

**Elektronische und strukturelle Eigenschaften von
Plasma–Siliziumnitrid zur Oberflächenpassivierung
von siebgedruckten, bifazialen Silizium-Solarzellen**

Vom Fachbereich Physik der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr.rer.nat
genehmigte Dissertation

von
Dipl.-Phys. Beate Lenkeit
geboren am 22.12.1966 in Frankfurt am Main

2002

Referent: Prof. Dr. R. Hezel

Korreferent: Prof. Dr. M. Henzler

Tag der Promotion: 04.02.2002

KURZZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals bifaziale, kristalline Siliziumsolarzellen mit einer hervorragenden Oberflächenpassivierung kombiniert mit einer kostengünstigen Siebdruckmetallisierung realisiert. Zu diesem Zweck wurde eine neuartige Solarzellenrückseite eingeführt, bei der eine metallhaltige Dickschichtpaste mit dem Siebdruckverfahren gitterförmig auf die SiN_x -passivierte Siliziumoberfläche aufgedruckt wurde. Anschließend wurden die Metallfinger durch die mittels Plasma-unterstützter Gasphasenabscheidung (PECVD) hergestellte SiN_x -Antireflexbeschichtung hindurch gesintert. Hierbei ist die SiN_x -Schicht kurzzeitig hohen Temperaturen zwischen 700 und 900°C ausgesetzt. Durch Prozessoptimierung von Siebdruckmetallisierung und Oberflächenpassivierung wurde ein sehr guter Rückseitenwirkungsgrad von weltweit erstmals 13,4 % erreicht. Zum Vergleich: der Rückseitenwirkungsgrad von Referenzsolarzellen mit aufgedampften Metallkontakten beträgt gerade 15,0 %.

Die elektronische Passivierung der Siliziumoberfläche hat einen entscheidenden Einfluß auf den Zellwirkungsgrad. Ein ganz wesentlicher Schwerpunkt dieser Arbeit lag deshalb in der Aufklärung der physikalischen Zusammenhänge zwischen Passivierqualität von PECVD SiN_x -Schichten auf diffundierten Solarzellenemittern sowie *p*-dotierten Solarzellenrückseiten und den strukturellen, optischen sowie elektronischen Eigenschaften der untersuchten SiN_x -Schichten. Die Optimierung der Passivierqualität erfolgte mittels Messungen der Ladungsträgerlebensdauer. Experimentell untersucht wurden weiterhin die UV-Stabilität und die thermische Stabilität der Passivierqualität bei Temperungen zwischen 500 und 900°, die Schichtzusammensetzung (über Brechungsindex und N/Si-Verhältnis), der H-Gehalt, die verschiedenen Bindungskonzentrationen (Si-H, N-H, Si-Si, Si-N), die Massendichte und die Lichtabsorption der untersuchten SiN_x -Schichten sowie die elektronischen Eigenschaften der Si/ SiN_x -Grenzfläche. Die Kontaktformierung der Pasten/Silizium-Grenzfläche wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie, Energiedispersiver Röntgenanalyse und Sekundärionen-Massenspektrometrie untersucht.

Zwischen der Temperstabilität der Oberflächenpassivierung und der Schichtzusammensetzung sowie dem Wasserstoffgehalt der SiN_x -Schichten existiert ein eindeutiger Zusammenhang. In der vorliegenden Arbeit konnte nachgewiesen werden, daß die Temperstabilität der leicht Si-reichen Schichten auf dem Auftreten der leicht exothermen Netzwerkreaktion $\text{Si-Si} + \text{N-H} \rightarrow \text{Si-H} + \text{Si-N}$ beruht. Bei stark Si-reichen Schichten sowie bei Verlängerung der Temperdauer wird die Netzwerkreaktion überlagert von der irreversiblen Reaktion $\text{Si-H} + \text{Si-H} \rightarrow \text{Si-Si} + \text{H}_2$. Zusätzlich ließen sich aus dem Tempverhalten der SiN_x -Schichten erstmals zwei Mechanismen ableiten, die die Qualität der elektronischen Oberflächenpassivierung auf Silizium begrenzen.

Stichwörter: Solarzelle, Siliziumnitrid-Schichten, Oberflächenpassivierung, Siebdruckmetallisierung

ABSTRACT

This work deals with the development of an industrial feasible bifacial, crystalline silicon solar cell combining a high surface passivation quality with a cost-effective screen printing process for metallisation. The process sequence is based on co-firing of screen-printed metal grids through surface passivating plasma-enhanced chemical vapour deposited (PECVD) silicon nitride (SiN_x) films on silicon surfaces. In this case the SiN_x films have to withstand a firing step, which is typically in the range of 700 to 900°C. Cell process optimisation yield a very promising rear efficiency of 13.4 %. This was worldwide the highest rear efficiency at that time for bifacial Si solar cells with screen-printed rear contacts. For comparison: reference solar cells with vacuum evaporated rear contacts just reach a rear efficiency of 15.0 %.

The surface passivation quality of the silicon surface has a strong impact on the cell efficiency, especially for the rear efficiency of bifacial Si solar cells. For this reason a comprehensive study were performed in order to analyse the relationship between surface passivation quality of the investigated SiN_x films on diffused solar cell emitters as well as *p*-type rear surfaces and their structural, optical and electronic properties. Lifetime measurements were performed in order to optimise the surface passivation quality. UV stability and thermal stability in the range of 500 to 900°C of the surface passivation quality, film composition (by refractive index as well as N/Si ratio), hydrogen content, Si-H/N-H/Si-Si and Si-N bonding concentrations, mass density and light absorption of the SiN_x films as well as the electronic properties of the Si/ SiN_x -interface were investigated. The progress of the rear contact formation was evaluated by means of transmission electron microscopy (TEM), energy-dispersive X-ray spectrometry (EDX) and secondary ion mass spectrometry (SIMS).

As a key result clear correlations were found between the thermal stability of the surface passivation quality and the film composition and hydrogen content of the SiN_x films. It was shown that SiN_x films with a refractive index of about 2.1 have a high thermally stability due to the slightly exothermic network-reaction $\text{Si-Si} + \text{N-H} \rightarrow \text{Si-H} + \text{Si-N}$. In the case a longer annealing time or more Si-rich films the annealing behaviour is determined by the irreversible reaction $\text{Si-H} + \text{Si-H} \rightarrow \text{Si-Si} + \text{H}_2$. Furthermore two defects were identified which limit the surface passivation quality of SiN_x films depending on the N/Si ratio.

Stichwörter: solar cells, silicon nitride films, surface passivation, screen printing metallisation

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen	iv
1 Einleitung	1
2 Neuartige bifaziale Silizium-Solarzellen mit Siebdruckkontakten	5
2.1 Grundlagen: Strom-Spannungs-Charakteristik von Solarzellen	6
2.2 Aufbau der bifazialen Si-Solarzelle und charakteristische Merkmale	10
2.3 Herstellungsprozeß für bifaziale Si-Solarzellen	13
2.3.1 Zellherstellung	13
2.3.2 Niedertemperatur PECVD SiN _x	15
2.4 Solarzellerggebnisse und -charakterisierung	23
3 Siebdruck-Metallisierung	27
3.1 Das Siebdruckverfahren	27
3.2 Metallisierungspasten	30
3.2.1 Pastenzusammensetzung	32
3.2.2 Sinterverhalten	33
3.2.3 Dickschicht-Metallisierung für kristalline Si-Solarzellen	38
3.3 Untersuchung von Metallisierungspasten für die Solarzellenrückseite	39
3.3.1 Durchsintern von SiN _x -Schichten	42
3.3.2 Kontaktformierung mit Al-Pasten	44
3.3.3 Kontaktformierung mit Ag/Al-Pasten	50
3.3.4 Einfluß auf die Volumenlebensdauer	53
3.3.5 Optimierung der Siebdruckmetallisierung	55
3.4 Zusammenfassung	59
4 Charakterisierungsmethoden für SiN_x-Schichten	60
4.1 Ladungsträgerlebensdauer	61
4.1.1 Bestimmung der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit	62

4.1.2	Bestimmung der Emittersättigungsstromdichte	63
4.2	Messungen an Metall/Isolator/Halbleiter-Kondensatoren	68
4.2.1	Kapazitäts-Spannungs-Messungen	68
4.2.2	Grundlagen zur Messung der $C(U)$ -Kurven von MIS-Kondensatoren	69
4.2.3	Der MOS-Kondensator unter Beleuchtung	75
4.3	Kernphysikalische Analysenmethoden	78
4.3.1	Bestimmung der Si/N/O-Tiefenprofile mit ERDA	78
4.3.2	Bestimmung des H-Gehalts mit NRA	78
4.4	Röntgenstrahlen-Reflektometrie (XRR)	79
4.5	Bestimmung der Bindungskonzentrationen	81
4.5.1	Infrarot-Schwingungsspektroskopie (FTIR)	81
4.5.2	Raman-Spektroskopie	85
4.6	Spektrale Ellipsometrie	87
5	Emitter-Passivierung mit PECVD SiN_x	90
5.1	Passivierung von n^+ -dotierten Emitttern	91
5.2	PECVD SiN _x -passivierte n^+ -dotierte Emitter	94
5.2.1	Präparation der Proben	97
5.2.2	Einfluß der PECVD-Abscheideparameter auf J_{0e}	100
5.2.3	Stabilität nach 500°C-Temperung und UV-Beleuchtung	101
5.2.4	Stabilität bei Temperungen zwischen 750 – 900°C	106
5.2.5	Vergleich verschiedener Emitterprofile und Passivierungen	106
5.2.6	Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit	114
5.2.7	Vergleich mit den Ergebnissen an Solarzellen	116
5.3	Zusammenfassung	119
6	Temperstabilität von Remote PECVD SiN_x	120
6.1	Strukturmodelle und Bandstruktur	121
6.2	Defekte im SiN _x -Volumen	128
6.3	Optimierung der Oberflächenpassivierung	133
6.4	Untersuchung der strukturellen Eigenschaften	136
6.4.1	Si/N/O-Tiefenprofil	137
6.4.2	Si/N-Verhältnis	139
6.4.3	Massendichte	140
6.4.4	Gesamt-H-Gehalt	142
6.4.5	Bindungsverhältnisse	148

6.5	Untersuchung der optischen Eigenschaften	160
6.6	Untersuchung der Si/SiN _x -Grenzflächeneigenschaften	165
6.7	Modell zur Erklärung des Temper- und Passivierverhaltens	176
6.7.1	Strukturelle Ursachen für das Temperverhalten	177
6.7.2	Strukturelle Ursachen für das Passivierverhalten	181
6.8	Zusammenfassung	184
7	Zusammenfassung	186
	Literaturverzeichnis	190
	Danksagung	215
	Veröffentlichungen	217
	Lebenslauf	219

Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen

Symbol	Einheit	Bedeutung
A	cm^{-2}	Fläche
b	μm	Breite der Kontaktfinger
C	F/cm^2	Kapazität
C_{HF}	F/cm^2	Hochfrequenz-Kapazität
C_i	cm^{-3}	Atomkonzentration
C_{iso}	F/cm^2	Kapazität des Isolators (Silizium)
C_{it}	F/cm^2	Kapazität der Grenzflächenzustände
C_{LF}	F/cm^2	Niederfrequenz-Kapazität
$C_{\text{LF.iso}}$	F/cm^2	Niederfrequenz-Kapazität des Isolators (Silizium)
$C_{\text{LF.peak}}$	F/cm^2	Niederfrequenz-Kapazität bei maximaler Peakhöhe
C_{RLZ}	F/cm^2	Kapazität der Silizium-Raumladungszone
d	μm	Abstand der Kontaktfinger
d_{iso}	μm	Dicke des Dielektrikums
D_b	cm^2/s	Diffusionskonstante der Minoritätsladungsträger in der Basis
D_{it}	$\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$	Grenzflächenzustandsdichte
D_n	cm^2/s	Diffusionskonstante der Elektronen
$E_c (E_v)$	eV	Energie der Leitungsbandkante (Valenzbandkante)
E_F	eV	Fermienergie
E_g	eV	Breite der Energielücke
E_H	eV	Aktivierungsenergie zur H-Diffusion
E_i	eV	intrinsische Fermienergie

E_γ	MeV	Energie eines γ -Quants
FF		Füllfaktor
F_M		Metallisierungsfaktor
G		Generationsrate
G_M		Gibbssche Mischungsenergie
H_M		Mischungsenthalpie
H_n	at.-%	Wasserstoffgehalt nach dem Tempern
H_v	at.-%	Wasserstoffgehalt vor dem Tempern
H_{Verlust}		Wasserstoffverlust
J	A/cm ²	Stromdichte
J_0	A/cm ²	Sättigungsstromdichte
J_{0b} (J_{0e})	A/cm ²	Sättigungsstromdichte der Basis (des Emitters)
$J_{0e.\text{metal}}$	A/cm ²	Sättigungsstromdichte des Emitters unter den Kontakten
$J_{0e.\text{pass}}$	A/cm ²	Sättigungsstromdichte des Emitters im ZFG
$J_{0e.\text{Th.1,45}}$	A/cm ²	Sättigungsstromdichte des Emitters für $n_i = 1,45 \times 10 \text{ cm}^{-3}$
$J_{0e.\text{Th.1,0}}$	A/cm ²	Sättigungsstromdichte des Emitters für $n_i = 1,0 \times 10 \text{ cm}^{-3}$
J_L	A/cm ²	Lichtgenerierte Photostromdichte
J_{MPP}	A/cm ²	Stromdichte am MPP
J_n (J_p)	A/cm ²	Elektronenstromdichte (Löcherstromdichte)
J_{sc}	A/cm ²	Kurzschluß-Stromdichte
k	J/K	Boltzmann-Konstante
$k(\lambda)$		Extinktionskoeffizient
L_b	cm	Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger in der Basis
L_e	cm	Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger im Emitter
n	cm ⁻³	Elektronenkonzentration
n_0	cm ⁻³	Elektronenkonzentration im Gleichgewicht, Brechungsindex von Röntgenstrahlen im Vakuum
n_1, n_2		Idealitätsfaktoren
n_i	cm ⁻³	Intrinsische Ladungsträgerkonzentration
$n(\lambda)$		Brechungsindex
N_A	cm ⁻³	Akzeptorkonzentration
N_s	cm ⁻³	Oberflächendotierkonzentration

p	cm^{-3}	Löcherkonzentration
p_0	cm^{-3}	Löcherkonzentration im Gleichgewicht
P	W	Leistung
P_L	W	Leistungsdichte des eingestrahlten Lichtes
q	C	Elementarladung
Q_f	C/cm^2	Ortsfeste Isolatorladungsdichte
Q_G	C/cm^2	Gate-Ladung
Q_{it}	C/cm^2	Ladungsdichte in Grenzflächenzuständen
Q_s	C/cm^2	Ladung in der Silizium-Raumladungszone
R	Ω	Gesamtwiderstand
R_k	Ω	Kontaktwiderstand
R_p	Ω	Parallelwiderstand, komplexwertige Fresnelsche Reflexionskoeffizienten für Polarisation parallel zur Einfallsebene
R_s	Ω	Serienwiderstand, komplexwertige Fresnelsche Reflexionskoeffizienten für Polarisation senkrecht zur Einfallsebene
R_{sh}	Ω	Schichtwiderstand des Siliziumwafers
S	cm/s	Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit (ORG)
S_b	cm/s	ORG an der Solarzellenrückseite
S_e	cm/s	ORG an der Solarzellenvorderseite
S_{eff}	cm/s	Effektive ORG
S_M		Mischungsentropie
T	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur
T_{sub}	$^{\circ}\text{C}$	Abscheidetemperatur
U_0	mV	Hintergrundspannung
U_{FB}	mV	Flachbandspannung
U_G	mV	Gatespannung
U_{MPP}	mV	Spannung am MPP
U_{oc}	mV	Leerlaufspannung
U_s		Nettorekombinationsrate
w	μm	Länge der Kontaktfinger
x		N/Si-Verhältnis
x_j	μm	Emittertiefe

Z_i		Ordnungszahl der Elemente
Γ		Anzahl der möglichen Bindungskonfigurationen
Δ	Grad	Phasenwinkel
Δn	cm^{-3}	Überschußelektronendichte
ε_0		Elektrische Feldkonstante
ε_{iso}		Dielektrizitätskonstante des Isolators (Silizium)
η	%	Wirkungsgrad
θ	Grad	Einfallswinkel
θ_c	Grad	kritischer Winkel der Totalreflexion
λ	μm	Wellenlänge
ν	cm^{-1}	Frequenz
ν_0	cm^{-1}	Zentrale Bandenwellenzahl
ν_p	cm^{-1}	Plasmawellenzahl
ρ	g/cm^3	Massendichte
ρ_{el}	C/cm^3	Elektronendichte
ρ_F	Ωcm	Spezifischer Fingerwiderstand
ρ_k	$\text{m}\Omega\text{cm}^2$	Spezifischer Kontaktwiderstand
ρ_s	Ωcm	Spezifischer Widerstand
ρ_{SiN_x}	g/cm^3	Massendichte von SiN_x
σ_n, σ_p	cm^2	Einfangquerschnitt für Elektronen und Löcher
τ	μs	Rekombinationsladungsträgerlebensdauer
τ_b	μs	Volumenladungsträgerlebensdauer
τ_e	μs	Ladungsträgerlebensdauer im Emitter
τ_{eff}	μs	Effektive Ladungsträgerlebensdauer
Ψ		Azimutwinkel
Ψ_b	eV/q	Volumenpotential des Halbleiters
Ψ_s	eV/q	Oberflächenpotential

Abkürzung	Bedeutung
AM	Air Mass
AM1,5G	Referenzspektrum
APCVD	Atmospheric pressure CVD
BIC	Bragg–Ionisationskammer
BSF	Back surface field
CCE	Central Composite Experiments
CO	Chemical ordering
CRN	Continuous random network
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapour deposition)
Cz	Czochralski Wachstumsmethode für kristallines Silizium
DESSIS	Name eines 2–dimensionalen Bauelemente–Simulationsprogrammes
DI	Deionisiert
DLTS	Deep level transient spectroscopy
DOE	Design of Experiments
db	Dangling bond
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
EMA	Effektiv–Medium–Approximation
ERDA	Elastic recoil detection analysis
ESR	Elektronenspinresonanz
FEM	Free energy model
FGA	Forming gas anneal
FTIR	Fourier–Transformation Infrarot–Schwingungsspektroskopie
FZ	Float zone
GF	Geometrie–Faktor
HF	Hochfrequenz (high frequency)
ISFH	Institut für Solarenergieforschung Hameln/Emmerthal
IR	Infrarot
LBIC	Light beam induced current
LF	Niederfrequenz (low frequency)
LPCVD	Low pressure CVD
LRO	Long–range order

MIS	Metal/Insulator/Semiconductor
MNOS	Metal/Nitride/Oxide/Semiconductor
MNS	Metal/Nitride/Semiconductor
MOS	Metal/Oxide/Semiconductor
MPP	Maximum power point
MSE	Mean-squared error
MW-PCD	Microwave-detected photo conductance decay
n_{633}	Brechungsindex bei einer Wellenlänge von 632,8 nm
NRA	Nuclear reaction analysis
ORG	Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit
PC-1D	Name eines 1-dimensionalen Bauelemente-Simulationsprogrammes
PECVD	Plasma-enhanced chemical vapour deposition
PERC	Passivated emitter and rear cell
PV	Photovoltaik
RCA	Reinigungssequenz für Silizium entwickelt von RCA Corp., USA
REM	Rasterelektronenmikroskop
RPECVD	Remote PECVD
RS	Rückseite
RTO	Rapid thermal oxide
RTP	Rapid thermal processing
QSSPC	Quasi-steady-state photoconductance
SIMS	Sekundär-Ionen Massenspektrometrie
SiN _x	Siliziumnitrid
SRO	Short-range order
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TLM	Transferlängenmethode
UV	Ultraviolett
VS	Vorderseite
WVASE	Woollam Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry
XRR	X-ray reflectivity
ZFG	Zwischenfingergebiet

Kapitel 1

Einleitung

Konventionelle Energieträger aus fossilen Brennstoffen (Erdöl, Kohle Erdgas) und nuklear spaltbaren Materialien reichen nur noch für eine begrenzte Zeit zur Energiegewinnung aus. Zusätzlich ist die Nutzung fossiler Energieträger mit der Emission von Luftschadstoffen und des Treibhausgases Kohlendioxid verbunden. Deswegen sind sie für eine Reihe von negativen Folgen für Klima und Umwelt (Treibhauseffekt, saurer Regen, Smog etc.) verantwortlich. Die Kernenergie vermeidet diese Nachteile, birgt andererseits aber ungelöste Sicherheits- und Entsorgungsprobleme. Regenerative Energien (Biomasse, Erdwärme, Photovoltaik, Wasserkraft, Windenergie) bilden deshalb die einzig nachhaltige Alternative. Die Ursache für ihren bislang geringen Anteil an der Welt-Primärenergieerzeugung sind die derzeit noch relativ hohen Gestehungskosten, die weit über den Kosten konventioneller Energieerzeugung liegen. Im Bereich der Photovoltaik gibt es inzwischen allerdings durchaus wirtschaftliche Anwendungen. Und zwar zum Beispiel bei der autonomen Stromversorgung von Parkscheinautomaten, Beleuchtungsanlagen und Verkehrsleitsystemen. Insgesamt wäre es in Deutschland im Idealfall möglich, etwa 21% des Primärenergieverbrauchs durch Photovoltaik zu erzeugen [KW97].

Kristallines Silizium ist derzeit in der Photovoltaik das am weitesten verbreitete Ausgangsmaterial mit einem Marktanteil von über 80 %. Aufgrund seiner herausragenden Rolle in der Mikroelektronik sind seine physikalischen Eigenschaften sehr gut erforscht und man verfügt über ausgereifte Prozeßtechnologien zu seiner Herstellung und Verarbeitung. Der Wirkungsgrad industriell gefertigter Solarzellen ist mit 10 – 15 % allerdings immer noch relativ niedrig. Im Unterschied hierzu werden im Labor mit aufwendigeren Herstellungsverfahren bereits Wirkungsgrade von bis zu 24,7 % erzielt. Eines der wich-

tigsten Forschungsziele am Institut für Solarenergieforschung Hameln/Emmerthal (ISFH) ist daher die Entwicklung von innovativen, kostengünstigen und industriell umsetzbaren Herstellungsverfahren unter Beibehaltung eines hohen Wirkungsgrades. Die dominanten Verlustmechanismen in allen heutigen kommerziellen kristallinen Silizium-Solarzellen sind einerseits die Ladungsträgerrekombination im Volumen und an der Oberfläche und andererseits die hohen spezifischen Kontaktwiderstände am Metall-Halbleiter-Übergang und die relativ breiten siebgedruckten Metallkontakte auf der Vorderseite (das Siebdruckverfahren ist derzeit in der industriellen Massenfertigung die Standardtechnologie zur Metallisierung von kristallinen Silizium-Solarzellen). Eine Verbesserung der Metallisierung sowie eine Verminderung der Rekombinationsverluste sind deswegen unabdingbare Voraussetzungen, um den Wirkungsgrad industriell hergestellter Silizium-Solarzellen weiter zu erhöhen.

Ein weiterer vielversprechender Ansatz ist die Herstellung von bifazialen, d.h. beidseitig lichtempfindlichen Solarzellen. Bei diesem Solarzellentyp wird der ganzflächige Rückkontakt durch ein Kontaktgitter ersetzt. Auf diese Weise wird sowohl das auf die Vorderseite als auch das auf die Rückseite treffende Licht in elektrische Energie umgewandelt. Am ISFH wurden bereits hocheffiziente bifaziale Labor-Silizium-Solarzellen mit hochvakuum-aufgedampften Metallkontakten hergestellt. Sie besaßen einen Vorderseiten-Wirkungsgrad von weltweit erstmals über 20 % und einen Rückseiten-Wirkungsgrad von über 17 % [HAH97]. Den wesentlichen Beitrag für diese sehr hohen Wirkungsgrade lieferten die am ISFH kürzlich entwickelten, mittels Plasma-unterstützter Gasphasenabscheidung (PECVD) hergestellten amorphen, hydrogenisierten Siliziumnitrid-(a-SiN_x:H)-Schichten (kurz SiN_x), die *p*- und *n*-dotiertes kristallines Silizium ausgezeichnet elektronisch passivieren.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, die hochvakuum-aufgedampften Metallkontakte durch kostengünstige siebgedruckte zu ersetzen. Beim Siebdruckverfahren wird eine metallhaltige Dickschichtpaste gitterförmig auf die bereits mit SiN_x passivierte Si-Oberfläche aufgedruckt. Beim anschließenden Einbrennen und Sintern bei Temperaturen über 750°C wird die Siebdruckmetallisierung durch die dünne SiN_x-Schicht hindurch gesintert¹. Um einen niedrigen Kontaktwiderstand zu gewährleisten, besitzen Solarzellen mit siebgedruckten Vorderseitenkontakten einen hochdotierten Emitter. Deswegen ist die Überschlußladungsträgerrekombination im Emittervolumen der dominante Verlustmechanismus, während die Qualität der Oberflächenpassivierung des Emitters nur einen relativ geringen Einfluß auf den Wirkungsgrad hat. Auf der Solarzellenrückseite ist die Oberflächenpassivierung wegen des fehlenden Emitters hingegen extrem wichtig. Das Siebdrucken eines

¹Dabei wandert Metall durch das SiN_x. Die hierbei ablaufenden physikalischen Vorgänge werden im Detail in Kapitel 3 untersucht.

Metallgitters von bifazialen Solarzellenrückseiten stellt deshalb technologisch eine große Herausforderung dar. Bislang wurde noch nicht untersucht, welchen Einfluß ein Siebdruckprozeß auf die Passiviereigenschaften von SiN_x -Schichten hat. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals die Oberflächenpassivierung einer Solarzellenrückseite mit siebgedruckten Kontakten optimiert. Um Schwankungen der Solarzellenparameter aufgrund der Prozessierung der Solarzellenvorderseite auszuschließen, wurden Solarzellen mit hochvakuumaufgedampften Metallkontakten auf der Vorderseite und siebgedruckten Metallkontakten auf der Rückseite hergestellt. Die Aufgabe bei der Entwicklung der neuen Zellstruktur lag darin, eine Prozeßführung zu finden, die gute elektrische Eigenschaften der gefeuerten Siebdruckkontakte bei gleichzeitigem Erhalt der hervorragenden Passivierqualität der SiN_x -Schicht im Zwischenfingergebiet zuläßt. Dieses Solarzellendesign kann direkt auch als rückseitenpassivierte Variante einer konventionellen kristallinen Silizium-Solarzelle für monofaziale (einseitige) Beleuchtung von der Vorderseite genutzt werden.

Der Inhalt der vorliegenden Arbeit gliedert sich wie folgt:

In Kapitel 2 werden nach einer kurzen Einführung in die Grundlagen der Strom-Spannungs-Charakteristik von Solarzellen die Struktur, der Herstellungsprozeß sowie die Ergebnisse der in der vorliegenden Arbeit entwickelten Solarzellenstruktur vorgestellt. Außerdem werden die den Wirkungsgrad begrenzenden Faktoren mittels LBIC- („Light beam induced current“)-Messungen bestimmt.

In Kapitel 3 werden Untersuchungen zur Formierung von siebgedruckten Metallkontakten auf p -Si präsentiert. Sie umfassen neben der Optimierung der Siebdruckmetallisierung für bifaziale Solarzellenrückseiten eine detaillierte Charakterisierung der Kontaktformierung von verschiedenen Metallisierungspasten mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie, der Energiedispersiven Röntgenanalyse und der Sekundärionenmassenspektrometrie.

Kapitel 4 beschreibt die zur Charakterisierung der SiN_x -Schichten verwendeten experimentellen Methoden. Das Hauptziel bei der Solarzellenentwicklung ist in der vorliegenden Arbeit die Reduktion der Rekombinationsverluste an den Solarzellenoberflächen. Um das komplexe Verhalten der elektronischen Passivierung von Siliziumoberflächen mit PECVD SiN_x -Schichten optimieren und verstehen zu können, wird das Temper- und Passivierverhalten der SiN_x -Schichten detailliert untersucht.

In Kapitel 5 wird erstmals eine umfassende experimentelle Studie zur Niedertemperaturpassivierung von Phosphor-diffundierten Emittern mit PECVD SiN_x vorgestellt. Dabei wird sowohl der Einfluß von den Abscheideparametern während der Schichtherstellung

und einer nachfolgenden Temperung als auch der Einfluß des Emitter-Tiefenprofils und eines Metallisierungsgitters auf die Gesamt-Rekombination im Emitter untersucht. Messungen der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit (ORG) zeigen, daß die Passivierqualität der im Rahmen der vorliegenden Arbeit optimierten SiN_x -Schichten durchaus mit der derzeit effizientesten Oberflächenpassivierung, thermischem SiO_2 , vergleichbar ist. Anhand eines bekannten analytischen Modells wird die Passivierqualität auf verschiedenen Emitter-Tiefenprofilen direkt miteinander verglichen.

In Kapitel 6 wird erstmals die Temperstabilität der SiN_x -Passivierung auf p -dotiertem Silizium (p -Si) eingehend untersucht. Es besteht eine starke Abhängigkeit des Temper- und Passivierverhaltens der ORG vom H-Gehalt und vom N/Si-Verhältnis. Um das sehr komplexe Verhalten erklären zu können, werden erstmals an den am ISFH hergestellten PECVD SiN_x -Schichten die strukturellen und optischen Eigenschaften der Schichten sowie die elektronischen Eigenschaften der Si/ SiN_x -Grenzfläche detailliert charakterisiert. Von sämtlichen SiN_x -Schichten werden mittels kernphysikalischer Methoden die Si-/N-/H- und O-Tiefenprofile und mittels Röntgenreflektometrie die Massendichte gemessen. Außerdem werden mittels infrarot- und ramanspektroskopischen Messungen die verschiedenen Bindungskonzentrationen (Si-Si, Si-N, Si-H und N-H), wenn möglich quantitativ, teilweise aber nur qualitativ bestimmt. Die Schlüsselergebnisse der vorliegenden Arbeit sind die Aufklärung der strukturellen Ursachen für die Temperstabilität bestimmter SiN_x -Schichten sowie der die Passivierqualität begrenzenden Eigenschaften.

Kapitel 2

Neuartige bifaziale Silizium–Solarzellen mit Siebdruckkontakten

Die ersten kommerziell erhältlichen, vollständig siebgedruckten bifazialen Si–Solarzellen wurden bereits im Jahre 1986 von ISOFOTON produziert [Per97]. Der damalige Vorderseiten–(VS)–Wirkungsgrad betrug 12 %, der Rückseiten–(RS)–Wirkungsgrad war 5 %. Letzterer war relativ niedrig, weil eine Rückseitenpassivierung völlig fehlte. Im Jahre 1987 wurde von Hezel und Jäger erstmals eine bifaziale Metall–Isolator–Silizium (MIS)–kontaktierte Inversionsschicht–Solarzelle eingeführt [JH87,HJ89], deren Rückseite mit einer oberflächenpassivierenden Niedertemperatur PECVD SiN_x –Schicht beschichtet war. Diese Zellstruktur erreichte damals im Labormaßstab mit hochvakuumaufgedampften Metallkontakten einen VS–Wirkungsgrad von 15 % sowie einen RS–Wirkungsgrad von 13,2 % und wurde kurz darauf in die Pilotfertigung überführt [JRS⁺92,JBHH93]. Die Kombination dieser neuen bifazialen Rückseite mit einem Al–Back surface field (BSF) führte zu VS–Wirkungsgraden von weltweit erstmals über 20% und RS–Wirkungsgraden von über 17% [HAH97,Hüb98]. Basierend auf den Erfahrungen mit diesen hocheffizienten bifazialen *pn*–Solarzellen wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals eine siebgedruckte bifaziale Solarzell–Rückseite mit SiN_x –Passivierung entwickelt. Der Erfolg dieser einfachen Zellstruktur beruht wesentlich auf der Entwicklung von ausreichend temperstabilen SiN_x –Schichten im Rahmen der vorliegenden Arbeit.

Parallel zu den experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wuchs auch bei

anderen Forschungsgruppen das Interesse an siebgedruckten bifazialen Si-Solarzellen. Zum Beispiel führten Münzer et al. 1998 in der Pilotfertigung von Siemens eine siebgedruckte bifaziale Rückseite ein, indem sie als Rückseitenpassivierung eine dünne passivierende Hochtemperatur-SiO₂-Schicht und ein Bor-BSF in den vorhandenen Zellprozeß einfügten [MHSS98]. In der Pilotfertigung erreichte der RS-Wirkungsgrad auf einer Zellfläche von 10 × 10 cm² einen sehr guten Wert von 9%. Gleichzeitig berichteten Rohatgi et al. [RNR98] von einem RS-Wirkungsgrad von 11,6 % mit einer beidseitig siebgedruckten bifazialen Si-Solarzelle im Labormaßstab auf einer Zellfläche von 4 cm², bei der die siebgedruckten Kontakte durch eine oberflächenpassivierende RTO(rapid thermal oxide)/PECVD-SiN_x-Doppelschicht hindurch gesintert wurden. Das RTO ist hierbei notwendig, da die SiN_x-Schichten von Rohatgi im Gegensatz zu den in dieser Arbeit entwickelten SiN_x-Schichten nicht ausreichend thermisch stabil sind. Der ISFH-Prozeß zeichnet sich gegenüber diesen Prozessen dadurch aus, daß zur Oberflächenpassivierung der Zellrückseite nur ein einziger Niedertemperaturschritt notwendig ist.

Zur Einführung in die wichtigsten Eigenschaften von Solarzellen wird in diesem Kapitel zunächst die Strom-Spannungs-Charakteristik von idealen und realen Solarzellen erläutert (Abschnitt 2.1). In Abschnitt 2.2 wird die Struktur der in der vorliegenden Arbeit entwickelten bifazialen Si-Solarzelle mit siebgedrucktem Rückkontakt mit den charakteristischen Eigenschaften vorgestellt, gefolgt von einer Darstellung des Herstellungsprozesses (Abschnitt 2.3). Da die Eigenschaften der PECVD SiN_x-Schichten bei der Entwicklung dieses Solarzellentyps eine besondere Rolle spielen, wird auf die Herstellung sowie die wichtigsten Eigenschaften dieser Schichten in Abschnitt 2.3.2 ausführlich eingegangen. In Abschnitt 2.4 werden die in der vorliegenden Arbeit erzielten Zellergebnisse sowie eine Charakterisierung der hergestellten bifazialen Si-Solarzellen mit siebgedrucktem Rückkontakt vorgestellt.

2.1 Grundlagen: Strom-Spannungs-Charakteristik von Solarzellen

Für eine Beschreibung des Aufbaus und der physikalischen Grundlagen der Funktionsweise kristalliner Si-Solarzellen sei verwiesen auf die das Thema umfassend behandelnden Lehrbücher [GKV94, Gre86, Gre95, Möl93] sowie die Dissertationen [Abe91, Glu95, Ste95, Met00, Hüb98] mit zum Teil speziellerem Inhalt. An dieser Stelle werden nur die diejenigen Gleichungen und Zusammenhänge der elektrischen Eigenschaften von Solarzellen vorgestellt,

die später bei der Charakterisierung von Teststrukturen oder Solarzellen benötigt werden.

Die Strom–Spannungs–Charakteristik von Solarzellen kann mit den sogenannten Shockley–Gleichungen (d.h. der Poisson–Gleichung, den Stromdichtegleichungen und den Kontinuitätsgleichungen) berechnet werden [Gre86]. Dies ist ein System von fünf gekoppelten nichtlinearen Differentialgleichungen, für das sich im allgemeinen Fall keine geschlossene analytische Lösung angeben läßt. Mit numerischen Methoden kann es allerdings beliebig genau gelöst werden. Unter einigen vereinfachenden Annahmen findet man für die Shockley–Gleichungen auch eine analytische Näherungslösung, die sogenannte ideale Diodegleichung, die die Strom–Spannungs–Charakteristik einer unbeleuchteten **idealen Diode** beschreibt [Sho49]:

$$J(U) = J_0(e^{qU/kT} - 1). \quad (2.1)$$

Ideal bedeutet, daß weder parasitäre Serien– und Parallelwiderstände noch der Einfluß der Raumladungszone berücksichtigt werden. Die Sättigungsstromdichte J_0 wird verursacht durch die thermische Generation von Minoritätsladungsträgern und beschreibt damit natürlich auch den umgekehrten Vorgang, die Überschußladungsträgerrekombination. J_0 setzt sich additiv aus den beiden Anteilen von Emitter und Basis zusammen:

$$J_0 = J_{0b} + J_{0e}. \quad (2.2)$$

Der Sättigungsstrom in der Basis wird von der Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger L_b in der Basis, der Dicke d der Basis und der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit ORG S_b an der Rückseite der Solarzelle bestimmt. Umgekehrt wird J_{0e} von der Diffusionslänge L_e im Emitter und der ORG S_e an der Emitteroberfläche beeinflusst.

Der Sättigungsstrom in der Basis kann analytisch berechnet werden. Für eine p -dotierte Basis mit räumlich homogener Dotierung N_A , konstanter Diffusionslänge L_b und endlicher Dicke gilt in Niedriginjektion für J_{0b} folgender Ausdruck [FB83]:

$$J_{0b} = \frac{qn_i^2 D_b}{N_A L_b} GF \quad (2.3)$$

$$GF = \frac{\cosh d/L_b + (S_\infty/S_b) \sinh d/L_b}{(S_\infty/S_b) \cosh d/L_b + \sinh d/L_b}. \quad (2.4)$$

Hierbei ist D_b die Diffusionskonstante der Minoritätsladungsträger (Elektronen) und GF ein Geometriefaktor, der bei endlicher Dicke den Einfluß der begrenzenden Oberfläche be-

rücksichtigt. Zur Vereinfachung der Gleichung 2.3 werden Diffusionskonstante und -länge zu einem Ausdruck zusammengefaßt: $S_\infty = D_b/L_b$. Gleichung 2.3 wird in Kapitel 5.2.7 benötigt zur Abschätzung von J_{0b} beim Vergleich der gemessenen J_{0e} -Werten an Lebensdauerproben mit Ergebnissen an Solarzellen.

Eine exakte analytische Berechnung der Sättigungsstromdichte im Emitter ist aufgrund des inhomogenen Diffusionsprofils nicht möglich. Es müssen entweder analytische Näherungslösungen [PNL86, Abe91] oder exakte numerische Lösungsverfahren mit der Methode der Finiten Elemente (z.B. PC-1D, DESSIS) unter Berücksichtigung von Hochdotierungseffekten angewendet werden (siehe Kapitel 5).

Zur Beschreibung der Strom-Spannungs-Charakteristik einer **realen Diode** mit einem 2-Dioden-Modell müssen außerdem berücksichtigt werden:

- der **Serienwiderstand** R_s (dieser wird verursacht durch den Ohmschen Widerstand des Halbleitermaterials, dem Kontaktwiderstand zwischen Halbleiter und Metallkontakten sowie den Ohmschen Widerständen in den Metallkontakten),
- der **Parallelwiderstand** R_p (dieser ist bedingt durch lokale Störungen des pn -Übergangs sowie Kurzschlüssen am Rand der Solarzelle) und
- die **Idealitätsfaktoren** n_1, n_2 (diese berücksichtigen z.B. die Rekombination in der Raumladungszone).

Unter Beleuchtung wird eine zusätzliche Stromdichte J_L generiert, die in Sperrichtung der Diode fließt. Damit erhält man insgesamt folgende Gleichung zur Beschreibung einer **beleuchteten realen Diode**:

$$J(U) = J_{01} \left(\exp\left(\frac{U - JR_s}{n_1 U_T}\right) - 1 \right) + J_{02} \left(\exp\left(\frac{U - JR_s}{n_2 U_T}\right) - 1 \right) + \frac{U - JR_s}{R_p} - J_L. \quad (2.5)$$

Abbildung 2.1 zeigt die mit dieser Gleichung berechnete Hell- und Dunkelkennlinie einer Solarzelle. Aus der Hellkennlinie lassen sich die Kennwerte der Solarzellen ablesen:

- Die **Kurzschlußstromdichte** (engl. short-circuit current density) J_{sc} fließt im äußeren Stromkreis, wenn die Metallkontakte der Solarzelle kurzgeschlossen sind. Bei der idealen Solarzelle gilt $J_{sc} = -J_L$.
- Die **Leerlaufspannung** (engl. open-circuit voltage) U_{oc} ist die Spannung, die an der Zelle anliegt, wenn im äußeren Stromkreis kein Verbraucher angeschlossen ist. Aus Gleichung 2.1 folgt für die ideale Solarzelle: $U_{oc} = U_T \times \ln((J_L/J_0) + 1)$, mit

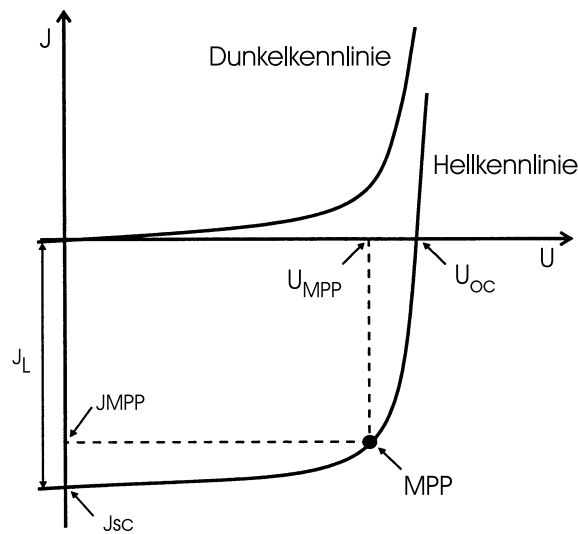


Abbildung 2.1: Berechnete Hell- und Dunkelkennlinie einer Solarzelle

$U_T = kT/q$. Das vereinfacht sich unter den Voraussetzungen $J_L \gg J_0$ und $J_L = -J_{sc}$ [Gre86] zu:

$$U_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \frac{J_{sc}}{J_0}. \quad (2.6)$$

- Der **Optimale Arbeitspunkt** (engl. maximum power point) MPP kennzeichnet den Arbeitspunkt, bei dem die abgegebene elektrische Leistung ($P = J \times U$) der Solarzelle maximal wird.
- Der **Füllfaktor** FF ist definiert als

$$FF \equiv \frac{J_{MPP} \times U_{MPP}}{J_{oc} \times U_{oc}}. \quad (2.7)$$

Bei guten Si-Solarzellen liegt der FF bei etwa 80%.

- Der **Wirkungsgrad** η ist der wichtigste Kennwert einer Solarzelle. Er ist definiert als

$$\eta = \frac{J_{sc} U_{oc} FF}{P_L}. \quad (2.8)$$

Er wird unter Standard-Testbedingungen bei senkrechter Beleuchtung mit einer eingestrahlten Lichtleistung von 100 mW/cm^2 bei 25°C gemessen.

2.2 Aufbau der bifazialen Si-Solarzelle und charakteristische Merkmale

Abbildung 2.2 zeigt eine schematische Darstellung der in der vorliegenden Arbeit entwickelten bifazialen kristallinen Si-Solarzellen mit siebgedrucktem Rückkontakt. Es wurde eine hochwertige Solarzellvorderseite verwendet, um sämtliche Änderungen der Solarzellenparameter auf die Variationen in der Prozessierung der siebgedruckten bifazialen Zellrückseite zurückführen zu können. Die charakteristischen Merkmale dieser Solarzellenstruktur sind:

- Niedertemperatur-Oberflächenpassivierung mittels PECVD-SiN_x-Schichten auf der Solarzellvorder- und -rückseite. Sie dienen gleichzeitig als wirksame Antireflexschichten.
- Innovatives Rückseitendesign mit einem siebgedruckten Metallgitter, welches durch das SiN_x hindurchgesintert wird.
- Qualitativ hochwertiges Vorderseitendesign mit aufgedampften Metallkontakten und einem flach diffundierten Emitter mit hoher Blauempfindlichkeit.

