Plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) on glass is investigated. the crystallization process is based on zone-melting technology and called liquid phase crystallization (LPC). Raman spectroscopy is used to analyze the properties of the silicon thin layers that is deposited by PECVD process and crystallized by LPC process; for better understanding of these processes. The present thesis provides the possibility of engaging Raman spectroscopy as a characterization method with MATLAB software as the analysis tool to investigate the properties of thin silicon precursor layers for liquid phase crystallized solar cells. The exported data after analysis has been plotted into two different categories; depth profiling as well as two-dimensional mapping. The first category includes three samples deposited on glass by plasma enhanced chemical vapour deposition with different deposition parameters (e.g.: silane concentration, rf power, and pressure) to investigate the influence of these parameters on having amorphous or micro-crystalline structure, as well as hydrogen content and micro-structure parameters. The first sample has a μc-Si structure with crystallinity changing with depth. The other two samples have a-Si structures. All samples have nearly a constant hydrogen content and micro-structure parameters with depth. Then, the amorphous samples have been annealed to investigate the influence of annealing on the structural order and hydrogen diffusion. The first one is thermally unstable, only 0.50 μm remains on glass after annealing. While the other is stable and the whole thickness remains unchanged during annealing. All hydrogen has been diffused in both samples. Raman spectroscopy is a useful technique to create

data that can be plotted as depth profiles for the crystallinity, structural order, hydrogen content, and micro-structure parameters for PECVD deposited precursors; hence gives a better understanding of the changes in these properties with depth. PECVD parameters of the last sample (SiH_4 flow rate of 6 sccm, H_2 flow rate of 12 sccm, pressure of 1 mbar, rf power of 25 W, and heater temperature of 450 ^{o}C) have been taken as the standard, since they deposit an a-Si structure, that is thermally stable after annealing among all samples. The second section includes one sample, which has been deposited by electron beam deposition, cut into five small samples, and then crystallized by liquid phase crystallization with different crystallization parameters (e.g.: laser scan speed and power) to investigate the influence of these parameters on stress inside the crystallized precursors. Three 2D maps have been taken in grain boundaries, where c-Si peak is shifting to lower wavenumbers; hence a tensile stress behavior along grain boundaries is mapped. Two 2D maps have been taken in the middle of a crack, where the stress behavior is varied between a tensile stress on one side of the crack and a compressive stress on the other side. The last 2D maps have been taken at a crack tip, where the crack starts at the surface but does not continue with depth. higher tensile stress has been mapped from the glass side, which does not reach its threshold value to form the crack yet. Raman spectroscopy is a helpful tool in investigate the stress resulted in LPC-Si precursors for better understanding of LPC process. LPC parameters of the first sample (red laser beam of 808 nm wavelength, substrate temperature of 510 ^{o}C, laser speed of 1 mm/s, and power of 45 W) have been taken as the standard, since they produce a non-cracked precursor with minimum number of grain boundaries among all samples.

استخدام طريقة تحليل طيف رامان في تحديد خصائص الطبقات الرقيقة من السيليكون المتبلورة في الطور السائل للخلايا الشمسية

سهير نوفل

الملخص :

تمتلك خلايا رقائق السيليكون الشمسية فاعلية أقل من الخلايا الشمسية التقليدية، لذلك فإن فكرة تحويل الرقائق اللابلورية إلى رقائق متبلورة على الزجاج يمكن أن يزيد من فاعليتها و تسمى هذه العملية تبلور الطور السائل. توفر هذه الأطروحة إمكانية الربط بين طريقة تحليل طيف رامان كطريقة توصيف مع برنامج ماتلاب كأداة لفحص خصائص طبقات السليكون الرقيقة للخلايا الشمسية المتبلورة في الطور السائل. تم رسم البيانات التي تم تصديرها بعد التحليل إلى قسمين مختلفين، القسم الأول على شكل مخططات خطية أما الثاني فعلى شكل خرائط ثنائية الأبعاد. يتضمن القسم الأول ثلاث عينات مودعة على الزجاج بواسطة ترسيب بخار كيميائي معزّز بالبلازما باستخدام عوامل ترسيب مختلفة (على سبيل المثال: تركيز السيلان، الحرارة، الطاقة، والضغط) لدراسة تأثير هذه العوامل على وجود بنية غير بلورية أو بلورية من القياس المصغر، بالإضافة إلى محتوى الهيدروجين ومعلمات البنية الدقيقة. العينة الأولى لها بنية μc-Si مع تبلور متغيرة مع العمق. والعينتان الأخريان لهما هياكل غير متبلورة. تحتوي جميع العينات على محتوى هيدروجين ثابت ومعلمات بنية دقيقة مع العمق. بعد ذلك، تم شيّ العينات اللابلورية للتحقيق في تأثير الشيّ على الترتيب الهيكلي وخروج الهيدروجين من العينات. العينة الأولى كانت غير مستقر حرارياً ، فقط 0.50 ميكرومتر تبقت على الزجاج بعد الشيّ. في حين أن الأخرى كانت مستقرة حرارياً حيث أن كامل السماكة تبقت دون تغيير أثناء الشيّ. وقد تم خروج جميع الهيدروجين في كلتا العينات. يعتبر طيف رامان تقنية مفيدة للحصول على المعلومات التي يمكن رسمها كمخططات عمق للترتيب الهيكلي ومحتوى الهيدروجين، ومعلمات البنية الدقيقة لرقائق السيليكون المودعة بالبلازما؛ وبالتالي يعطي فهم أفضل للتغيرات في هذه الخصائص مع العمق. تم أخذ عوامل الترسيب من العينة الأخيرة كمعيار لعمليات الترسيب القادمة، لأنها تودع رقائق سيليكون ببنية غير متبلورة، كذلك مستقرة حرارياً بعد الشي من بين جميع العينات. يتضمن القسم الثاني عينة واحدة، تم ترسيبها بواسطة ترسيب الحزمة الإلكترونية ، وقطعها إلى خمس عينات صغيرة، ثم تبلورت بواسطة تبلور الطور السائل بعوامل تبلور مختلفة (مثل: سرعة المسح الضوئي بالليزر والطاقة) للتحقق من تأثير هذه العوامل على الإجهاد داخل رقائق السيليكون المتبلورة. تم أخذ ثلاث خرائط ثنائية الأبعاد على حدود بين حبيبات الكريستال المتبلورة، حيث يتحرك طيف رامان لطول موجي منخفض اقل من 520 سم$^{-1}$. وبالتالي يتم تعيين سلوك التوتر على أنه شد على طول الحدود. تم أخذ خريطتين ثنائي الأبعاد في منتصف الصدع، حيث يختلف سلوك الإجهاد بين إجهاد الشد على أحد جانبي الصدع إجهاد الضغط على الجانب الآخر. تم أخذ آخر خريطة ثنائية الأبعاد عند طرف الصدع ، حيث يبدأ الكسر عند السطح ولكنه لا يستمر بالعمق. وقد تم تعيين إجهاد الشد الأعلى من الجانب الزجاجي ، والذي لا يصل إلى قيمة عتبة لتشكيل الصدع بعد حتى الآن. طيف رامان هو أداة مفيدة في التحقق من الإجهاد الذي نتج عنه تبلور السيليكون من أجل فهم أفضل لعملية التبلور. تم أخذ العوامل من العينة الأولى كمعيار لعمليات التبلور القادمة، لأنها تنتج رقائق غير متصدعة بين جميع العينات.

Declaration of Authorship

I declare that the Master Thesis entitled Raman Spectroscopy for Analysis of Silicon Precursor Layers for Liquid Phase Crystallized Solar Cells is my own original work, and herby certify that unless stated, all work contained within this thesis is my own independent research and has not been submitted for the award of any other degree at any institution, except where due acknowledgement is made in the text.