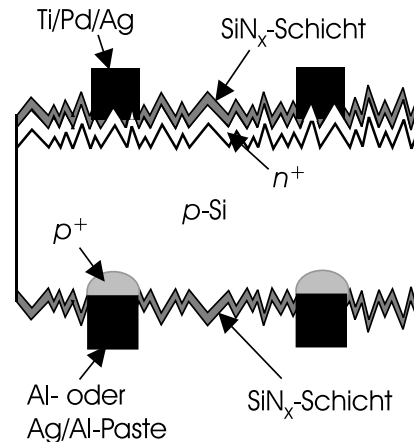


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der in der vorliegenden Arbeit entwickelten bifazialen kristallinen Si-Solarzelle.

Um die Vorteile der beidseitigen Lichtausnutzung voll zur Geltung zu bringen, ist neben einem hohen VS-Wirkungsgrad auch ein hoher RS-Wirkungsgrad notwendig. Abbildung 2.3

zeigt den mit dem eindimensionalen Bauelementesimulationsprogramm PC-1D [Bas90] berechneten Wirkungsgrad als Funktion der ORG an der Solarzellrückseite (links) sowie der Volumenlebensdauer τ_b (rechts).

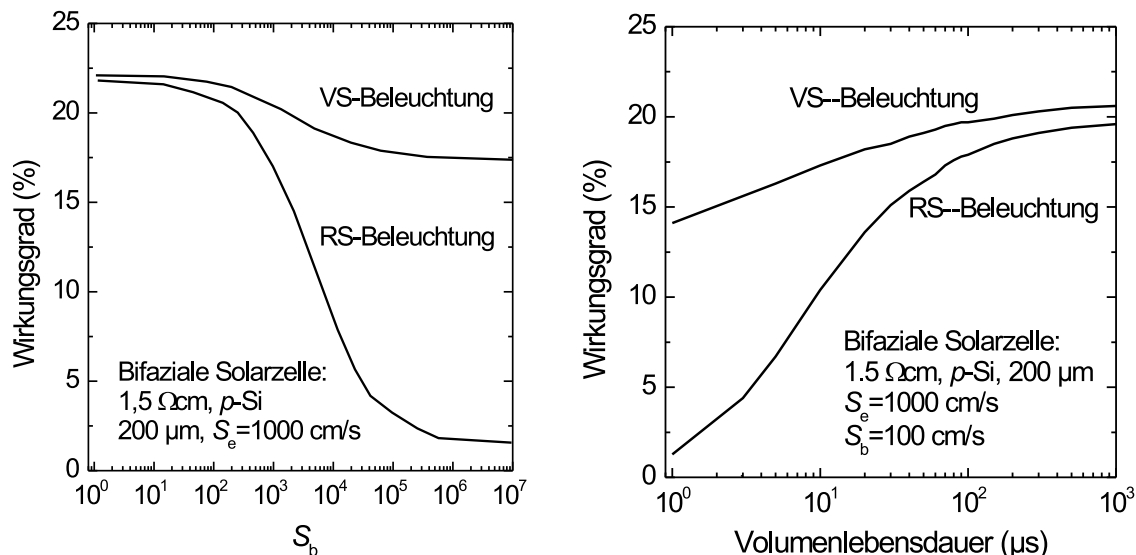


Abbildung 2.3: Berechneter VS- und RS-Wirkungsgrad einer bifazialen Si-Solarzelle in Abhängigkeit von der ORG der Solarzellrückseite (links) bzw. der Volumenlebensdauer (rechts). Die angenommenen Parameter der Zelle beschreiben eine typische hocheffiziente bifaziale Si-Solarzelle.

Der Abbildung kann man entnehmen, daß der VS-Wirkungsgrad nur geringfügig von der Passivierung der Solarzellrückseite abhängt. Der RS-Wirkungsgrad zeigt hingegen eine starke Abhängigkeit von der Passivierung der Solarzellrückseite. Diese Simulationen machen deutlich, daß eine gute Passivierung der Solarzellrückseite ($S_b < 100$ cm/s) und eine hohe Volumenlebensdauer ($\tau_{\text{eff}} > 100$ μ s) essentielle Voraussetzungen für hohe RS-Wirkungsgrade sind.

Die bifaziale oder rückseitenpassivierte Solarzellen-Struktur eignet sich besonders für die Verwendung von dünnen Si-Wafern. Abbildung 2.4 zeigt den Zusammenhang zwischen Wirkungsgrad und Waferdicke. Demnach ist für diese Solarzellenstruktur bei einer Volumenlebensdauer von über 100 μ s und einer guten Oberflächenpassivierung ($S_e < 1000$ cm/s, $S_b < 100$ cm/s) eine Waferdicke von ca. 200 μ m optimal.

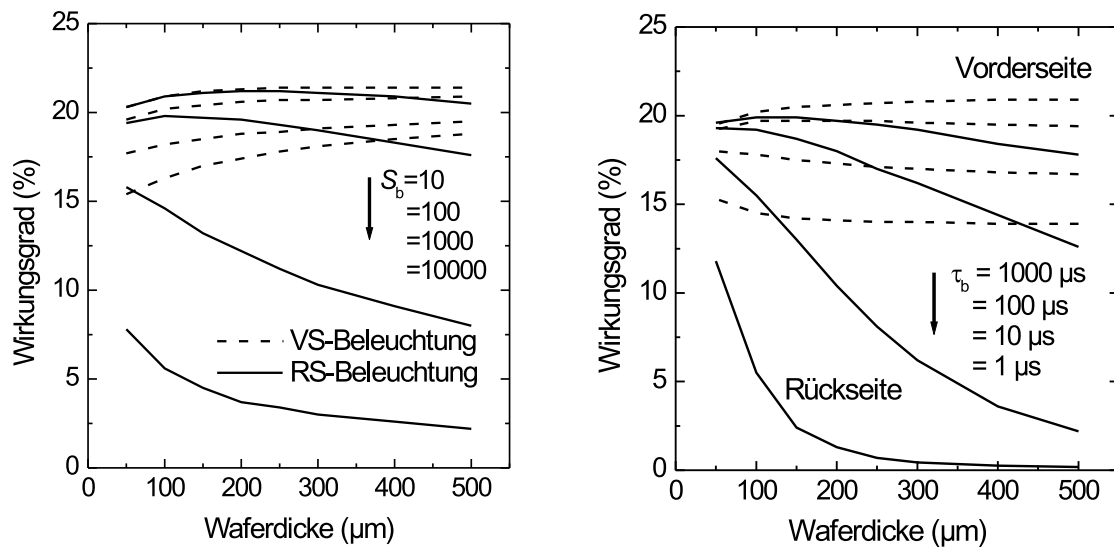


Abbildung 2.4: Berechneter VS- und RS-Wirkungsgrad einer bifazialen Si-Solarzelle in Abhängigkeit von der Waferdicke für verschiedene ORGs an der Solarzellrückseite (links) bzw. für verschiedene Volumenlebensdauern (rechts).

Aus Abbildung 2.4 geht ebenfalls hervor, daß der VS-Wirkungsgrad einer Solarzelle mit einer passivierten Rückseite gegenüber einer vollständig metallisierten Solarzellrückseite deutlich gesteigert werden kann, und zwar umso stärker, je dünner die Zelle ist.

Siebdruckkontakte haben grundsätzlich schlechtere elektrische Eigenschaften aufgrund der höheren Kontakt- und Fingerwiderstände als im Hochvakuum aufgedampfte Metallkontakte. Aus diesem Grund besitzen Solarzellen mit Siebdruckkontakten generell höhere Serienwiderstände. Abbildung 2.5 zeigt, daß sowohl Vorderseiten- als auch Rückseiten-Wirkungsgrad mit dem Serienwiderstand stark abfallen. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit großen Wert auf die Optimierung der elektrischen Eigenschaften der Siebdruckmetallisierung gelegt (siehe Kapitel 3).

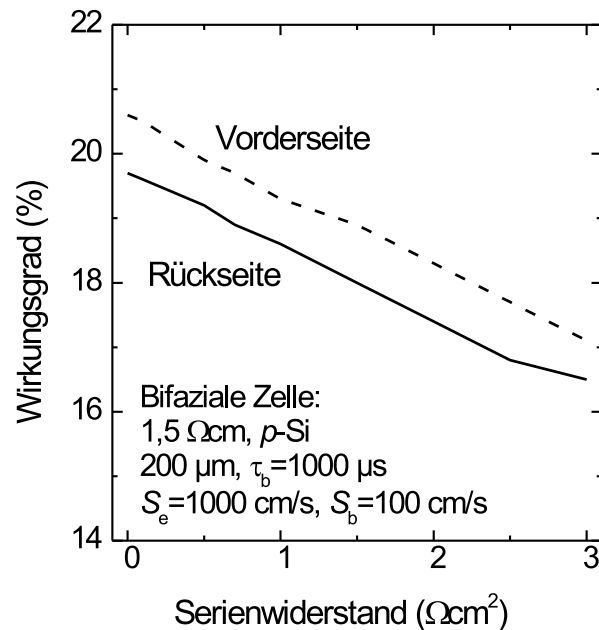


Abbildung 2.5: Mit PC-1D berechneter VS- und RS-Wirkungsgrad einer bifazialen Si-Solarzelle als Funktion des Serienwiderstandes.

2.3 Herstellungsprozeß für bifaziale Si-Solarzellen

2.3.1 Zellherstellung

Es wurden bifaziale Si-Solarzellen mit siebgedrucktem Rückkontakt in der Laborgröße $2 \times 2 \text{ cm}^2$ hergestellt. Als Ausgangsmaterial dienten (100)-orientierte glanzgeätzte Float-Zone (FZ) Si-Wafer mit einer Dicke von $200\text{--}300 \mu\text{m}$. Alle Wafer waren p -dotiert mit einer Bor-Konzentration von ca. $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Dies entspricht einem spezifischen Widerstand von $1,5 \Omega\text{cm}$. Abbildung 2.6 zeigt das Flußdiagramm der einzelnen Prozeßschritte. Diese werden im folgenden kurz vorgestellt.

Die Si-Wafer wurden zunächst durch kristallrichtungsabhängiges (anisotropes) Ätzen beidseitig naßchemisch texturiert. In der vorliegenden Arbeit wurde zur Herstellung von zufällig angeordneten Pyramiden die in [Gra97] beschriebene Textur-Lösung verwendet. Sie besteht aus DI-Wasser + 1,5% KOH + 5,0% Isopropanol und wird auf eine Temperatur von 70°C

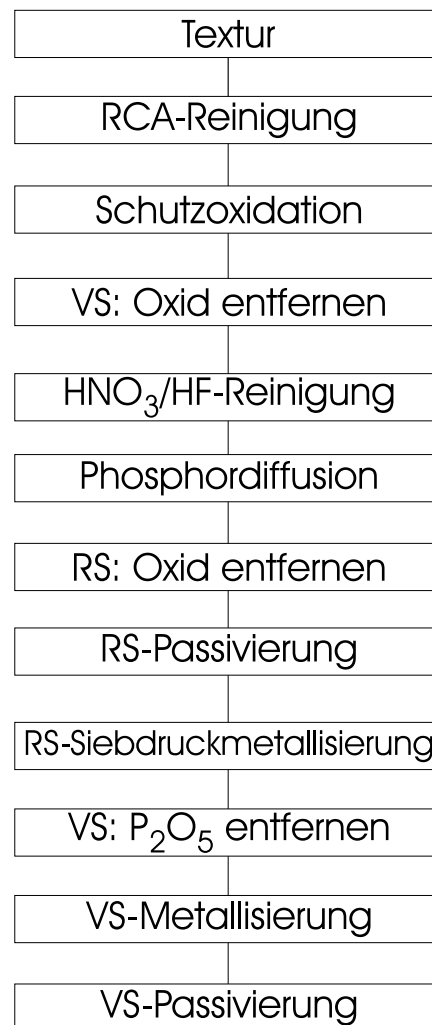


Abbildung 2.6: Prozeßschritte zur Herstellung von bifazialen Si-Solarzellen mit siebgedrucktem Rückkontakt.

erhitzt. Dieses Verfahren resultiert in sehr homogen verteilten, relativ kleinen Pyramiden mit einer Basiskantenlänge von ca. 1 – 3 μm . Anschließend erfolgte eine naßchemische Reinigung mit einem modifizierten Rezept der weitverbreiteten RCA-Reinigung [Ker90]. Um die Solarzellenrückseite bei der später folgenden Phosphordiffusion zu schützen, wurde beidseitig thermisches SiO₂ gewachsen. Zur Festlegung der aktiven Zellfläche wurde dieses Oxid auf der Solarzellvorderseite wieder lokal entfernt. Nach einer kurzen Reinigung in kochender Salpetersäure (HNO₃, 69%) mit anschließendem HF-Dip (2%ig) wurde die Solarzellvorderseite Phosphor-diffundiert (siehe auch Kapitel 5.2.1). Das resultierende Tie-

fenprofil des n^+ -dotierten Emitters ist in Abbildung 5.4 in Kapitel 5.2.1 dargestellt. Der Schichtwiderstand beträgt $100 \Omega/\text{sq}$.

Nach dem Entfernen der Oxid-Schicht auf der Solarzellrückseite und erneuter naßchemischer Reinigung wurde zunächst die Rückseite mit einer oberflächenpassivierenden SiN_x -Antireflexschicht versehen. Anschließend wurde die Siebdruck-Metallisierung in Form eines Kontaktgitters auf die SiN_x -Schicht gedruckt und bei Temperaturen über 800°C hindurchgesintert (Details zur Siebdruckmetallisierung werden in Kapitel 3 erläutert). Danach wurde die während der POCl_3 -Belegung auf der Solarzellvorderseite entstehende Phosphor-Silikat-Glasschicht (P_2O_5 , im folgenden kurz Phosphorglas genannt) entfernt. Das Phosphorglas schützte die Solarzellvorderseite während des Siebdruck- und Feuerprozesses gegen die Eindiffusion von Verunreinigungen aus der Metallisierungspaste. Zur Herstellung der Vorderseitenmetallisierung wurde im Hochvakuum ein Schichtsystem bestehend aus 50 nm Ti , 50 nm Pd und $10 \mu\text{m Ag}$ durch Schattenmasken aufgedampft [GKV94]. Bei der abschließenden SiN_x -Beschichtung zur Passivierung der Vorderseite wurde gleichzeitig der VS-Kontakt getempert.

2.3.2 Niedertemperatur PECVD SiN_x

Die thermische Oxidation ist derzeit die Standardmethode zur Passivierung der Si-Oberfläche. Die dabei entstehende Si/ SiO_2 -Grenzfläche ist das bisher am besten charakterisierte Halbleiter/Isolator-Grenzflächensystem. Neben dem für Antireflexbeschichtungen relativ niedrigen Brechungsindex von 1,46 bei einer Wellenlänge von $632,8 \text{ nm}^1$ sind die für die Oxidation notwendigen hohen Prozeßtemperaturen im Bereich $800 - 1200^\circ\text{C}$ für viele Anwendungsfälle von Nachteil. Eine der vielversprechendsten Alternativen stellt die Niedertemperaturpassivierung mit PECVD SiN_x -Schichten dar. Hierbei handelt es sich um amorphe Siliziumnitridschichten mit einem hohen Wasserstoffgehalt von bis zu 40 %. Die PECVD SiN_x -Schichten zeichnen sich gegenüber der thermischen Oxidation durch folgende Vorteile aus:

- Hochtemperaturprozesse können bei vorhandenen Verunreinigungen in den Öfen die **Ladungsträgerlebensdauer** drastisch reduzieren. In sauerstoffreichem Czochralski- (Cz) und multikristallinem Si kann es zusätzlich zur Bildung von Sauerstoffpräzipitationen kommen, die ebenfalls die Überschlußladungsträgerlebensdauer verschlechtern. Da

¹Zur Vereinfachung wird der Brechungsindex bei einer Wellenlänge von $632,8 \text{ nm}$ in der vorliegenden Arbeit mit n_{633} abgekürzt.

im Gegensatz zur Oxidation die Herstellung der PECVD SiN_x -Schichten bei deutlich niedrigeren Temperaturen ($\leq 400^\circ\text{C}$ statt 1050°C) erfolgt, können die Reinheitsanforderungen an die Probenkammer und die Prozeßgase deutlich reduziert werden.

- Da hochvakuumaufgedampfte **Metallkontakte** hohe Temperaturen ($> 500^\circ\text{C}$) nicht überstehen, muß die SiO_2 -Schicht mittels Photolithographie und chemischem Ätzen, mechanisch mit einer Säge oder mit Hilfe eines Lasers partiell geöffnet werden. Die Niedertemperaturbeschichtung hingegen erlaubt bei der Herstellung der Metallkontakte eine sehr hohe Flexibilität, denn es besteht sowohl die Möglichkeit, SiN_x -Schichten auf ein bereits existierendes aufgedampftes Metallgitter aufzubringen, als auch siebgedruckte Kontakte durch eine bereits vorhandene SiN_x -Schicht hindurch zu sintern.
- Das **Emitter-Tiefenprofil** wird durch einen Niedertemperatur-Prozeß nicht verändert. Damit kann im Gegensatz zu SiO_2 -passivierten Emittern die Optimierung von Tiefenprofil und Oberflächenpassivierung getrennt erfolgen.
- SiO_2 hat einen festen **Brechungsindex** $n_{\{633}}$ von 1,46, wohingegen $n_{\{633}}$ von SiN_x zwischen 1,9 und $> 3,5$ variiert werden kann. Das ermöglicht die Herstellung von wirksamen Ein- und Mehrfach-Antireflexschichten auf die gekapselten und nicht eingekapselten Solarzellen.

SiN_x -Schichten werden bereits seit einigen Jahrzehnten in der Mikroelektronik verwendet. Dort werden die Isolatoreigenschaften (z.B. in Dünnschichttransistoren) und ihre Fähigkeit, elektrische Ladungen zu speichern (z.B. in MNOS [engl. Metal/Nitride/Oxide/Semiconductor]-Speicherbauelementen), ausgenutzt. Auch in der kristallinen Si-Solarzellentechnologie werden SiN_x -Schichten bereits seit den 80er Jahren erfolgreich eingesetzt, und zwar (i) bei der Herstellung von MIS-(engl. metal/isolator/semiconductor)-Inversionsschicht Solarzellen [HS81], (ii) als Wasserstoffquelle zur Si-Volumenpassivierung [HSSP83] oder (iii) als oberflächenpassivierende Antireflexschicht [HJ89]. Die für viele Solarzellenanwendungen notwendige hohe Passivierqualität wird von den PECVD- SiN_x -Schichten allerdings erst seit kurzem durch Weiterentwicklungen am ISFH erreicht [LSAH96, Lau01, AH97, Mos96, Hüb98, Mey01].

In der Mikroelektronik und Photovoltaik müssen die SiN_x -Schichten jeweils auf unterschiedliche Eigenschaften hin optimiert werden. In der Mikroelektronik sind ein hoher spezifischer Widerstand, eine hohe Durchbruchfeldstärke, sowie eine niedrige feste Isolator-Ladungsdichte Q_f und eine niedrige Grenzflächenzustandsdichte D_{it} wichtig. Die Eigen-

schaften der SiN_x -Schichten werden deshalb hauptsächlich durch Strom-Spannungs- oder Kapazitäts-Spannungs-Messungen optimiert. Bei der photovoltaischen Anwendung hingegen ist eine niedrige ORG an der Si/ SiN_x -Grenzfläche ausschlaggebend. Diese sollte außerdem stabil sein gegenüber dem UV-Anteil des terrestrischen Sonnenlichts um eine Degradation der Solarzellen zu vermeiden. Dabei hat sich gezeigt, daß, im Gegensatz zur Anwendung in der Mikroelektronik, relativ leitfähige Schichten optimal sind [AH97].

Herstellungsverfahren

Es ist möglich, stöchiometrische Si_3N_4 -Schichten durch direktes Nitrieren von Si [BVG⁺88], durch Ionenimplantation von N in Si [HL82] oder durch Sputtern von Si in einer N-Atmosphäre [RDM⁺94] abzuscheiden. Diese Methoden sind allerdings entweder begrenzt auf die Herstellung sehr dünner (< 10 nm) Schichten oder sie erzeugen eine stark geschädigte Si/ SiN_x -Grenzfläche. Deshalb hat sich in der Mikroelektronik die chemische Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapour deposition, CVD) als Standardverfahren zur Herstellung dünner Schichten etabliert. Es existieren im wesentlichen drei unterschiedliche CVD-Verfahren [Sze85, Sch81]: (i) Das Normaldruckverfahren (engl. atmospheric pressure CVD, APCVD), (ii) das Niederdruckverfahren (engl. low pressure CVD, LPCVD) und (iii) die Plasma-unterstützte Gasphasenabscheidung (engl. plasma-enhanced CVD, PECVD). Beim APCVD-Verfahren reagieren die Reaktionsgase Silan (SiH_4) und Ammoniak (NH_3) auf einem auf $700 - 1000^\circ\text{C}$ geheizten Substrat zu stöchiometrischem und wasserstoffarmen, amorphen SiN_x . Das LPCVD-Verfahren verwendet Dichlorsilan statt Silan und benötigt ebenfalls relativ hohe Reaktionstemperaturen von $700 - 800^\circ\text{C}$. Es weist neben verfahrenstechnischen Vorteilen (z.B. geringerer Gasbedarf aufgrund des reduzierten Druckes von $0,01 - 1$ Torr) im Vergleich zum APCVD-Material eine verbesserte Schichtqualität auf und verdrängte aus diesem Grund Mitte der siebziger Jahre in vielen Bereichen die schon in den vierziger Jahren entwickelte APCVD.

Bei dem plasmaunterstützten Verfahren wird die für eine CVD-Reaktion benötigte Energie nicht allein durch thermische Aktivierung aufgebracht, sondern es werden in einem Plasma aus gasförmigen Reaktanten durch Elektronenstoß chemisch aktive Teilchen (Radikale, Ionen) erzeugt, die die gewünschte Abscheidung bei deutlich geringeren Temperaturen ($< 500^\circ\text{C}$) ermöglichen. SiN_x wird hierbei üblicherweise aus den Gasen NH_3 oder/und N_2 als N-liefernde Reaktanten sowie SiH_4 als Si-liefernder Reaktant bei Temperaturen zwischen 250 und 500°C abgeschieden. Das N/Si-Verhältnis der Schichten variiert in einem weiten Bereich. Anders als die thermische CVD liefert das Plasmaverfahren auch nichtstö-

chiometrisches SiN_x mit einem Wasserstoffanteil von bis zu 40%.

Bei den üblichen PECVD-Verfahren wird durch induktive oder kapazitive Einkopplung eines elektrischen Hochfrequenzfeldes in den Gasraum bei Drücken von 0,01 – 1 Torr eine Glimmentladung gezündet. Am weitesten verbreitet ist der in Abb. 2.7 dargestellte Parallelplattenreaktor, in dem die Glimmentladung durch Anlegen einer Hochfrequenzspannung zwischen zwei Elektroden erzeugt wird. Die Frequenz kann zwischen 50 kHz und 30 MHz liegen. Meist werden entweder relativ niedrige Frequenzen im Bereich 10 – 500 kHz oder eine hohe Frequenz von 13,56 MHz benutzt, um eine Störung von Radio und Fernsehen zu vermeiden. Vor den Elektroden bilden sich Raumladungszonen aus, die sogenannte Dunkelräume, die das gegenüber dem Erdpotential leicht positiv geladene Plasma von den Elektroden trennen. Ionen, die im Plasma aus den Reaktionsgasen durch Elektronenstoß erzeugt werden, werden beim Durchlaufen der Raumladungszone beschleunigt (Ionenbombardement). Die ebenfalls im Plasma generierten Neutralteilchen erreichen die Probe durch thermische Diffusionsbewegung.

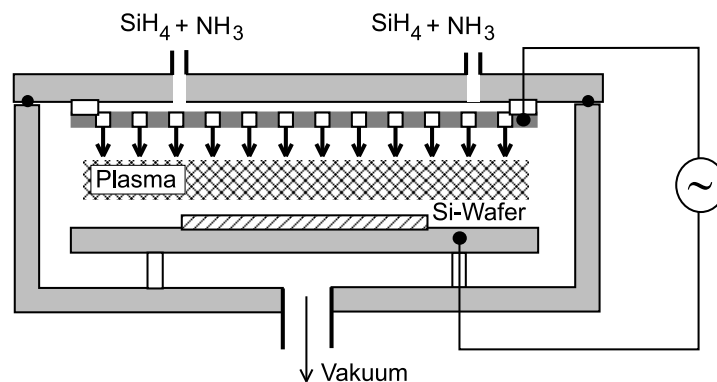


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung eines Parallelplatten-PECVD-Reaktors zur Abscheidung von SiN_x -Schichten.

Erste Versuche zur plasmaunterstützten CVD-Abscheidung von dünnen Schichten datieren auf Anfang der sechziger Jahre [ALSJ63]. Die kommerzielle Einführung der Parallelplatten-PECVD in der Mikroelektronik vollzog sich ab Mitte der siebziger Jahre. PECVD- SiN_x findet vor allem für die abschließende Passivierung integrierter Schaltungen Anwendung, bei der Temperaturen von 400°C nicht überschritten werden dürfen und für die sich die SiN_x -Beschichtung wegen ihrer Undurchlässigkeit für Feuchtigkeit und Alkaliionen [Sze85] und ihrer mechanischen Festigkeit sowie aufgrund ihrer gleichmäßigen Bedeckung auch senkrechter Flanken [MN84] gut eignet. Größter Nachteil der Parallelplatten-PECVD ist

der direkte Kontakt der Probe mit dem Plasma. Neben Ionen mit kinetischen Energien von 10 – 20 eV treffen Elektronen und Photonen auf die Probe. Dieser Beschuß kann zur Schädigung der Isolator-Halbleiter-Grenzfläche führen.

Der Wunsch nach Vermeidung des Probenbombardements bei der Parallelplatten-PECVD [Mei82] sowie nach gesteigerter Kontrolle über die Reaktionswege bei der Abscheidung durch Beschränkung der Plasmaanregung auf ein Reaktionsgas [RML⁺85] führten ab Ende der siebziger Jahre zur Entwicklung von Verfahren mit räumlicher Trennung von Plasmaerzeugung und Abscheidungsort. Das Schema der Remote-PECVD (im Gegensatz zur „direct PECVD“ im Parallelplattenreaktor auch „indirect PECVD“ oder „downstream PECVD“ genannt) ist in Abb. 2.8 zu sehen.

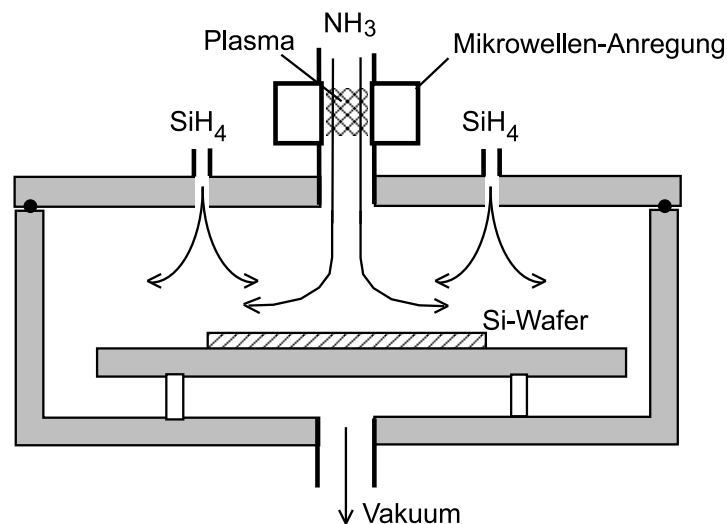


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung eines Remote-PECVD-Reaktors zur Abscheidung von SiN_x -Schichten.

In der Plasmaquelle werden aus dem N-haltigen Reaktionsgas NH_3 und/oder N_2 chemisch aktive Radikale und Ionen erzeugt. Die Quelle besteht aus einem Quarzrohr mit wenigen Zentimetern Durchmesser, das durch einen auf 2,45 GHz abgestimmten Mikrowellenresonator führt [SBG77, LJK⁺91, Ram95]. Zwischen dem Ausgang der Plasmaquelle und dem Probenhalter wird der Si-liefernde Reaktant SiH_4 , der zum Erreichen hinreichend kleiner Nettogasflußraten und aus Sicherheitsgründen mit N_2 (in der Mikroelektronik meist mit He oder Ar) verdünnt ist, in den Reaktor eingeleitet. Da das Silan unangeregt in den Reaktor strömt, ist die Plasmachemie eine völlig andere als bei der Parallelplatten-PECVD.

Abscheidung von PECVD SiN_x

Für die SiN_x -Beschichtung standen zwei kommerzielle PECVD-Reaktoren der Firma Oxford Plasma Technology zur Verfügung. Diese ermöglichen Beschichtungen nach (i) dem Remote PECVD-Verfahren sowie nach dem (ii) Parallelplatten-PECVD-Verfahren bei niedrigen Frequenzen (10 – 500 kHz, engl. low frequency, LF) als auch (iii) bei Hochfrequenz (13,56 MHz, engl. high frequency, HF). SiN_x -Schichten werden im folgenden als Remote- SiN_x bezeichnet, wenn sie die nach dem Remote PECVD-Verfahren abgeschieden wurden. Entsprechend werden SiN_x -Schichten die nach den beiden Parallelplatten-PECVD-Verfahren abgeschieden wurden, im weiteren mit LF- SiN_x bzw. HF- SiN_x bezeichnet. Um den Probendurchsatz bei den Beschichtungen hoch zu halten, wurde der Probenteller auch während des Be-/Entladens sowie des Be-/Entlüftens kontinuierlich geheizt (während des Belüftens geht die Temperatur um ca. 40 – 80°C nach oben). Um die Si-Oberfläche effektiv passivieren zu können, müssen die SiN_x -Schichten mindestens eine Dicke von 25 nm haben. Aufgrund ihrer hervorragenden Passiviereigenschaften sowie technologischer Vorteile der Abscheidemethode [Lau01, Abe99] wurden die meisten im Rahmen dieser Arbeit auf *p*-Si abgeschiedenen SiN_x -Schichten (siehe Kapitel 6) bei 400°C nach dem Remote PECVD-Verfahren hergestellt. Für eine ausführlichere Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten Apparaturen und Beschichtungsprozesse sei verwiesen auf die Dissertation von Thomas Lauinger [Lau01].

Design of Experiments (DOE)

Aufgrund der Komplexität der während der Beschichtung stattfindenden Plasmaprozesse ist eine Modellierung derselben nicht möglich. Die optimalen Abscheideparameter müssen deswegen experimentell gefunden werden. In der vorliegenden Arbeit wurden statistische Methoden zur Versuchsplanung eingesetzt, die im allgemeinen unter dem Begriff „Design of Experiments“ (DOE) zusammengefaßt werden [BHH78, KC87]. Das Ziel dieser Methoden ist die empirische Bestimmung der Abhängigkeit einer oder mehrerer *Response*-Variablen von einem Satz von experimentellen Parametern, den *Faktoren*. Anders gesagt, dieses Verfahren dient zur Ermittlung derjenigen Werte dieser Faktoren, die den besten Wert des Response liefern. Unter der Anzahl der möglichen Faktoren ist eine Auswahl zu treffen, so daß einerseits alle wichtigen Einflußgrößen Eingang finden, andererseits die Anzahl der Parameter im experimentell handhabbaren Rahmen bleibt. Mit Hilfe dieser statistischen Methoden sowie durch geschickte Planung von Vorexperimenten zur Auswahl der geeigneten Faktoren ist es

möglich, den experimentellen Aufwand zur Optimierung der PECVD-Abscheideparameter relativ klein zu halten.

Als Response-Variablen wurden in dieser Arbeit die effektive Ladungsträgerlebensdauer τ_{eff} bzw. die Emittersättigungsstromdichte J_{0e} (siehe auch Abschnitt 4.1) betrachtet. Die einzustellenden Abscheideparameter sind Abscheidetemperatur, Druck, Plasmaleistung, und die Gasflüsse von Silan und Ammoniak. Zur Erstellung und Auswertung der Variationsexperimente (engl. Central Composite Experiments, CCE) wurde die kommerzielle Software Minitab eingesetzt [Min95]. Sogenannte „Main Effects Plots“ wurden genutzt, um schnell den Einfluß der Variation eines individuellen Abscheideparameters auf die Oberflächenpassivierung einschätzen zu können. Frühere Experimente haben bereits gezeigt, daß die Abscheidetemperatur einen sehr starken Einfluß auf die Schichtqualität hat [HJ89], da sie die laterale Mobilität von auf der Oberfläche auftreffenden Molekülen und Atomen beeinflusst. Weil die Abscheidetemperatur unabhängig von den übrigen Abscheideparametern variierbar ist [Mos96, Lau01], konnte sie separat optimiert werden. Dadurch ließen sich die Parametersätze der Central Composite Experimente wesentlich reduzieren (von 43 Parametersätzen für 5 Dimensionen auf 25 für 4 Dimensionen).

Eigenschaften der SiN_x -Oberflächenpassivierung auf p -Si

Zur Optimierung der Oberflächenpassivierung von PECVD SiN_x -Schichten auf p -Si wurde bereits von Lauinger am ISFH eine umfassende Parameterstudie durchgeführt [Lau01, LAH97, LMAH98]. Da die Untersuchung des Temperverhaltens der SiN_x -Schichten in der vorliegenden Arbeit auf dieser Studie aufbaut, werden im folgenden die wichtigsten Ergebnisse noch einmal kurz zusammengefaßt:

Abbildung 2.9 links zeigt die Abhängigkeit der gemessenen effektiven Ladungsträgerlebensdauer der verschiedenen SiN_x -Schichten von der Abscheidetemperatur. Die optimale Abscheidetemperatur liegt für alle drei PECVD-Verfahren im Bereich $350 - 450^\circ\text{C}$. Es wurde außerdem der Einfluß der restlichen Abscheideparameter (Gasflüsse, Gaszusammensetzung, Druck und eingekoppelte Leistung) untersucht. Das wichtigste Resultat ist, daß für HF- und Remote- SiN_x -Schichten τ_{eff} mit zunehmendem Brechungsindex ansteigt und ab $n_{633} \approx 2,3$ bei einem ausgezeichneten τ_{eff} -Wert von $\sim 1000 \mu\text{s}$ in die Sättigung geht (siehe Abbildung 2.9 rechts).

Unabhängig vom Brechungsindex liefern LF- SiN_x -Schichten unmittelbar nach der Abscheidung relativ schlechte τ_{eff} -Werte im Bereich $30 - 110 \mu\text{s}$. Ein weiterer Unterschied zwischen

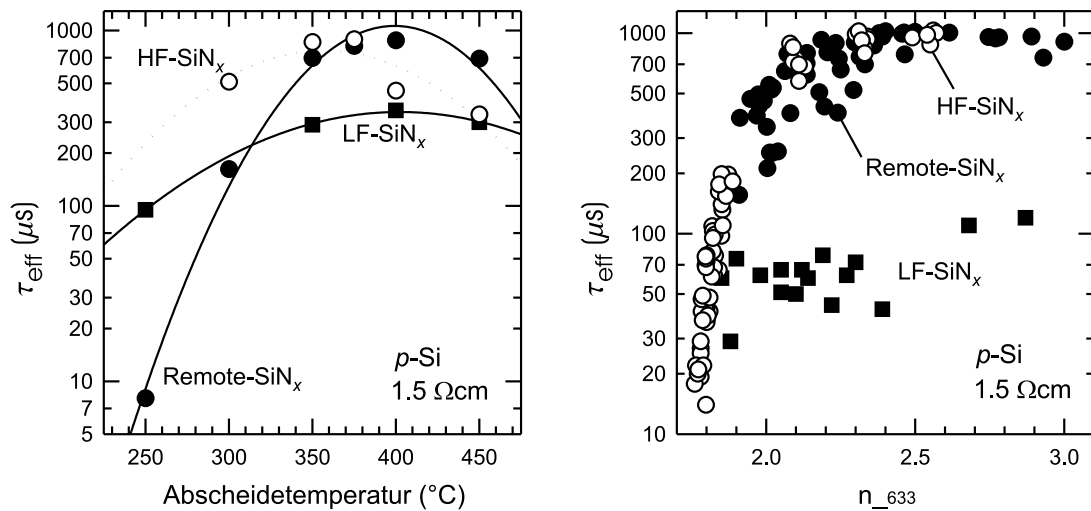


Abbildung 2.9: Gemessene effektive Überschlußladungsträgerlebensdauer τ_{eff} von SiN_x -passivierten $1,5\text{-}\Omega\text{cm}$ $p\text{-Si}$ -Wafern als Funktion der Abscheidetemperatur für SiN_x -Schichten mit festem $n_{633} = 2,3$ (links) und als Funktion von n_{633} (rechts) [LAH97]. Die mit LF- SiN_x beschichteten Proben wurden zur Verbesserung der Oberflächenpassivierung für 15 min bei 500°C in Formiergas getempert.

LF- SiN_x auf der einen Seite sowie HF- und Remote- SiN_x auf der anderen Seite besteht bezüglich des Temperverhaltens der Passivierungsqualität. Im Gegensatz zu HF- und Remote- SiN_x -passivierten Si-Oberflächen läßt sich τ_{eff} der mit LF- SiN_x passivierten Si-Wafer durch eine nachträgliche 10 – 15 minütige Temperung bei 500°C unter Formiergas (5% H_2 in N_2) auf τ_{eff} -Werte bis zu $380 \mu\text{s}$ verbessern. Der Unterschied zum HF- und Remote- SiN_x wird auf das Ionenbombardement der Si-Oberfläche während der PECVD Abscheidung mit niederfrequenter Anregung zurückgeführt [Ram95]: Da beim LF- SiN_x die Anregungsfrequenz mit 100 kHz deutlich unterhalb der Plasmafrequenz von $\sim 4 \text{ MHz}$ liegt, können die Ionen der Anregung folgen und prallen mit hohen Energien auf die zu beschichtende Oberfläche. Im Gegensatz hierzu erfolgt weder bei HF- noch bei Remote- SiN_x ein Ionenbombardement der Oberfläche, da im Fall der hochfrequenten Anregung ($13,56 \text{ MHz}$) die Ionen gar nicht in der Lage sind, dem elektrischen Feld zu folgen und im Fall von Remote- SiN_x die Anregung des Plasmas außerhalb der Beschichtungskammer erfolgt.

SiN_x-Schichten zeigen eine sehr ausgeprägte Injektionsabhängigkeit der effektiven ORG. Um die gemessene Ladungsträgerlebensdauer richtig einordnen zu können, muß deshalb die Beleuchtungsintensität während der Messung immer mit angegeben werden. Die MW-PCD-Messungen von τ_{eff} wurden – wenn nicht ausdrücklich anders angegeben – generell bei einer Biaslicht-Intensität von 50 mW/cm² durchgeführt. Eine detaillierte Untersuchung der Injektionsabhängigkeit wurde in [Sch98b] durchgeführt.

2.4 Solarzellergesultisse und –charakterisierung

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten in der vorliegenden Arbeit erzielten Zellergebnisse vorgestellt. Eine Schilderung der durchgeführten Einzeluntersuchungen und Optimierungen die zu diesem Ergebnis geführt haben werden in den nachfolgenden Kapiteln detailliert beschrieben.

Die ersten erfolgversprechenden Ergebnisse mit einem beachtlichen RS-Wirkungsgrad von 10,2% wurden bereits mit einer sehr einfachen Siebdruck-Technologie erreicht [LAAH97]. Durch technologische Verbesserung der Siebdruck-Qualität sowie der Anschaffung eines speziell zum Sintern von Siebdruckkontakten für die Photovoltaik geeigneten Infrarot-Durchlaufofens konnte der RS-Wirkungsgrad dieser Zellstruktur weltweit auf erstmals 13,4 % angehoben werden [LSAH00]. In Tabelle 2.1 sind die Hellkennlinienparameter einer repräsentativen Auswahl von im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten Solarzellen zusammengefaßt. Zusätzlich wurden die Hellkennlinienparameter einer Referenzsolarzelle mit beidseitig hochvakuumaufgedampften Kontakten angegeben. Bei den Solarzellen mit siebgedrucktem Rückkontakt wurde das gleiche Rückseitendesign verwendet wie bei den Zellen mit aufgedampften Kontakten (d.h. 2 mm Fingerabstand und 120 µm Fingerbreite). Da die siebgedruckten Finger allerdings immer etwas auseinanderlaufen, haben siebgedruckte Zellrückseiten generell einen höheren Metallisierungsgrad, und zwar abhängig von dem verwendeten Sieb, den viskosen Eigenschaften der jeweiligen Metallisierungspaste sowie den klimatischen Bedingungen während des Druckens. Die in Tabelle 2.1 aufgelisteten Solarzellen mit siebgedrucktem Rückkontakt besitzen nach dem Feuern eine tatsächliche Fingerbreite von 130 – 140 µm. Die im Vergleich zur Referenz-Solarzelle geringeren J_{sc} -Werte bei Zellen mit siebgedrucktem Rückkontakt können damit überwiegend auf eine Zunahme der optischen Verluste zurückgeführt werden.

Um den Einfluß des RS-Kontaktes auf J_{sc} genauer zu quantifizieren, wurden ortsaufgelöste Kurzschlußstrom-Messungen, sogenannte „Light beam induced current“ (LBIC)-

Tabelle 2.1: Gemessene Hellkennlinienparameter von bifazialen Si-Solarzellen mit siebgedrucktem Rückkontakt auf 1,5 Ωcm FZ p -Si bei Beleuchtung der Zellrückseite (AM1,5G, 100 mW/cm^2 , 25°C). Die Referenz-Solarzelle besitzt beidseitig im Hochvakuum aufgedampfte Metallkontakte (ohne lokales BSF).

Zelltyp	Referenzzelle	Siebdruck-RS	Siebdruck-RS
Zelldicke	200 μm	300 μm	200 μm
Vorderseite	texturiert	glanzgeätzt	texturiert
Rückseite	texturiert	glanzgeätzt	texturiert
RS-Metallisierungsgrad	6 %	~ 8 %	~ 8 %
J_{sc} (mA/cm^2)	31,1	21,3	28,4
U_{oc} (mV)	616	619	606
FF (%)	77,5	77,6	77,7
η (%)	15,0	10,2	13,4

Messungen durchgeführt. Abbildung 2.10 zeigt die LBIC-Linienscans über eine bifaziale Solarzellrückseite mit siebgedruckten Kontaktfinger im Vergleich zu einer Rückseite mit aufgedampften Kontaktfingern.

Die siebgedruckten Kontaktfinger wurden mit einem optimierten Temperaturprofil gesintert. Die Lage der Kontaktfinger sowie die unterschiedliche Breite von siebgedruckten und aufgedampften Kontaktfingern ist mittels LBIC deutlich zu erkennen, da im Bereich der Metallisierung aufgrund der Abschattung das LBIC-Signal minimal wird. Ausgehend vom Fingerrand steigt das Meßsignal für beide Metallisierungsarten ähnlich stark an, wobei bei dem aufgedampften Kontaktfinger der Anstieg geringfügig steiler ist. Dieser Unterschied läßt sich damit erklären, daß der Fingerrand von siebgedruckten Kontakten etwas unschärfer ist als bei aufgedampften Kontaktfingern. Daß der Kurzschlußstrom neben dem metallisierten Bereich nicht abrupt bis zum Maximalwert ansteigt hängt damit zusammen, daß aufgrund der Diffusion von Ladungsträgern die an den Metallkontakt angrenzenden Gebiete von der erhöhten Rekombination unterhalb des Metallkontaktes beeinflusst werden. In der Mitte zwischen den Kontakten besitzt das LBIC-Signal für beide untersuchten Proben ein identisch großes Maximum. Dies beweist eindeutig, daß bei optimiertem Sinterprofil die Qualität der SiN_x -Oberflächenpassivierung nicht beeinträchtigt wird.

Der Füllfaktor ist neben der erhöhten Abschattung der zweite Wirkungsgrad-begrenzende Faktor bei bifazialen Si-Solarzellen mit siebgedruckter RS-Metallisierung. Durch eine Ver-

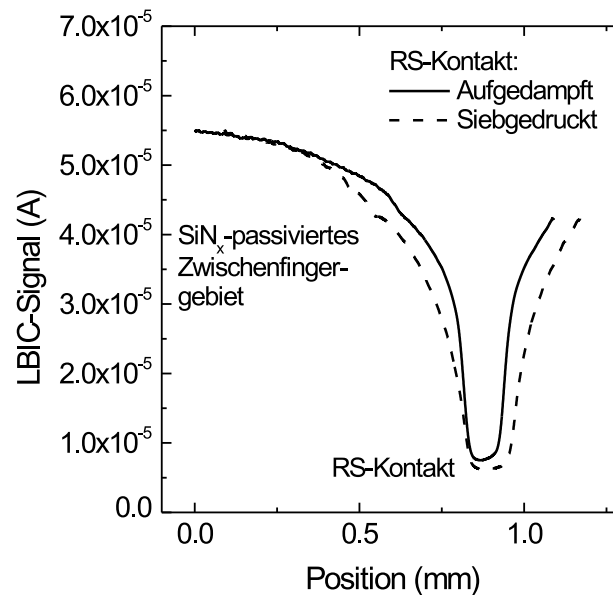


Abbildung 2.10: Gemessener LBIC-Linienscan über eine bifaziale Solarzellen-Rückseite mit aufgedampften sowie mit siebgedruckten Kontaktfingern.

dopplung der Fingerdicke konnte gezeigt werden, daß beim Füllfaktor wiederum nicht die Fingerleitfähigkeit begrenzend ist, sondern der Kontaktwiderstand zwischen Siebdruckmetallisierung und p -Si [Ste00].

Die Solarzellergesulte lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Eine Solarzellcharakterisierung mittels LBIC zeigt, daß bei optimierter Prozeßführung die Qualität der SiN_x -Oberflächenpassivierung im Zwischenfingergebiet durch den Siebdruckprozeß nicht beeinträchtigt wird.
2. Durch Optimierung der einzelnen Prozeßschritte (VS- und RS-Passivierung, Siebdruckmetallisierung) konnte weltweit erstmals ein RS-Wirkungsgrad von 13,4 % für eine bifaziale Silizium-Solarzelle mit siebgedruckter Rückseite erreicht werden.
3. Referenz-Solarzellen mit aufgedampftem Kontaktgitter besitzen bei sonst identischer Prozeßführung einen RS-Wirkungsgrad von ca. 15 %. Die höheren Verluste bei Solarzellen mit siebgedrucktem Rückkontakt werden verursacht durch eine größere Abschattung aufgrund breiterer Kontaktfinger und einen höheren Kontaktwiderstand

der Siebdruckmetallisierung.

4. Eine weitere Steigerung des RS-Wirkungsgrades dieser Solarzellenstruktur kann deshalb nur erreicht werden durch (i) eine Optimierung der Pastenzusammensetzung in Hinblick auf niedrigere Kontaktwiderstände, (ii) eine Verbesserung der Fähigkeit zum Feinliniensiebdruck von Metallisierungspasten für die Solarzellenrückseite sowie (iii) eine Reduktion der Verunreinigungen in den Metallisierungspasten.

Am ISFH wird derzeit in Zusammenarbeit mit einem industriellen Solarzellenhersteller intensiv an der technologischen Weiterentwicklung des in der vorliegenden Arbeit entwickelten bifazialen Solarzellprozesses gearbeitet [SMH01]. Dies umfaßt u.a. die Entwicklung eines Co-Feuerprozesses von Siebdruckkontakten auf der Solarzellvorderseite und -rückseite sowie die Anpassung an die Verwendung von industrieüblichem Cz-Si.

Kapitel 3

Siebdruck–Metallisierung

Die Steigerung des RS–Wirkungsgrades von bifazialen Si–Solarzellen mit siebgedrucktem Rückkontakt hängt neben der in Kapitel 6 beschriebenen Optimierung der Temperstabilität der oberflächenpassivierenden SiN_x –Antireflexbeschichtung wesentlich von der Qualität der Siebdruckmetallisierung ab. Seit der Einführung des Siebdruckverfahrens für die Solarzellenmetallisierung Mitte der 70er Jahre wurden viele Studien zur Optimierung der Pasten und des Sinterprofils durchgeführt, während gleichzeitig die Interaktion zwischen den Metallisierungspasten und Si bzw. der Mechanismus des Durchsinterns von Antireflexschichten bisher kaum verstanden ist [YC00]. Die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit sollen deshalb zu einem besseren Verständnis der Kontaktformation beitragen. Nach einer Einführung in die Grundlagen des Siebdruckverfahrens (Abschnitt 3.1) gibt Abschnitt 3.2 einen Überblick über die Zusammensetzung und das Sinterverhalten von Metallisierungspasten (soweit diese Informationen in der Literatur verfügbar sind). Abschnitt 3.3 beschreibt die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemachten Untersuchungen zur Formation von siebgedruckten Kontaktfingern auf p –Si. Diese umfassen neben der Optimierung der Siebdruckmetallisierung für bifaziale Solarzellenrückseiten eine detaillierte Charakterisierung der Kontaktformation von unterschiedlichen Metallisierungspasten.

3.1 Das Siebdruckverfahren

Der Siebdruck [Dup86] ist eine Durchdrucktechnik, bei der viskoses Material (Farbe oder Metallpaste) durch eine Druckform hindurch auf das zu bedruckende Material gegeben wird. Das Prinzip geht zurück auf den Schablonendruck, welcher im Fernen Osten schon

vor über tausend Jahren zur Darstellung und Vervielfältigung von künstlerisch–religiösen Objekten benutzt wurde. Der Ursprung des Siebdrucks liegt in der japanischen Textildrucktechnik des 19. Jahrhunderts, dem sogenannten Yuzen-Katagamidruck. Um feine Dekors drucken zu können wurden damals die losen Teile der Schablone mit Hilfe von Haaren fast unsichtbar miteinander verbunden (Haarschablone). Das Siebdruckverfahren hat gegenüber dem Schablonendruck u.a. den wesentlichen Vorteil aufzuweisen, daß geschlossene Zeichen, wie z.B. der Buchstabe O, gedruckt werden können. Der moderne Siebdruck entstand ab 1907 aus den Entwicklungen im Stoffdruckverfahren. Elektronische Schaltungen wurden mit dem Siebdruckverfahren zum ersten Mal im 2. Weltkrieg hergestellt [Rie88]. Man ersetzte damals Drähte in Schaltungen durch gedruckte Leiter, indem man spezielle Leiterpasten wie Druckfarben benutzte und auf keramische Platten aufdruckte. Diese Pasten bestanden aus einem Gemisch von metallischen Partikeln, Haftung bewirkenden Glasfritten und zum Druck notwendigen Lösungsmitteln. Eine Zusammensetzung, welche im Prinzip heute noch benutzt wird. Dieses Fertigungsverfahren baute auf den Erfahrungen der Porzellanindustrie auf, die seit mehreren Jahrhunderten in der Lage ist, metallische Überzüge für dekorative Zwecke auf keramische Gegenstände zu brennen. Heutzutage ist der Siebdruck eine preisgünstige und flexible Technologie mit kurzen Takt- und Durchlaufzeiten und deshalb hervorragend für die Massenproduktion geeignet. Auf kristallinen Si-Solarzellen wurden 1975 erstmals Dickschicht-Kontakte eingesetzt [Ral75]. Vorher wurden die Metallkontakte grundsätzlich im Hochvakuum aufgedampft, was allerdings für die terrestrische Nutzung von Solarzellen zu teuer war. Siebdruckkontakte waren deshalb für die Entwicklung von terrestrischen kristallinen Si-Solarzellen eminent wichtig [RRSW82].

Eine schematische Darstellung des Siebdrucks zeigt Abbildung 3.1. Während des Druckprozesses wird ein viskoses Material (Paste) mittels einer elastischen Leiste (Rakel, meist aus Polyurethan gefertigt) durch ein sehr feinmaschiges, an bestimmten Stellen offenes Gewebe (Sieb) gepreßt. Vor dem eigentlichen Druck wird die Paste mit dem Flutrakel über das Sieb verteilt, man sagt das Sieb wird geflutet. Hierbei ist das Sieb vom Substrat abgehoben (Siebabsprung, engl. snap-off distance). In einem zweiten Schritt erfolgt unter Einsatz des Druckrakels der Pastenübertrag auf das darunterliegende Substrat. Unmittelbar nach dem Durchgang des Druckrakels springt das Sieb, bedingt durch die Siebspannung, sofort ab und die Paste bleibt durch Adhäsion auf dem Substrat haften.

Beim Drucken muß eine möglichst gleichmäßige Schichtdicke und exakte Kantenschärfe erzielt werden. Diese beiden wichtigsten Kriterien für die Qualität eines Druckes hängen von vielen Parametern ab, die von der Siebdruckmaschine, vom Sieb, von der Paste, vom Substrat und von den Trocken- und Sinterbedingungen bestimmt werden. Die optimalen

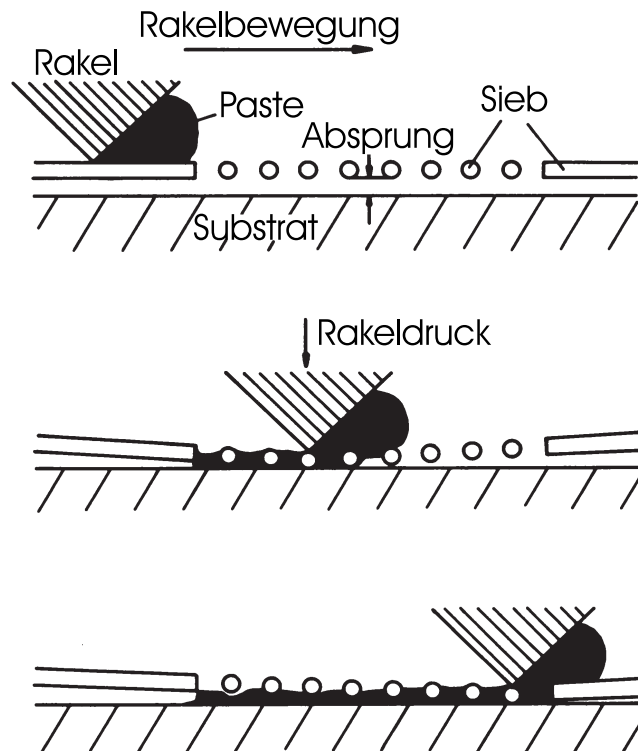


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Siebdruckverfahrens (aus [Rei86]).

Druckparameter müssen im Einzelfall empirisch ermittelt werden. Die wichtigsten Parameter sind:

- Druckeigenschaft der Pasten
- Ebenheit der Substrate und Gleichmäßigkeit der Substratdicke
- Siebbeschichtung, Maschenvolumen, Maschenzahl
- Siebspannung
- Parallelität zwischen Rakel–Sieb–Substrat
- Festigkeit des Siebdruckrahmens
- Substrathalterung
- Siebabsprung

- Rakelhärte
- Einstellwinkel der Rakel
- Rakeldruck und –höhe
- Rakelgeschwindigkeit

Für eine allgemeine Diskussion der einzelnen Parameter sowie weitere Details des Siebdruckverfahrens sei auf [Dup86, Rie88, HL76] verwiesen. Ein ausführlicher Vergleich des Siebdruckverfahrens mit alternativen Drucktechniken für die Solarzellenanwendung findet man in [Hah00].

3.2 Metallisierungspasten

Im Fall von bifazialen Si–Solarzellen haben Vorderseiten– sowie Rückseitenpasten folgende Anforderungen zu erfüllen, um sowohl die elektrischen als auch die optischen Verluste gering zu halten:

- Niedriger spezifischer Kontaktwiderstand zum Si
- Niedriger spezifischer Widerstand der Paste
- Gute Haftung auf der Solarzellenoberfläche
- Möglichkeit, durch Passivierungs– oder Antireflexschichten hindurch zu sintern
- Gute Druckbarkeit
- Druck feinsten Linien mit hohem Höhe–zu–Breite–Verhältnis
- Gute Lötbarkeit für das Aufbringen von Zellverbindern
- Hohe Reinheit

Gerade in Hinblick auf den Feinliniendruck ist die Rheologie der Siebdruckpasten während des Druckvorgangs von großer Bedeutung. Die Pasten sollten sich leicht drucken lassen und kontinuierliche Linien mit der erforderlichen Breite und einen hohen Höhe–zu–Breite–Verhältnis produzieren. Das Fließverhalten [Pat79] ist abhängig von der Viskosität, der Oberflächenspannung zwischen Paste und Substrat, sowie von den hydrodynamischen Kräften, die während des Druckes in den Pasten entstehen. Beim Druckprozeß können folgende Phasen unterschieden werden (siehe Abbildung 3.2) [Rei86]:

- Aufbringen der Paste auf das Sieb
- Scherung der Paste infolge der Rakeleinwirkung
- Abfließen der Paste durch die Sieböffnungen
- Ausbilden der Druckstruktur auf dem Substrat

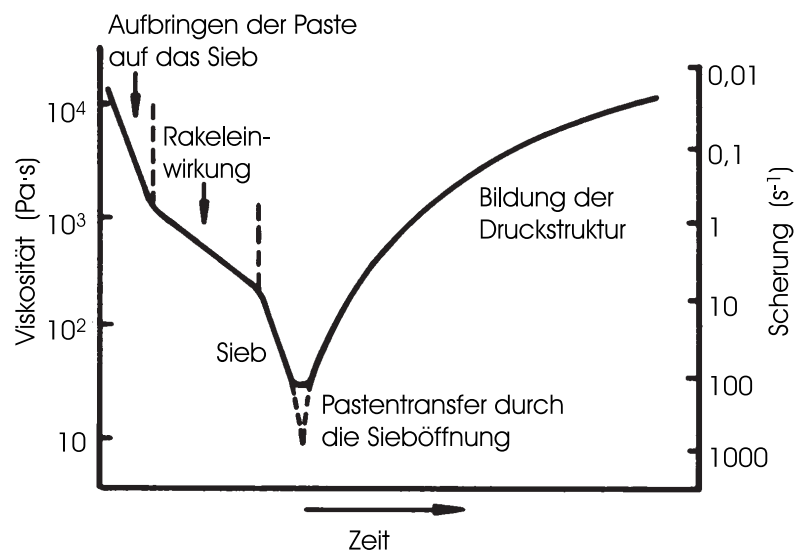


Abbildung 3.2: Viskosität der Pasten beim Druckprozeß (aus [Rei86]).

Um ein optimales Druckbild zu erzielen, muß die Paste ein bestimmtes rheologisches Verhalten aufweisen: Unter Einwirkung der Rakekraft muß die dynamische Viskosität abnehmen, damit die Paste durch die Sieböffnungen dringen kann. Bei Abnahme der Scherung (wenn der Einfluß der Rakebewegung abnimmt) muß die Viskosität hingegen wieder ansteigen, um ein Auseinanderlaufen der gedruckten Finger zu verhindern, wobei die Pastenkuben, die entsprechend den Sieböffnungen entstehen, noch verlaufen. Anschließend sollten die Strukturen stabil sein. Die Paste muß also pseudoplastisch (d.h. ihre Viskosität muß mit zunehmender Scherrate abnehmen) und auch thixotrop sein (das bedeutet, daß die Paste den Zustand niedriger Viskosität noch für eine kurze Zeit beibehält bevor sie wieder die Viskosität des Ruhezustands erreicht).

Die dynamische Viskosität wird historisch bedingt meist noch in Poise oder Centipoise angegeben, die korrekte SI-Einheit ist Pascal×Sekunde (Pa s). Die Umrechnungsfaktoren

sind: 1 Centipoise = 100 Poise = 10 Pa s. Korrekterweise muß auch die Scherrate angegeben werden, unter der die Viskosität gemessen wurde. Die Pastenhersteller geben zur Qualitätskontrolle oft zusätzlich den Pseudoplastischen Index an, welcher definiert ist als die Steigung an die Kurve „Viskosität versus Scherrate“. Bei den handelsüblichen Metallpasten erhält man Fingerhöhen im Bereich von 10 – 15 μm (üblich sind 10 μm) und Fingerbreiten von minimal 100 μm in der Produktion, von 80 μm in der Pilotlinie und von 50 μm im Labor [MHSS00].

3.2.1 Pastenzusammensetzung

Metallisierungspasten bestehen hauptsächlich aus einem sehr feinkörnigen Metallpulver und einer kleinen Menge an Glasfritte, die in einem organischen Trägermaterial suspendiert sind. Die folgenden Angaben zur Zusammensetzung der Metallisierungspasten für Si–Solarzellen sind den angegebenen Referenzen sowie den Sicherheitsdatenblättern entnommen. Die genauen Zusammensetzungen werden von den Pastenherstellern vertraulich behandelt. Die **organischen Bestandteile** in der Paste haben die Aufgabe, die pulverförmigen Bestandteile (Metall und Glasfritte) in Suspension zu halten und die rheologischen Eigenschaften der Paste einzustellen. Der Massenanteil an organischen Bestandteilen beträgt ca. 10 – 20 % des Gewichtes der fertigen Paste. Als Basis wird meist ein Harz benutzt (z.B. Terpeneol) aber auch Ethylcellulose, welche als Bindemittel für die festen Partikel fungieren und in einem Lösungsmittel wie zum Beispiel Diethylenglycolmonobutylether oder Dibutylphthalat gelöst sind. Die gewünschte Viskosität wird durch Anpassung dieses Verhältnisses eingestellt. Ein guter Richtwert ist das Verhältnis Bindemittel/Lösungsmittel von 1/15. Zusätzlich werden oberflächenaktive Wirkstoffe zugegeben, die die Dispersion der festen Partikel und eine hinreichende Benetzung des Substrates gewährleisten. Manchmal werden außerdem noch Wirkstoffe zugesetzt, die das Ausfließen der Paste während des Trocknens verhindern [HL76].

Das **Metall** liegt typischerweise in Form von wenigen μm großen Partikeln (Ag: 1 – 5 μm , Al: 5 – 10 μm) und anteilmäßig wenigen Plättchen vor. Das gleichzeitige Vorhandensein von Kugeln und Plättchen beeinflusst das Sinterverhalten positiv, da hierdurch die Wahrscheinlichkeit, daß sich die Oberflächen der Metallpartikel berühren, wächst. Der Einfluß der Partikelgröße auf die Viskosität wurde Anfang der 80er Jahre von dem Pastenhersteller FERRO untersucht [PA83]. Üblich ist in den Pasten ein Metall–Gewichtsanteil von ca. 70 – 80 %. Dies entspricht einem Volumenanteil von 25 – 30 %.

Bei der **Glasfritte** handelt es sich um fein zermahlene Glasplättchen von einigen μm Größe. Sie verstärken die Sinteraktivität und sorgen für einen guten mechanischen Kontakt der Metallisierung zum Si. Die Glasfritten für Leiterpasten haben eine relativ niedrige Erweichungstemperatur von ca. 600°C ¹. Sie bestehen z.B. aus Blei–Bor–Silikatglas, Zink–Bor–Silikatglas sowie Zusätzen von Bleioxid (PbO) und Siliziumdioxid. Der Glasanteil in den Pasten beträgt ca. 1 – 10 % (meist 2 – 5 %). Bei der Auswahl des Glasmaterials muß neben der gewünschten chemischen Reaktivität mit Si (evtl. auch mit einer Passivier- oder Antireflexschicht und anderen Pasten–Inhaltstoffen) auf einen ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wie Si geachtet werden. Die Eigenschaften von Gläsern und deren Charakterisierung sind ausführlich in [KBU76] beschrieben.

3.2.2 Sinterverhalten

Die elektrischen und mechanischen Eigenschaften einer Dickschicht–Metallisierung bilden sich während des Sinterprozesses aus und reagieren im Falle der Pasten für die Metallisierung von Solarzellen sehr sensitiv auf die Temperatur und die Dauer des Sinterns. Der Sinterprozeß läßt sich in folgende Reaktionen gliedern:

- Entfernen des organischen Trägermaterials,
- Erweichen der Glasfritte und mechanische Haftung an das Si und
- Sintern der Metallpartikel.

Ein typisches Sinterprofil ist in Abbildung 3.3 beschrieben. Um nach dem Druck das Ausbluten der Metallisierungspasten zu verhindern, sorgt man zuerst für das Verdunsten der Lösungsmittel. Dieser Trockenvorgang erfolgt in der Solarzellenfertigung gewöhnlich in Infrarot–Durchlauföfen für ca. 10 min bei Temperaturen zwischen 120 und 250°C . Am ISFH wurde das Trocknen der Pasten auf einer Heizplatte durchgeführt. Nach dem Trocknen verbleibt ein Bindemittel in der gedruckten Paste, welches Metallpulver und Glasfritte zusammenhält. Während des eigentlichen Sinterprozesses müssen deshalb zunächst die restlichen organischen Bestandteile vollständig verbrannt werden, um Karbonisierung und

¹Die interatomare Struktur von Glas ähnelt auch im festen Zustand der einer Flüssigkeit. Deshalb kann man Glas keinen definierten Schmelzpunkt zuweisen, sondern es erweicht nach und nach mit zunehmender Temperatur bis ein Punkt erreicht ist, bei dem das Glas zu fließen beginnt. Dieser Punkt entspricht einer Viskosität von ungefähr 500 Poise, was noch sehr zähflüssig ist (zähflüssiger als Honig), und wird als Erweichungspunkt bezeichnet.

Reaktionen zwischen Kohlenstoff und Glas– sowie Metallbestandteilen zu verhindern. Dies geschieht in der sogenannten Ausbrennphase. Aus diesem Grund muß das Sinterprofil ausreichend lange bei Temperaturen von 350 bis 500°C gehalten werden. Besonders in dieser Heizzone des Durchlaufofens muß mit gereinigter Luft gründlich gespült werden, um ein schnelles Entfernen der Oxidationsprodukte zu ermöglichen und ein Eindringen derselben in die heiße Zone des Ofens zu verhindern.

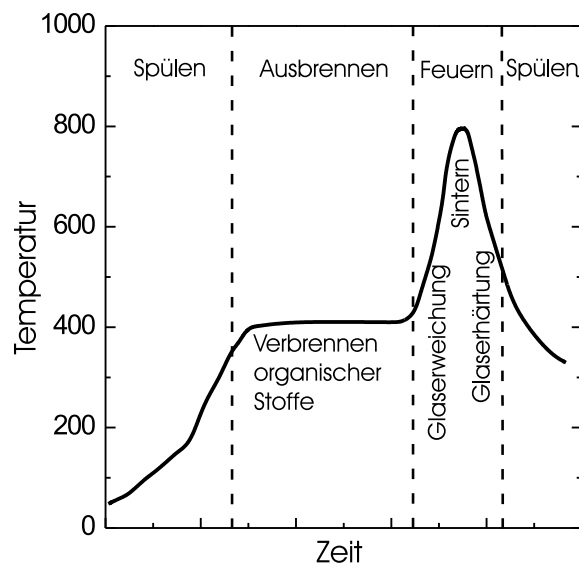


Abbildung 3.3: Typisches Feuerprofil für Metallisierungspasten.

Das Sintern der Metallisierungspasten findet bei Temperaturen zwischen 650 und 850°C statt. Oberhalb der Erweichungstemperatur von ca. 600°C beginnt die Glasfritte zu schmelzen und eine zähflüssige Masse zu bilden, welche die Si-Oberfläche benetzt. Gleichzeitig wird das Si bei Anwesenheit von O₂ oxidiert. Das sich bildende Siliziumoxid und außerdem etwas Metall lösen sich anschließend im Glas. Diese Reaktion ist stark temperaturabhängig. Während des Abkühlens rekristallisiert Si in der flüssigen Phase epitaktisch. Dieser Vorgang ist verantwortlich für die gute Haftung der Metallisierungspaste an das Si-Substrat. Ohne O₂ findet keine Adhäsion der Paste an das Substrat statt, da das geschmolzene Glas besonders effektiv Siliziumoxid ätzt. Deshalb ist auch die Peripherie der Metallkontakte so wichtig, denn hier kommt der O mit dem Si in Kontakt und kann zu Siliziumoxid reagieren. Alternativ kann die Oxidation von Si auch über eine Reduktion der Metalloxide MO_x stattfinden [YC00]. Die sogenannte Ätzwirkung der Glasfritte auf Si ist

recht groß: besteht die Paste zu 100 % aus Glas, dann ätzt sich dieses 3 – 4 μm tief in das Si hinein. Bei dem üblichen Glasanteil von 1 – 10 % und optimierter Prozeßführung werden dagegen nur 0,1 – 0,8 μm der Si-Oberfläche angeätzt. Bestimmte Pastenzusätze, die elementare Metalle enthalten wie z.B. Bi, Pb, Li, Cd, In oder Zn, können die Ätzwirkung durch Absorption der Glasfritte weiter reduzieren. Andererseits kann man durch Erhöhung der Temperatur während des Sinterprozesses das Ätzen der Si-Oberfläche vergrößern [MBDD81, CMVOF84, MEC⁺84].

Gleichzeitig sintert das Metallpulver [Ger96]. Gepackte Pulver fangen an sich zu verbinden bzw. sintern, wenn ca. die Hälfte der absoluten Schmelztemperatur überschritten wird. Der Sintereffekt beruht auf einer Erniedrigung der Oberflächenenergie indem durch die Bildung von Bindungen zwischen den einzelnen Partikeln die Oberfläche reduziert wird. Es gibt verschiedene Sintermechanismen, welche jeweils die Art des Massenflusses auf atomarer Ebene beschreiben. Viele Sinterprozesse sind thermisch aktiviert, d.h. die Sinterrate steigt mit Zunahme der Temperatur. Andere wichtige Parameter sind die Teilchengröße, der ausgeübte Druck, die Bildung einer flüssigen Phase, Sinterdauer, Heizrate und Prozeßatmosphäre. Während des Sinterns treten folgende Prozesse auf:

- Diffusion von Atomen entlang der Oberfläche von Bereichen mit hoher Oberflächenenergie zu Bereichen mit niedriger Energie (Oberflächen-Diffusion).
- Diffusion von Atomen durch Bereiche mit ungeordneter Atomstruktur, z.B. Korngrenzen (Korngrenzen-Diffusion).
- Leerstellen-Diffusion, d.h. Partikel können aus dem Kristallgitter des Metalls zu Leerstellen diffundieren, die an einer Nackenregion (Bereich an dem zwei Metallpartikel aneinanderstoßen) entstehen.
- Bei Vorhandensein einer flüssigen Phase können Partikel in Bereichen mit hoher Energie in Lösung gehen und später in Bereichen mit niedriger Energie wieder ausfallen. Man nennt diesen Sintermechanismus Flüssigphasen-Sintern.

Die Glasfritte in den Metallisierungspasten verstärkt die Sinteraktivität, weil eine flüssige Phase gebildet wird, die den Massentransfer, die Verdichtung und die Vergrößerung der Mikrostruktur beschleunigt. Im Fall der Metallisierungspasten ist die flüssige Phase während der gesamten Sinterphase vorhanden. Dies ermöglicht einen Materialtransport von kleinen zu großen Metall-Partikeln aufgrund von Diffusion durch die flüssige Phase. Das Resultat ist das fortschreitende Wachstum von großen Partikeln auf Kosten der kleinen Partikel. Diese Vergrößerung der Mikrostruktur durch fortschreitenden Verlust von Ober-

fläche nennt man Ostwald–Reifung. Abb. 3.4 zeigt links die verschiedenen Stadien des Flüssigphasen–Sinterns und rechts die Verdichtung der Sinterpartikel als Funktion einer ungefähren Zeitskala, während der sich zeitlich überlappenden Sinterstadien [Ger96].

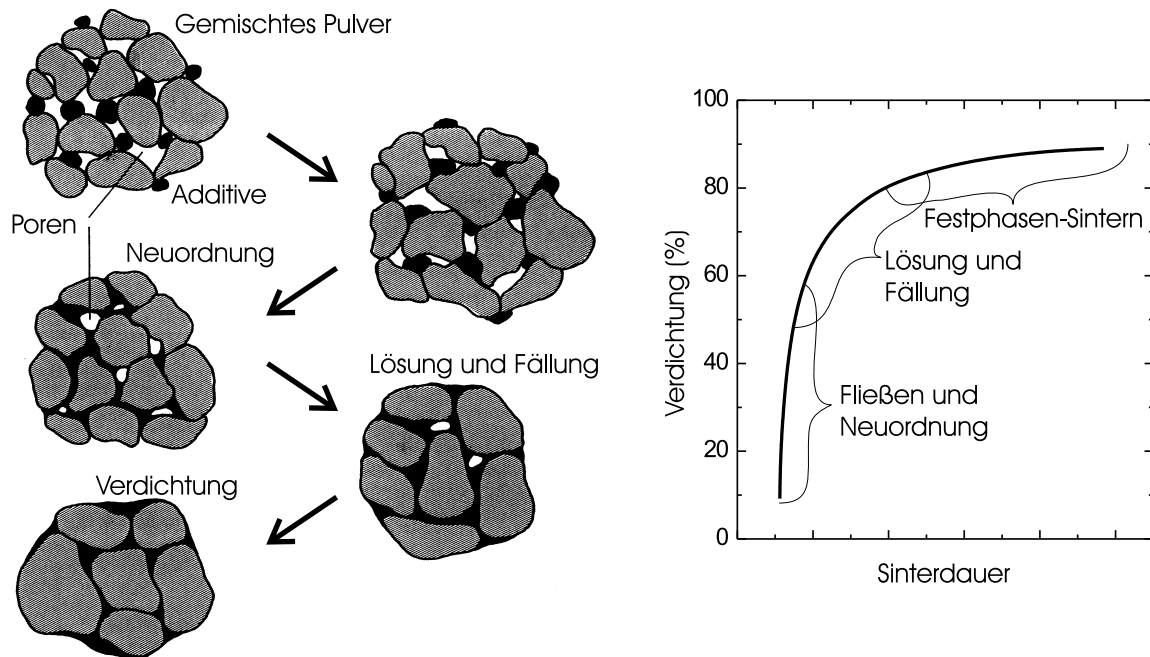


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Flüssigphasen–Sinterns (links) und zeitlicher Verlauf der Verdichtung (rechts) während der verschiedenen Stadien des Sinterprozesses (aus [Ger96]).

Diese Zusammenhänge machen deutlich, daß neben der Optimierung der Pastenzusammensetzung auch das Sinterprofil sorgfältig auf die jeweilige Metallisierungspaste abgestimmt werden muß. Wird bei zu niedrigen Temperaturen gesintert (so daß nur wenig oder gar kein Sintern stattfindet), resultiert dies in porösen Schichten mit hohen elektrischen Widerständen und schlechter Adhäsion. Wird dagegen zu stark gesintert, so kann die Verdichtung soweit gehen, daß die Metalle beginnen, Kugeln zu bilden und deshalb ungleichmäßige Linien formen. Dies resultiert ebenfalls in einem zu hohen Fingerwiderstand. Die Abbildung 3.5 zeigt die Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer bei optimaler Temperatur gefeuerten Metallisierungspaste (links) und eine schematische Darstellung zur Verdeutlichung ihrer Struktur.

Die Ausbrennphase sowie der eigentliche Sinterprozeß werden meist in Infrarot–Durchlauföfen (siehe Abbildung 3.6) durchgeführt. Am ISFH stand ein 3–Zonen–Infrarot–Durchlauf–

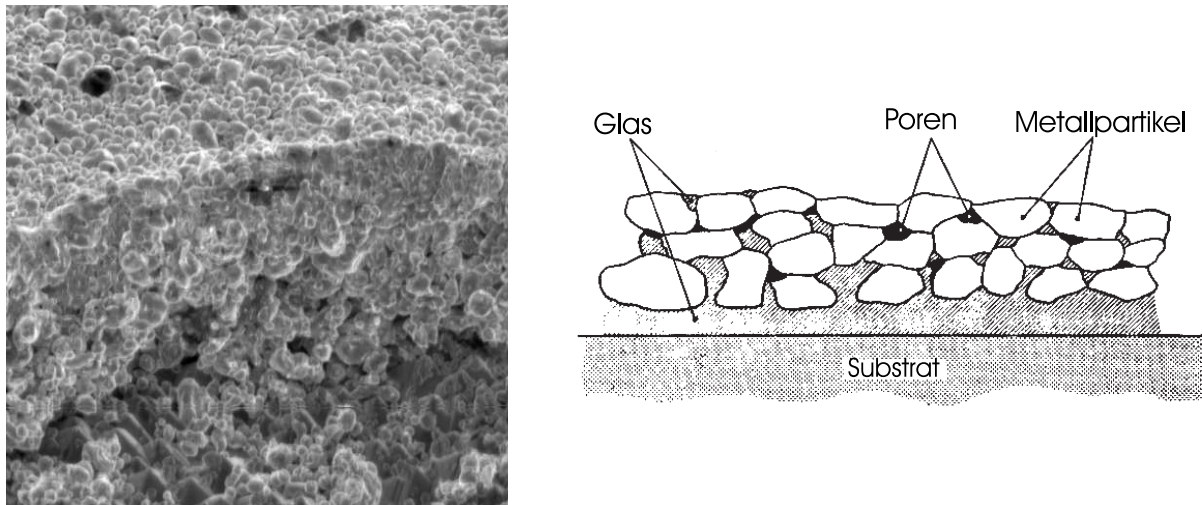


Abbildung 3.5: Links: REM-Aufnahme einer gefeuerten Metallisierungspaste mit Glasfritte. Die Breite der REM-Aufnahme beträgt $100\ \mu\text{m}$. Rechts: Schematische Darstellung der Struktur einer gefeuerten Metallisierungspaste.

ofen LA-310 der Firma RTC (Radiant Technologies Corporation, USA) zur Verfügung. In der industriellen Solarzellenfertigung werden baugleiche Öfen mit einer größeren Anzahl von Heizzonen verwendet, um eine bessere Variationsmöglichkeit bei der Einstellung des Sinterprofils zu ermöglichen. Einbrennöfen mit Infrarot-Heizmethode wurden erstmals Mitte der 70er Jahre bei der Herstellung von Solarzellenmetallisierungen mit Dickschichtpasten eingesetzt, da hier ein schnelles Sintern (Dauer der Peaktemperatur $< 1\ \text{min}$) zum Erreichen von hohen Zellwirkungsgraden unbedingt erforderlich ist, denn bei hohen Prozeßtemperaturen und langen Prozeßdauern steigt gleichzeitig der Schichtwiderstand etwas an und es diffundieren Verunreinigungen in das Si ein. Beides führt zu einer Degradation des Solarzellenwirkungsgrades.

Der wesentliche Unterschied zwischen IR- und konventioneller Heizmethode von Durchlauföfen für die Dickschichttechnik liegt in der Verteilung und der Intensität der Wärmestrahlung. Bei der IR-Heizmethode wird ein schnelleres Aufheizen der Probe erreicht, wodurch sich die Prozeßdauer verkürzt. Die Ursache hierfür ist, daß Si, Glasfritte und organisches Bindemittel im Bereich des Spektrums der IR-Lampen größtenteils transparent sind, wodurch die Lampenstrahlung nur schwach und gleichmäßig absorbiert wird. Damit erreicht man eine gleichmäßige Erwärmung über die gesamte Waferdicke, so daß sich an der Oberfläche der Paste keine „Haut“ bildet und dadurch keine „Blasen“ entstehen

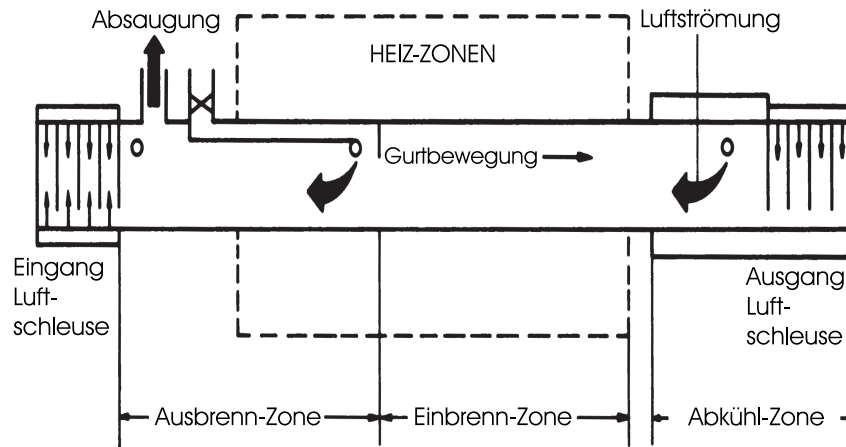


Abbildung 3.6: Schema eines Infrarot–Durchlaufofens

können [KV]. Das optimale Temperaturprofil muß für jede Paste sowie für jede Probenkonfiguration neu optimiert werden. Denn erstens hat jede Dickschichtpaste ein typisches Absorptionsspektrum für elektromagnetische Strahlung, und zweitens hängt die optimale Sintertemperatur stark vom Belegungsgrad des Substrates mit Paste ab, da das Substrat durch die IR–Strahlung praktisch nicht erwärmt wird [RC81]. Gerade die letztgenannte Eigenschaft der IR–Heizmethode hat aber für die Solarzellenmetallisierung den Vorteil, daß die restliche Solarzelle während des Sinterprozesses der Metallisierungspaste praktisch keiner hohen Temperaturbelastung ausgesetzt ist.

3.2.3 Dickschicht–Metallisierung für kristalline Si–Solarzellen

Die ersten Ag– und Al–Pasten für die Metallisierung von Si–Solarzellen wurden 1975 ohne große Änderung der Pastenzusammensetzung direkt aus der Dickschicht–Technologie übernommen. Diese waren für die gute Haftung auf keramischen Substraten und auf eine gute Eigenleitfähigkeit der Leiterbahn optimiert, aber nicht auf die Ausbildung eines elektrischen Kontakts zum Substrat. Der große Anteil an Glasfritte führte bei Si–Solarzellen zu hohen Kontaktwiderständen, schlechten Füllfaktoren sowie Haftungsproblemen. Das Glas floß während des Sinterprozesses überwiegend zur Pasten/Si–Grenzfläche und bildete dort eine isolierende Glas–Schicht zwischen Ag und Si. Dieses Problem konnte durch einen kurzen HF–Dip abgemildert werden [LSH78]. Firor et al. [FHBC82] konnten nachweisen, warum sich die Leitfähigkeit an der Grenzfläche nach dem HF–Dip verbessert: Die HF–Lösung ätzt

das Glas entlang der Finger und auch ein Stück weit unterhalb der Kontakte. Das Entfernen des Glases erlaubt eine Bewegung der Ag-Partikel, wodurch sich der Flächenanteil eines guten elektrischen Kontakts zwischen Ag und Si erhöht. Diese Zellen hatten jedoch Stabilitätsprobleme, d.h. der Füllfaktor degradierte innerhalb einiger Monate, was 1984 eindeutig auf den HF-Dip zurückgeführt werden konnte [MEC⁺84]. Daraufhin wurde der HF-Dip gänzlich verworfen. Stattdessen wurde in den darauf folgenden Jahren zwecks Anpassung an die Metallisierung von Si-Substraten der Anteil der Glasfritte stark reduziert. Es wurde auch versucht, die Glasfritte durch ein niedrig schmelzendes Metall zu ersetzen, auf Solarzellen ergab dies jedoch schlechte Resultate [Ros80a, Ros80b]. 1980 gelang erstmals durch Anpassung der Glasfritte und der Temperatur während des Sinterprozesses sowie Optimierung der Emittertiefe die Herstellung langzeitstabiler Siebdruckkontakte mit brauchbaren elektrischen und mechanischen Eigenschaften [MBDD81].

3.3 Untersuchung von Metallisierungspasten für die Solarzellenrückseite

Für das Rückseitengitter von bifazialen Si-Solarzellen müssen die Siebdruckpasten die folgenden Anforderungen erfüllen:

- Fähigkeit, durch eine 80 nm dicke SiN_x -Schicht hindurchzusintern,
- niedriger Kontaktwiderstand zu p -Si,
- hohe Fingerleitfähigkeit,
- Eignung zum Feinliniendruck.

Für die Rückseitenmetallisierung wird im allgemeinen Al verwendet, da es relativ billig ist und außerdem einen guten Ohmschen Kontakt zu p -Si bildet. Al-Pasten mit oder ohne Glasfritte haben generell den Nachteil, daß sie nicht lötbar sind. Ag-Pasten lassen sich hingegen gut verlöten und besitzen einen signifikant kleineren spezifischen Widerstand als Al-Pasten, aber einen größeren Kontaktwiderstand. Aus diesem Grund wurde bereits 1976 den Al-Pasten Ag beigemischt. Der Al-Gehalt darf aber 12% nicht überschreiten, damit der Kontakt lötbar bleibt [FS76]. Die handelsüblichen Rückseitenpasten können in drei verschiedene Pastentypen eingeteilt werden, die jeweils für unterschiedliche Rückseitendesigns geeignet sind:

- Al–Pasten ohne Glasfritte,
- Al–Pasten mit Glasfritte,
- Al–dotierte Ag–Pasten mit Glasfritte.

Im Fall von reinen Al–Pasten unterscheidet sich das Ätzen der Si–Oberfläche im Vergleich zu dem in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Ätzverhalten der Glasfritte dadurch, daß das Sintern oberhalb des Schmelzpunktes von Al (660 °C) geschieht und das geschmolzene Al selbst die Si–Oberfläche ätzen kann [CMVOF84]. Die Ausbildung eines Al–BSF ist durch die Bildung einer Al/Si–Legierung während des Sinterns relativ leicht möglich und wird im folgenden Abschnitt ausführlich diskutiert. Häufig werden die reinen Al–Pasten sogar ausschließlich für die Al–BSF Bildung benutzt. Die Pastenreste werden anschließend abgelöst und die eigentliche Metallisierung erfolgt mit einer Ag/Al–Paste. Bei dieser Prozeßführung sind folglich zwei Sinterschritte für die Rückseitenmetallisierung notwendig. Alternativ werden zum Teil nach dem Trocknen der Al–Paste partiell Ag/Al oder Ag/Pd–Pasten als sogenannte Löt pads gedruckt und mit der Al–Paste cogesintert [MW92].

Bei reinen Al–Pasten tritt während des Sinterns durch die hohe Oberflächenspannung der flüssigen Phase oft eine Al–Perlbildung auf, und zwar häufiger bei Pasten ohne Glasfritte. Die Zugabe von elementaren Metallen, wie z.B. Pb und Mg, kann die Oberflächenspannung der Al–Paste verringern und damit die Perlbildung eliminieren. Hierbei müssen jedoch andere Nachteile in Kauf genommen werden (z.B. ändert sich der thermische Ausdehnungskoeffizient von Al durch die Zugabe von Pb, was beim Abkühlen des Al/Pb–Kontakts zum Ablösen der Paste vom Si–Substrat führen kann). Bei Al–Pasten ohne Glasfritte gibt es außerdem Haftungsprobleme, wenn die Pasten nicht optimal gefeuert sind, da das Prozeßfenster für die Bildung der flüssigen Sinterphase wesentlich kleiner ist als bei Vorhandensein einer Glasfritte. Auf der anderen Seite sind aber gerade diese Pasten am ehesten geeignet für die Ausbildung eines BSF, da die Glasfritte die Al–BSF Bildung behindert.