Student Name: _____

Signature: _____ Date: _____

STATEMENT OF PERMISSION TO USE

In presenting this thesis in partial fulfillment of the requirements for the joint Masters degree in Renewable Energy Sustainability at Palestine Polytechnic University and Al-Quds University, I agree that the library shall make it available to borrowers under rules of the library.

Brief quotations from this thesis are allowable without special permission, provided that accurate acknowledgement of the source is made.

Permission for extensive quotation from, reproduction, or publication of this thesis may be granted by my main supervisor, or in [his/her] absence, by the Dean of Graduate Studies and Scientific Research [or Dean of Faculty of Graduate Studies] when, in the opinion of either, the proposed use of the material is for scholarly purposes.

Any coping or use of the material in this thesis for financial gain shall not be allowed without my written permission.

Student Name: _____

Signature: _____ Date: _____

To my family and friends who first believed I can . . .

"I've learned that fear limits you and your vision. It serves as blinders to what may be just a few steps down the road for you. The journey is valuable, but believing in your talents, your abilities, and your self-worth can empower you to walk down an even brighter path. Transforming fear into freedom - how great is that?"

Soledad O'Brien

Acknowledgement

I would like to thank JAMILA Project-544339-TEMPUS-1-2013-1-IT-TEMPUS-JPCR funded by the European Union which was administrated by Sapienza University of Rome and partner Universities for their support in launching this program, provided infrastructure and opportunities for scientific visits.

The present Master thesis is part of the framework of Palestinian German Science Bridge (PGSB), which is a pilot project financed by the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF) and implemented jointly by Forschungszentrum Jülich GmbH (FZJ) and Palestinian Academy for Science and Technology (PALAST).

I would like to thank Dr. Othman Zalloum and Prof. Uwe Rau for giving me the opportunity to do my MSc thesis at IEK-5. Dr. Maurice Nuys for his patient guidance, encouragement and advice throughout my time in Jülich. Dr. Stefan Haas for his invaluable guidance and suggestions. Hassan Ali for preparing the samples for the experiments. Markus Hülsbeck for his technical support and help with Raman setups. Gunnar Schöpe and Andreas Bauer for laser processing. Brigitte Zwaygardt for etching. Pascal Foucart for AFM images. Sina Kurth and Aryak Singh for their kind help and support. I have been extremely lucky to work with all of you.

Symbols

Å	Ångstrom
$ARcoating$	Anti-Reflective coating
$ASCII$	American Standard Code for Information Interchange
$a-Si$	amorphous Silicon
$a-Si:H$	Hydrogenated amorphous Silicon
CCD	Charge Coupled Device
$c-Si$	Crystalline Silicon
d	distance
D	Dipole moment
E	Electric field
$FWHM$	Full Width at Half Maximum
h	Depth
I_{RA}	Raman Intensity
k	Raman Shift
KOH	Potassium Hydroxide
HF	Hydrofluoric Acid
$HWCVD$	Hot Wire Chemical Vapour Deposition
µc-Si	Micro-crystalline Silicon
$PECVD$	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition
EB	Electron Beam Deposition
LA	Longitudinal Acoustic Mode
$LASER$	Light Amplification by Simulated Emission of Radiation
LPC	Liquid Phase Crystallization
LO	Longitudinal Optic Mode
LRO	Long Range Order
Q	normal coordinate of the vibration
R_{SiH}	Micro-structure Parameters

rf	Radio Frequency
$MATLAB$	MATrix LABoratory
MRO	Medium Range Order
SC	Silane Concentration
SiH_4	Monosilane
SiO_2	Silicon Dioxide
SRO	Short Range Order
T	Temperature
TA	Transversal Acoustic Mode
TO	Transversal Optic Mode
X_c	Crystallinity

α	Absorption Coefficient
α_i	Polarizability of the molecule
ω_{TO}	Width of TO peak centered at $480\,\mathrm{cm}^{-1}$
θ	SRO

List of Figures

List of Tables