Experiment

Als Ausgangsmaterial wurden *p*–dotierte FZ Si–Wafer mit einem spezifischen Widerstand von 1,5 Ωcm und einer Dicke von 200 – 300 μm verwendet. Einige Si–Wafer wurden in einer wäßrigen KOH–Lösung texturiert (zufällige Pyramiden). Alle Wafer erhielten zunächst eine RCA–Reinigung und wurden beidseitig mit Remote–PECVD SiN_x beschichtet (siehe Abschnitt 2.3.2). Für eine Optimierung der Siebdruckkontakte standen sämtliche

Al- und Ag/Al-Rückseitenpasten der vier größten Pastenhersteller FERRO, DuPont, ESL und Euroinks zur Verfügung, die auf die oben genannten Eigenschaften hin getestet wurden. Nach dem Drucken mit dem halbautomatischen Siebdrucker EKRA E 1 der Firma EKRA (EKRA Eduard Kraft GmbH Maschinenfabrik) wurden die Siebdruckpasten auf einer Heizplatte für ca. 10 min bei Temperaturen zwischen 100 und 120 °C getrocknet. Zum Sintern der siebgedruckten Kontakte stand ein 3-Zonen-Infrarot-Durchlaufofen zur Verfügung. Die ersten beiden Heizzonen wurden konstant auf 500 °C gehalten, die Peaktemperatur in Heizzone 3 wurde zwischen 750 und 960 °C variiert. Die Temperdauer (hier definiert als die Aufenthaltsdauer in Heizzone 3) konnte über die Variation der Bandgeschwindigkeit eingestellt werden. Das Verhalten der Metallisierungspasten wurde mit dem jeweiligen Verhalten von im Hochvakuum aufgedampften Al- und Ag-Schichten unter gleichen Versuchsbedingungen verglichen.

Es wurden ausschließlich Pasten getestet, die sich zum Feinliniendruck als geeignet erwiesen haben, um Abschattungsverluste für die Rückseitenmetallisierung von bifazialen Solarzellen möglichst klein zu halten. Zur Optimierung der Siebdruckmetallisierung auf der Solarzellenrückseite wurde eine spezielle Teststruktur gewählt, die praktisch mit dem Design des Rückseitengitters der bifazialen Siebdrucksolarzellen identisch ist, mit dem einzigen Unterschied, daß der Busbar weggelassen wurde. Der wesentliche Vorteil dieser Teststruktur liegt darin, daß die Siebdruckkontakte die gleiche Probengeometrie besitzen und unter exakt den gleichen Bedingungen gefeuert werden können wie die bifazialen Zellrückseiten. Dies ist essentiell wichtig für die Optimierung der Feuerbedingungen, da die reale Temperatur der Probe, welche wiederum das Sinterverhalten der Metallisierungspaste bestimmt, empfindlich von dem Belegungsgrad des Substrats mit Paste sowie der Probengröße und der Substratdicke abhängig ist. An der gleichen Teststruktur wurden auch der Fingerwiderstand sowie die effektive ORG bestimmt. Neben diesen speziellen Teststrukturen ist es auch an fertigen Solarzellen möglich, den Kontaktwiderstand mit dieser Methode zu bestimmen, indem man den Busbar einfach absägt. Hierbei ist nur aufgrund des vorhandenen *pn*-Übergangs zu beachten, daß während der Kontaktwiderstandsmessung kein Licht auf die Solarzelle fallen darf.

Zur Messung des Kontaktwiderstandes zwischen Metallisierungspaste und *p*-Si wird eine vereinfachte Transferlängenmethode (engl. transfer length method, TLM [Sch90b, Ber72]) verwendet. Die Kontaktwiderstands-Meßstruktur besteht aus 11 parallelen und äquidistanten siebgedruckten Linien mit einem Fingerabstand d von ca. 2 mm, einer Fingerlänge w von 2 cm und einer Fingerbreite b im Sieb von 120 μm . Da die tatsächliche Breite der Finger stark von dem Auslaufverhalten der einzelnen Pasten abhängt, wurde sie für jede

Probe unter dem Lichtmikroskop gemessen, um später aus dem Kontaktwiderstand R_k den spezifischen Kontaktwiderstand ρ_k berechnen zu können. Der Gesamtwiderstand R zwischen zwei Kontakten wurde mit der Vier–Punkt–Methode bestimmt [Sch90b]. Die 10 gemessenen Widerstandswerte für jedes Kontaktpaar wurden als Funktion des jeweiligen Abstandes der Kontaktfinger aufgetragen. Die Funktion $R(d)$ ist linear und wird durch den Ausdruck

$$R(d) = 2R_k + \frac{R_{\text{sh}} \times d}{w} \quad (3.1)$$

beschrieben. Hierbei sind R_{sh} der Schichtwiderstand des Si–Wafers und w die Länge der Kontaktfinger. Der spezifische Kontaktwiderstand (in $\text{m}\Omega\text{cm}^2$) ist annähernd gegeben durch das Produkt von Kontaktfläche ($w \times b$) und R_k (wird aus dem y –Achsenabschnitt abgelesen). Im Vergleich mit den experimentellen Daten in [Ber72] liefert die in der vorliegenden Arbeit verwendete Methode zur Bestimmung des spezifischen Kontaktwiderstandes für aufgedampftes Al erhöhte Werte (siehe Abbildung 3.7). Dieser systematische Fehler wurde jedoch in Kauf genommen, weil der Belegungsgrad des Si–Substrats mit Paste sowie die Abmessungen der Kontaktfinger exakt dem Kontaktgitter für die Solarzellenrückseite entsprechen.

Das Sinterverhalten der Metallisierungspasten wurde mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskop–(REM)–Aufnahmen als Funktion des Pastentyps und der Feuerbedingungen untersucht. Die flächengemittelte effektive ORG der SiN_x –passivierten Si–Wafer mit siebgedrucktem Kontaktgitter wurde mit Hilfe von MW–PCD Messungen (siehe Abschnitt 4.1) bestimmt und mit gleichartigen Proben mit aufgedampftem Al–Gitter verglichen. Um die Grenzfläche zwischen Metallisierungspaste und Si–Substrat untersuchen zu können, wurden in Zusammenarbeit mit Dr. A. Mücklich am Forschungszentrum Rossendorf Aufnahmen im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) sowie energiedispersive Röntgenanalysen (engl. energy–dispersive X–ray spectrometry, EDX) zur tiefenaufgelösten Elementidentifizierung angefertigt [BK99]. Desweiteren wurden Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)–Messungen [Sch90b] durchgeführt, um das Tiefenprofil von Al im Si–Substrat in Abhängigkeit vom Pastentyp und den Feuerbedingungen zu untersuchen.

3.3.1 Durchsintern von SiN_x –Schichten

Anhand von Kontaktwiderstands–Messungen wurde die Fähigkeit von Metallisierungspasten sowie von hochvakuumaufgedampften Al– und Ag–Schichten, durch SiN_x –Schichten hindurchsintern zu können, getestet. In diesem Abschnitt werden die qualitativen Ergeb-

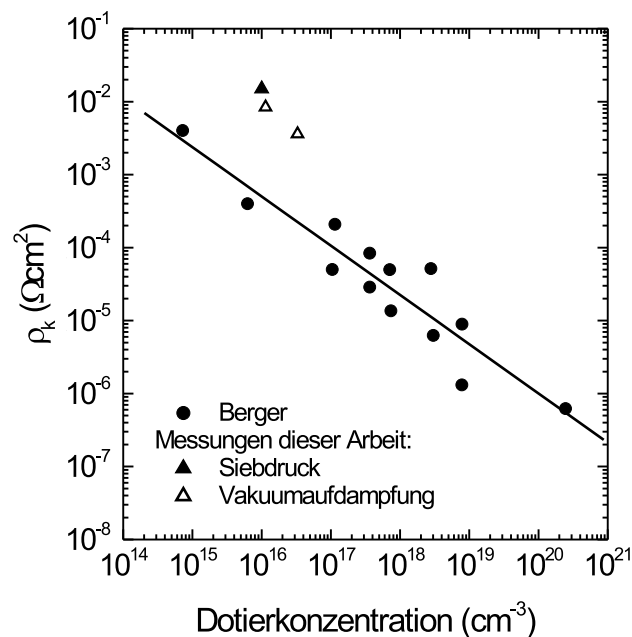


Abbildung 3.7: Spezifischer Kontaktwiderstand ρ_k zwischen Al und (100)-orientiertem p -Si in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration. Verglichen werden die Literaturdaten aus [Ber72] mit den Kontaktwiderstands-Messungen der vorliegenden Arbeit an siebgedruckten und aufgedampften Kontakten.

nisse dieser Untersuchung zusammengefaßt. Quantitative Daten zu den optimalen Feuerbedingungen und den erreichten Kontakt- und Fingerwiderständen werden in Abschnitt 3.3.5 beschrieben.

Alle untersuchten Metallisierungspasten erwiesen sich als prinzipiell geeignet zum Durchsintern von 60 – 100 nm dicken SiN_x -Schichten. Bei Al-Pasten hat die Glasfritte keinen Einfluß auf das Durchsintern der SiN_x -Schicht, d.h. der resultierende Kontaktwiderstand zwischen Al-Paste und p -Si ist gleich für Al-Pasten mit und ohne Glasfritte. Aufgedampftes Al kann unter den gleichen Temperbedingungen durch SiN_x durchgefeuert werden. Aufgedampftes Ag hingegen haftet nur sehr schlecht auf SiN_x und kann deshalb nicht durchgefeuert werden. Es hat sich gezeigt, daß die SiN_x -Schichtzusammensetzung den Durchfeuerprozeß praktisch nicht beeinflußt. Die optimale Temperatur beim Durchsintern von SiN_x ist um ca. 150°C höher, als wenn die gleiche Paste direkt auf die Si-Oberfläche gedruckt worden wäre. Diese

Temperaturdifferenz wurde schon früher beim Durchsintern von TiO_2 festgestellt [Hai76]. Abbildung 3.8 links zeigt eine Transmissionselektronenmikroskopaufnahme der Pasten/Si–Grenzfläche nach dem Durchsintern einer Al–Paste. An der Stelle der SiN_x –Schicht verbleibt nach dem Sintern eine gleich dicke amorphe Schicht. Eine Elementanalyse mittels EDX–Linien-scan (siehe Abbildung 3.8 rechts) ergab, daß diese Schicht überwiegend aus Al und Si besteht, wobei die Al–Konzentration die Si–Konzentration um ein fünffaches übersteigt. Zusätzlich sind kleinere Mengen an N und O vorhanden. Die kleinen dunklen Bereiche innerhalb der amorphen Schicht haben eine kristalline Struktur. Anhand von Beugungsexperimenten im hochauflösenden TEM wurden Netzebenenabstände von 0,248 und 0,270 nm gemessen, die recht gut zu der Verbindung AlN passen. Die SiN_x –Schicht wird demnach während des Durchsinterns der Metallisierungspaste in Metallnitrid umgewandelt. Metallnitride besitzen in Aussehen, Härte und elektrischer Leitfähigkeit metallischen Charakter [HWW95]. Diese Schicht begrenzt also nicht den Kontaktwiderstand der Metallisierungspasten, sondern die in Abschnitt 3.3.5 beschriebenen, sich an der Pasten/Silizium–Grenzfläche ausbildenden Glasschichten. Bei dem Durchsintern von TiO_2 und SiO_2 wurde ein ähnlicher Prozeß beobachtet [NOS⁺00]. In diesem Fall bilden Metalle mit SiO_2 Silicide: $\text{SiO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{M}_y\text{Si} + \text{M}_{x-y}\text{O}_2$.

3.3.2 Kontaktformierung mit Al–Pasten

Das Sinterverhalten von Al–Pasten hängt wesentlich davon ab, ob sie Glasfritte enthalten. Abbildung 3.9 zeigt die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Bruchkanten von Al–Pasten mit und ohne Glasfritte, die bei optimalen Bedingungen auf texturierten Si–Oberflächen gefeuert wurden. Die Al–Partikelgröße beträgt bei allen kommerziell erhältlichen Metallisierungspasten $< 5 \mu\text{m}$. Bei der Al–Paste ohne Glasfritte sind die Al–Partikel nach dem Sintern nicht zusammengeschmolzen. Die Al–Paste mit Glasfritte wirkt hingegen viel dichter, da hier die Glasfritte durch die Ausbildung einer flüssigen Phase während des Sinterns das Sinterverhalten begünstigt. Abbildung 3.10 zeigt die typischen Sinterhälse zwischen den Al–Kugeln. Die hellen Bereiche bestehen aus Glas.

Beim Sintern von Al–Pasten bildet sich eine hochdotierte p^+ –Schicht² an der Zellrückseite. Diese p^+p –Struktur wird im allgemeinen als „back surface field“ BSF bezeichnet³. Im fol-

²Al macht in Si eine flache Störstelle nahe der Valenzbandkante und somit eine p –Dotierung.

³Ein BSF verbessert wesentlich die Leerlaufspannung von Si–Solarzellen, da die Potentialbarriere zwischen dem niedrig– und dem hochdotierten Bereich die Minoritätsladungsträger vom Ohmschen Rückkontakt mit seiner hohen ORG zurückhält [ML72, GBB73]. Demnach führt ein BSF zu einer Reduktion der

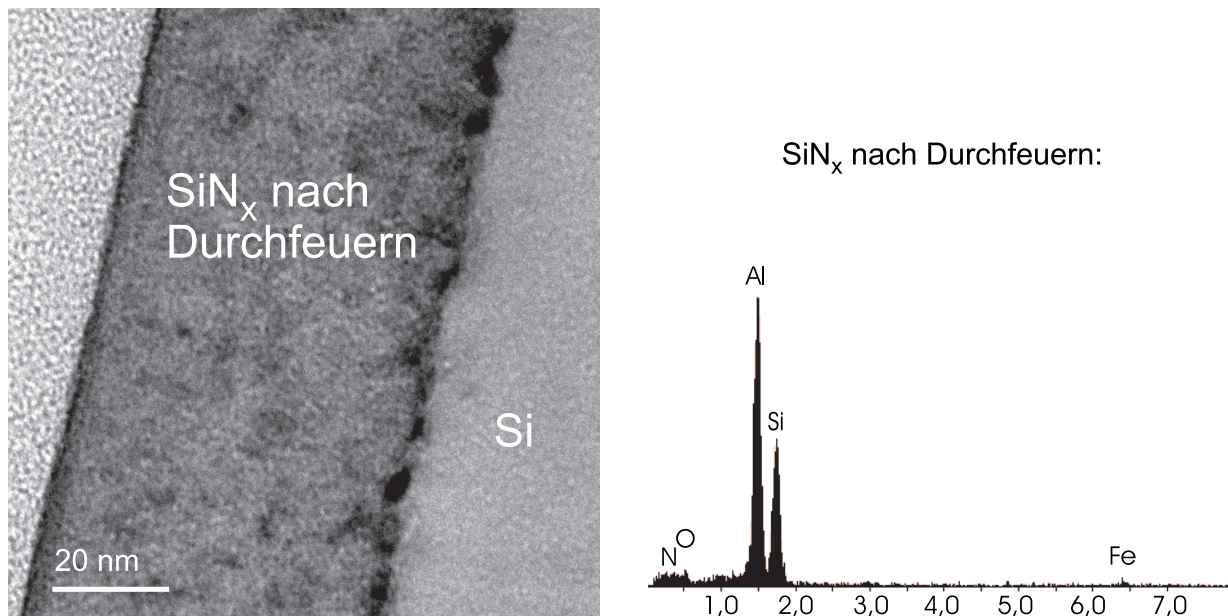


Abbildung 3.8: Links: TEM-Aufnahme der amorphen Schicht an der Pasten/Si-Grenzfläche, die nach dem Durchsintern der Al-Paste und der Bildung des Al/Si-Eutektikums an der Stelle der durchgefeuerten SiN_x -Schicht verblieben ist.

Rechts: EDX-Spektrum dieser amorphen Schicht.

genden werden zunächst die allgemeinen Grundlagen zur Formierung eines Al-BSF aus der Literatur zusammengefaßt, bevor die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Ergebnisse der auf p -Si gefeuerten Al-Pasten vorgestellt werden.

Abbildung 3.12 illustriert die verschiedenen Stadien der BSF-Bildung, abgeleitet aus dem Al-Si Phasendiagramm (siehe Abbildung 3.11). Wird die Temperatur über die eutektische Temperatur von 577°C hinaus erhöht, schmilzt Al und Si an der Schmelze/Si-Grenzfläche, bis das gesamte Al aufgeschmolzen ist. Si löst sich in der flüssigen Legierung auf und erhöht dadurch deren Schmelzpunkt, bis dieser gleich der Ofentemperatur ist. Typischerweise wird zur BSF-Bildung die Temperatur auf mindestens 800°C erhöht. Die Zusammensetzung der Schmelze im Gleichgewicht ist bei jeder Temperatur gegeben durch die Schmelze-Si-Liquiduslinie.

Wird die Schmelze wieder abgekühlt, wird Si aus der Schmelze abgeschieden. Unter idealen Bedingungen wächst Si epitaktisch auf dem kristallinen Si-Substrat auf. Diesen Prozeß be-

Rekombination unter dem Metall-Rückkontakt.

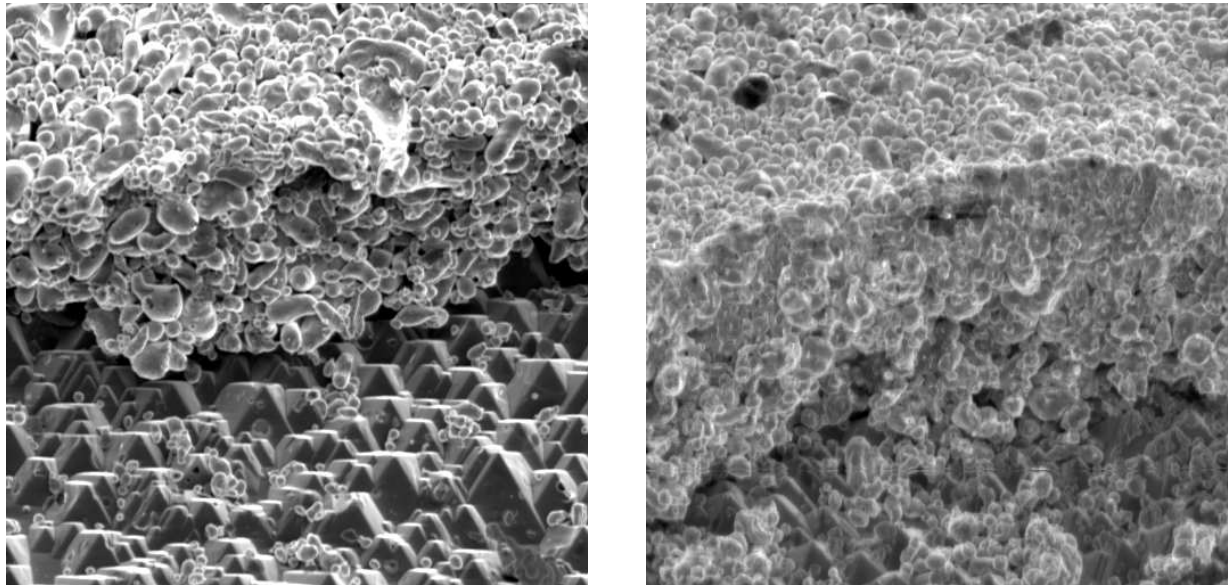


Abbildung 3.9: REM–Aufnahmen von zwei unter optimalen Bedingungen auf einer texturierten Si–Oberfläche gefeuerten Al–Pasten ohne (links) und mit Glasfritte (rechts). Die Breite der REM-Aufnahmen beträgt $100\ \mu\text{m}$.

zeichnet man als Flüssigphasen–Epitaxie. Das Si wächst in derselben kristallinen Struktur wie das darunterliegende Si–Substrat auf. Der Al–Anteil innerhalb der epitaktischen Schicht ist gegeben durch die Löslichkeit von Al in Si, siehe Abb. 3.11. Eine weitere Diffusion von Al in das Si–Volumen unterhalb der aufgeschmolzenen Si–Schicht ist bei den für die Formation von Siebdruckkontakten üblichen kurzen Feuerzeiten vernachlässigbar⁴. Wegen der geringen Löslichkeit von Al in Si verbleibt nahezu das gesamte Al in der Schmelze⁵, während Si weiter auf dem Substrat aufwächst. Dies führt zu einer Verarmung der Schmelze an Si und zu einem Entlangfahren der Schmelze–Si–Liquiduslinie in Richtung eutektischer Zusammensetzung. Bei Unterschreitung der eutektischen Temperatur hört die Si–Rekristallisation auf und es erstarrt eine zweiphasige metallische Mischung (sogenanntes eutektisches Al–Si–Gefüge, siehe z.B. Abbildung 3.13), die aus Bereichen von mit Si–gesättigtem Al und aus Al–gesättigtem Si besteht. Die Dicke der rekristallisierten Si–Schicht hängt demnach von der ursprünglichen Dicke der Al–Schicht und der Temperatur ab. Die Al–Konzentration an der Grenzfläche von Substrat zu rekristallisierter Si–Schicht ist bestimmt durch die Löslich-

⁴1 min bei $T < 900^\circ\text{C} \Rightarrow 0,1\ \mu\text{m}$ wegen kleiner Diffusionskonstante [Lö195]

⁵Bei einer Temperatur von zum Beispiel 750°C beträgt der Al–Anteil in der rekristallisierten Si–Schicht ungefähr $1 \times 10^{18}\ \text{/cm}^2$.

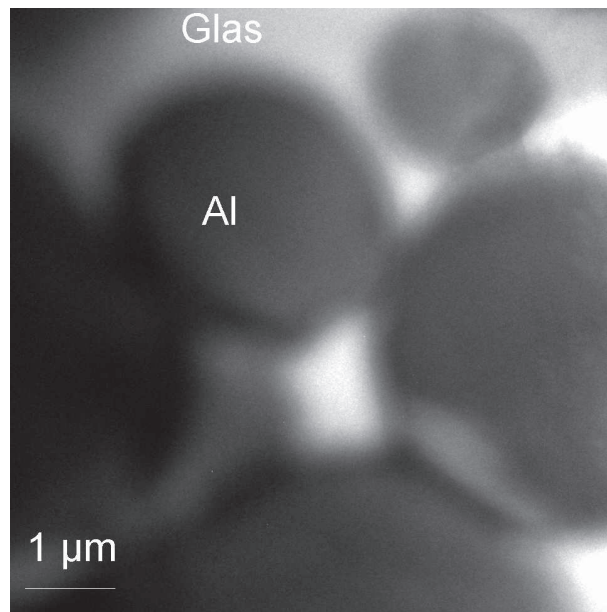


Abbildung 3.10: TEM-Aufnahme einer gesinterten Al-Paste mit Glasfritte (helle Bereiche zwischen den dunklen Al-Kugeln). Deutlich zu sehen sind die Sinterhalse zwischen den Al-Kugeln.

keit von Al bei der maximal erreichten Gleichgewichts-Temperatur während des gesamten Temperaturzyklus. An der Grenzfläche zwischen der rekristallisierten Si-Schicht und dem eutektischen Gefüge ist die Al-Konzentration gleich der Löslichkeit von Al in Si bei der eutektischen Temperatur ab. Beide Konzentrationen sind unabhängig von der Dicke der aufgetragenen Al-Schicht.

Ein Vergleich zwischen den theoretisch aufgrund des Al/Si-Phasendiagrammes [MM84] zu erwarteten Al-Konzentrationen und experimentellen Daten wurde zum Beispiel von Amick et al. [ABH94] und von Lölgen [Löl95] durchgeführt. In der Dissertation von Lölgen [Löl95] findet man außerdem die Berechnung von S_{eff} für die Näherung räumlich homogener Dotierprofile. Die Auswirkungen von aus dem Al-Si-Phasendiagramm berechneten realistischen Al-BSFs wird in [Nag02] diskutiert. Es sollte hier erwähnt werden, daß die Qualität eines mit Al-Pasten hergestellten Al-BSF durchaus vergleichbar ist mit der eines Al-BSFs aus im Hochvakuum aufgedampftem Al. Narasimha et al. [NR97] haben mit einem bei 850°C gefeuerten siebgedruckten Al-BSF einen relativ hohen Wirkungsgrad von 19,8 % erzielt.

Bei einem gründlichen Vergleich der Al-BSF Bildung im konventionellen Quarzrohrföfen und im RTP-Ofen hat sich gezeigt, daß die elektrische Qualität eines Al-BSF extrem von

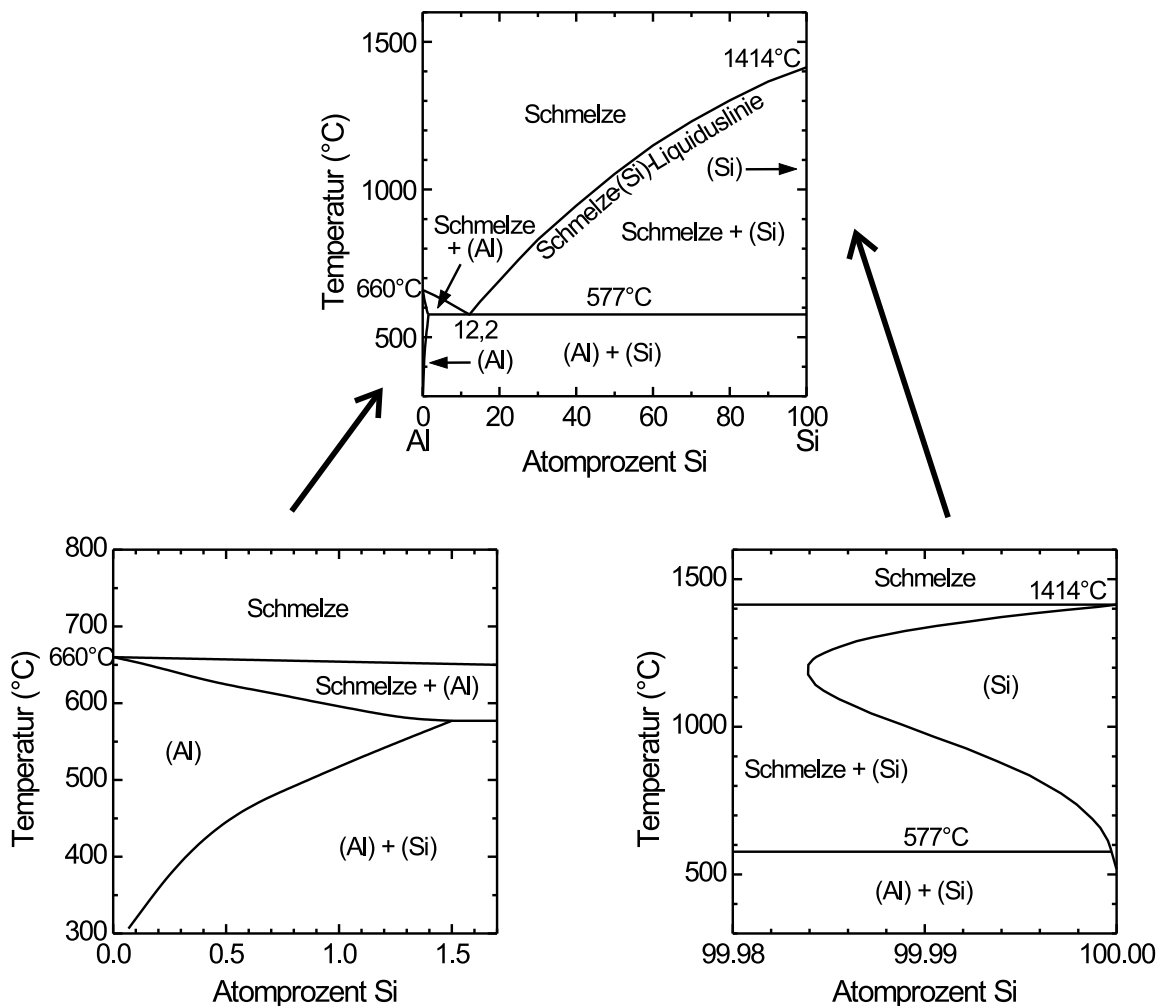


Abbildung 3.11: Al–Si Phasendiagramm (aus [MM84]).

den Prozeßbedingungen abhängt [NR97]. Ein wichtiger Faktor, der die elektrische Qualität des Al–BSF beeinflusst, ist die Homogenität des p^+p -Überganges. Die Homogenität eines Al–BSF, oder allgemein jedes Metall/Si–Überganges, wird zum großen Teil von der Aufheizrate bis zum Erreichen der Legierungstemperatur (eutektischen Temperatur) kontrolliert. Beim langsamen Aufheizen (d.h. ca. 5 °C/min) bildet sich das Al/Si–Eutektikum nicht gleichmäßig, sondern nur an bestimmten Stellen aus [RW71]. Dies führt zu Inhomogenitäten im resultierenden Al–BSF, wie zum Beispiel unterschiedliche BSF–Dicken,

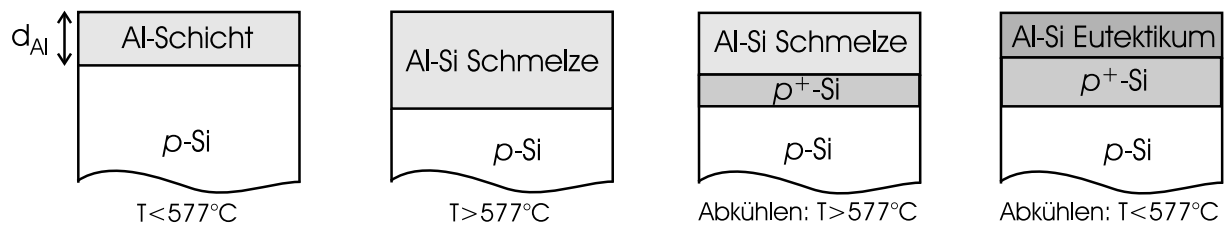


Abbildung 3.12: BSF-Bildung: a) Abscheidung einer Al-Schicht auf Si-Substrat, b) Wenn diese Konfiguration bis zur eutektischen Temperatur von Al-Si (577°C) erhitzt wird, bildet sich eine eutektische Schmelze an der Al-Si-Grenzfläche.

Verlust der Planarität der Oberfläche und „Spiking“⁶. Beim schnellen Aufheizen hingegen schmilzt das Al vollständig auf und benetzt gleichmäßig die Si-Oberfläche, was zu einem sehr homogenen BSF führt. Das Rezept für ein wirksames/homogenes Al-BSF ist: (1) Aufbringen einer dicken Al-Schicht ($> 5 \mu\text{m}$) und (2) schnelles Aufheizen über die eutektische Temperatur von Al/Si. Bei Legierungstemperaturen $> 850^\circ\text{C}$ verschlechtert sich allerdings die Volumenlebensdauer aufgrund von Verunreinigungen in der Siebdruckpaste drastisch (siehe auch Abschnitt 3.3.4). Der Grund ist die Temperaturabhängigkeit des Segregationskoeffizienten, siehe [Nag02].

In TEM-Aufnahmen von getemperten Al-Pasten und getemperten aufgedampftem Al ist das Al/Si-Eutektikum sehr deutlich zu sehen. Die Abbildung 3.13 zeigt als repräsentatives Beispiel die Pasten/Si-Grenzfläche einer reinen Al-Paste mit Glasfritte, die bei 920°C durch SiN_x gefeuert wurde. Es sind deutlich getrennte Al- und Si-Bereiche mit Si-Kristalliten innerhalb des Eutektikums zu erkennen. Die durchschnittliche Breite des Al/Si-Eutektikum ist mit ca. $4 - 5 \mu\text{m}$ für alle untersuchten Proben gleich, da sowohl das im Hochvakuum aufgedampfte Al als auch die Al-Pasten in der gleichen Dicke von ca. $10 \mu\text{m}$ aufgebracht wurden. Bei der Analyse der Beugungsbilder im TEM fällt auf, daß bei den Proben mit einer aufgedampften Al-Schicht die Si-Kristallite im Al/Si-Eutektikum immer parallel zu den Kristallebenen im Si-Substrat angeordnet sind, während diese Richtungen bei den Proben mit Al-Paste bevorzugt, aber nicht ausschließlich bei den Si-Kristalliten vorkommen.

Abbildung 3.14 zeigt im Vergleich die mittels SIMS-Messungen bestimmten Al-Tiefenprofile einer gefeuerten Al-Paste mit Glasfritte sowie einer im Hochvakuum aufgedampften

⁶Ausbilden einer Legierungsspitze, die in das Si hineinreicht [Bec93]

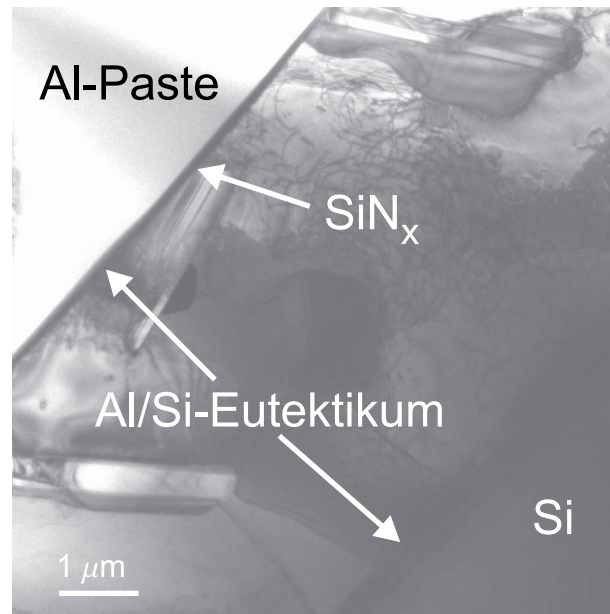


Abbildung 3.13: TEM–Aufnahme einer Grenzfläche zwischen Al–Paste und Si, nachdem die Al–Paste durch eine 60 nm dicke SiN_x –Schicht durchgefeuert wurde. Zwischen der verbleibenden amorphen Schicht anstelle der früheren SiN_x –Schicht und dem einkristallinen Si ist deutlich das Al/Si–Eutektikum zu erkennen.

Al–Schicht, die alle bei der gleichen Temperatur von 850°C getempert wurden. Alle Al–Schichten hatten vor dem Tempern eine Dicke von ca. $10\ \mu\text{m}$. Aus den Al–Pasten diffundiert das Al viel tiefer in das Si–Volumen hinein als aus der aufgedampften Al–Schicht. Der Grund dafür ist noch unklar. Vermutlich verbessert die Glasfritte das Aufschmelzen des Si. Eine SiN_x –Schicht wiederum bremst die Diffusion von Al in das Si–Volumen.

3.3.3 Kontaktformierung mit Ag/Al–Pasten

Der Schmelzpunkt von Ag ist mit 961°C um einiges höher als im Fall von Al. Deshalb sind kleinere Ag–Partikel nötig, damit die Ag–Partikel zusammensintern können⁷. Die Bruchkanten von bei optimalen Bedingungen gefeuerten Ag/Al–Pasten gleichen der in Abbildung 3.9 rechts dargestellten REM–Aufnahme.

⁷Bei den Ag–Partikel handelt es sich meist um eine Mischung aus $< 2\ \mu\text{m}$ großen Kugeln und $< 5\ \mu\text{m}$ großen Plättchen.

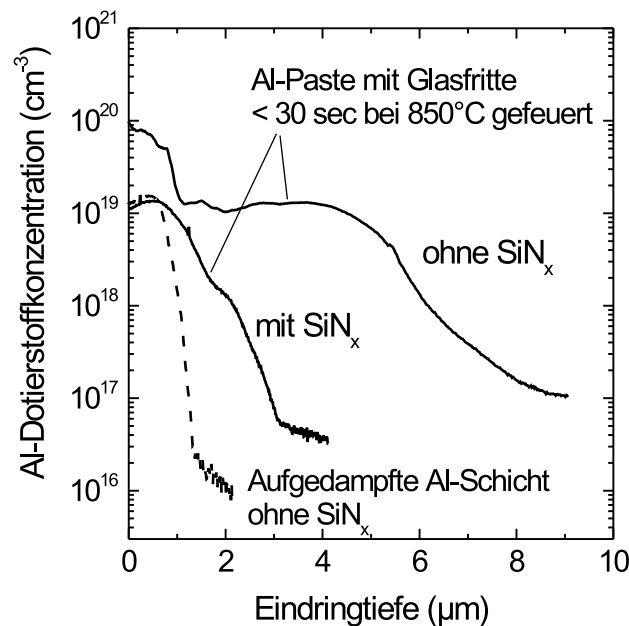


Abbildung 3.14: Gemessene SIMS-Tiefenprofile einer Al-Paste mit Glasfritte die (i) direkt auf p -Si und (ii) auf eine ca. 80 nm dicke SiN_x -Schicht gedruckt und anschließend bei 850°C gefeuert wurde. Zusätzlich eingetragen ist das SIMS-Tiefenprofil einer aufgedampften Al-Schicht, die bei der gleichen Temperatur getempert wurde.

Die Kontaktformierung an der Pasten/Si-Grenzfläche unterscheidet sich hingegen grundsätzlich von den reinen Al-Pasten. Im Fall der Ag/Al-Pasten bildet sich beim Sintern kein homogenes Eutektikum an der Si-Oberfläche aus, stattdessen wächst das geschmolzene Metall an den Stellen, wo es die Si-Oberfläche berührt, pilz- oder pyramidenförmig in den Si-Wafer hinein. Abbildung 3.15 links zeigt, daß bei diesen Strukturen deutlich zwischen einem homogenen Inneren und einem gezackten Rand unterschieden werden kann. Wie eine EDX-Analyse an einer solchen Struktur zeigt, befinden sich die Metalle mit niedrigerem Schmelzpunkt (bei der hier untersuchten Ag/Al-Paste sind dies Pb und Al sowie Mg-Spuren) an der Wachstumsfront (gezackter Bereich 1 in der linken TEM-Aufnahme). Der dunkle Bereich 2 in der linken TEM-Aufnahme enthält überwiegend das höherschmelzende Ag. Aufgeschmolzene Pb-Partikel ($0,2 - 0,6 \mu\text{m}$ lang) wurden auch zwischen den Ag- und Al-Partikeln innerhalb der gesinterten Paste gefunden. Die „Pilze“ sind kleiner

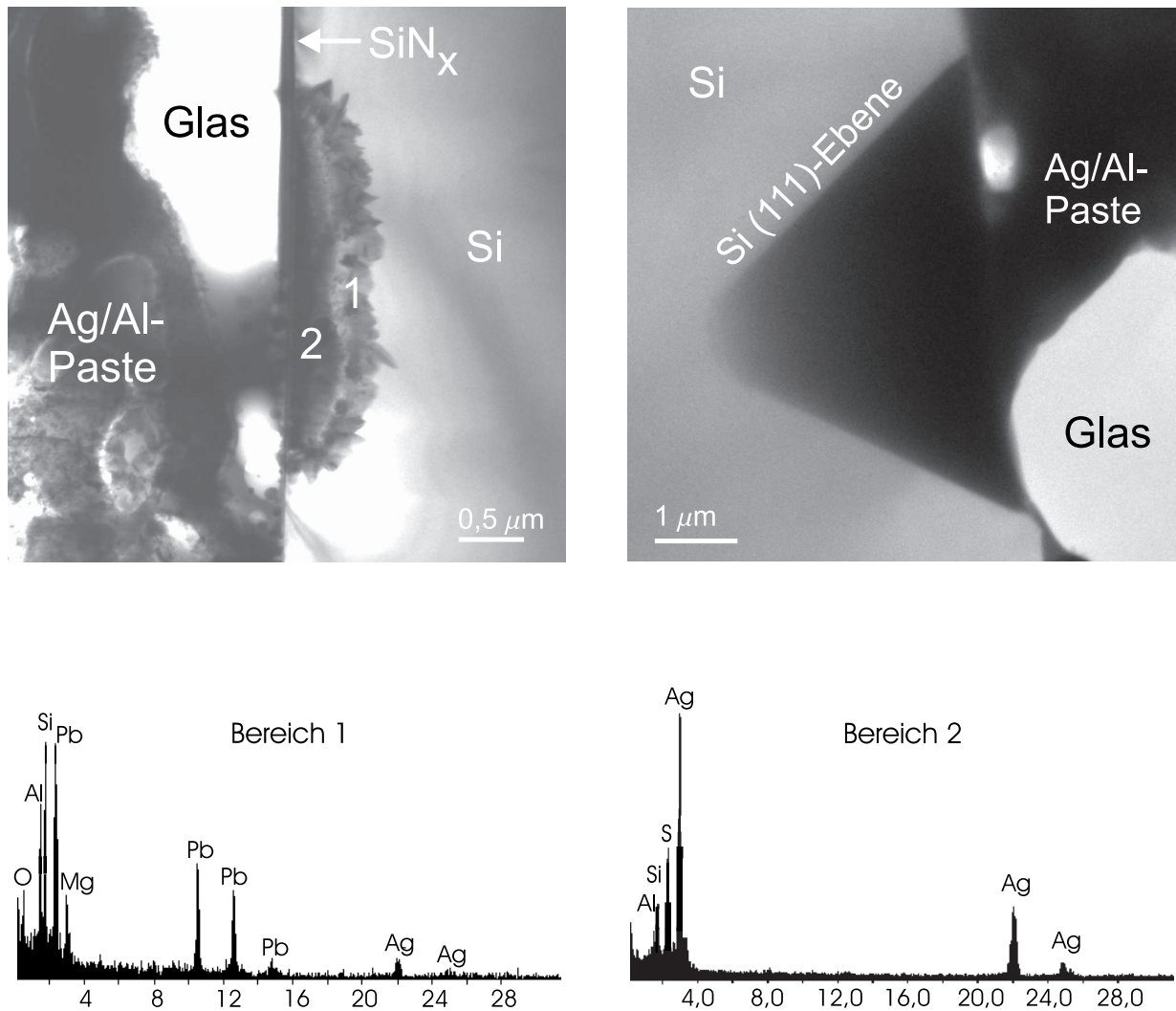


Abbildung 3.15: Oben: TEM–Aufnahmen der Pasten/Si–Grenzfläche, bei der eine Ag/Al–Paste durch SiN_x gefeuert wurde, mit pilz– (links) und pyramidenförmigen (rechts) Strukturen. An der linken Aufnahme sieht man deutlich, daß das Metall an der Stelle in das Si eindiffundiert, wo die Metall–Partikel die Si–Oberfläche berühren. Bei dem eindiffundierten Metall lassen sich deutlich zwei Bereiche unterscheiden. Die EDX–Spektren (unten) zeigen, daß der hellere Bereich (1) (linkes EDX–Spektrum) hauptsächlich aus Al und Pb besteht, während in dem dunkleren Bereich (2) (rechtes EDX–Spektrum) überwiegend Ag vorkommt.

am Rand der Metallisierungsfinger, da dort offenbar weniger Ag nachgeführt werden kann. Interessanterweise besitzen diese Strukturen hinsichtlich des Pilzrandes eine Orientierungs-

korrelation zum Si. Und zwar nehmen die geradlinigen Stücke exakt die Orientierung der Si-(111)-Ebenen auf, d.h. es gibt eine bevorzugte Wachstumsrichtung im Si.

Um zu untersuchen, ob es evtl. eine Korrelation zwischen diesen Strukturen und dem Kontaktwiderstand gibt, wurden TEM-Aufnahmen von Kontaktfingern gemacht, die (i) optimal, (ii) zu kurz und (iii) zu lange gefeuert worden waren. Die Strukturen traten allerdings bei allen drei Proben auf und die Qualität des Kontaktwiderstandes konnte nicht auf die Mikrostruktur der Pasten/Si-Grenzfläche zurückgeführt werden. Es könnte allerdings sein, daß die Dichte dieser Strukturen den Kontaktwiderstand bestimmt, worüber die 2-dimensionalen TEM-Aufnahmen jedoch keinen Aufschluß geben können.

Die Datenblätter zu den Ag/Al-Pasten geben an, daß sich aufgrund des Al-Gehaltes ein Al-BSF ausbildet. Anhand der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen wird diese Behauptung eindeutig widerlegt. Denn Al diffundiert bei diesen Pasten sehr inhomogen in den Si-Wafer hinein und es bildet sich kein Al/Si-Eutektikum aus. Anhand von SIMS-Messungen konnte ebenfalls kein Al-dotierter Bereich in der Nähe der Si-Oberfläche gefunden werden.

3.3.4 Einfluß auf die Volumenlebensdauer

Die Metallisierungspasten enthalten in nicht unerheblicher Konzentration eine Anzahl von Verunreinigungen, da die Pastenbestandteile ohne einen erheblichen zusätzlichen Kostenaufwand nicht reiner hergestellt werden können (die Reinheit der verwendeten Al-Pulver liegt z.B. zwischen 99,7 % - 99,99 %). Die Diffusion von Verunreinigungen aus den Metallpasten ins Silizium wurde bereits Anfang der 80er Jahre von Craen et al. untersucht [VCFA84]. Er fand in den Pasten für die Vorderseitenmetallisierung als Verunreinigungen B, Ti, Fe, Cu und Ag⁸. Bei den untersuchten Pasten konnten die Autoren einen direkten Zusammenhang zwischen der Ag-Verunreinigungskonzentration und dem Wirkungsgrad beobachten. Bei den Pasten für die Rückseitenmetallisierung ist die hauptsächliche metallische Verunreinigung Fe, welches über die Al-Herstellung in die Pasten gelangt. Narasimha et al. [NR97] haben eine Degradation von U_{oc} in Abhängigkeit von der Peaktemperatur während des Sinterns einer Al-Paste beobachtet und konnten diese der Diffusion von Fe aus der Al-Paste zuordnen. Amick et al. fanden in diesen Pasten zusätzlich Mo, Cr und Ti [ABH94]. Bei den in der vorliegenden Arbeit gemessenen EDX-Spektren zeigte sich ebenfalls deutlich

⁸Ag verursacht eine tiefe Störstelle und ist deshalb eine Verunreinigung, während Al eine flache Störstelle und deshalb ein Donator ist.

Fe als häufigste Verunreinigung (siehe z.B. Abbildung 3.8). In der Nähe der Si–Oberfläche wurden außerdem S, Mg, O und C identifiziert (siehe Abbildung 3.15).

Bei geschickter Prozeßführung findet während des Sinterns der Metallisierungspasten gleichzeitig mit der BSF–Bildung ein Gettern der Verunreinigungen statt. Der Gettereffekt⁹ ist gerade bei der Siebdruckmetallisierung essentiell wichtig. Denn wenn die Verunreinigungen aus den Metallisierungspasten ungehindert in das Si–Volumen eindiffundieren könnten, so würde sich die Volumenlebensdauer drastisch reduzieren und damit den Zellwirkungsgrad extrem verringern. Der Gettereffekt beruht darauf, daß sich Verunreinigungen, die aus der Metallisierungspaste oder aus dem Si–Volumen stammen, beim Sintern in der Al–Si–Schmelze ansammeln. Da die Löslichkeit der Verunreinigungen in der Schmelze größer ist als in kristallinem Si, steigt deren Konzentration in der Schmelze an. Für die Gettereffizienz spielen folgende Faktoren eine Rolle:

- die Dicke der Al–Schicht,
- die Diffusionskonstanten der Verunreinigungen in Si,
- die Löslichkeit der Verunreinigungen in der Al–Si–Schmelze,
- das Vorhandensein einer Glasfritte,
- die Kristallorientierung (unterschiedlich für verschiedenen Metalle nach [VCFA84]).

In Si–Ausgangsmaterial mit niedriger Volumenlebensdauer kann das Gettern mit Al–Pasten die Volumenlebensdauer verbessern. Im Fall von gutem Ausgangsmaterial ist es jedoch umgekehrt: Ein Teil der Verunreinigungen diffundiert in das Si–Volumen und reduziert die Volumenlebensdauer. Um zu testen, in wieweit die Volumenlebensdauer des verwendeten hochqualitativen FZ *p*–Si bei dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten Solarzellprozeß tatsächlich reduziert wird, wurde bei einer Solarzellen–Charge die Volumenlebensdauer vor und nach der Solarzellenprozessierung gemessen. Um sicher zu gehen, daß die Reduktion der Lebensdauer alleine durch die Formation der Siebdruckkontakte und nicht durch andere Prozeßschritte verursacht wird, wurden Referenz–Solarzellen mit aufgedampften Metallkontakten hinzugenommen, die bis auf die Metallisierung parallel mit den Siebdruck–Solarzellen prozessiert wurden. Zur Messung der Volumenlebensdauer wurden die Siebdruckkontakte, die SiN_x–Antireflexbeschichtung und der Emitter von den fertigen Zellen abgeätzt, der Si–Wafer RCA gereinigt und beidseitig mit SiN_x passiviert. Es zeigte sich, daß sich die Volumenlebensdauer bei Zellen mit aufgedampften Kontakten während

⁹Eine ausführliche Beschreibung des Getterprozesses findet man in [Nag02].

des Zellprozesses praktisch nicht ändert, während die Formation der Siebdruckkontakte die Volumenlebensdauer durchschnittlich um ca. 20 % reduziert.

3.3.5 Optimierung der Siebdruckmetallisierung

Mit Hilfe von Teststrukturen wurde anhand von Kontakt- und Fingerwiderstands-Messungen eine Vorauswahl an Metallisierungspasten getroffen und ein optimales Prozeßfenster zum Sintern der Siebdruckmetallisierung ausgewählt. Auf diese Weise konnte die Zahl der zu prozessierenden Solarzellen effektiv minimiert werden. Abbildung 3.16 zeigt, daß die Optimierung der Feuerbedingungen hauptsächlich ein Kompromiß darstellt zwischen dem Kontaktwiderstand und der Qualität der Oberflächenpassivierung im Zwischenfingergebiet, da deren funktionale Abhängigkeit von der Bandgeschwindigkeit (bzw. der Temperdauer) gegenläufig ist.

Neben der Peaktemperatur und der Temperdauer hat die Oberflächenbeschaffenheit des Si-Ausgangsmaterials sowie dessen Kristallorientierung einen wesentlichen Einfluß auf die Druckqualität und das Feuerverhalten der Pasten. Sämtliche Versuche mit Metallisierungspasten sowie mit aufgedampftem Al haben gezeigt, daß das Sintern des Kontaktes und das Durchsintern von SiN_x durch eine mit zufälligen Pyramiden texturierte Si-Oberfläche beschleunigt wird. Die Abbildungen 3.17 zeigen den resultierenden spezifischen Kontaktwiderstand sowie den Rückseiten-Wirkungsgrad von gleichartig gefeuerten bifazialen Si-Solarzellen als Funktion der Temperdauer für planare sowie texturierte Si-Oberflächen. Offensichtlich kann die Temperdauer bzw. die Peaktemperatur bei texturierten Proben reduziert werden, was die Qualität der Oberflächenpassivierung im Zwischenfingergebiet und die Volumenlebensdauer verbessert.

Der Vergleich mit dem Tempverhalten von aufgedampftem Al beweist, daß diese Verbesserung alleine auf die Beschaffenheit der Si-Oberfläche zurückgeführt werden kann. Nach Cheek et al. [CMVOF84] werden $\langle 100 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ orientiertes Si von der Glasfritte unterschiedlich tief geätzt, da $\langle 111 \rangle$ orientiertes Si 3mal so schnell oxidiert wie $\langle 100 \rangle$ orientiertes Si. Die Ursache für die unterschiedliche Oxidationsrate liegt in der Zahl der Bindungen, mit denen das äußere Si-Atom rückgebunden ist. Bei $\langle 111 \rangle$ orientiertem Si ist das äußerste Si-Atom nur mit einem einzigen Si-Atom rückgebunden, während es bei $\langle 100 \rangle$ orientiertem Si zwei Si-Atome sind. Da die Flanken der Pyramiden $\langle 111 \rangle$ orientiert sind, sintern die Metallisierungspasten schneller auf texturiertem Si.

Durch Optimierung von Peaktemperatur und Temperdauer konnte auf 1,5- Ωcm p-Si ein

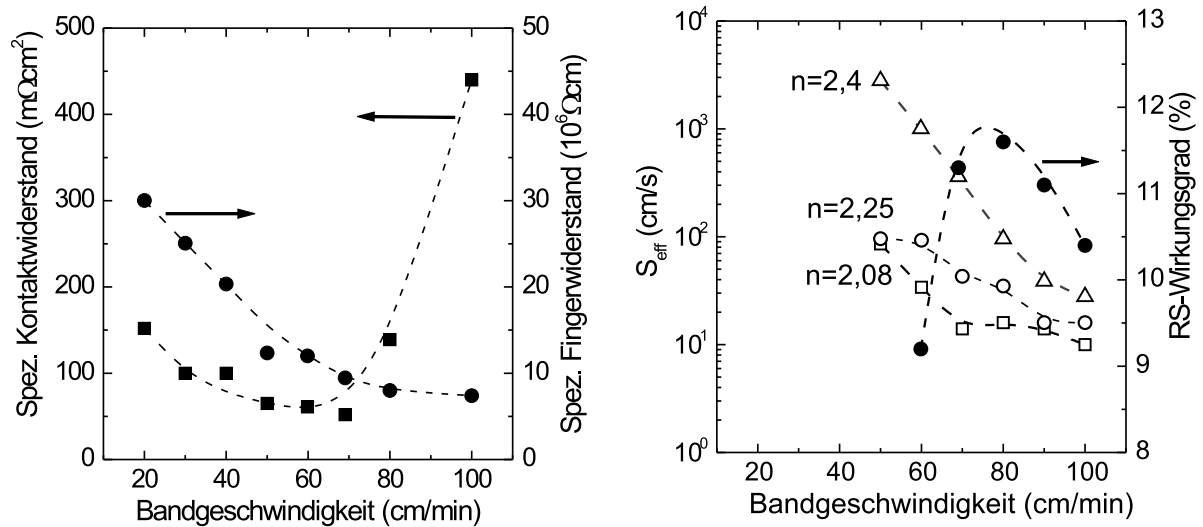


Abbildung 3.16: Optimierung des Feuerprofils der Siebdruckmetallisierung bei einer Peaktemperatur von 920°C als Funktion der Bandgeschwindigkeit des IR-Durchlaufens. Die linke Abbildung zeigt die Messung der elektrischen Eigenschaften der Siebdruckmetallisierung. In der rechten Abbildung sind die effektive ORG von SiN_x-beschichteten Lebensdauerproben unterschiedlicher Schichtzusammensetzung sowie die resultierenden RS-Wirkungsgrade von bifazialen Si-Solarzellen mit einem siebgedruckten RS-Kontakt und einer SiN_x-Schicht mit $n_{633} \approx 2,4$ dargestellt.

spezifischer Kontaktwiderstand von 15 mΩcm² erreicht werden. Dieser Wert ist allerdings doppelt so hoch wie im Fall von aufgedampftem Al. Die TEM-Untersuchungen zeigen, daß die sich bildende Glasschicht an der Metall/Si-Grenzfläche hierfür verantwortlich ist, da sie die Kontaktfläche zwischen Metall und Si reduziert (siehe Abbildung 3.18).

Die kleinsten gemessenen Fingerwiderstände lagen zwischen 0,7 und 1,3 Ω. Diese Werte sind aufgrund des Al-Gehaltes der Pasten für die Rückseitenmetallisierung 2 – 3mal höher als die typischen Fingerwiderstände der Ag-Pasten für die Vorderseiten-Metallisierung (0,4 – 0,6 Ω). Da der Al-Gehalt wesentlich den Kontaktwiderstand beeinflusst, stellt das Al/Ag-Verhältnis immer ein Kompromiß zwischen Kontakt- und Fingerwiderstand dar.

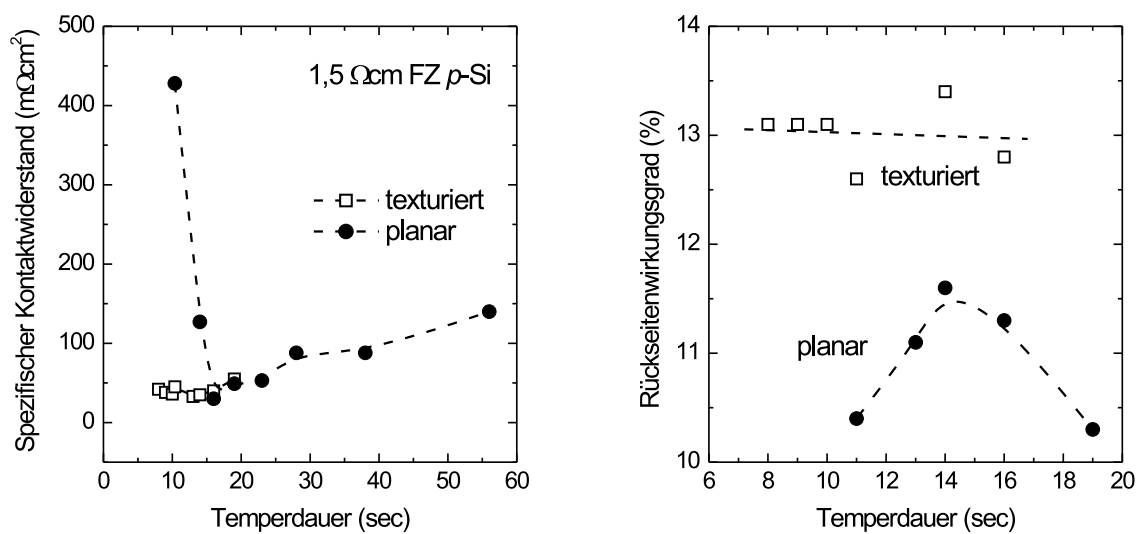


Abbildung 3.17: Gemessener spezifischer Kontaktwiderstand (links) und RS-Wirkungsgrad (rechts) von Proben mit einem siebgedruckten Kontaktgitter (Ag/Al-Paste) auf texturiertem (Quadrate) und planarem (Kreise) Si als Funktion der Temperaturdauer bei einer Peaktemperatur von 920°C.

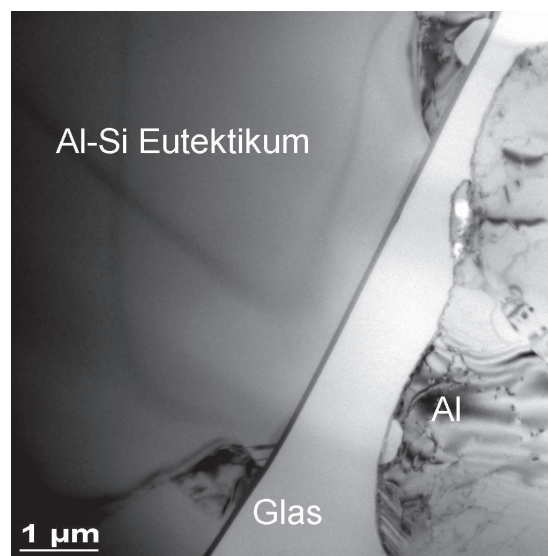


Abbildung 3.18: TEM–Aufnahme der Pasten/Si–Grenzfläche mit einem Bereich, an dem sich eine Glasschicht zwischen den gesinterten Al–Partikeln und dem Al/Si–Eutektikum befindet.

3.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Kontaktformierung von Metallisierungspasten auf p -Si anhand von TEM-Bildern, EDX-Spektren und SIMS-Messungen untersucht. Es sollte hier erwähnt werden, daß derartige detaillierte Untersuchungen in der Literatur bisher nicht veröffentlicht wurden. Zusätzlich wurde die Siebdruckmetallisierung für bifaziale Zellrückseiten optimiert und auf Solarzellen angewendet. Die wichtigsten Ergebnisse sind:

1. Alle untersuchten Metallisierungspasten besitzen die Fähigkeit, durch SiN_x -Schichten hindurch zu sintern.
2. Al-Pasten und Ag/Al-Pasten unterscheiden sich deutlich bezüglich der Kontaktformation auf p -Si:
 - Beim Sintern von Al-Pasten auf p -Si entsteht beim Durchsintern der SiN_x -Schicht ein homogenes Al/Si-Eutektikum sowie eine p^+ -dotierte Schicht, die eine Al-BSF-Bildung ermöglicht.
 - Beim Sintern von Ag/Al-Pasten auf p -Si entsteht kein homogenes Eutektikum an der Si-Oberfläche und entgegen den Angaben der Pastenhersteller bildet das in den Ag/Al-Pasten vorhandene Al kein homogenes Al-BSF. Stattdessen diffundieren die verschiedenen Metalle entlang von Vorzugsrichtungen in das Si-Volumen hinein, so daß pilz- oder pyramidenförmige Strukturen entstehen. Die niedrigschmelzenden Metalle (Al und Pb) befinden sich dabei an der Wachstumsfront.
3. Durch die Diffusion von Verunreinigungen aus den Metallisierungspasten in das Si-Volumen reduziert sich die Volumenlebensdauer um durchschnittlich ca. 20 %.

Kapitel 4

Charakterisierungsmethoden für SiN_x-Schichten

Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung des Passivier- und Temperverhaltens von PECVD SiN_x-Schichten zur Optimierung der elektronischen Oberflächenpassivierung der Solarzellen-Vorderseite (Kapitel 5) und Rückseite (siehe Kapitel 6) für die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte neuartige Solarzellenstruktur. Dies erforderte eine detaillierte Charakterisierung der strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften der PECVD SiN_x-Schichten in Abhängigkeit von den Abscheidebedingungen der Schichtherstellung und eines darauffolgenden Temperschrittes. In diesem Kapitel sollen daher die zur SiN_x-Charakterisierung verwendeten Meßmethoden jeweils kurz beschrieben werden. Die Optimierung der SiN_x-Passivierbeschichtung erfolgte durch Messung der effektiven Überschlußladungsträgerlebensdauer τ_{eff} (siehe Abschnitt 4.1). Weiterhin wird auf die verwendete Methode zur Bestimmung der effektiven ORG S_{eff} (siehe Abschnitt 4.1.1) sowie der Emittersättigungsstromdichte J_{0e} (siehe Abschnitt 4.1.2) aus der gemessenen effektiven Ladungsträgerlebensdauer eingegangen. Im zweiten Teil dieses Kapitels (Abschnitt 4.2) werden Kapazitäts-Spannungs- $(C(U))$ -Messungen beschrieben, die in Kapitel 6.6 zur Charakterisierung der Si/SiN_x-Grenzflächeneigenschaften verwendet werden. Zum Verständnis der in der vorliegenden Arbeit erstmals an MNS-Kondensatoren unter Beleuchtung durchgeführten $C(U)$ -Messungen wird in Abschnitt 4.2.3 kurz das Verhalten von MOS-Kondensatoren bei beleuchteten $C(U)$ -Messungen erläutert. Die zur Bestimmung der strukturellen Eigenschaften (Si/N/H/O-Tiefenprofile, Si/N-Verhältnis) verwendeten kernphysikalischen Meßmethoden werden in Abschnitt 4.3 und die Bestimmung der Massendichte mittels Röntgenstrahlen-Reflektometrie in Abschnitt 4.4 vorgestellt. Mit Hil-

fe von Ferninfrarot- und Raman-Spektroskopie (Abschnitt 4.5) wurden die verschiedenen Bindungsverhältnisse bestimmt und der Einfluß eines Temperschrittes auf die optischen Eigenschaften der SiN_x -Schichten wurde mittels Spektraler Ellipsometrie untersucht (siehe Abschnitt 4.6).

4.1 Ladungsträgerlebensdauer

In der vorliegenden Arbeit wurden Ladungsträgerlebensdauer-Messungen zur Qualitätskontrolle des Si-Ausgangsmaterials und der SiN_x -Passivierbeschichtungen eingesetzt sowie um den Einfluß einzelner Prozeßschritte auf die Volumenlebensdauer τ_b und die ORG zu bestimmen. Hierfür standen zwei kontaktlose Meßverfahren zur Verfügung, welche sich sinnvoll ergänzen: die Methode des mikrowellendetektierten Photoleitfähigkeitsabklingens (engl. microwave-detected photoconductance decay, MW-PCD) sowie die quasistatische Photoleitfähigkeitsmessung (engl. quasi-steady-state photoconductance, QSSPC). Bei beiden Methoden ist die effektive Ladungsträgerlebensdauer τ_{eff} die Meßgröße. Das prinzipielle Problem ist nun, daß sich τ_{eff} aus der Rekombination im Volumen und an den Oberflächen zusammensetzt. Zur Separation von Volumen- und Oberflächenrekombination wurde deshalb in der vorliegenden Arbeit qualitativ hochwertiges Si-Ausgangsmaterial mit bekannter Volumenlebensdauer als Referenz verwendet.

Bei der MW-PCD-Methode werden mittels eines gepulsten Infrarotlasers (GaAs-Halbleiterlaser, 904 nm) in der Probe Ladungsträgerpaare erzeugt, die nach Ende des Lichtpulses im Volumen und an der Oberfläche der Probe rekombinieren. Die hiermit verbundene zeitliche Änderung der Leitfähigkeit wird mittels Reflexion von Mikrowellen an freien Ladungsträgern im Wafer gemessen [DN62, KB86, Sch95]. Zur Bestimmung von τ_{eff} wird eine Exponentialfunktion an den monoexponentiellen Teil der Transiente angefitet. Das Grundinjektionsniveau wird bei den Messungen durch eine Halogenlampe festgelegt, deren Intensität über eine kalibrierte Solarzelle bestimmt wurde. Die in die Probe eingekoppelte Laserleistung ist dabei klein gegenüber der Leistung der konstanten Hintergrundbeleuchtung („Bias-Beleuchtung“), wodurch die Bedingungen für eine Kleinsignalmessung erfüllt sind [KAV88]. Wenn bei den in der vorliegenden Arbeit gemessenen τ_{eff} -Werten keine weiteren Angaben gemacht werden, wurden die Proben bei einem Biaslicht von 0,5 Sonnen vermessen. Weitere Details zur Meßmethode sowie zur verwendeten Meßapparatur der Firma Phoenicon findet man in [Sch98b].

Bei der QSSPC-Messung wird die Probe mit einem Blitz von minimal 100 μs und maximal

2,3 ms Dauer beleuchtet. Je nach Ladungsträgerlebensdauer stellt das Blitzlicht eine nahezu transiente oder nahezu konstante Beleuchtung dar. Unter diesen sogenannten quasitransienten oder quasistatischen Bedingungen ergibt sich τ_{eff} wie folgt aus der Generationsrate G und der Überschußladungsträgerdichte Δn [NBA99]:

$$\tau_{\text{eff}}(\Delta n) = \frac{\Delta n(t)}{G(t) - \frac{d\Delta n(t)}{dt}}. \quad (4.1)$$

Bei der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Meßapparatur von Sinton Consulting wird Δn aus der Leitfähigkeit berechnet [SC96], die kontaktfrei mit einem hochfrequenten Schwingkreis gemessen wird. Gleichzeitig wird aus dem zeitaufgelöst gemessenen Kurzschlußstrom einer kalibrierten Referenzsolarzelle die Generationsrate G bestimmt. Die QSSPC ermöglicht damit eine schnelle injektionsabhängige Messung von $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ für Beleuchtungsstärken zwischen 0,05 und 170 W/cm² (dies entspricht 0,5 bis 1700 Sonnen). Eine ausführliche Beschreibung der Meßmethode findet man in [SC95, SC96], Details zur verwendeten Meßapparatur sind in [Ber98] beschrieben.

Trotz der für quasitransiente und quasistatische Bedingungen exakt gültigen Auswertung (Gleichung 4.1) können quasistatisch und quasitransient gemessene Ladungsträgerlebensdauern aufgrund der unterschiedlichen Überschußladungsträger-Profile in der Probe verschieden sein. In [NLS⁺00] wird der Unterschied zwischen statisch und transient gemessenen Lebensdauern in Abhängigkeit von der ORG, τ_b , der Waferdicke und der Wellenlänge des Blitzlichtes berechnet. Aus dieser Studie ergibt sich, daß für kleine ORG der Unterschied zwischen quasistatisch und quasitransient gemessenen τ_{eff} -Werten vernachlässigbar ist. Das ist in der vorliegenden Arbeit für alle durchgeführten Messungen der Fall.

4.1.1 Bestimmung der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit

Die Grundlagen zur Bestimmung der Rekombinationsparameter ORG und τ_b wurden in der Literatur schon häufig beschrieben. Deshalb werden in der vorliegenden Arbeit nur die zur Auswertung der gemessenen τ_{eff} -Werte erforderlichen Gleichungen vorgestellt. Eine fundierte und übersichtliche Beschreibung der verschiedenen Rekombinationsprozesse in Halbleitern sowie der Theorie der Rekombinationsdynamik von Überschußladungsträgern findet man in den Dissertationen von Nagel und Schmidt [Nag02, Sch98b]. Die dort beschriebene Theorie der Rekombinationsdynamik basiert im wesentlichen auf der Publikation von Luke und Cheng [LC87], bei Nagel findet man zusätzlich eine Erweiterung für den statischen Fall.

In der vorliegenden Arbeit wurden zur experimentellen Bestimmung der ORG Teststrukturen mit beidseitiger SiN_x -Beschichtung verwendet. Die ORG ist bei identisch passivierten Oberflächen gegeben durch [LC87]:

$$S_{\text{eff}} = \sqrt{D_n \left(\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} - \frac{1}{\tau_b} \right)} \tan \left[\frac{W}{2} \sqrt{\frac{1}{D_n} \left(\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} - \frac{1}{\tau_b} \right)} \right] \quad (4.2)$$

Hier sind D_n die Diffusionskonstante der Minoritätsladungsträger (in p -Si sind dies die Elektronen) und W die Waferdicke. Ist die Volumenlebensdauer des verwendeten Si-Materials bekannt, so läßt sich die ORG mit dieser Beziehung direkt aus dem gemessenen τ_{eff} bestimmen. Im allgemeinen kann τ_b allerdings nur mit einer gewissen Unsicherheit angegeben werden, wobei als oberer Grenzwert die intrinsische Ladungsträgerlebensdauer von Si angesehen werden kann. Der höchste gemessene τ_{eff} -Wert gibt dagegen einen unteren Grenzwert an, der sich desto dichter dem tatsächlichen τ_b annähert, je besser die Qualität der Oberflächenpassivierung ist.

Liegt an der Halbleiteroberfläche eine Bandverbiegung vor (z.B. aufgrund von Ladungen in der Passivierschicht oder eines diffundierten Emitters), so wird die Berechnung der Ladungsträgerverteilungen im Vergleich zum Flachbandfall erheblich komplizierter. Es ist jedoch möglich, eine sogenannte effektive ORG S_{eff} zu definieren, die sich an einer virtuellen Oberfläche im Halbleiter am Rand der Raumladungszone befindet (siehe auch Abbildung 4.1). In diesem Fall ist in Gleichung 4.2 S durch S_{eff} zu ersetzen.

4.1.2 Bestimmung der Emittersättigungsstromdichte

Zur Berechnung der Gesamt-Rekombination im Emitter aus der gemessenen Ladungsträgerlebensdauer kann die gleiche Theorie angewendet werden wie zur Berechnung der ORG von nicht-diffundierten Oberflächen. Analog dazu definiert man eine virtuelle Oberfläche, welche auf der Basisseite am Rand der Raumladungszone des pn -Übergangs liegt (siehe Abbildung 4.1). Optisch generierte Überschußladungsträger, welche von der Basis her diese virtuelle Oberfläche erreichen, rekombinieren anschließend entweder im Bereich der Raumladungszone, im Volumen oder an der Oberfläche des Emitters. Dabei ist eine genaue Kenntnis der Rekombinationsprozesse im Emitter für die Beschreibung der Emittereigenschaften nicht erforderlich. Die Charakterisierung der gesamten Rekombinationsverluste im Emitter ist allein durch Kenntnis von S_{eff} am Rand der Raumladungszone möglich. Denn die zeitabhängige Diffusionsgleichung in der Basis kann unter statischen Randbedingungen

gelöst werden, wenn gilt: $10 \times \tau_e \leq \tau_b$, d.h. wenn die Ladungsträgerlebensdauer in der Basis um Größenordnungen größer ist als im Emitter. Dies nennt man die sogenannte *Quasistatische Emitternäherung* [JM81]. Als Folge der hohen Dotierung des Emitters (üblicherweise zwischen 10^{18} und 10^{20} cm⁻³) beträgt τ_e aufgrund der Auger-Rekombination weniger als 1 μ s, so daß obige Bedingung in der Praxis gut erfüllt ist.

Die effektive ORG am Rand der Raumladungszone ($x = w$) ist im allgemeinen definiert als

$$S_{\text{eff}} \equiv \frac{U_s}{\Delta n|_{x=w}} = -\frac{J_n}{q\Delta n} = \frac{J_p}{q\Delta n} \quad (4.3)$$

mit der Rekombinationsrate U_s , der Elektronenstromdichte J_n und der Löcherstromdichte J_p . Für den Fall, daß Rekombination und Generation in der Raumladungszone vernachlässigt werden können, folgt aus der Ladungsneutralität: $J_n = -J_p$.

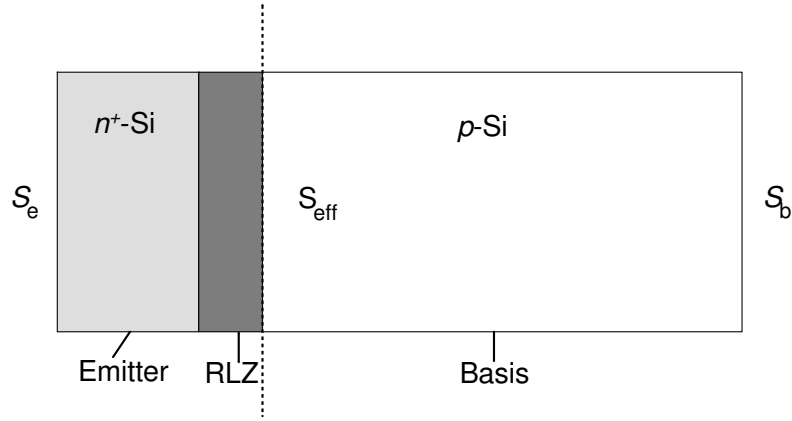


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Probenkonfiguration bei der Messung der Emittersättigungsstromdichte J_{0e} .

Zwischen J_n und J_{0e} besteht nach dem 1-Diodenmodell (siehe Gleichung 2.1) unter der Annahme eines Idealitätsfaktors von 1 der Zusammenhang [KS85]:

$$J_n = J_{0e}(e^{(qU/kT)} - 1). \quad (4.4)$$

Durch Einsetzen von [KS85]

$$np = n_i^2 e^{(U/kT)} \quad (4.5)$$

und

$$np - n_i^2 = (n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta n) - n_i^2 \approx \Delta n(N_A + \Delta n) \quad (4.6)$$

in Gleichung 4.4 erhält man

$$J_n = -J_{0e} \frac{(N_A + \Delta n)}{n_i^2}. \quad (4.7)$$

Setzt man diese Gleichung wiederum in die Definitionsgleichung 4.3 für die effektive ORG S_{eff} ein, so erhält man folgenden Zusammenhang zwischen J_{0e} und S_{eff} :

$$S_{\text{eff}} = \frac{J_{0e}(N_A + \Delta n)}{qn_i^2}. \quad (4.8)$$

Zur experimentellen Bestimmung von S_{eff} und J_{0e} muß noch ein Bezug zur eigentlichen Meßgröße, der effektiven Ladungsträgerlebensdauer τ_{eff} hergestellt werden. Dies ist analytisch für die Grenzfälle Niedrig- und Hochinjektion möglich.

Bestimmung von J_{0e} in Hochinjektion

Die effektive Lebensdauer im volumenbegrenzten Fall ($S \rightarrow 0$) ist gegeben durch [YG86]

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{2S}{d}. \quad (4.9)$$

Einsetzen von Gleichung 4.8 liefert

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{2J_{0e}(N_A + \Delta n)}{qn_i^2 d}. \quad (4.10)$$

In Hochinjektion ($\Delta n \gg N_A$) vereinfacht sich dieser Ausdruck zu

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{2J_{0e}}{qn_i^2 d} \Delta n. \quad (4.11)$$

Daraus folgt, daß J_{0e} bei Auftragung von τ_{eff}^{-1} als Funktion von Δn direkt aus der Steigung bestimmt werden kann. Diese Methode wurde 1985 von Kane und Swanson vorgeschlagen [KS85]. Sie eignet sich besonders für hochohmiges Si (50 – 5000 Ω/sq), da es sich schon bei niedrigeren Beleuchtungsstärken in Hochinjektion befindet. Man beachte, daß in diesem Fall die Volumenlebensdauer τ_b die Hochinjektions-Volumenlebensdauer ist.

Bestimmung von J_{0e} in Niedriginjektion

In Niedriginjektion ($\Delta n \ll N_A$) vereinfacht sich Gleichung 4.8 zu

$$S_{\text{eff}} = \frac{J_{0e} N_A}{q n_i^2}.$$

$$\Rightarrow J_{0e} = \frac{q n_i^2}{N_A} S_{\text{eff}}. \quad (4.12)$$

Bei bekanntem τ_b kann S_{eff} nach Gleichung 4.2 direkt aus dem gemessenen τ_{eff} berechnet werden.

Der Wert von n_i geht entscheidend in die J_{0e} -Berechnung ein. In dieser Arbeit wurde ein n_i -Wert von $1,0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ (bei $T = 300 \text{ K}$) verwendet, der auf Messungen von Sproul und Green beruht [SG91]. Vor dieser Veröffentlichung wurde allgemein ein höherer n_i -Wert von $1,45 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ angenommen (z.B. in [KSS90]). Kürzlich wurde gezeigt [ASHG99], daß n_i noch weiter nach unten auf einen Wert von $9,65 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ korrigiert werden muß. In der vorliegenden Arbeit wurde der höhere n_i -Wert beibehalten, um einen Vergleich mit J_{0e} -Literaturwerten zu ermöglichen, die mit $1,0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ berechnet wurden.

Vergleich von QSSPC- und MW-PCD-Messungen zur J_{0e} -Bestimmung

Abbildung 4.2 zeigt die QSSPC-Messungen an einem $100 \text{ } \Omega/\text{sq}$ -Emitter in Niedrig- (links) sowie in Hochinjektion (rechts). In Tabelle 4.1 werden die resultierenden J_{0e} -Werte mit den MW-PCD Messungen in Niedriginjektion verglichen. Eine Messung von J_{0e} in Hochinjektion kann bei den hier zur Verfügung stehenden Meßapparaturen nur mittels QSSPC erfolgen, da bei der MW-PCD-Apparatur die Lichtintensität hierzu nicht ausreicht. Die J_{0e} -Werte aus den MW-PCD und QSSPC-Messungen stimmen recht gut überein, wobei mittels QSSPC-Messungen etwas niedrigere J_{0e} -Werte bestimmt werden. Abbildung 4.2 zeigt zusätzlich deutlich, daß die Bestimmung von J_{0e} aus den QSSPC-Messungen in Hochinjektion mit der größten Unsicherheit behaftet ist. Da bei den hier auftretenden hohen Leitfähigkeiten der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Ausgangssignal des Schwingkreises nicht mehr linear ist, muß die Kalibrierung des Schwingkreises sehr sorgfältig durchgeführt werden.

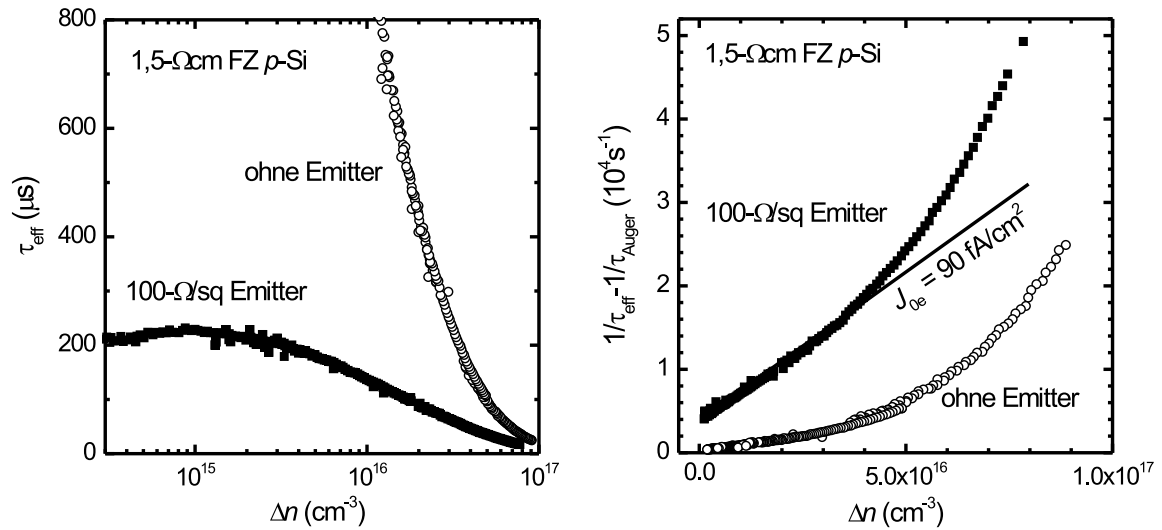


Abbildung 4.2: Bestimmung von J_{0e} anhand von QSSPC-Messungen in Niedriginjektion (links) sowie in Hochinjektion (rechts).

Tabelle 4.1: Vergleich der mittels QSSPC- und MW-PCD-Messungen bestimmten J_{0e} -Werte einer hervorragend passivierenden Remote- SiN_x -Schicht auf einen $100\text{-}\Omega/\text{sq}$ Emitter.

Meßmethode	Injektionsbereich	J_{0e} (fA/cm ²)
MW-PCD	Niedriginjektion	100
QSSPC	Niedriginjektion	93
QSSPC	Hochinjektion	90

4.2 Messungen an Metall/Isolator/Halbleiter-Kondensatoren

Bei der Messung und Auswertung von Kapazitäts-Spannungs- $(C(U))$ -Kurven im Dunkeln handelt es sich um eine Standardmethode, um Informationen über die Grenzflächenzustandsdichte $D_{it}(E)$ und die Isolatorladungsdichte Q_f zu erhalten. Eine ausführliche Beschreibung dieser Methode findet man in den Lehrbüchern [NB82, Sze81]. Im folgenden Abschnitt 4.2.2 werden die Grundlagen nur insoweit erläutert, um den Verlauf der in Abschnitt 6.6 beschriebenen Meß-Kurven qualitativ verstehen zu können. Vor kurzem wurde von Bierhals ein numerisches Modell vorgestellt und erfolgreich auf die Si/SiO₂-Grenzfläche angewendet [Bie01, BMH00], welches die simultane Simulation von niederfrequenten (LF) und hochfrequenten (HF) $C(U)$ -Messungen nicht nur im Dunkeln, sondern auch unter verschiedenen Beleuchtungsstärken erlaubt. Damit ist erstmals eine Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften von SiN_x- und SiO₂-Passivierschichten auf Si im Betriebszustand der Solarzelle, also unter Beleuchtung, möglich. Diese müssen nicht unbedingt mit den im Dunkeln gemessenen Grenzflächeneigenschaften von MIS (engl. Metal/Isolator/Semiconductor)-Kondensatoren übereinstimmen. Abschnitt 4.2.3 gibt einen kurzen Überblick über die wichtigsten Resultate zur Si/SiO₂-Grenzfläche, da die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen zu den Eigenschaften der Si/SiN_x-Grenzfläche auf diesen Ergebnissen aufbauen.

4.2.1 Kapazitäts-Spannungs-Messungen

Sowohl bei HF- als auch bei LF- $C(U)$ -Messungen handelt es sich um differentielle Meßmethoden, d.h. es wird jeweils die Änderung der Gate-Ladung Q_G aufgrund einer kleinen Spannungsänderung δU bei konstanter Hintergrundspannung U_0 untersucht. Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Meßsystem zur simultanen Messung der Nieder- und Hochfrequenz- $C(U)$ -Kurve [Kei87] besteht aus einem quasistatischen Kapazitätsmeßgerät mit interner Spannungsquelle (Keithley 595 CV-Meter, - 20 bis + 20 V), einem Hochfrequenz-Kapazitätsmeßgerät (Keithley 590 CV-Analyzer) und einer zusätzlichen Spannungsquelle (Keithley 230-1 Programmable Voltage Source, - 100 bis + 100 V), welche mittels eines Signalkopplers/Frequenzfilters (Keithley 5951 Remote Input Coppler) mit der Probe verbunden sind. Für die $C(U)$ -Messung unter variabler Beleuchtungsintensität ist in

der Aluminiumkammer, die den Probenstisch umschließt, ein Einsatz für diverse Graufilter vorgesehen, welche das Licht einer Halogenlampe unterschiedlich stark abschwächen. Zwischen der Messung der LF-Kurve im Dunkeln und unter Beleuchtung besteht der Unterschied, daß bei Messung unter Beleuchtung ein kleineres Zeitfenster zur Bestimmung des konstanten Leckstromes und des Verschiebungsstromes gewählt werden muß. Denn unter Beleuchtung wird die Anzahl der Minoritätsladungsträger drastisch erhöht, so daß alle Umladungsprozesse, deren Rate durch die Anzahl der Minoritätsladungsträger begrenzt ist, wesentlich schneller ablaufen. Eine umfassende Darstellung der Messung und Auswertung von LF- und HF-Kurven, sowie charakteristische Fehlerquellen findet man neben dem bereits genannten Keithley-Handbuch [Kei87] in [Bie01].

Es sollte erwähnt werden, daß die $C(U)$ -Meßmethode auf die Charakterisierung von nahezu stöchiometrischen SiN_x -Schichten beschränkt ist. Mit zunehmendem Si-Gehalt nimmt die Leitfähigkeit der SiN_x -Schichten zu (siehe 6.1), so daß SiN_x -Schichten mit $n_{633} > 2,0$ zu leitfähig sind, um die LF-Kapazität C_{LF} noch messen zu können. Denn ein grundsätzliches Problem bei der quasistatischen Kapazitätsmessung ist, daß neben dem reinen Verschiebungsstrom praktisch immer auch ein Leckstrom über den MIS-Kondensator auftritt. Dieser äußert sich darin, daß die Ladungskurve nicht gegen einen konstanten Sättigungswert strebt. Ist der Leckstrom noch relativ klein ($< 50 \text{ pA}$), so kann die Kapazitätsmessung um diesen Wert korrigiert werden.

4.2.2 Grundlagen zur Messung der $C(U)$ -Kurven von MIS-Kondensatoren

Um den funktionellen Verlauf von LF- und HF- $C(U)$ -Kurven zu verdeutlichen, wird im folgenden zunächst der einfachste Fall des idealen MIS-Kondensators im Dunkeln beschrieben. Dieser ist dadurch gekennzeichnet, daß kein nennenswerter Unterschied der Austrittsarbeiten zwischen Halbleiter und Gatemetallisierung sowie nur eine vernachlässigbare Grenzflächenzustandsdichte und Dichte fester positiver Ladungen vorhanden sind. Anschließend wird der Einfluß von im realen Fall vorhandenen Grenzflächenzuständen und festen Ladungen (sowie Zuständen) im Isolator auf die $C(U)$ -Charakteristik betrachtet. Es wird prinzipiell nur auf MIS-Kondensatoren mit p -dotiertem Substrat eingegangen, da auch für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten kristallinen Si-Solarzellen ausschließlich p -Si als Ausgangsmaterial verwendet wurde.

Der ideale MIS-Kondensator

Das Ersatzschaltbild des idealen MIS-Kondensators ist eine Serienschaltung von zwei Kondensatoren, nämlich der konstanten Kapazität des Isolators C_{iso} und der spannungsabhängigen Kapazität der Raumladungszone C_{RLZ} im Si:

$$\frac{1}{C(U_G)} = \frac{1}{C_{\text{iso}}} + \frac{1}{C_{\text{RLZ}}(U_G)}.$$

Die Isolatorkapazität läßt sich nach der Formel eines Plattenkondensators aus der Kondensatorfläche A , der Dicke d_{iso} und der Dielektrizitätszahl ε_{iso} des Isolators bestimmen:

$$C_{\text{iso}} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{\text{iso}} A}{d_{\text{iso}}}.$$

Die Kapazität der Raumladungszone im Si kann annähernd ebenfalls durch die Kapazität eines Plattenkondensators beschrieben werden. Da die Kapazität eines Plattenkondensators umgekehrt proportional zur Dicke des Dielektrikums ist, wird die Spannungsabhängigkeit von C_{RLZ} bestimmt durch die Ausdehnung der Raumladungszone im Si in Abhängigkeit von der angelegten Gatespannung bzw. der resultierenden Bandverbiegung Ψ_s . Abbildung 4.3 zeigt typische Verläufe von Niederfrequenz- und Hochfrequenz- $C(U)$ -Kurven von MIS-Kondensatoren, die in drei Bereiche aufgeteilt werden können:

1. Große negative Gatespannungen führen zu einer Anreicherung der frei beweglichen Löcher (Majoritätsladungsträger in p -Si) an der Halbleitergrenzfläche (Akkumulation, $\Psi_s < 0$). Da unter diesen Umständen der Abstand zwischen den Ladungen im Halbleiter und den polarisierten Ladungen im Isolator minimiert wird, ist die Kapazität C_{RLZ} sehr groß und die Gesamtkapazität nähert sich C_{iso} . Aufgrund der hohen Beweglichkeit der Majoritätsladungsträger hat die Frequenz der Gatespannung keinen Einfluß.
2. Wird die Gatespannung auf Null reduziert oder nimmt positive Werte an, so geht die Bandverbiegung von Akkumulation in den Flachbandfall ($\Psi_s = 0$) und schließlich in Verarmung ($\Psi_s > 0$) über. In diesem Fall verdrängt das elektrische Feld freie positive Ladungsträger von der Halbleitergrenzfläche (Verarmung an Löchern). Zurück bleiben die negativ geladenen ionisierten Donatoren. Da die Breite der Raumladungszone mit zunehmender Gatespannung wächst, reduziert sich die Si-Kapazität und damit auch

die Gesamtkapazität. Hier spielt die Frequenz der Gatespannung keine Rolle, da dieser Vorgang ebenfalls von der Mobilität der Majoritätsladungsträger abhängt.

3. Wird die Gatespannung weiter erhöht, so kommt es zu einer immer stärkeren Ausbildung der Raumladungszone sowie einer immer stärkeren Verbiegung der Bandkanten. Diese Verbiegung geht so weit, daß ab einer bestimmten Spannung das Fermi-Niveau E_F das intrinsische Fermi-Niveau E_i überschneidet (starke Verarmung, d.h. $\Psi_s = \Psi_b$). E_F bewegt sich dann weit in die obere Hälfte der Energielücke hinein (starke Inversion, d.h. $\Psi_s \geq 2\Psi_b$). Die Folge ist eine starke Erhöhung der Besetzungswahrscheinlichkeit im Leitungsband, d.h. eine Zunahme von negativen Ladungsträgern. Die Anreicherung von Minoritätsladungsträgern (Elektronen) an der Grenzfläche wird als Inversionsschicht bezeichnet, da der Leitungstyp des eigentlich p -leitenden Halbleiters invertiert ist. Ist der Halbleiter in starker Inversion und die Frequenz der Wechselspannung niedrig, dann bildet sich die Raumladungszone nicht weiter aus. Bei Erhöhung der Spannung tritt lediglich eine Zunahme der Elektronenkonzentration in der Inversionsschicht auf. Die erforderlichen Elektronen zum Ladungsausgleich werden aufgrund von Rekombinations- und Generationsprozessen zur Verfügung gestellt. Der Abstand zwischen den Ladungen im Halbleiter und den polarisierten Ladungen im Isolator ist wieder sehr klein, was zu einer großen Halbleiterkapazität führt, die unabhängig von der angelegten Gatespannung ist. Die LF-Kapazität C_{LF} steigt folglich wieder auf den Wert von C_{iso} an. Im Fall einer hohen Wechselspannungsfrequenz ist jedoch der Ladungsaustausch aufgrund von Rekombination und thermischer Generation zu langsam. Der Halbleiter kann auf die Spannungsänderungen nur mit Verschiebungen seiner Majoritätsladungsträger an der Grenzfläche der Raumladungszone zum Halbleiter reagieren. Folglich ist die Raumladungszone sehr breit, was wiederum zu einer kleinen HF-Kapazität C_{HF} führt, die ebenfalls unabhängig von der Gatespannung ist.

MIS-Kondensator mit festen Ladungen und Grenzflächenzuständen

Im wesentlichen gibt es drei Effekte, die zu einer Abweichung der gemessenen Dunkel- $C(U)$ -Kurven vom Idealfall führen. Zwei Effekte – das sogenannte Stretchout sowie die Erhöhung des C_{LF} -Minimums – werden durch die Grenzflächenzustände verursacht und ein dritter – die Verschiebung der $C(U)$ -Kurven um die Flachbandspannung U_{FB} – durch die im realen Isolator vorhandenen Ladungen Q_f [NB82].

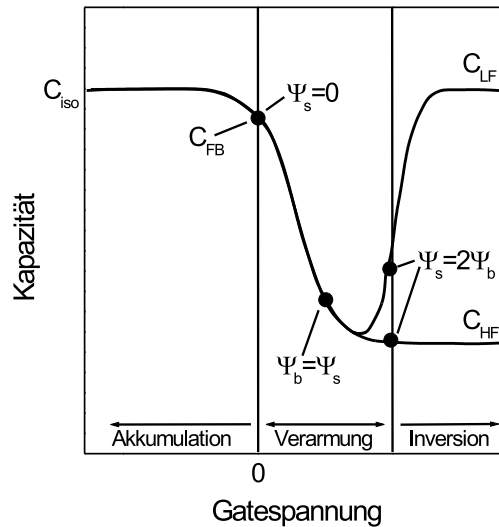


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Niederfrequenz (C_{LF})- und Hochfrequenz (C_{HF})-Kapazitäten eines idealen MIS-Kondensators auf p -dotiertem Halbleiter als Funktion der Gatespannung U_G (keine Austrittsarbeitsdifferenz, keine Grenzflächenzustände, keine festen Grenzflächenladungen).

Grenzflächenzustände entstehen innerhalb der Energielücke von Si durch die Unterbrechung der periodischen Gitterstruktur an der Isolator/Si-Grenzfläche. Ihre Energieniveaus sind über die Energielücke von Si verteilt, weshalb man D_{it} definiert als:

$$D_{it} = \frac{1}{q} \frac{dQ_{it}}{dE}.$$

Grenzflächenzustände haben die Eigenschaft, ihren Ladungszustand zu ändern, je nachdem ob sie leer oder gefüllt sind. Der jeweilige Ladungszustand hängt davon ab, ob es sich um einen donator- oder einen akzeptorartigen Zustand handelt. Wird eine äußere Spannung an den MIS-Kondensator angelegt, dann bewegen sich die Energieniveaus der Grenzflächenzustände gemeinsam mit dem Valenz- und Leitungsband hoch und runter, während sich das Fermi-niveau nicht ändert. Hierbei erfolgt eine Umladung der Grenzflächenzustände, wenn deren Energieniveau das Fermi-niveau kreuzt.

Unter **Stretchout** versteht man die Verzerrung der Steigung der HF- sowie der LF-Kapazität beim Durchfahren der Gatespannung von Akkumulation nach Inversion. Das

Stretchout, d.h. Auseinanderziehen beider $C(U)$ -Kurven, kommt durch die Änderung der Besetzung der Grenzflächenzustände und damit der Grenzflächenladungsdichte δQ_{it} bei Variation der Gatespannung zustande. Dies kann man sich folgendermaßen veranschaulichen: Die Gatespannung wird um einen Betrag δQ_G variiert. Den langsamen Änderungen der Gleichspannung können die Grenzflächenzustände folgen. Nun läßt man dem MIS-Kondensator genügend Zeit, um wieder in das thermische Gleichgewicht zu kommen. Im Fall eines MIS-Kondensators ohne Grenzflächenzustände kann dies ausschließlich durch Ladungsänderungen in der Raumladungszone von Si δQ_s kompensiert werden: $\delta Q_G + \delta Q_s = 0$, wobei die Ladungsänderung δQ_s von einer entsprechenden Bandverbiegung begleitet ist. Sind nun zusätzlich Grenzflächenzustände vorhanden, dann geht mit jeder Änderung der Bandverbiegung auch eine Veränderung der Grenzflächenladungsdichte einher. Der Ladungsausgleich muß also die Bedingung $\delta Q_G + \delta Q_{it} \delta Q_s = 0$ erfüllen. Durch die zusätzliche Ladungsdichte δQ_{it} ist bei einem gleichem Betrag von δQ_G eine geringere Änderung von δQ_s notwendig. Deshalb ist bei einem MIS-Kondensator mit Grenzflächenzuständen eine größere Änderung der Gateladung nötig als im Fall ohne Grenzflächenzustände benötigt wird, um den MIS-Kondensator von Akkumulation zu Inversion zu treiben. Weil Gateladung und Gatespannung auf einfache Weise zusammenhängen ($dQ_G = C \delta U_G$), ist die $C(U)$ -Kurve entlang der Gatespannungsachse auseinandergezogen (engl. stretched out, siehe Abbildung 4.4 links).

Bei einer Kleinsignaländerung der Hintergrundspannung (Wechselspannungsanteil!) können die Umladungen der Grenzflächenzustände nur bei niedrigen Frequenzen folgen, da sie generell eine sehr große Zeitkonstante besitzen. D.h. die Grenzflächenzustände können nur auf eine Kleinsignaländerung der Gatespannung antworten, die innerhalb einer Periode der angelegten Wechselspannung Elektronen einfangen. Deshalb enthält die Niederfrequenz-Kapazität eines MIS-Kondensators mit Grenzflächenzuständen bei einer gegebenen Bandverbiegung eine zusätzliche Kapazität der Grenzflächenzustände verglichen mit einem MIS-Kondensator ohne Grenzflächenzustände. Dies führt zu einer Erhöhung des Kapazitätsminimums der LF-Kurve im Vergleich zur HF-Kurve (siehe Abbildung 4.4 rechts). Aus der Differenz von C_{LF} und C_{HF} kann die Dichte der Grenzflächenzustände $D_{it}(E) = C_{it}/q$ berechnet werden:

$$D_{it} = \frac{1}{q} \left(\frac{1}{1/C_{LF} - 1/C_i} - \frac{1}{1/C_{HF} - 1/C_i} \right)$$

Die gleichen Effekte können prinzipiell auch durch Inhomogenitäten an der Grenzfläche hervorgerufen werden, wenn diese mindestens die gleiche Größe wie die Raumladungszone

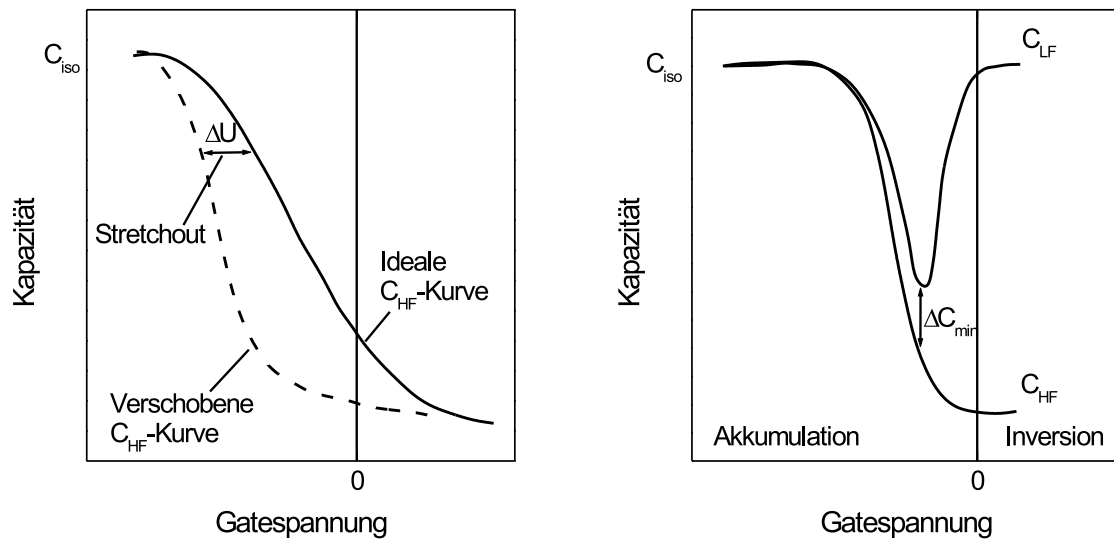


Abbildung 4.4: Einfluß von Grenzflächenzuständen auf die Hochfrequenz-Kapazität (links) und das Minimum der Niederfrequenz-Kapazität (rechts).

besitzen [NB82], S.240. Dies können zum Beispiel chemische Inhomogenitäten sein, d.h. zum Beispiel gestreckte, gestauchte oder unabgesättigte Bindungen oder Variationen der chemischen Zusammensetzung. Es ist prinzipiell möglich zu unterscheiden, ob Stretchout und Erhöhung des Minimums der Niederfrequenzkapazität von Grenzflächenzuständen oder von Inhomogenitäten an der Grenzfläche verursacht wurden, siehe ausführliche Beschreibung in [NB82], S. 252.

Eine Verschiebung der $C(U)$ -Kurven entlang der Spannungsachse um den Betrag der sogenannten Flachbandspannung kann durch eine Bandverbiegung ohne äußere Spannung bewirkt werden (siehe Abbildung 4.5). Die Flachbandspannung entspricht also der von außen anzulegenden Spannung, um die Bandverbiegung zu kompensieren. Eine Bandverbiegung ohne äußere Spannung wird zum Beispiel durch eine Differenz der Austrittsarbeiten von Metallelektrode und Halbleiter oder durch feste, nicht umladbare Isolatorladungen bewirkt. Sind die Isolatorladungen positiv, tritt eine Verschiebung in Richtung negativer Spannungswerte auf, bei negativen Isolatorladungen in Richtung positiver Spannungswerte. Die Verschiebung aufgrund der Austrittsarbeitsdifferenz kann in der Regel jedoch gegenüber der Verschiebung durch Isolatorladungen vernachlässigt werden.

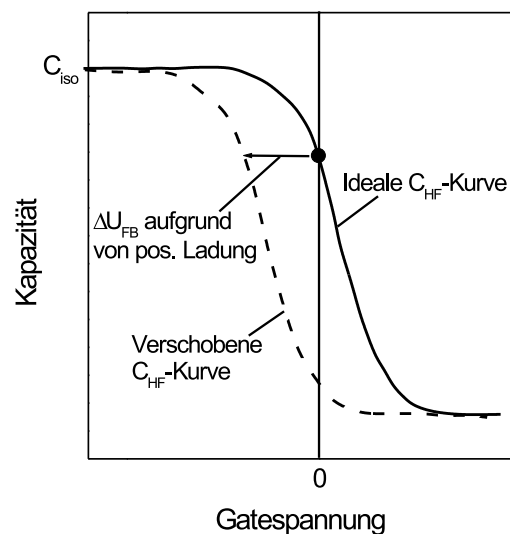


Abbildung 4.5: Einfluß von positiven festen Isolatorladungen Q_f auf Hoch- und Niederfrequenz-Kapazität.

4.2.3 Der MOS-Kondensator unter Beleuchtung

Von allen MIS-Kondensatoren ist der Al/SiO₂/Si (engl. Metal/Oxide/Semiconductor, MOS)-Kondensator der technologisch wichtigste und deshalb der bisher am meisten charakterisierte [Sze81, NB82]. Trotzdem konnte der Ursprung der Si/SiO₂-Grenzflächenzustände erst in letzter Zeit zufriedenstellend geklärt werden [FKSF92, Fli95, FSA⁺96]. Eine aktuelle Beschreibung der Si/SiO₂-Grenzfläche findet man auch in [Abe99, Sch98b, Bie01]¹. In diesem Abschnitt werden ausschließlich die wichtigsten Resultate aus [Bie01] von unter Beleuchtung gemessenen MOS-Kondensatoren zusammengefaßt:

Bei der Charakterisierung von MOS-Kondensatoren zeigte sich, daß im Fall von schlecht passivierenden SiO₂-Schichten nicht nur Störstellen an der Si/SiO₂-Grenzfläche, sondern auch weiter im SiO₂-Volumen befindliche Störstellen zum Meßsignal beitragen können. Abbildung 4.6 zeigt typische gemessene HF- und LF-Kurven eines MOS Kondensators mit

¹Der grenzflächennahe Bereich der Si/SiO₂-Grenzfläche setzt sich zusammen aus einkristallinem Si gefolgt von einer Monolage SiO_x (aufgrund unvollständiger Oxidation) und einer ca. 10 – 40 Å dicken verspannten SiO₂-Schicht, bevor die stöchiometrische, spannungsfreie, amorphe SiO₂-Schicht beginnt [Sze81].

thermisch gewachsenem SiO₂. Da die SiO₂-Schicht weder getempert noch „annealed“² wurde, besitzt die Si/SiO₂-Grenzfläche eine relativ schlechte Oberflächenpassivierung. An den Meßkurven kann man direkt die folgenden typischen Merkmale der $C(U)$ -Charakteristik von MOS-Kondensatoren mit niedriger ORG ablesen:

- Im Dunkeln gemessene $C(U)$ -Kurven besitzen eine wesentlich höhere Grenzflächenzustandsdichte.
- Bei Verarmung tritt ein breiter Peak A auf, dessen Intensität mit abnehmender Beleuchtungsstärke nachläßt.
- Zusätzlich tritt unter Beleuchtung ein sehr deutlicher, scharfer Peak B in den LF-Kurven im Bereich der Inversion auf. Dieser übersteigt u.U. sogar die Kapazität der SiO₂-Schicht und nimmt mit abnehmender Beleuchtungsintensität zu. Ein solcher Peak wurde schon früher in der Literatur beschrieben [KV85], konnte aber bisher nicht zufriedenstellend erklärt werden.

Um C_{LF} und C_{HF} im Dunkeln sowie von C_{LF} unter verschiedenen Beleuchtungsstärken simulieren zu können, wurde von Bierhals ein Algorithmus entwickelt [Bie01, BMH00], der weitgehend auf dem GIRISCH-Modell [GMK88] basiert. Dieser berechnet die Oberflächenpotentiale, die Ladungen sowie die Rekombinationsrate an der Isolator/Halbleiter-Grenzfläche in Abhängigkeit von der Oberflächenzustandsdichte, der Störstellenverteilung im Isolator, der angelegten Spannung sowie der Beleuchtung. Die unter Beleuchtung gemessene HF-Kurve kann nicht berechnet und damit auch nicht in das Simulationsmodell eingebunden werden. Deshalb wird diese in den nachfolgenden Betrachtungen nicht berücksichtigt.

Die Simulationen zeigen eindeutig [Bie01], daß Grenzflächenzustände alleine den in Abbildung 4.6 gemessenen Verlauf der LF-Kurven nicht erklären können. Denn die Extraktion der Grenzflächenzustandsdichte $D_{it}(E)$ aus den gemessenen LF- und HF-Dunkelkurven führt nach den konventionellen Methoden von Berglund und Terman [NB82] zu widersprüchlichen Resultaten. Hinzu kommt folgendes: Berücksichtigt man bei der Simulation ausschließlich Grenzflächenzustände, so tritt zwar ein Peak bei der gleichen Bandverbiegung auf wie der gemessene Peak, er ist dafür aber wesentlich breiter und kann die Isolatorkapazität nicht überschreiten. Um neben der Lage des Peaks auch dessen Form und Höhe

²Als Alneal wird die Temperung von SiO₂ nach einer Beschichtung mit Aluminium bezeichnet. Hierbei kommt es zu einer korrosiven Reaktion von Al mit dem in der SiO₂-Schicht absorbierten H₂O-Molekülen zu atomarem H [RP88].

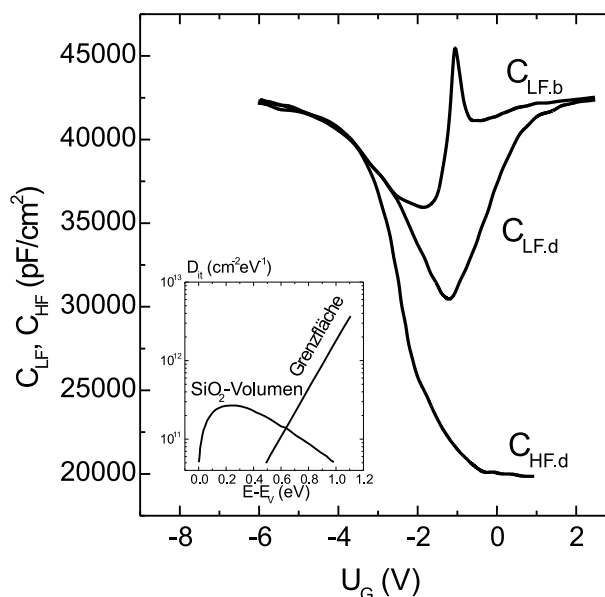


Abbildung 4.6: Gemessene Hoch- und Niederfrequenz- $C(U)$ -Kurven für einen Al/SiO₂/p-Si MOS-Kondensator mit einer thermisch gewachsenen SiO₂-Schicht unter verschiedenen Beleuchtungsbedingungen [BMH00].

modellieren zu können, müssen zusätzlich Volumenstörstellen innerhalb des Isolators angenommen werden, denn eine Kapazität, die die Isolatorkapazität überschreitet, kann nur durch eine Verringerung des Abstandes der betroffenen Ladungen zur Gate-Elektrode erreicht werden. Um den Einfluß von tiefer im SiO₂ liegenden Störstellen zu berücksichtigen, wurden für das verwendete numerische Modell zusätzliche Flächen innerhalb der SiO₂-Schicht eingeführt, in denen ebenfalls die Besetzungsstatistik nach Shockley/Read und das Gleichgewicht mit dem Halbleiter vorausgesetzt wurde. Nimmt man zusätzlich an, daß der Ladungstransfer zwischen Si und den Volumenzuständen in der SiO₂-Schicht durch Tunnelprozesse stattfindet, so gibt das Modell den experimentell beobachteten, scharfen, hohen Peak B erstaunlich gut wieder. Der örtliche Abstand der an den Umladungsprozessen beteiligten Volumenstörstellen zum Halbleiter kann maximal einige nm betragen (ca. bis zu 10 nm in Ref. [SK92]). Der effektive Einfangquerschnitt nimmt mit dem Abstand der Volumenstörstellen im Isolator zum Halbleiter exponentiell ab [HW65]. Später wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit (siehe Kapitel 6.6) gezeigt werden, daß dieses Simulationsmodell für MOS-Kondensatoren größtenteils auch auf die Si/SiN_x-Grenzfläche übertragen werden kann.

4.3 Kernphysikalische Analysenmethoden

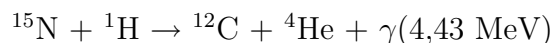
4.3.1 Bestimmung der Si/N/O-Tiefenprofile mit ERDA

ERDA (engl. Elastic Recoil Detection Analysis) [TN00] gestattet die Untersuchung des oberflächennahen Bereiches (bis in Tiefen von 1 μm) von Festkörpern hinsichtlich der Zusammensetzung und Tiefenverteilung von leichten Elementen ($1 \leq Z \leq 9$) in einer Multielementanalyse. ERDA ist eine relativ moderne Technik zur Materialanalyse mittels Ionenstrahlen. Sie wurde zum erstenmal 1976 eingeführt [LBC⁺76] und stellt eine direkte Ergänzung für die ältere und bisher bekanntere Rutherford-Rückstreu-spektroskopie dar, die eine Analyse von schweren Elementen ermöglicht ($Z > 11$). Das Verfahren ERDA beruht auf der elastischen Vorwärtsstreuung hochenergetischer Ionen bei Energien von etwa 1 MeV/amu.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Bestimmung der Tiefenprofile von Si, N und O für verschiedene PECVD SiN_x-Schichten mittels ERDA in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. U. Kreissig am Tandem-Beschleuniger des Forschungszentrums Rossendorf durchgeführt. Die zu untersuchenden SiN_x-Schichten wurden mit einem Cl⁷⁺-Ionenstrahl der Energie 35 MeV beschossen. Um eine gute Tiefenauflösung von 10 nm zu erreichen wurde unter einem relativ flachen Winkel von 8° eingeschossen. Die beim Streuprozess durch die Inzidenzen aus der Probenoberfläche herausgestossenen Targetatome wurden nach Energie und Masse analysiert. Das Energiespektrum der herausgestossenen Targetatome wurde mit einer Bragg-Ionisationskammer (BIC) gemessen, die für die Detektion der Atommassen von Li bis Si geeignet ist. Die Nachweisgrenze der verwendeten Apparatur beträgt 0,01 bis 1 at.-%.

4.3.2 Bestimmung des H-Gehalts mit NRA

Die Kernreaktionsanalyse (engl. nuclear reaction analysis, NRA) [TN00] ermöglicht standardfrei und tiefenaufgelöst die quantitative Bestimmung von atomarem H in oberflächennahen Schichten von Festkörpern durch Ausnutzung der resonanten Kernreaktion $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$. Hierbei werden N-Ionen des Isotops ¹⁵N auf die zu untersuchende Probe geschossen. Diese gehen mit dem in der Probe enthaltenen H die genannte Kernreaktion ein, die mit der Emission eines α -Teilchens und eines γ -Quants der Energie $E_\gamma = 4,432$ MeV verbunden ist:



Durch die sehr schmale Resonanz bei einer ^{15}N –Energie von 6,385 MeV kann der Reaktionsort über die Erhöhung der Inzidenzenergie in eine bestimmte Materialtiefe geschoben und damit eine Tiefeninformation gewonnen werden. Das γ –Quant wird mittels γ –Spektroskopie unter energetischer Diskriminierung detektiert. Für die quantitative Konzentrationsbestimmung wird die γ –Zählrate der Probe auf die einer Referenz mit genau bekanntem atomarem H–Gehalt normiert. Der geringe Einfluß des Untergrundes erlaubt bei Verwendung einer exakt charakterisierten Referenz eine sehr genaue Absolutmessung.

Die NRA–Messungen wurden an verschiedenen PECVD SiN_x –beschichteten, glanzgeätzten Si–Wafers in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Grambole am 5 MeV Tandem–Beschleuniger des Forschungszentrum Rossendorf vorgenommen. Als Detektionssystem für die γ –Quanten wurde ein NaJ (T1) Szintillator verwendet. Der ^{15}N –Strahlstrom betrug 10 – 50 nA bei einem annähernd quadratischen Strahlprofil der Größe $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,05 at.-%. Die Tiefenauflösung beträgt typischerweise 8 nm (Si) und kann bei streifendem Einfall auf 2 nm minimiert werden. Die Analysiertiefe ist materialabhängig und liegt bei ca. 5 μm .

4.4 Röntgenstrahlen–Reflektometrie (XRR)

Die Röntgenstrahlen–Reflektometrie (engl. X–ray reflectometry, XRR) [CC23, GB90] ermöglicht zerstörungsfrei die Bestimmung der Dichte, der Schichtdicke und der Oberflächenrauigkeit von dünnen Schichten. Zur Dichtebestimmung der in dieser Arbeit untersuchten SiN_x –Schichten wurde in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Prokert XRR–Messungen an einem kommerziellen Diffraktometer (Typ D5000 von SIEMENS, theta–theta Geometrie mit Göbel–Spiegel und Schneidblende, Spaltbreite $< 2 \mu\text{m}$) am Forschungszentrum Rossendorf durchgeführt.

Der Brechungsindex der Röntgenstrahlen in Materie unterscheidet sich kaum vom Wert im Vakuum ($n_0 = 1$), deshalb tritt Totalreflexion nur unter einem sehr kleinen Einfallswinkel von $0,2^\circ - 1^\circ$ (für Wellenlängen von ca. 0,1 nm) auf, dem sogenannten kritischen Winkel der Totalreflexion Θ_c . Interferenzen von dünnen Schichten sind nur in einem kleinen Winkelbereich über dem kritischen Winkel sichtbar. Der kritische Winkel selbst ist proportional der mittleren Elektronendichte der Schicht ρ_{el} [CC23]

$$\Theta_c \sim \sqrt{\rho_{\text{el}}} \sim \sum C_i Z_i.$$

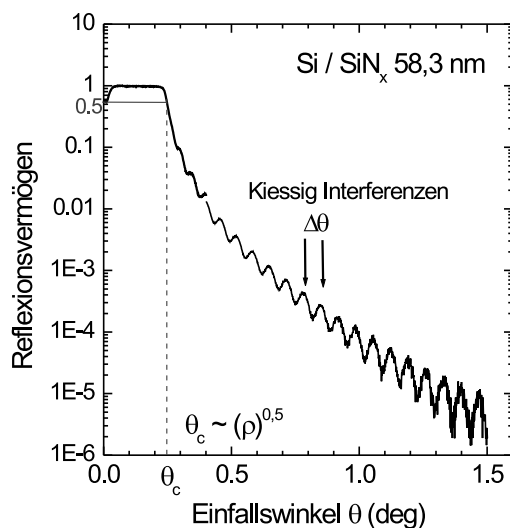


Abbildung 4.7: Gemessenes Reflexionsvermögen von Röntgenstrahlen (Cu-K α , $\lambda = 0,1033$ nm) an einer SiN_x-beschichteten Si-Oberfläche.

Hierbei ist C_i die Atomkonzentration und Z_i die Ordnungszahl des jeweiligen Elementes. Neben der Elektronendichte wird Θ_c nur noch von der Absorption beeinflusst und ist unabhängig von der sonstigen Kristallstruktur. Aus der Elektronendichte kann bei Kenntnis der atomaren Zusammensetzung der Schicht direkt auf die Massendichte zurückgeschlossen werden. Für Si_xN_yH_z-Verbindungen ist die Elektronendichte gegeben durch

$$\rho_{el} = [C_{Si}Z_{Si} + C_N Z_N + C_H Z_H] .$$

Die reflektierte Intensität der Röntgenstrahlung wird mit Hilfe eines rekursiven Formalismus³ simuliert und an den gemessenen spektralen Verlauf des Reflexionsvermögens angefitet. Abbildung 4.7 zeigt beispielhaft das gemessene Reflexionsvermögen für verschiedene Einfallswinkel Θ an einer der untersuchten Remote-SiN_x-Schichten. In der Abbildung 4.8 sind außerdem die Simulationen bei Θ_c sowie an den Interferenzen oberhalb von Θ_c dargestellt.

Der steile Abfall bei Θ_c ist überwiegend durch die oberflächennahe Zone bestimmt, die Auswertung der Interferenzen nahe Θ_c dagegen beschreiben hauptsächlich den Dichtesprung an

³Zum Beispiel mit der Software REFSIM von SIEMENS.

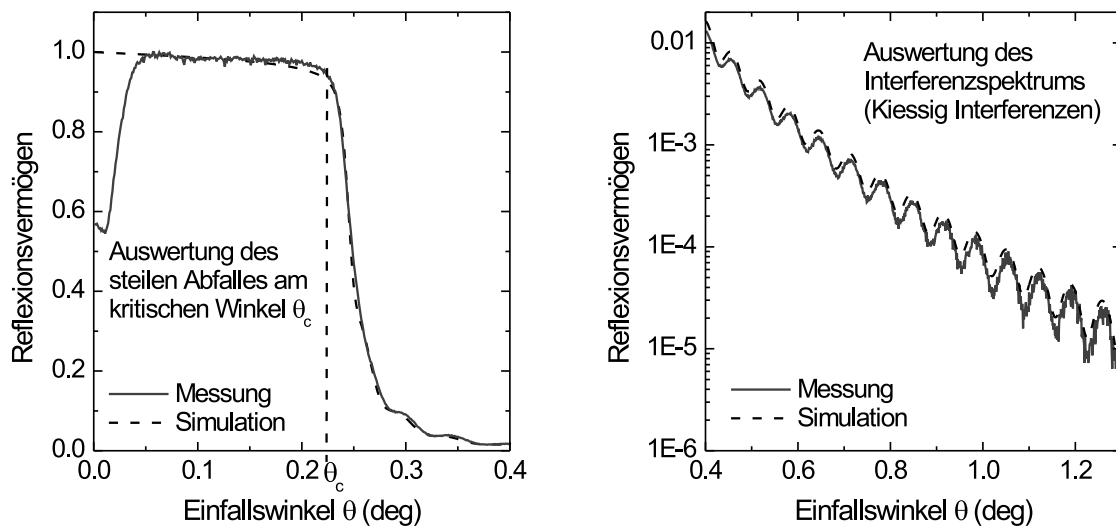


Abbildung 4.8: Vergleich des gemessenen und simulierten Reflexionsvermögens von Röntgenstrahlen ($\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda = 0,1033 \text{ nm}$) an einer SiN_x -beschichteten Si-Oberfläche.

Links: Aus der Auswertung des steilen Abfalles am kritischen Winkel Θ_c kann die Dichte der SiN_x -Schicht nahe der Oberfläche bestimmt werden.

Rechts: Die Auswertung der Interferenzen etwas oberhalb des kritischen Winkels ermöglicht eine Bestimmung der Dichte an der Si/ SiN_x -Grenzfläche.

der Grenzfläche zum Substrat. Die zur Simulation erforderliche Schichtzusammensetzung wurde aus den ERDA-Messungen gewonnen. Die sehr gute Planparallelität und Politur der untersuchten Proben ermöglichte eine problemlose Justierung und Messung mittels XRR.

4.5 Bestimmung der Bindungskonzentrationen

4.5.1 Infrarot-Schwingungsspektroskopie (FTIR)

Die Spektroskopie im mittleren infraroten Spektralbereich von $\lambda = 2,5 - 25 \mu\text{m}$ (in der üblichen Wellenzahldarstellung entspricht dies $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) ermöglicht über die Anregung von Molekülschwingungen den Rückschluß auf Bindungsstrukturen in Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen [WMD88]. Im Fall von SiN_x werden vor allem die Schwingun-

gen der Si–H, N–H und Si–N Bindungen detektiert. Für die Aufnahme der Infrarot–Transmissionsspektren von PECVD SiN_x wurde ein Fourier Transform Infrared (FTIR)–Spektrometer vom Typ Perkin Elmer 1760 X benutzt. Einzelheiten zur Funktionsweise des verwendeten Spektrometers sowie generell zur Fouriermeßtechnik werden in [GH86] näher erläutert. Zur quantitativen Bestimmung der Si–H und N–H Bindungskonzentrationen wird in der vorliegenden Arbeit die Plasmafrequenz–Eichung benutzt, welche die Bandenintensität mittels der Plasmawellenzahl ν_p definiert [Bre92]⁴. Die Plasmawellenzahl erhält man direkt durch eine Kleinste–Fehlerquadrat–Anpassung an das gemessene Spektrum. Die Plasmafrequenz–Eichung wird weder durch variierende Bandenbreiten noch durch variierende Brechungsindizes beeinflusst und ist auch für dünne Schichten (< 20 nm) anwendbar. Der Zusammenhang zwischen Plasmawellenzahl und Bindungskonzentration ist gegeben durch [Bre92]⁵:

$$\frac{n_{\text{Si-H}}}{\text{cm}^{-3}} = 1,78 \times 10^{17} \frac{\nu_{\text{pSi-H}}^2}{\text{cm}^{-2}} \quad (4.13)$$

$$\frac{n_{\text{N-H}}}{\text{cm}^{-3}} = 2,74 \times 10^{17} \frac{\nu_{\text{pN-H}}^2}{\text{cm}^{-2}} \quad (4.14)$$

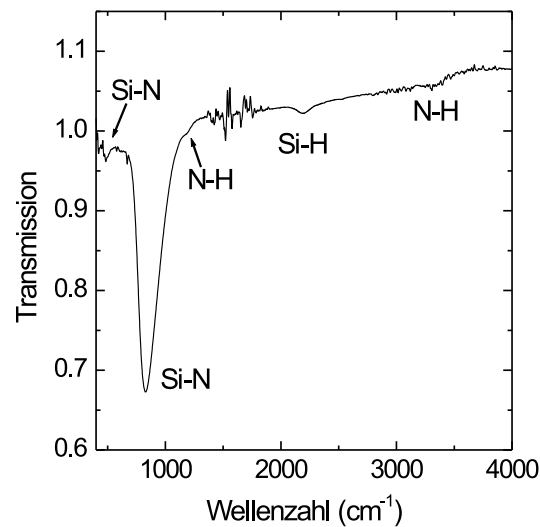
IR–Spektrum von a-SiN_x:H

Abbildung 4.9 zeigt das typische IR–Transmissions-Spektrum einer SiN_x-Schicht mit den zugehörigen Schwingungsmoden (siehe auch die Tabellen 4.2 und 4.3). Das auffälligste Merkmal der Spektren ist der sehr starke Absorptionspeak bei etwa 870 cm⁻¹, der durch die Streckschwingung der Si–N Bindung hervorgerufen wird. Zur Bestimmung der H–Konzentration in den Schichten werden die Si–H Streckschwingung bei 2200 cm⁻¹ und die N–H Streckschwingung bei 3300 cm⁻¹ verwendet.

Abhängig von der Schichtzusammensetzung verschiebt sich die zentrale Wellenzahl ν_0 der Si–H Bande etwas, da diese neben der Kraftkonstanten der Si–H Bindung auch von

⁴In dieser Arbeit findet man eine übersichtliche Zusammenfassung diverser Eich–Methoden mit den jeweiligen Eichkonstanten und Umrechnungsfaktoren.

⁵Um aus einer Absorptionsbande die Konzentrationen der absorbierenden Bindung zu bestimmen, werden Eichkonstanten benötigt, die durch unabhängige Versuche ermittelt werden. In der Literatur werden um bis zu 50 % abweichende Eichkonstanten angegeben. Die absoluten Bindungskonzentrationen sind also mit einer großen Unsicherheit behaftet. Den in dieser Arbeit verwendeten Eichkonstanten liegt die Flächeneichung von Lanford und Rand [LR78] zugrunde, welche auf der direkten Kalibrierung der Fläche der Bande im FTIR–Spektrum mittels unabhängiger NRA–Messungen zur Bestimmung des Gesamt–H–Gehalts beruht.

Abbildung 4.9: Gemessenes Transmissionsspektrum von SiN_x

der effektiven Masse der nächsten Nachbarn des Si-Atoms beeinflusst wird. Nach Bustarret [BBH⁺88] setzt sich die Si-H Bande aus den Beiträgen von insgesamt 6 verschiedenen Oszillatoren zusammen. Diese lassen sich sehr gut mit Gaußkurven beschreiben, wobei die Wellenzahlen und die Halbwertsbreiten konstant bleiben und sich nur die Höhen in Abhängigkeit von der Schichtzusammensetzung ändern. Die Zuordnung von verschiedenen Si-H Konfigurationen zu Wellenzahl und Halbwertsbreite hängt von der Summe der Elektronegativität der Atome an dem Si-Atom ab. In Tabelle 4.3 sind alle möglichen Konfigurationen aufgeführt, außer den H₃Si-Bindungen, die nur in geringen Konzentrationen vorkommen.

Tabelle 4.2: Wellenzahlen der Si–N und N–H Schwingungsbanden in SiN_x -Schichten [LYC⁺83, TLM86, BBH⁺88, YS90a, SBS95].

Bindung	Wellenzahl (cm^{-1})	Schwingungstyp
NSiN_3	960	Streckschwingung
NSiSi_3	840	Streckschwingung
SiN	490	„breathing“
NH	1175	Biegeschwingung
HNSi_2	3330	Streckschwingung

Tabelle 4.3: Zuordnung von verschiedenen Si–H Konfigurationen zu Wellenzahl und Halbwertsbreite nach Bustarret [BBH⁺88].

Konfiguration	Wellenzahl (cm^{-1})	Halbwertsbreite (cm^{-1})
HSiSi_3	2005	95
H_2SiSi_2	2065	105
HSiNSi_2	2082	100
H_2SiNSi	2140	105
HSiN_2Si	2140	105
H_2SiN_2	2175	80
HSiN_3	2220	125

4.5.2 Raman-Spektroskopie

Ergänzend zu den FTIR-Messungen ermöglicht die Raman-Spektroskopie die Untersuchung der Si-Si Bindungen. Die Raman-Spektren von SiN_x wurden in Zusammenarbeit mit Dr. G. Lippold an der Universität Leipzig aufgenommen. Untersucht wurde der Wellenzahl-Bereich von 50 bis 750 cm^{-1} . Alle Proben wurden bei violetter Anregung ($457,9 \text{ nm} \rightarrow 2,71 \text{ eV}$) gemessen, die spektrale Auflösung $\Delta\nu$ des Raman-Spektrometers (DILOR XY 800) betrug 1 cm^{-1} .

Abbildung 4.10 zeigt ein typisches Raman-Spektrum von SiN_x auf einkristallinem Si. Es setzt sich zusammen aus einem Beitrag der SiN_x -Schicht und des einkristallinen Si-Wafers. Um diese beiden Beiträge separieren zu können, wurde ebenfalls das Raman-Spektrum eines unbeschichteten einkristallinen Si-Wafers aufgenommen. Weiterhin sind zum Vergleich die Raman-Spektren (i) einer a-Si:H-Schicht sowie (ii) eines einkristallinen Si-Wafers mit einer mechanisch geschädigten Si-Oberfläche eingetragen. Die verschiedenen Peaks in den gemessenen Raman-Spektren können folgenden Bindungen zugeordnet werden:

- 100 cm^{-1} : Luft.
- 520 cm^{-1} : Kristallines Si.
- $170, 300, 460, 620 \text{ cm}^{-1}$: kleine Peaks von kristallinem Si.
- $450 - 500 \text{ cm}^{-1}$: Flanke des kristallinen Si-Peaks, die von amorphen Si-Si Bindungen gebildet wird.
- Die Si-N Mode bei 2000 cm^{-1} ist in den gemessenen Raman-Spektren nicht sichtbar, da (i) diese Moden einen geringen Raman-Streuquerschnitt haben und (ii) man diese Mode mit höherenergetischem Licht im UV-Bereich anregen müßte. Da die Si-N Bindungen ebenfalls im FTIR-Spektrum sichtbar sind, wurden bzgl. der Untersuchung dieser Bindung mittels Raman-Spektroskopie keine weiteren Versuche unternommen.

SiN_x hat keine scharfen Bandkanten, sondern breite Ausläufer von verschiedenen Defekten in die Bandlücke hinein. Bei der Raman-Spektroskopie sieht man deshalb je nach Anregungsenergie resonanzverstärkt die Schwingungsumgebung von Defekten in der Bandlücke. Da diese der physikalischen Natur nach die gleichen Defekte sind wie in a-Si:H, hat das Raman-Spektrum von SiN_x prinzipiell den gleichen Verlauf wie das Spektrum von a-Si:H mit folgenden kleinen Unterschieden:

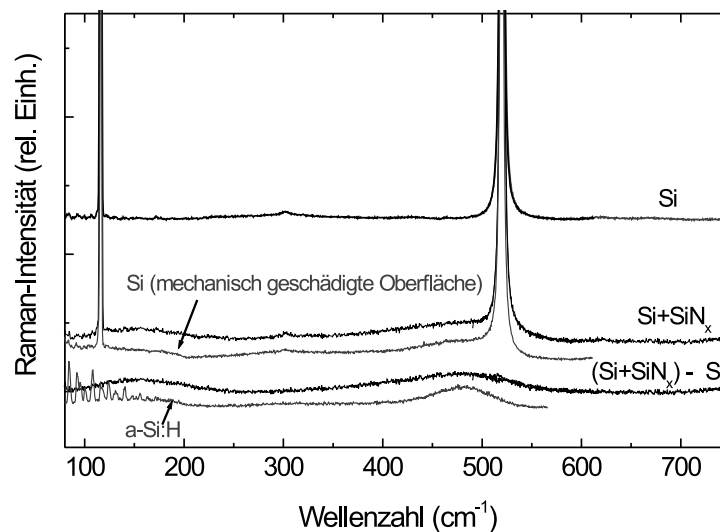


Abbildung 4.10: Vergleich verschiedener gemessener Raman-Spektren: (1) SiN_x -Schicht auf einkristallinem Si, (2) einkristalliner Si-Wafer, (3) einkristalliner Si-Wafer mit mechanisch geschädigter Oberfläche, (4) a-Si:H, (5) SiN_x -Schicht auf einkristallinem Si nach Abzug des Raman-Spektrums des einkristallinen Si-Wafers.

- Die Flanke der amorphen Si-Si Bindungen bei Wellenzahlen von $450 - 500 \text{ cm}^{-1}$ ist etwas verbreitert gegenüber reinem a-Si:H.
- Das einkristalline Si-Substrat erzeugt einen Peak bei 520 cm^{-1} .

Abbildung 4.11 zeigt das Raman-Spektrum einer Remote- SiN_x -Schicht auf Al-Substrat. Da Al im Raman-Spektrum in diesem Wellenzahl-Bereich keinen eigenen Beitrag liefert, eliminiert man durch die Abscheidung auf Al den Beitrag des kristallinen Si-Wafers und erhält so in dem untersuchten Wellenzahl-Bereich ausschließlich das Raman-Spektrum der SiN_x -Schicht. Dieses Experiment bestätigt, daß es sich bei der Flanke des kristallinen Si-Peaks um den Beitrag der amorphen Si-Si Bindungen in der SiN_x -Schicht handelt.

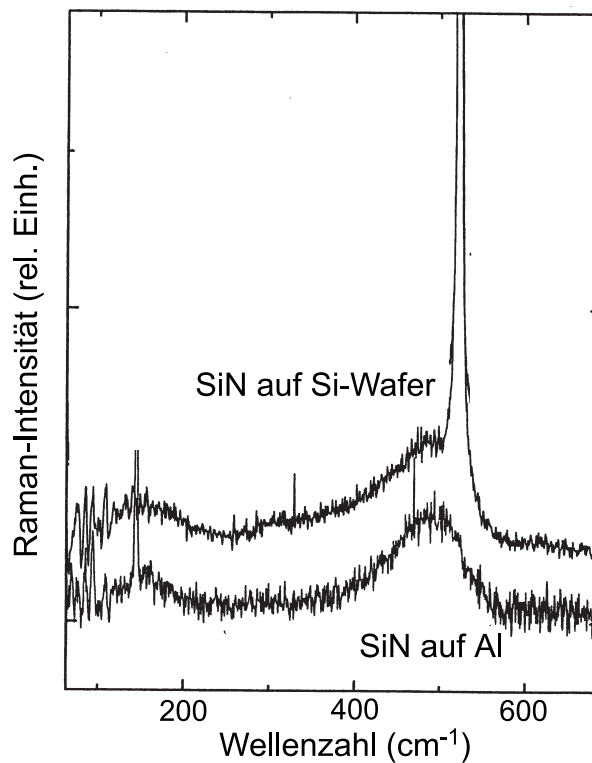


Abbildung 4.11: Vergleich gemessener Raman-Spektren von identischen Remote-SiN_x-Schichten abgeschieden auf (i) Al-Substrat und auf (ii) einem einkristallinen Si-Wafer.

4.6 Spektrale Ellipsometrie

Die Spektrale Ellipsometrie ermöglicht die Bestimmung der optischen Konstanten (Brechungsindex $n(\lambda)$ und Extinktionskoeffizient $k(\lambda)$) und der Schichtdicke. Tatsächlich gemessen wird die Änderung des Polarisationszustands des von der Meßprobe bei nichtsenkrechter Einstrahlung reflektierten Lichts in Abhängigkeit von der eingestrahlten Wellenlänge und vom Einfallswinkel. Die ellipsometrischen Meßgrößen Azimutwinkel Ψ und Phasenwinkel Δ hängen vom Verhältnis der komplexwertigen Fresnelschen Reflexionskoeffizienten für die Polarisierungen parallel R_p und senkrecht R_s zur Einfallsebene ab (sogenannte „Ellipsometrie-Gleichung“):

$$\tan(\Psi)e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s}$$

Die Reflexionskoeffizienten sind Funktionen des Einfallswinkels und stehen mit dem kom-

plexen Brechungsindex der Probe in Zusammenhang. Für eine ausführliche Beschreibung der Meßmethode sei verwiesen auf das Lehrbuch von Tompkins [Tom93].

Die Messungen wurden am Institut für Halbleiterphysik der Universität Leipzig in Zusammenarbeit mit Dr. habil. B. Rheinländer und Dr. M. Schubert mit dem Ellipsometersystem VASE (Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry) der Firma J.A. Woollam Co., Inc. durchgeführt. Es wurde im Wellenlängenbereich von 300 – 1700 nm (dies entspricht Photonenenergien von 0.75 – 5 eV) bei drei Winkeln (65°, 67,5° und 70°) in der Nähe des Pseudo-Brewster-Winkels der Probe gemessen. Die Auswertung der gemessenen Spektren erfolgte mit dem WVASE-Auswerteprogramm durch simultanen Fit der drei Meßkurven für die unterschiedlichen Einfallswinkel. Die Auswertung von ellipsometrischen Messungen erfordert generell das Aufstellen eines Strukturmodells, in welches die vorhandenen Vorkenntnisse einfließen⁶. In der vorliegenden Arbeit wurde das Modell für amorphe Halbleiter und Isolatoren von Jellison und Modine [JM96b, JM96a, JMDR98] verwendet. Dieses Modell wird auch als Tauc-Lorentz-Modell bezeichnet⁷.

Zur Abschätzung der Güte einer Anpassung (engl. Fit) berechnet das WVASE-Auswerteprogramm einen „mittleren quadratischen Fehler“ (engl. mean-squared error, MSE). Dieser besteht im wesentlichen aus einer Summe aus Quadraten von Differenzen zwischen Meßwert und Fitwert, wobei jede Differenz mit der apparativen Standardabweichung des gemessenen Datenpunkts gewichtet wird. Prinzipielles Ziel eines Fittes ist es, den MSE-Wert für eine Messung zu minimieren, indem die gewählten Fitparameter in ihren Werten solange mittels des Levenberg-Marquardt-Algorithmus variiert werden, bis im multidimensionalen Variablen-Raum der Punkt mit dem absoluten MSE-Minimum erreicht ist. Der wesentliche Nachteil des Levenberg-Marquardt-Algorithmus besteht darin, daß er dazu neigt, den Fit lediglich in ein lokales Minimum zu treiben. Je mehr Fitparameter das Modell beinhaltet, desto kleiner wird der MSE-Wert, aber desto kritischer wird im allgemeinen auch der Fit. In der Regel steigt mit zunehmender Parameterzahl auch die Korrelation unter diesen, d.h. einige Fitparameter beginnen, unsensitiv auf die experimentellen Daten zu reagieren. Um daher ein Fitergebnis kritisch zu bewerten, sollten stets sowohl die angezeigten Fehlergrenzen als auch die Korrelation der Parameter untereinander überprüft werden.

Grenzflächen in Dünnschicht-Systemen sind im allgemeinen nicht glatt, sondern besit-

⁶Im Gegensatz hierzu ist die Bestimmung der optischen Konstanten aus Reflexions- und Transmissionsmessungen bei Nagel [Nag02] modellunabhängig.

⁷Das Modell von Forouhi und Bloomer [FB86] fittet die optischen Konstanten von amorphen Halbleitern zwar ebenfalls korrekt, hat aber gegenüber dem Modell von Jellison und Modine u.a. den Nachteil, daß der Fitparameter E_g zum Teil negative und damit physikalisch unsinnige Werte annimmt.

zen eine gewisse Rauigkeit. Sind die Strukturen der Grenzflächenrauigkeit kleiner als die Lichtwellenlänge, ordnet eine Effektiv-Medium-Approximation (EMA) der Grenzfläche einen eigenen komplexen Brechungsindex zu. Die Bruggeman-EMA [Bru35] setzt das effektive Medium gleich dem umgebenden Medium, durchsetzt von Hohlräumen (engl. void) mit $\epsilon = 1$ (Vakuum). Bei der SiN_x -Oberfläche wurde deshalb eine < 5 nm dicke EMA-Schicht nach Bruggeman angenommen, die sich zu je 50% aus der darunterliegenden SiN_x -Schicht und Hohlräumen zusammensetzt. Für die Auswertung wurde deshalb folgende Schichtfolge verwendet: 0,3 mm Si/ca. 60 nm Tauc-Lorentz-Schicht (SiN_x)/ < 5 nm EMA-Schicht (50% Tauc-Lorentz/50% void). Die Annahme einer dünnen (< 2 nm) SiO_2 -Schicht zwischen Si-Wafer und SiN_x -Schicht beeinflusst den Fit praktisch nicht. Die Ergebnisse der nach diesem Modell gefitteten Spektren befinden sich in Kapitel 6.5. Die optischen Konstanten von Si basieren auf der Referenz von Jellison [JM92]. Der MSE lag bei den durchgeführten Fits bei ≈ 1 . Dies zeigt, daß das verwendete Modell sehr gut auf SiN_x -Schichten anwendbar ist.

Kapitel 5

Emitter–Passivierung mit PECVD SiN_x

Die Mehrzahl der kristallinen Si–Solarzellen sind pn –Solarzellen mit einem n^+ –dotierten Emitter und einer p –dotierten Basis. Bei vielen hocheffizienten Solarzellen mit hoher Volumenlebensdauer und guter Rückseitenpassivierung ist die Überschlußladungsträger–Rekombination im Emitter der Wirkungsgrad–begrenzende Faktor. Die Rekombinationsrate im Emitter wird beschrieben durch die Emittersättigungsstromdichte J_{0e} , die von der ORG an der Vorderseite der Solarzelle S_e sowie der Rekombinationsrate im Volumen des Emitters abhängt. Daraus ergeben sich zwei Möglichkeiten zur Minimierung von J_{0e} :

1. Passivierung der Emitteroberfläche zur Reduzierung der ORG.
2. Anpassung des Tiefenprofils zur Maximierung von τ_e .

Im ersten Teil dieses Kapitels (Abschnitt 5.1) wird deshalb zunächst ein Überblick gegeben über (i) Simulationsergebnisse zur Optimierung des Emitter–Tiefenprofils, (ii) verschiedene Typen von in der Photovoltaik gebräuchlichen Emittern sowie (iii) in der Literatur beschriebenen Ergebnissen zur Passivierung der Emitteroberfläche mit Hochtemperatur–SiO₂. Die theoretischen Grundlagen zur Berechnung von J_{0e} aus der Messung der effektiven Ladungsträgerlebensdauer sind in Kapitel 4.1.2 beschrieben. Hierauf basiert die Bestimmung von J_{0e} im überwiegend experimentellen, zweiten Teil des Kapitels (Abschnitt 5.2). Dort wird erstmals eine ausführliche experimentelle Lebensdauerstudie zur Optimierung der Niedertemperatur PECVD SiN_x–Passivierung auf Phosphor–diffundierten Emittern vorgestellt. Ein Vergleich der resultierenden ORG mit Literaturdaten beweist, daß die im Rahmen dieser Arbeit optimierten PECVD SiN_x–Schichten eine durchaus mit Hochtemperatur–SiO₂ vergleichbare Passivierqualität aufweisen.

5.1 Passivierung von n^+ -dotierten Emittern

Die Analyse von Transport und Rekombination in inhomogenen, hochdotierten Emittern erfordert die Modellierung folgender Si-Materialparameter in Abhängigkeit von der lokalen Dotierkonzentration:

1. Die Ladungsträgerlebensdauer, die in hochdotiertem Si durch die Auger-Rekombination begrenzt wird [HH90,ASHA97].
2. Die Ladungsträger-Beweglichkeit [DL81,Kla92]
3. Die Reduktion der Bandlücke (engl. bandgap narrowing, BGN) [ARW78,Sch98a]

Obwohl Si eines der am besten untersuchten Materialien ist, sind Hochdotierungs-Effekte noch relativ schlecht erforscht. Meist wird das Verhalten von n^+ -dotierten Emittern mit numerischen Methoden simuliert. Es gibt auch eine Anzahl von analytischen Modellen zur Berechnung der Injektion von Minoritätsladungsträgern in hochdotierte Emitter [FS81,AS84,PNL86,CB89,BLLS97]. Diese unterscheiden sich jeweils darin, welche Modelle zur Beschreibung der einzelnen Si-Materialparameter verwendet werden. Ein Vergleich verschiedener Modelle wurde kürzlich von Altermatt et al. [ASC⁺00] mit Hilfe des 2-dimensionalen Simulationsprogrammes DESSIS unter Einbeziehung der neuesten Daten für hochdotiertes Si durchgeführt. Eine systematische experimentelle Untersuchung von SiO₂-passivierten Emittern in Abhängigkeit vom Emitter-Tiefenprofil und den Prozeßbedingungen während und nach der Oxidation (Einfluß von FGA, Alneal etc.) findet man bei King et al. [KSS90,Kin90] und Cuevas et al. [CGMB⁺94,CBGMD95,CBGMD96].

Um die Zusammenhänge des Rekombinationsverhaltens von Emittern zu verdeutlichen, werden im folgenden die wichtigsten Resultate der Simulationsrechnungen von Alamo et al. [AS84] sowie Park und Aberle [PNL86,Abe91] zusammengefaßt. Deren Ziel war die Minimierung der Rekombinationsrate im Emitter durch Anpassung des Tiefenprofils. In beiden Fällen wurden die Berechnungen für Gauß-förmige Diffusionsprofile durchgeführt. Ein Vergleich mit den in dieser Arbeit an realen Emittern gemessenen Daten zeigt (siehe Kapitel 5.2.5), daß die Simulationsergebnisse eine sehr gute Orientierungshilfe bei der Einschätzung der Rekombinationsverhältnisse für reale Emitter-Tiefenprofile bieten.

Bezüglich der Bedeutung der im Volumen und an der Oberfläche des Emitters vorkommenden Rekombinationsmechanismen werden mehrere Typen von Emittern unterschieden:

1. Man nennt einen Emitter *transparent*, wenn alle Ladungsträger, die an einem En-

de des Emitters generiert werden, das andere Ende des Emitters erreichen können. Man berücksichtigt also nur den Einfluß der ORG auf das Rekombinationsverhalten [SLT79]. Zur Beschreibung von realen Emittern ist diese Betrachtungsweise jedoch zu stark vereinfacht, da die Rekombination im Volumen des Emitters nicht vernachlässigt werden kann.

2. Die meisten realen Emitter in hocheffizienten Solarzellen sind *quasi-transparent*, d.h. es spielt sowohl die Rekombination im Volumen des Emitters als auch an dessen Oberfläche eine Rolle. Zur Beschreibung des Verhältnisses der ORG zur Ladungsträgerlebensdauer im Emitter–Volumen kann ein sogenannter Transparenzfaktor definiert werden.
3. Im Fall von sehr hochdotierten bzw. tiefen Emittern, wie zum Beispiel bei Punktkontakt–Solarzellen [SBC⁺84], ist die Rekombination im Emittervolumen so groß, daß die Rekombination an der Oberfläche völlig vernachlässigt werden kann. Diese Emitter sind *undurchsichtig*. Der Transparenzfaktor ist Null.

Das Verhalten der Gesamtrekombination bei zunehmender Dotierung hängt davon ab, ob die Gesamtrekombination (i) von der ORG an der Emitteroberfläche oder (ii) der Rekombination im Volumen des Emitters begrenzt wird. Im ersten Fall spricht man von oberflächenbegrenzten Emittern, im zweiten Fall von diffusionsbegrenzten Emittern. Abbildung 5.1 aus [Abe91] zeigt den enormen Einfluß der ORG an der Solarzellenvorderseite S_e auf J_{0e} als Funktion der Oberflächendotierkonzentration N_s . Es wurde eine feste Emittertiefe von 1 μm angenommen. Das Ergebnis dieser Simulation ist folgendes:

1. Bei oberflächenbegrenzten Emittern ($S_e \rightarrow 0$ cm/s) ist der Einfluß der Rekombination im Emittervolumen umso stärker, je niedriger die ORG ist. Deshalb steigt in diesem Fall J_{0e} mit zunehmender Dotierung stark an. Aus Abbildung 5.1 ist ersichtlich, daß eine ORG von $S_e \leq 10^3$ cm/s ausreichend ist für eine optimale Emitterpassivierung.
2. Bei diffusionsbegrenzten Emittern ($S_e \rightarrow 10^6$ cm/s) hingegen sinkt J_{0e} mit zunehmender Dotierung¹, durchläuft ein Minimum zwischen 10^{19} und 10^{20} cm⁻³ und steigt für sehr hohe Oberflächendotierkonzentrationen wieder an. Die Verringerung von J_{0e} mit zunehmendem N_s kommt zustande, da das ebenfalls ansteigende elektrische Feld Ladungsträger von der Oberfläche fernhält. Deswegen passivieren Emitter die Oberfläche. Bei weiterer Zunahme von N_s geht dieser Einfluß in Sättigung und die Rekombination im Emittervolumen wird dominant.

¹Das gleiche passiert bei zunehmender Emittertiefe.

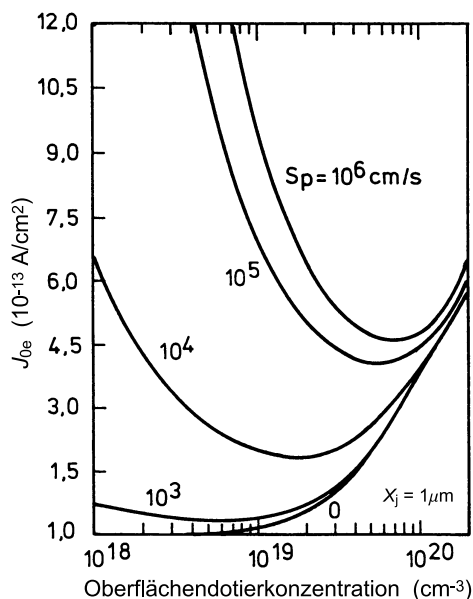


Abbildung 5.1: Berechneter Emittersättigungsstrom als Funktion der Oberflächendotierkonzentration für verschiedene ORG-Werte S_e an der Emitteroberfläche [Abe91].

Cuevas et al. [CBGMD96] hat diesen Zusammenhang durch Messung von J_{0e} für SiO_2 -passivierte und vollständig metallbeschichtete n^+ -diffundierte Emittler als Funktion des Schichtwiderstandes experimentell untersucht. Aus der Abbildung 5.2 geht hervor, daß die ORG von Oxid-passivierten n^+ -dotierten Emitteroberflächen für typische Diffusionsprofile im Bereich $10^2 - 10^4$ cm/s liegt.

Zur Veranschaulichung der Zusammenhänge zwischen Emitter-Tiefenprofil, J_{0e} und Transparenzfaktor zeigt Abbildung 5.3 die von Alamo et al. [AS84] berechneten Iso-Transparenzfaktor- und Iso- J_{0e} -Linien eines gaußförmigen n^+ -dotierten Emitters als Funktion der Oberflächendotierkonzentration und der Emittertiefe. Die Kurven der Bilder (a) und (b) wurden für $S_e = \infty$ cm/s berechnet und die der Bilder (c) und (d) für eine ausreichend niedrige ORG von $S_e = 10^3$ cm/s. Da die ORG an realen Emitteroberflächen ca. $10^2 - 10^4$ cm/s beträgt, kann man aus diesen Bildern für eine gegebenes Tiefenprofil den theoretisch minimal möglichen J_{0e} -Wert ablesen. Die Gültigkeit dieser Simulationen wird in Abschnitt 5.2.5 anhand von J_{0e} -Messungen an Emittlern mit bekanntem Tiefenprofil überprüft.

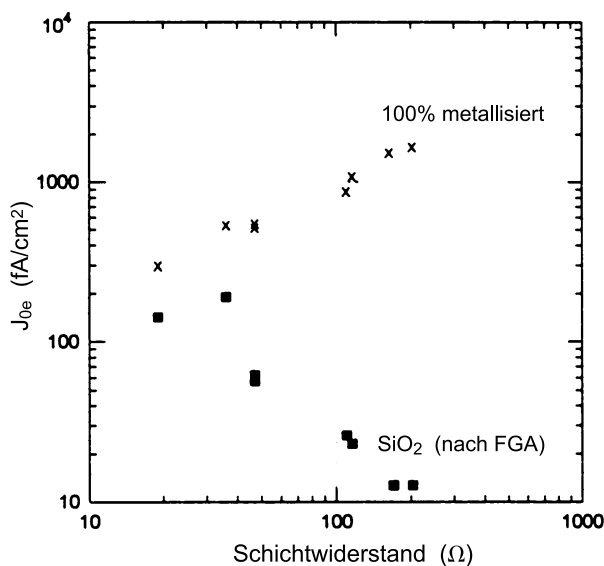


Abbildung 5.2: Gemessene Emittersättigungsstromdichte für Oxid-passivierte bzw. vollständig metallbeschichtete n^+ -diffundierte Emitter als Funktion des Schichtwiderstandes [CBGMD96].

Neben dem Rekombinationsverhalten muß bei der Optimierung des Emitter-Tiefenprofils beachtet werden, daß eine zu starke Verringerung der Dotierkonzentration zu einer reduzierten Querleitfähigkeit und einem erhöhten Kontaktwiderstand führt, was sich als erhöhter Serienwiderstand negativ auf den Füllfaktor der Solarzelle auswirkt. Optimal sind folglich *selektive* oder zweistufige Emitter, d.h. Emitter mit einer lokalen Tiefdiffusion unter den Metallkontakten ($S_e \approx 10^6$ cm/s) und einer flachen Diffusion im Zwischenfingergebiet. Unter Einbeziehung der elektrischen Eigenschaften haben Aberle [Abe91] sowie Sterk und Glunz [SGKW94, Ste95, Glu95] Simulationsrechnungen zur Optimierung von selektiven Emittlern für hocheffiziente Solarzellen mit aufgedampften Kontakten durchgeführt.

5.2 PECVD SiN_x -passivierte n^+ -dotierte Emitter

Nach der Einführung von thermischem SiO_2 als passivierende Antireflexschicht auf der Solarzellen-Vorderseite konnten Mitte der 80er Jahre erstmals Wirkungsgrade von über 20% erzielt werden [BG86]. In jüngster Zeit wurde am ISFH eine alternative Passiviermethode entwickelt – die Oberflächenpassivierung mittels Niedertemperatur-PECVD Silizi-

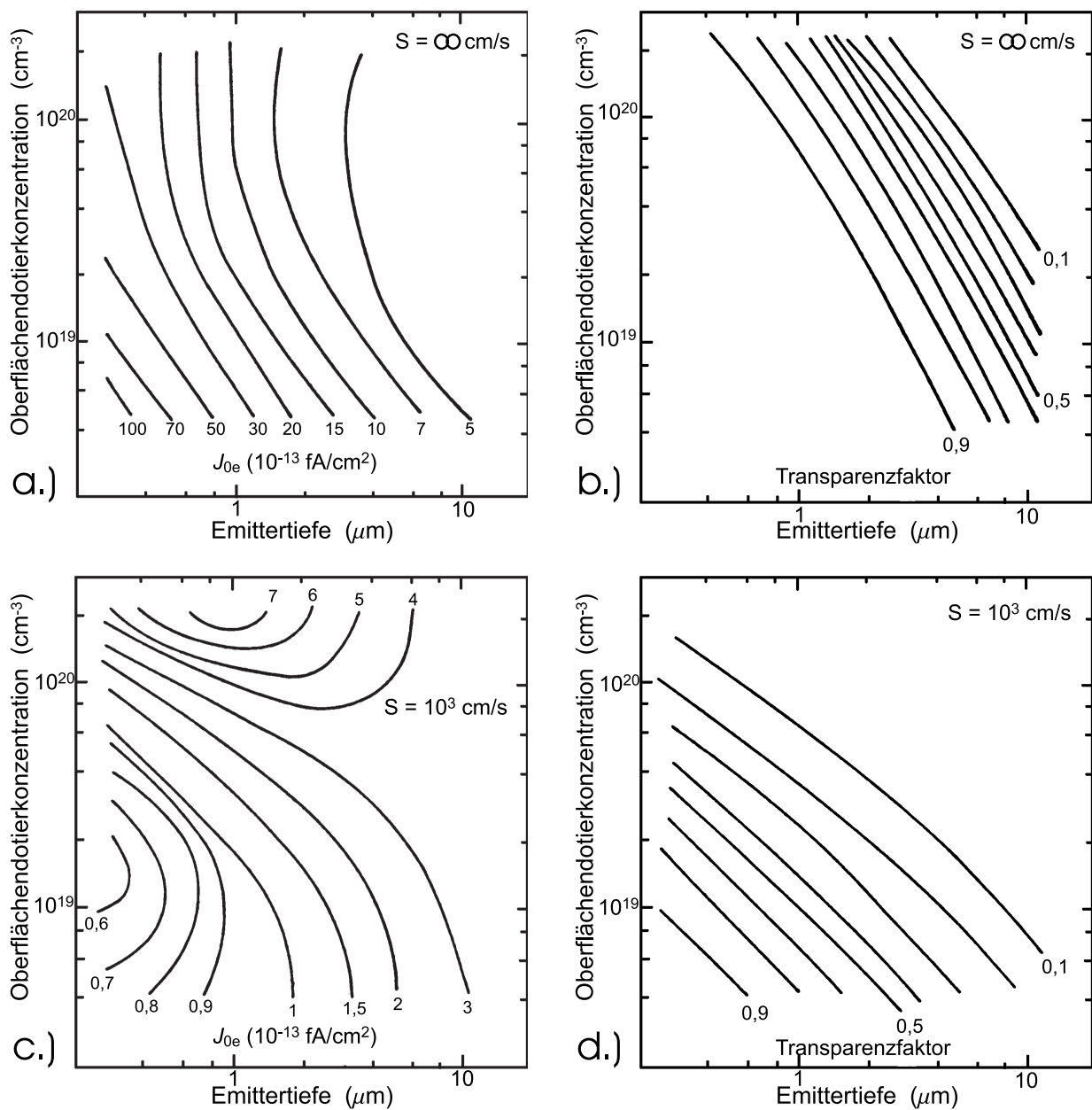


Abbildung 5.3: Berechnete Iso-Transparenzfaktor- sowie Iso- J_{0e} -Linien von gaußförmigen n-dotierten Emmitern als Funktion der Oberflächendotierkonzentration und der Emittertiefe [AS84]. Die Simulationen wurden unter Verwendung von $n_i = 1,45 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ durchgeführt für $S_e = \infty \text{ cm/s}$ (Bilder (a) und (b)) und für eine ORG von $S_e = 10^3 \text{ cm/s}$ (Bilder (c) und (d)).

umnitrid. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Passivierqualität von PECVD SiN_x -Schichten auf Phosphor-dotierten Emittlern erstmals systematisch untersucht. Das wichtigste Resultat dieser Studie ist eine hervorragende Niedertemperatur-Passivierung auf n^+ -dotierte Emittlern, deren elektronische Qualität mit Hochtemperatur- SiO_2 vergleichbar ist und deren optische Eigenschaften sogar überlegen sind.

Die Optimierung der Passivierqualität erfolgte mittels MW-PCD-Messungen der Ladungsträgerlebensdauern (siehe Kapitel 4.1). Hierfür wurden Testproben hergestellt, die auf beiden Seiten einen Emitter aufwiesen. Für die Abscheidung der SiN_x -Schichten standen drei PECVD-Verfahren zur Verfügung: (i) Hochfrequenz- und (ii) Niederfrequenz-Parallelplatten- sowie (iii) Remote-Verfahren (siehe Kapitel 2.3.2). Die Eigenschaften der SiN_x -Schichten sollten dabei jeweils an die durch die unterschiedlichen Herstellungsprozesse von Solarzellen bedingten Anforderungen angepaßt werden. Bei den verschiedenen PECVD-Verfahren wurden deshalb folgende Einflüsse auf die Passivierqualität untersucht:

- PECVD-Abscheideparameter, d.h. Abscheidetemperatur, Druck, Plasmaleistung sowie Gasflüsse von Silan und Ammoniak (siehe Abschnitt 5.2.2).
- Texturierung der Si-Oberfläche mit zufälligen Pyramiden (siehe Abschnitt 5.2.2).
- Stabilität unter UV-Beleuchtung (siehe Abschnitt 5.2.3).
- Stabilität bei 500°C -Temperatur. Dies ist besonders interessant für die Nachbehandlung der Solarzellen-Metallisierung, denn SiN_x -Schichten können bei der Verbesserung des Kontaktwiderstandes von aufgedampften Kontakten einer Temperaturbelastung von maximal 500°C ausgesetzt sein (siehe Abschnitt 5.2.3).
- Stabilität bei kurzzeitiger Temperatur zwischen 750 und 900°C , da SiN_x -Schichten beim Durchfeuern von Siebdruck-Kontakten kurzzeitig diesen hohen Temperaturen ausgesetzt werden (siehe Abschnitt 5.2.4).
- Vorhandensein eines für Solarzellen-Vorderseiten typischen Metallgitters (siehe Abschnitt 5.2.7).

Die resultierenden J_{0e} -Werte wurden mit den Ergebnissen an Solarzellen verglichen (siehe Abschnitt 5.2.7). Aus den Messungen des Emitter-Tiefenprofils und der J_{0e} -Werte wurde mit Hilfe des eindimensionalen Bauelementesimulationsprogramms PC-1D [Bas90] die ORG an der Emitteroberfläche bestimmt (siehe Abschnitt 5.2.6) und mit der ORG von SiO_2 -passivierten Emittlern verglichen.

5.2.1 Präparation der Proben

Als Substrat wurden glanzgeätzte, *p*-dotierte FZ Si-Wafer mit einem spezifischen Widerstand von 1,5 Ωcm und einer Dicke von 300 μm verwendet. Alle Wafer wurden zunächst RCA-gereinigt. Die n⁺-dotierten Emitter wurden dann in einem offenen Quarzrohrfen durch Eindiffusion von Phosphoratomen aus der Gasphase (POCl₃) erzeugt. Abbildung 5.4 zeigt alle in dieser Arbeit untersuchten Emitterprofile, die dazugehörigen Daten sind in Tabelle 5.2 zusammengefaßt. Der Schichtwiderstand wurde mittels 4-Punkt-Messung [Sch90b] ermittelt. Das Phosphor-Tiefenprofil wurde mit Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) von Herrn Dr. Maßeli an der Universität Kassel gemessen. Folgende typische Emitterprofile wurden untersucht:

- Emitter A entspricht dem sogenannten ISFH-Standard-Emitter mit einem Schichtwiderstand ρ_s von 100 Ω/□, einer Oberflächendotierkonzentration von $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und einer Emittertiefe von 0,4 μm. Dieses Emitter-Tiefenprofil hat sich bei den am ISFH entwickelten Solarzellen mit aufgedampften Metallkontakten als optimal erwiesen [Ver98, Hüb98, Met00]. Es ergibt sich bei einer Temperatur von 830°C nach einer 20 minütigen Belegung mit POCl₃ und einem anschließenden ebenfalls 20 minütigen Eintreiben des Phosphors in einer N₂-Atmosphäre.
- Die Emitter B bis E wurden mit einem Doppeldiffusions-Verfahren hergestellt. Im ersten Diffusionsschritt wurden sie genauso diffundiert wie Emitter A. In einem zweiten Hochtemperaturschritt wurde der Phosphor bei Temperaturen zwischen 950 und 1050°C weiter in das Si eingetrieben. Die Emitter unterscheiden sich folgendermaßen: Bei Emitter B und C wurde das während der POCl₃-Belegung entstehende Phosphorglas nicht entfernt (Diffusion aus unendlicher Quelle), während sie bei Emitter D und E vor der Oxidation abgeätzt wurde (Diffusion aus endlicher Quelle). Derartige Emitter werden für hocheffiziente Si-Solarzellen verwendet, die mittels Photolithographie und Lift off hergestellte Metallkontakte besitzen [Ham95].
- Emitter F ist ein typisches Emitter-Tiefenprofil von Solarzellen mit siebgedruckten Kontakten [MWS96]. Diese zeichnen sich durch folgende Besonderheiten aus: (i) Der Kontaktwiderstand ist generell höher als bei aufgedampften Metallkontakten. Deswegen muß der Emitter wesentlich höher dotiert sein. (ii) Da Siebdruckkontakte durch den Emitter hindurchspiken und einen Kurzschluß verursachen können, muß der Emitter ausreichend tief sein. Aus diesen Gründen wurde Emitter F durch eine Phosphordiffusion bei relativ hoher Temperatur ($\geq 850^\circ\text{C}$) hergestellt. Die Zeiten

und Gasflüsse waren die gleichen wie beim ISFH-Standard-Emitter A.

Vor der SiN_x -Beschichtung wurde die P_2O_5 -Schicht sowie eine bei Emitter B – E vorhandene SiO_2 -Schicht naßchemisch in verdünnter Flußsäure abgeätzt. Die SiN_x -Schichtdicke für diese Charakterisierungsexperimente entsprach mit 60 – 80 nm etwa der Dicke einer Antireflexbeschichtung. Die Temperungen der SiN_x -Schichten bei 500°C unter Formiergas (engl. forming gas anneal, FGA) wurden in einem offenen Quarzrohrföfen durchgeführt. Für die kurzzeitigen Temperungen (< 60 sec) bei hohen Temperaturen (750 und 900°C) wurde hingegen ein Infrarot-Durchlauföfen (RTC LA-310) verwendet, in dem auch die Siebdruckkontakte gefeuert wurden (siehe Kapitel 3). Vor der Bestimmung der Ladungsträgerlebensdauer nach dem Tempern wurden die Proben beidseitig mindestens je 12 h unter einer Halogenlampe beleuchtet.

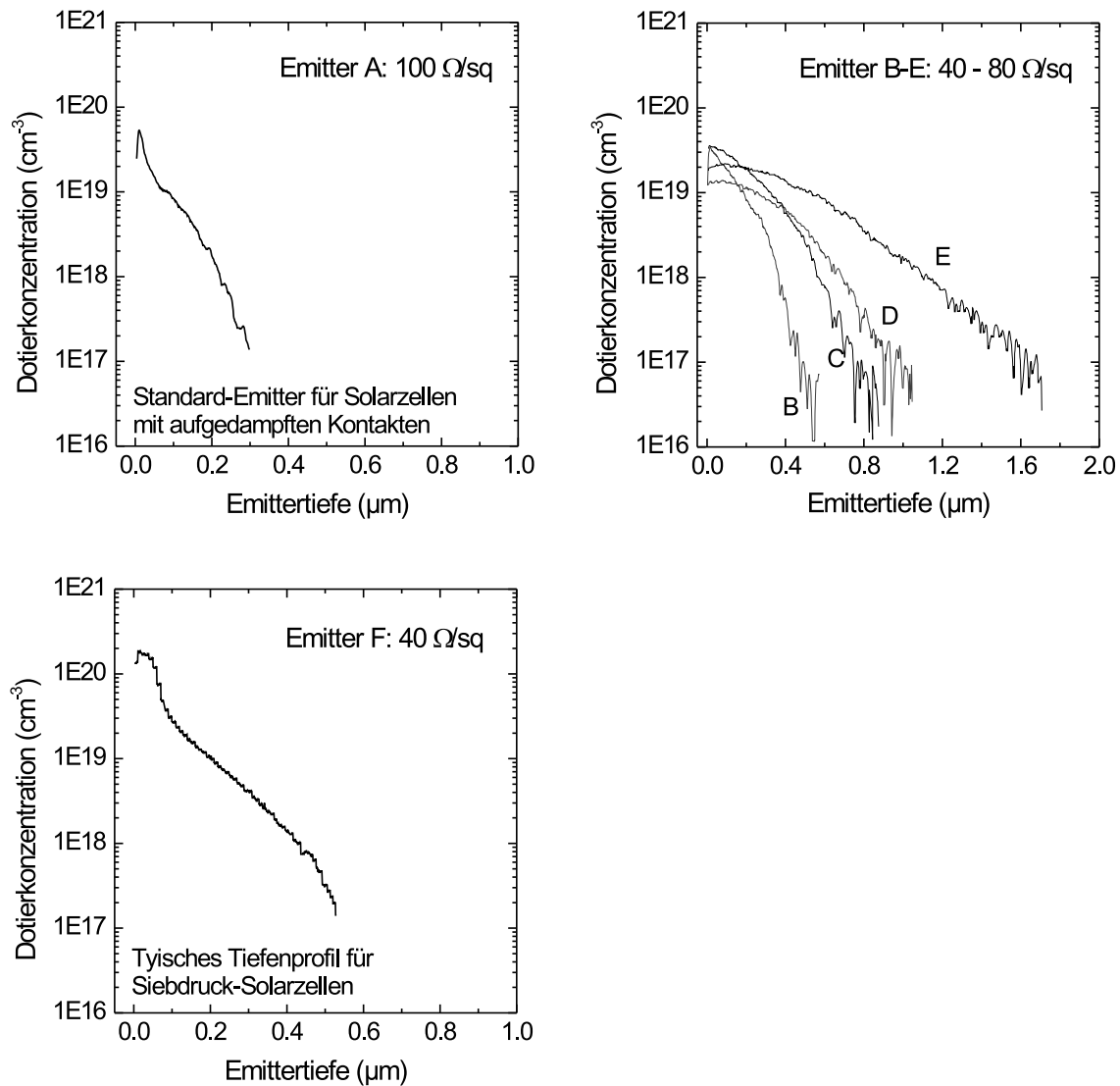


Abbildung 5.4: Gemessene SIMS-Tiefenprofile der untersuchten n^+ -dotierten Emittter: (i) ISFH-Standard-Emitter A ($100 \Omega/\text{sq}$), (ii) Emittter B – E ($40 - 80 \Omega/\text{sq}$): jeweils entstanden durch unterschiedliche Oxidation von Emittter A, (iii) Emittter F ($40 \Omega/\text{sq}$): typisches Tiefenprofil für Solarzellen mit siebgedruckten Kontakten. Die Hintergrunddotierung des p -dotierten Si-Wafers beträgt $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

5.2.2 Einfluß der PECVD-Abscheideparameter auf J_{0e}

LF- SiN_x -Schichten müssen einer Temperung unter Formiergas unterzogen werden, um die Si-Oberfläche effektiv passivieren zu können. Aus diesem Grund wird in diesem Abschnitt die Passivierqualität von HF- und Remote- SiN_x -Schichten mit den LF- SiN_x -Schichten nach FGA bei 500°C verglichen. Abbildung 5.5 links zeigt die Abhängigkeit der gemessenen J_{0e} -Werte der verschiedenen SiN_x -Schichten von der Abscheidetemperatur. Offensichtlich hat die Abscheidetemperatur für alle drei untersuchten PECVD-Verfahren einen großen Einfluß auf die Passivierqualität². Mit Ausnahme von HF- SiN_x -Schichten, die einen niedrigen n_{633} -Wert von 1,9 haben, liegt die optimale Abscheidetemperatur, unabhängig von dem PECVD-Verfahren, zwischen 350 und 450°C . Dieses Resultat ist in guter Übereinstimmung mit einer früheren Parameterstudie zur Optimierung der Passivierqualität von SiN_x -Schichten auf p -Si (siehe auch Kapitel 2.3.2).

Im folgenden Experiment wurde die Abscheidetemperatur konstant auf 400°C gehalten, da bei dieser Abscheidetemperatur die niedrigsten J_{0e} -Werte erzielt wurden. Der Einfluß der anderen vier wichtigen Abscheideparameter (Druck, Plasmaleistung, Gasflüsse von Silan und Ammoniak) wurde mittels Central Composite Experimenten untersucht. Das wichtigste Resultat dieser Experimente ist in Abb. 5.5 rechts dargestellt: Für Remote- und HF- SiN_x -Schichten korreliert die Qualität der Oberflächenpassivierung stark mit dem Brechungsindex. Und zwar wird J_{0e} mit steigendem Brechungsindex kleiner und sättigt ab $n_{633} = 2,0$. Der niedrigste gemessene J_{0e} -Wert auf Emitter A beträgt 100 fA/cm^2 . Im Fall von LF- SiN_x erhält man hingegen ein völlig anderes Ergebnis: LF- SiN_x -Schichten zeigen (i) nur eine schwache Korrelation zwischen Oberflächenpassivierung und Brechungsindex und (ii) der minimale J_{0e} -Wert von 210 fA/cm^2 ist um einen Faktor 2 schlechter als die Passivierqualität der HF- und Remote- SiN_x -Schichten. Es sollte hier bemerkt werden, daß die in Abb. 5.5 rechts dargestellten J_{0e} -Werte für LF- SiN_x nach einer Temperung bei 500°C unter Formiergas gemessen wurden (siehe hierzu Abschnitt 5.2.3).

In den SiN_x -Schichten nimmt die optische Absorption für kleine Wellenlängen ($< 500 \text{ nm}$) mit steigendem n_{633} stark zu (siehe auch Kapitel 6.5). Dies führt für $n_{633} > 2,3$ zu einer deutlichen Reduktion des Photostromes von Solarzellen. Die Optimierung der SiN_x -Schichten als passivierende Antireflexschicht auf Si-Solarzellen erfordert deshalb zusätzlich eine Berücksichtigung der optischen Eigenschaften der SiN_x -Schichten sowie evtl. vorhandener Einkapselmaterialien (falls die Solarzellen in Module eingebettet sind). Aus der de-

²Die Ursache ist, daß die Beweglichkeit von H stark temperaturabhängig ist (siehe hierzu auch Abschnitt 6.1).

taillierten Untersuchung der optischen Eigenschaften von SiN_x-passivierten Si-Solarzellen von Nagel [Nag02, NAH98] geht hervor, daß für HF- und Remote-SiN_x-passivierte Si-Solarzellen, die in Photovoltaik-Module mit einer Vorderseitenabdeckung aus Glas eingekapselt sind, $n_{633} = 2, 20$ optimal ist.

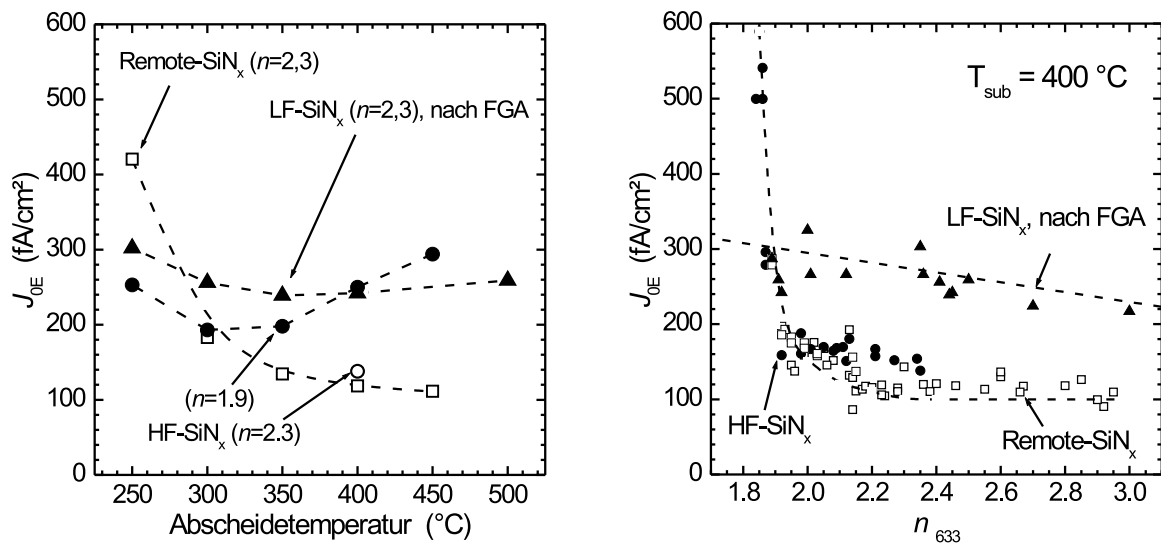


Abbildung 5.5: Gemessene J_{0e} -Werte auf dem ISFH-Standard-Emitter A als Funktion der Abscheidetemperatur (links) und als Funktion von n_{633} (rechts). Die Proben sind passiviert mit Remote-SiN_x (Quadrate), HF-SiN_x (Kreise) und LF-SiN_x (Dreiecke). Die LF-SiN_x-Schichten wurden bei 500 °C unter Formiergas getempert.

5.2.3 Stabilität nach 500 °C-Temperung und UV-Beleuchtung

500 °C-Temperung

Manche Herstellungsprozesse von hocheffizienten Si-Solarzellen beinhalten Temperschritte bis zu 500 °C, um den Kontaktwiderstand von aufgedampften Metallkontakten zu verbessern. Deswegen wurde J_{0e} von SiN_x-passivierten Emittlern nach einer Temperung bei 500 °C unter Formiergas bestimmt. Die SiN_x-Schichten wurden zuvor bei 400 °C abgeschieden. Bei den Emittlern handelt es sich um den ISFH-Standard-Emitter A.

Abbildung 5.6 links zeigt die gemessenen J_{0e} -Werte von LF-SiN_x als Funktion der Ab-

scheidetemperatur direkt nach der Abscheidung sowie nach einer 10-minütigen Temperung unter Formiergas: Man sieht, daß J_{0e} zwar mit ansteigender Abscheidetemperatur deutlich abnimmt, die Passivierqualität aber erst durch eine Temperung unter Formiergas wesentlich verbessert wird. Nach FGA zeigen die J_{0e} -Werte eine nur geringfügige Abhängigkeit von der Abscheidetemperatur, die niedrigsten Werte liegen bei $\approx 220 \text{ fA/cm}^2$. In einem zweiten Experiment wurde die Passivierqualität von LF- SiN_x bei einer konstanten Abscheidetemperatur von 400°C als Funktion von n_{633} untersucht (siehe Abbildung 5.6 rechts): Direkt nach der Beschichtung streuen die J_{0e} -Werte über einen weiten Bereich (300 und 900 fA/cm^2) und zwar unabhängig von der Schichtzusammensetzung. Eine 10-minütige Temperung unter Formiergas verbessert die Passivierqualität wie im vorangegangenen Experiment deutlich bis auf minimale J_{0e} -Werte von $\approx 210 - 330 \text{ fA/cm}^2$. Der niedrige J_{0e} -Wert der HF- und Remote- SiN_x -Schichten von 100 fA/cm^2 wird jedoch nicht erreicht.

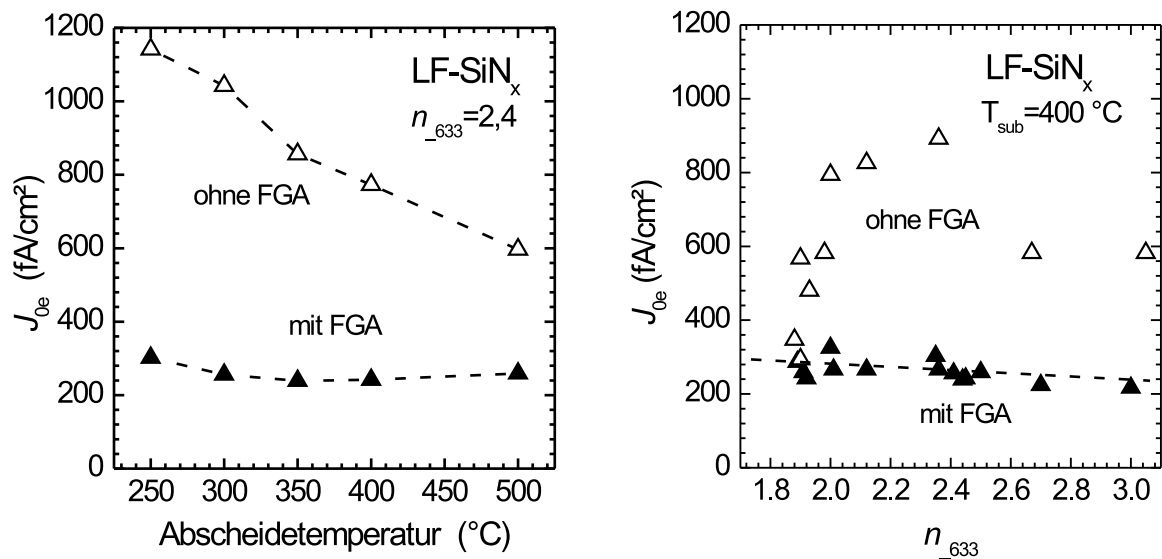


Abbildung 5.6: Gemessene J_{0e} -Werte auf dem ISFH-Standard-Emitter A passiviert mit LF- SiN_x als Funktion der Abscheidetemperatur (links) und als Funktion n_{633} (rechts). Die LF- SiN_x -Schichten werden durch eine Temperung bei 500°C unter Formiergas (gefüllte Dreiecke) deutlich verbessert gegenüber dem J_{0e} -Wert direkt nach der PECVD-Abscheidung (offene Dreiecke).

Im Gegensatz zu LF- SiN_x ist die Temperstabilität der Oberflächenpassivierung von HF- und Remote- SiN_x abhängig von der Schichtzusammensetzung. Abbildung 5.7 links zeigt

als repräsentatives Beispiel die gemessenen J_{0e} -Werte von HF- SiN_x -Schichten als Funktion von n_{633} vor und nach FGA bei 500°C . Schichten mit einem hohen N-Anteil ($n_{633} \leq 1,9$) degradieren so stark, daß die Passivierung praktisch vollständig verschwindet. Bei höherem Si-Anteil ($n_{633} \geq 2,0$) ist die Oberflächenpassivierung der SiN_x -Schichten hingegen stabil (siehe Abbildung 5.7 rechts). Gemessen wurde J_{0e} als Funktion der Temperdauer in 10-Minuten Schritten insgesamt 60 min.

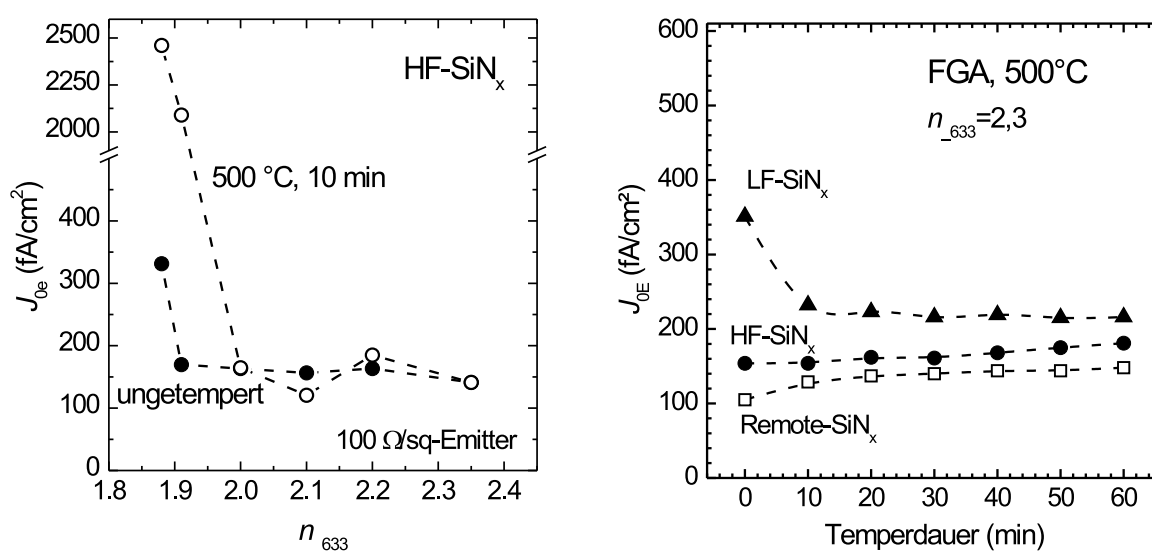


Abbildung 5.7: Links: Vergleich der gemessenen J_{0e} -Werte von HF- SiN_x -passivierten $100\text{-}\Omega/\text{sq}$ n^+ -dotierten Emmitern vor (gefüllte Kreise) und nach (offene Kreise) einer 10-minütigen Temperung bei 500°C unter Formiergas als Funktion von n_{633} . Die HF- SiN_x -Schichten wurden bei einer Abscheidetemperatur von 400°C abgeschieden.

Rechts: Gemessene J_{0e} -Werte auf dem ISFH-Standard-Emitter A passiviert mit Remote- SiN_x (Quadrate), HF- SiN_x (Kreise) und mit LF- SiN_x (Dreiecke) nach Temperung bei 500°C als Funktion der Zeit ($n_{633} = 2,3$).

Bei der Untersuchung der Stabilität der SiN_x -Schichten bei einer 500°C -Temperung stellt sich – wie schon im vorangegangenen Abschnitt – heraus, daß sich das Verhalten der Passivierungsqualität von Remote- und HF- SiN_x grundsätzlich vom Verhalten von LF- SiN_x unterscheidet. Wahrscheinlich ist bei LF- SiN_x dieser Unterschied zum HF- und Remote- SiN_x auf das Ionenbombardement der Si-Oberfläche während der Abscheidung zurückzuführen [Ram95]. Da beim LF- SiN_x die Anregungsfrequenz mit 100 kHz deutlich unterhalb der

Plasmafrequenz (~ 4 MHz) liegt, können die Ionen der Anregung folgen und prallen mit hohen Energien auf der zu beschichteten Oberfläche auf. Sowohl beim HF- als auch beim Remote- SiN_x erfolgt kein Ionenbombardement der Si-Oberfläche, da im Fall der hochfrequenten Anregung (13,56 MHz) die Ionen nicht in der Lage sind, dem elektrischen Feld zu folgen und beim Remote- SiN_x die Anregung des Plasmas außerhalb der Beschichtungskammer stattfindet.

UV-Beleuchtung

Zur Untersuchung der UV-Stabilität von SiN_x -Schichten wurden diese von beiden Seiten mit einer UV-Bestrahlungslampe (Firma Hönle, Typ 400F) beleuchtet. Das Spektrum der UV-Lampe (siehe Abbildung 5.8) unterscheidet sich folgendermaßen vom Sonnenspektrum: Die UV-Lampe emittiert Wellenlängen von bis zu 250 nm, wohingegen im Sonnenspektrum nach Passieren der Erdatmosphäre (AM1,5) nur Wellenlängen oberhalb von 310 nm vorkommen. Zusätzlich ist die Intensität der Bestrahlungslampe im UV-Bereich wesentlich höher als die der Sonne. Sie beträgt bei 400 nm das doppelte, bei 320 nm sogar mehr als das Zehnfache der solaren Strahlungsintensität. Für die UV-Tests wurde deshalb ein Kantenfilter verwendet, um alle Wellenlängen unterhalb von 315 nm auszufiltern.

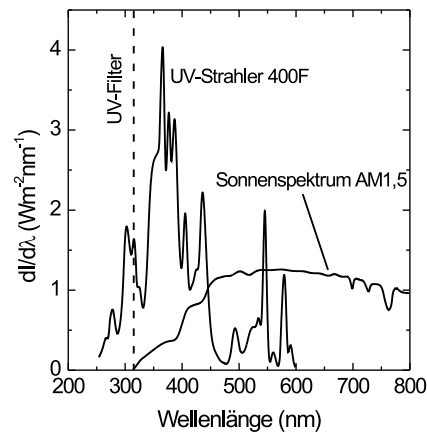


Abbildung 5.8: Spektrum der UV-Bestrahlungslampe 400F (Fa.Hönle) und AM1,5 Sonnenspektrum.

Üblicherweise verwendete Solarmodulgäser können als kürzeste Wellenlänge 340 nm transmittieren, der UV-Test ist also härter als die Belastung der Si-Solarzellen im eingekapselten PV-Modul. Eine UV-Bestrahlung von 120 Stunden unter der UV-Lampe entspricht etwa einem Jahr bei Beleuchtungsbedingungen im Freien. In [LMAH96, Lau01] sind das Spektrum der UV-Lampe und der UV-Test näher beschrieben.

Die Oberflächenpassivierung von SiN_x -Schichten auf n^+ -dotierten Emittern direkt nach der Abscheidung zeigen unter UV-Beleuchtung keinerlei Degradation. Eine durch nachträgliches Tempern verbesserte Passivierqualität steigt allerdings unter UV-Beleuchtung wieder langsam bis auf den ursprünglichen Wert an (siehe Abb. 5.9). Eine Degradation der Passivierqualität nach dem Tempern ist u.U. auch schon bei der Beleuchtung unter einer Halogenlampe (untere Grenzwellenlänge 400 nm) zu beobachten. Um jeweils nur den stabilen Zustand der Oberflächenpassivierung zu messen, wurden im folgenden Abschnitt deshalb vor der τ_{eff} -Messung alle getemperten SiN_x -Schichten mindestens je 12 Stunden auf beiden Seiten unter einer 120 W Halogenlampe beleuchtet.

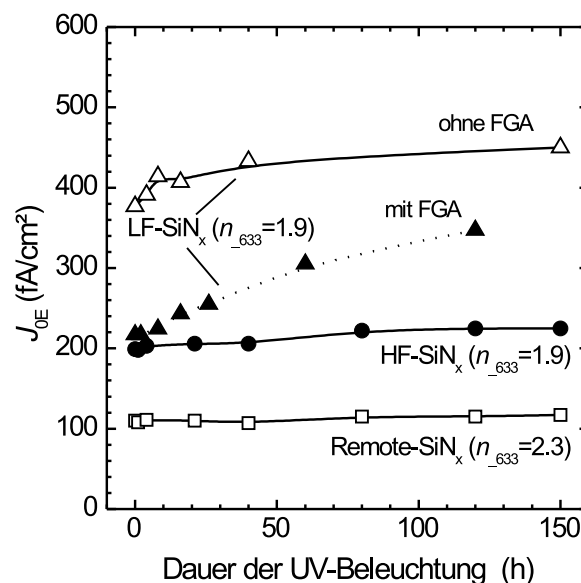


Abbildung 5.9: Gemessene J_{0e} -Werte auf dem ISFH-Standard-Emitter A passiviert mit Remote- SiN_x (Quadrate), HF- SiN_x (Kreise) und mit LF- SiN_x (Dreiecke) als Funktion der Dauer der UV-Beleuchtung (untere Grenzwellenlänge 315 nm). Eine Beleuchtung von 120 Stunden unter der UV-Lampe entspricht 1 Jahr unter Außenbedingungen

5.2.4 Stabilität bei Temperungen zwischen 750 – 900°C

Die Herstellung von Siebdruckkontakten erfordert das Durchfeuern von Metallpasten durch die Passivier- bzw. Antireflexschicht bei Temperaturen oberhalb von 750°C (siehe Kapitel 3). Um für Solarzellen mit siebgedruckten Vorderseitenkontakten die Passivierqualität im Zwischenfingergebiet zu optimieren, wurde deshalb das Verhalten der Passivierqualität nach kurzzeitigen Temperungen bei Peaktemperaturen zwischen 750 und 900°C untersucht. Diese Messungen wurden ebenfalls an dem quasi-transparenten Emitter A anstatt an dem für Siebdruck-Solarzellen typischen Emitter-Tiefenprofil F durchgeführt, da auf dem ersteren der Einfluß der Oberflächenpassivierung deutlicher zutage tritt. Vorversuche haben gezeigt, daß LF- SiN_x -Schichten bei Temperaturen über 500°C eine wesentlich schlechtere Temperstabilität bezüglich der Oberflächenpassivierung aufweisen als HF- und Remote- SiN_x -Schichten. Da sich außerdem HF- und Remote- SiN_x -Schichten bei allen bisherigen Versuchen gleichartig verhalten haben, wurde die Untersuchung der Stabilität der Oberflächenpassivierung bei Temperungen zwischen 750 – 900°C ausschließlich für Remote- SiN_x durchgeführt.

Abbildung 5.10 zeigt die gemessenen J_{0e} -Werte von Remote- SiN_x -passivierten n^+ -dotierten Emittlern nach kurzzeitigen Temperungen (< 30 sec) bei Peaktemperaturen zwischen 750 und 900°C. Die Temperstabilität hängt wiederum stark vom Brechungsindex ab: J_{0e} steigt für kleine Brechungsindizes ($n_{633} < 2,0$) bei Erhöhung der Temperatur kontinuierlich stark an. Die SiN_x -Schichten mit $n_{633} > 2,0$ verhalten sich hingegen alle ähnlich. Bemerkenswert ist, daß bei diesen SiN_x -Schichten J_{0e} durch kurzzeitiges Tempern statt sofort zu degradieren zunächst sogar noch weiter verbessert werden kann. Dieser Effekt kann leider bei der Prozessierung von Solarzellen nicht ausgenutzt werden, denn aufgedampfte Metallkontakte von hocheffizienten Si-Solarzellen überstehen keine derart hohen Temperaturen und im Fall von Siebdruck-Solarzellen hat die Oberflächenpassivierung aufgrund der höher dotierten Emitter-Tiefenprofile nur einen geringen Einfluß auf J_{0e} .

5.2.5 Vergleich verschiedener Emitterprofile und Passivierungen

Zusätzlich zu den bereits in Kapitel 5.2.2 beschriebenen Ergebnissen wurden folgende Einflüsse auf J_{0e} untersucht:

- Vergleicht man die Passivierqualität von *texturierten* (in diesem Fall zufällig verteilten Pyramiden) mit planaren Si-Oberflächen, so stellt man fest, daß sich J_{0e} um

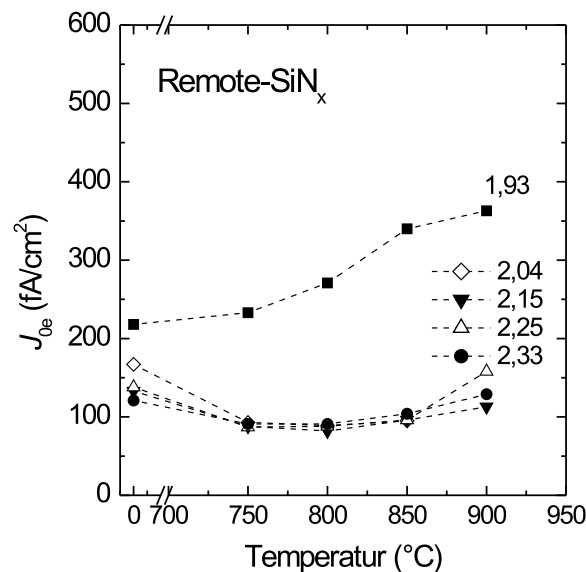


Abbildung 5.10: Gemessene J_{0e} -Werte von Remote-SiN_x-passivierten 100-Ω/sq n⁺-dotierten Emmitern nach kurzzeitigem Tempern (< 30 sec) im Infrarot-Durchlaufofen als Funktion der Peaktemperatur. Bei kurzzeitiger Temperung degradiert die Passivierqualität von SiN_x-Schichten mit $n_{633} < 2,0$ sehr stark, während sie sich bei Schichten mit $n_{633} > 2,0$ z.T. sogar verbessert.

einen Faktor 1,4 bis 2,0 (im Mittel 1,7) verschlechtert. Dies kann auf eine Vergrößerung der Oberfläche zurückgeführt werden, denn der entsprechende Geometriefaktor für zufällige Pyramiden beträgt 1,73.

- Bei der industriellen Herstellung von Si-Solarzellen wird in einigen Fällen das während der Phosphordiffusion auf der Si-Oberfläche entstehende *Phosphor-Silikat-Glas* direkt als Vorderseiten-Passivierung genutzt. Auf Emmitter A führt die Passivierung mit P₂O₅ zu einem J_{0e} -Wert von ≈ 540 fA/cm². Damit ist die Passivierqualität von P₂O₅ in etwa vergleichbar mit ungetemperten LF-SiN_x-Schichten.
- Bei *unpassivierten* Si-Oberflächen wird ein wesentlich höherer J_{0e} -Wert von ca. 2000 fA/cm² gemessen.

Eine Zusammenstellung der J_{0e} -Werte von sämtlichen Passivierungen auf Emmitter A findet man in Tabelle 5.1.

Tabelle 5.1: Vergleich verschiedener Oberflächenpassivierungen auf Emitter A.

SiN _x -Schicht	Oberflächen- beschaffenheit	n_{633}	J_{0e} (fA/cm ²)
Remote/HF	planar	2,3	100/140
Remote	texturiert	2,3	140 - 200
Remote/HF	planar	1,9	200
LF (mit FGA)	planar	1,9 - 2,5	210
LF (ohne FGA)	planar	1,9 - 2,5	300 - 900
P ₂ O ₅	planar		540
unpassiviert	planar		1900
6% Metall + Remote	planar	2,3	400
100% Metall	planar		4000

Alle bisherigen Untersuchungen zum Verhalten der Oberflächenpassivierung wurden nur auf einem einzigen Emitter-Tiefenprofil, auf Emitter A, durchgeführt. In dem nun folgenden Abschnitt wird zusätzlich der Einfluß des Emitter-Tiefenprofils auf J_{0e} untersucht. Hierzu wurden die Emitter A – F unter gleichen Bedingungen mit optimiertem Remote-SiN_x ($n_{633} \geq 2,3$, bestes τ_{eff}) beschichtet. Auf diese Weise kann eine Änderung von J_{0e} eindeutig auf das Tiefenprofil des Emitters zurückgeführt werden. In Tabelle 5.2 sind neben den experimentell bestimmten Daten zur Charakterisierung der Emitter-Tiefenprofile (N_s , x_j , ρ_s) die resultierenden gemessenen J_{0e} -Werte aufgelistet und mit den Simulationen von Alamo et al. [AS84] verglichen. Die Simulationen von Alamo et al. [AS84] zusammen mit den in dieser Arbeit gemessenen J_{0e} -Werten sind zusätzlich graphisch in Abbildung 5.11 dargestellt. Es sollte erwähnt werden, daß (i) die Berechnungen von Alamo et al. für einen n_i -Wert von $1,45 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ durchgeführt wurden und deshalb für einen Vergleich mit den in der vorliegenden Arbeit gemessenen J_{0e} -Werten korrigiert werden müssen (Multiplikationsfaktor 0,48), (ii) die Tiefenprofile der realen Emitter sowohl einer Gaußverteilung als auch einer komplementären Fehlerfunktionsverteilung (diese wird i.a. mit *erfc* bezeichnet) gleichen, während die Simulationen für gaußförmige Profile durchgeführt wurden und (iii) die tatsächliche ORG der PECVD SiN_x-passivierten Emitter etwas schlechter ist als der bei der Simulation angenommene Wert von 10^3 cm/s (siehe Kapitel 5.2.6).

Aus einem Vergleich der J_{0e} -Werte aus Experiment und Simulation lassen sich folgende Aussagen ableiten:

Tabelle 5.2: Verwendete Emittterprofile sowie ein Vergleich der J_{0e} -Werte aus Experiment und Simulation [AS84]. Angegeben sind die von Alamo et al. für einen n_i -Wert von $1,45 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ berechneten J_{0e} -Werte ($J_{0e.Th.1,45}$), sowie die für einen n_i -Wert von $1,0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ korrigierten J_{0e} -Werte ($J_{0e.Th.1,0}$).

Typ	ρ_s (Ω/sq)	N_s (cm^{-3})	x_j (μm)	Profil- typ	$J_{0e.Exp}$ (fA/cm^2)	$J_{0e.Th.1,45}$ (fA/cm^2)	$J_{0e.Th.1,0}$ (fA/cm^2)	Transpa- renzfaktor
A	100	$6,0 \times 10^{19}$	0,40	erfc	100	130	62	0,3
B	80	$3,0 \times 10^{19}$	0,55	Gauß	89	95	45	0,4
C	70	$1,0 \times 10^{19}$	1,10	Gauß	72	100	48	0,4
D	50	$3,5 \times 10^{19}$	0,90	erfc	131	150	71	0,3
E	40	$2,0 \times 10^{19}$	1,70	erfc	113	150	71	0,3
F	40	$2,0 \times 10^{20}$	0,50	erfc	617	620	295	< 0,1

- Die gemessenen J_{0e} -Werte sind für alle untersuchten Tiefenprofile etwas höher als die berechneten Werte. Dies ist konsistent mit dem im nächsten Abschnitt 5.2.6 ermittelten höheren Wert von 10^4 cm/s für die ORG S_e an der Emittteroberfläche gegenüber dem für die Berechnung von Alamo et al. angenommenen Wert von 10^3 cm/s .
- Die J_{0e} -Werte für die verschiedenen Emittter-Tiefenprofile können anhand der Simulation nachvollzogen und auf das unterschiedliche Verhältnis von Rekombination im Emitttervolumen zur Oberflächenrekombination zurückgeführt werden.
- Berücksichtigt man die Differenz der J_{0e} -Werte zwischen Messung und Simulation bei der Abschätzung des Transparenzfaktors, so sollte dieser bei dem ISFH-Standardemittter A ungefähr bei 0,3 liegen. D.h. die Passivierungsqualität hat noch einen großen Einfluß auf J_{0e} . Bei Solarzellen mit diesem Emittter sollte also auf eine hinreichend gute Passivierung der Emittteroberfläche geachtet werden.
- Ganz anders ist der Einfluß der Oberfläche bei dem für Siebdruck-Solarzellen typischen Emittter F. Anhand seiner Lage in Abbildung 5.11 sieht man, daß die Oberflächenpassivierung wesentlich unkritischer ist. Es macht also keinen Unterschied, ob die Oberfläche mit Phosphorglas oder mit einer qualitativ hochwertigen PECVD SiN_x-Schicht passiviert ist. Folglich muß in diesem Fall das Phosphorglas vor der PECVD Beschichtung nicht abgeätzt werden. Die PECVD SiN_x-Schicht wird hier praktisch nur als Antireflexschicht benötigt.

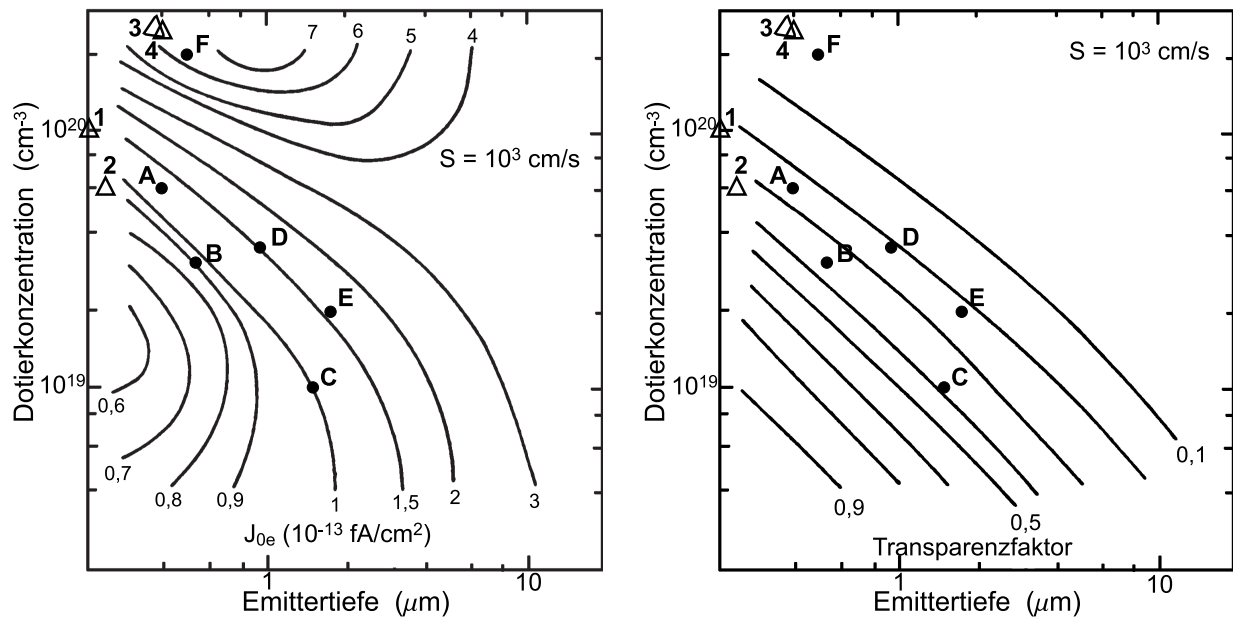


Abbildung 5.11: Vergleich von Simulation und Experiment: Berechnete Iso- J_{0e} -Linien sowie Transparenzfaktoren als Funktion der Oberflächendotierkonzentration und der Emittertiefe aus [AS84]. Für die Simulation wurde ein gaußförmiges Tiefenprofil, eine ORG von $S = 10^3$ cm/s und ein n_i -Wert von $1,45 \times 10^{10}$ cm $^{-3}$ angenommen. Zusätzlich wurden die an unterschiedlichen Emittter-Tiefenprofilen experimentell bestimmten Emittertiefen und Oberflächendotierkonzentrationen aus dieser Arbeit (Emittter A – F) sowie von Rohatgi et al. [RDM⁺00] (Emittter 1 – 4) eingetragen.

Obwohl die Emittter A – F sehr unterschiedliche Tiefenprofile besitzen, werden die experimentell bestimmten J_{0e} -Werte für alle untersuchten Emittter gleichermaßen gut durch die berechneten J_{0e} -Werte wiedergegeben. Aus dieser Übereinstimmung folgt, daß die Simulationsergebnisse von Alamo bei bekanntem Tiefenprofil generell genutzt werden können:

1. zur Einschätzung der Passivierqualität von unterschiedlichen Schichten für beliebige, reale Emittter-Tiefenprofile.
2. zur Abschätzung des minimalen J_{0e} -Wertes, welcher für ein gegebenes Emittter-Tiefenprofil zu erwarten ist.

In der Literatur ist diese fundierte Methode leider in den vergangenen Jahren in Vergessenheit geraten. Stattdessen werden die gemessenen J_{0e} -Werte häufig nur als Funktion von ρ_s dargestellt. Zu welcher groben Fehleinschätzungen die alleinige Betrachtung von J_{0e} als

Funktion von ρ_s führen kann, wird anhand eines Vergleichs von Emmitter E und F deutlich: Beide Emmitter besitzen einen Schichtwiderstand von 40 Ω/sq . Nach Abbildung 5.11 rechts ist Emmitter F ein nahezu undurchsichtiger Emmitter, Emmitter E hingegen ein quasi-transparenter Emmitter (Transparenzfaktor $\approx 0,3$). Die gemessenen J_{0e} -Werte bei identischer Beschichtung sind deshalb, wie anhand der Simulationen erwartet, sehr unterschiedlich (Emmitter E: $J_{0e} = 113 \text{ fA}/\text{cm}^2$, Emmitter F: $J_{0e} = 617 \text{ fA}/\text{cm}^2$). Hingegen verhalten sich die Emmitter E und A trotz des unterschiedlichen Schichtwiderstandes von 40 Ω/sq und 100 Ω/sq sehr ähnlich, da sie einen vergleichbaren Transparenzfaktor besitzen.

Der Schichtwiderstand wird zur Charakterisierung eines Tiefenprofils deshalb meist ausgewählt, weil er sehr einfach mit der Vier-Punkt-Methode gemessen werden kann. Eine Bestimmung von N_s und x_j erfordert hingegen aufwendige SIMS-Messungen. Hinzu kommt, daß viele experimentelle Daten tatsächlich exakt eine lineare Beziehung zwischen J_{0e} und ρ_s [CGMB⁺94, GSS⁺95] bzw. N_s [KSS90] zeigen. Die Ursache hierfür ist allerdings, daß bei der Prozessierung von unterschiedlichen Emmitter oft nur ein Parameter, z.B. die Diffusionstemperatur, variiert wurde. Auf diese Weise ändert sich das Tiefenprofil gleichmäßig. Ein derartiges Beispiel sind die Emmitter A, B und C in dieser Arbeit. Aus Abbildung 5.11 rechts geht hervor, daß diese drei Emmitter einen sehr ähnlichen Transparenzfaktor besitzen. Ein Vergleich der Passivierqualität anhand der Auftragung von J_{0e} als Funktion von ρ_s kann folglich nur innerhalb einer solchen Versuchsreihe gerechtfertigt werden.

Wie unterschiedlich J_{0e} als Funktion des Schichtwiderstandes verlaufen kann, zeigt in Abbildung 5.12 ein Vergleich von verschiedenen experimentellen Daten zu SiO₂-passivierten Emmitern aus der Literatur [CBGMD96, RBB⁺93, GSS⁺95] mit Daten zu SiN_x-passivierten Emmitern aus dieser Arbeit: (i) Bei den Daten von Glunz et al. [GSS⁺95] handelt es sich zum Beispiel um die Optimierung des Zwischenfingergebietes von selektiven Emmitern (mit $N_s = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bei $\rho_s = 100 \text{ } \Omega/\text{sq}$). Dies erklärt die sehr niedrigen J_{0e} -Werte. Bei allen anderen Tiefenprofilen handelt es sich hingegen um homogene Emmitter mit höheren Dotierkonzentrationen (ca. $N_s = 6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bei $\rho_s = 100 \text{ } \Omega/\text{sq}$). (ii) Innerhalb einer Versuchsreihe ist die Abhängigkeit J_{0e} als Funktion von ρ_s meist linear. Je nach Verhältnis von Oberflächenrekombination zur Rekombination im Emmittervolumen ist die Steigung der Geraden jedoch anders oder die Daten sind parallel verschoben. (iii) Weiterhin zeigt diese Abbildung sehr deutlich, daß die Qualität der Oberflächenpassivierung von SiO₂- und SiN_x-passivierten n⁺-dotierten Emmitern vergleichbar gut ist (siehe zu diesem Vergleich auch das nächste Kapitel 5.2.6).

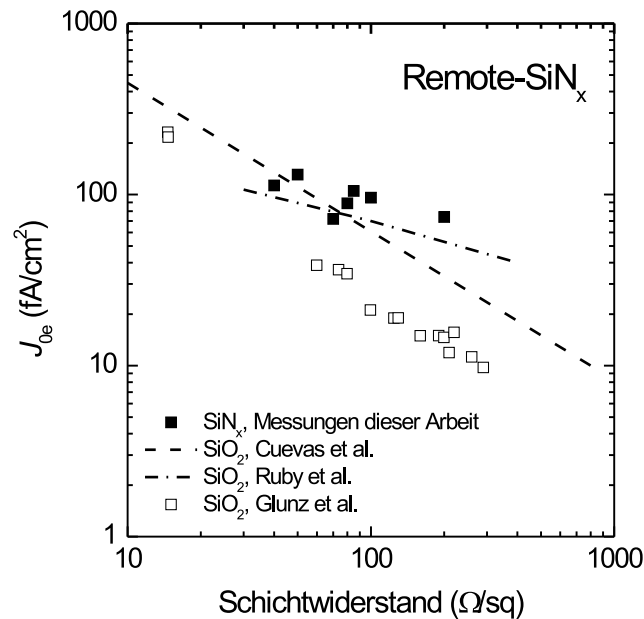


Abbildung 5.12: Vergleich der in dieser Arbeit bestimmten J_{0e} -Werte von SiN_x -passivierten n^+ -dotierten Emittlern mit Literaturdaten für Hochtemperatur- SiO_2 -passivierte n^+ -dotierte Emittler [CBGMD96, RBB⁺93, GSS⁺95] als Funktion des Schichtwiderstandes. Die Daten von Cuevas et al. [CBGMD96] und Ruby et al. [RBB⁺93] wurden zur besseren Übersicht mittels Geraden angedeutet; tatsächlich streuen die Meßwerte entlang der Geraden leicht.

Bisher gibt es keine Publikation, die einen fundierten Vergleich der Passivierqualitäten von PECVD SiN_x -Schichten aus verschiedenen Arbeitsgruppen bietet. Um diese Behauptung zu untermauern, werden im folgenden zwei Beispiele diskutiert, die auf den ersten Blick einen solchen Vergleich liefern:

1. Kürzlich haben Kerr et al. [KSC00] J_{0e} -Werte von verschiedenen PECVD SiN_x -Schichten auf n^+ -dotierten Emittlern publiziert und mit den Passivierqualitäten von PECVD SiN_x -Beschichtungen anderer Autoren verglichen. Hierbei haben sie J_{0e} nur als Funktion des Schichtwiderstandes betrachtet, ohne die unterschiedlichen Emitter-Tiefenprofile zu beachten. Die Analyse von J_{0e} -Werten in der vorliegenden Arbeit beweist jedoch eindeutig, daß ein solcher Vergleich keinen Sinn ergibt. In einer aktuellen Veröffentlichung geben Kerr et al. [KSCB01] zwar die gemessenen Emitter-

Tiefenprofile der von Ihnen untersuchten Emitter an, allerdings ohne diese in den Vergleich von PECVD SiN_x-Passivierbeschichtungen aus verschiedenen Arbeitsgruppen mit einzubeziehen. Dieses Beispiel macht die Notwendigkeit eines Round-Robin-Experiments oder von standardisierten Verfahren für die Messung von Emittersättigungsstromdichten deutlich.

2. Im Gegensatz dazu wurden bei Rohatgi et al. [RDM⁺00] die PECVD SiN_x-Schichten aus verschiedenen Arbeitsgruppen auf identischen Emitterprofilen abgeschieden, wobei allerdings von falschen Annahmen ausgegangen wird: Vergleicht man die von Rohatgi et al. gemessenen J_{0e} -Werte mit den Simulationen von Alamo [AS84] (siehe Abbildung 5.11 sowie Tabelle 5.3), so stellt man fest, daß viele der gemessenen Werte unter den theoretisch zu erwartenden Werten liegen. Anhand der Simulationen von Alamo würde man z.B. einen J_{0e} -Wert von ca. 43 – 70 fA/cm² für den 90 Ω/sq-Emitter und einen Wert von ca. 285 fA/cm² für den 40 Ω/sq-Emitter erwarten. Gemessen wurden von Rohatgi et al. hingegen wesentlich geringere J_{0e} -Werte, und zwar bis zu 35 fA/cm² für den 90 Ω/sq-Emitter und 174 fA/cm² für den 40 Ω/sq-Emitter. Dieser Unterschied ist allerdings nicht – wie von Rohatgi et al. irrtümlicherweise angenommen – durch die bessere Qualität der Oberflächenpassivierung verursacht, sondern durch eine unkorrekte Bestimmung des Emitter-Tiefenprofils. Denn in der gleichen Veröffentlichung wird der 90 Ω/sq-Emitter zunächst mit RTO (engl. rapid thermal oxide) passiviert. Zur Herstellung der RTO-Passivierung wird der Emitter für 150 s bei 900°C in einem RTP-Ofen (engl. rapid thermal processing) oxidiert, die resultierende SiO₂-Schicht hat eine Dicke von ungefähr 6 nm [MDR⁺98]. Da das Oxid in den Emitter hineinwächst wird das Emitter-Tiefenprofil stark verändert. Die Oberflächendotierkonzentration sinkt von $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ auf $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ab, der Phosphor diffundiert während dieses Hochtemperaturschrittes etwas weiter in das Si hinein, so daß die Emitter-Tiefe von 0,18 μm auf 0,25 μm anwächst [RDM⁺00]. Rohatgi et al. gehen davon aus, daß diese Änderung des Emitter-Tiefenprofils sich nicht auf den Wert von J_{0e} auswirkt [RDM⁺00]. Nach der Simulation von Alamo ist hingegen eine Verbesserung von $\Delta J_{0e} = 30 \text{ fA/cm}^2$ zu erwarten (siehe Tabelle 5.3). Die experimentell bestimmten, niedrigeren J_{0e} -Werte für die RTO/SiN_x-Doppelschichten könnten folglich durchaus auch auf eine Veränderung des Tiefenprofils zurückführbar sein und nicht alleine aufgrund der passivierenden Eigenschaften der zusätzlichen RTO-Schicht! Durch nachträgliches Abätzen der RTO/SiN_x-Doppelschicht und anschließende Neubeschichtung mit PECVD SiN_x könnte man dies experimentell überprüfen.

Tabelle 5.3: Von Rohatgi et al. [RDM⁺00] untersuchte Emitterprofile sowie ein Vergleich der J_{0e} -Werte aus Experiment und Simulation. Angegeben sind die von Alamo et al. für einen n_i -Wert von $1,45 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ berechneten J_{0e} -Werte ($J_{0e,\text{Th}1.45}$), sowie die für einen n_i -Wert von $1,0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ korrigierten J_{0e} -Werte ($J_{0e,\text{Th}1.0}$).

Typ	ρ_s (Ω/sq)	RTO	N_s (cm^{-3})	x_j (μm)	$J_{0e,\text{Exp}}$ (fA/cm^2)	$J_{0e,\text{Th}1.45}$ (fA/cm^2)	$J_{0e,\text{Th}1.0}$ (fA/cm^2)
1	90	vor	$1,0 \times 10^{20}$	0,18	75	120	57
2	90	nach	$6,0 \times 10^{19}$	0,25	35	90	43
3	40	vor	$2,5 \times 10^{20}$	0,37	260	630	300
4	40	nach	$2,1 \times 10^{20}$	0,40	174	630	300

Die genannten Beispiele zeigen, daß es für eine Beurteilung der Passivierqualität auf n^+ -dotierten Emittern wichtig ist, das Tiefenprofil zu kennen und daß es außerdem Sinn macht, experimentell bestimmte J_{0e} -Werte mit den Simulationsergebnissen von Alamo [AS84] zu vergleichen.

5.2.6 Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit

Die ORG S_e der Minoritätsladungsträger an der Emitteroberfläche kann nicht direkt experimentell bestimmt werden kann. Der Grund ist, daß bei Vorhandensein eines Diffusionsprofils die Bestimmung der Oberflächenrekombinationsrate U_s und der Überschuldungsträgerkonzentration Δn an der Emitteroberfläche (und damit die ORG $S \equiv U_s/\Delta n_s$) aus den experimentellen Daten viel komplizierter ist als im Fall von nicht-diffundierten Oberflächen [Abe99]. In der Vergangenheit wurden verschiedene Modelle zur Ableitung von S_e aus J_{0e} verwendet [KSS90, CGMB⁺94, CBGMD95, CBGMD96, GSS⁺95] (siehe auch Kapitel 5.1). Um S_e aus J_{0e} -Messungen ableiten zu können, müssen die Beiträge von der Oberfläche und aus dem Volumen des Emitters getrennt werden. Da sämtliche Modelle die Verluste im Volumen und an der Oberfläche unterschiedlich stark gewichten, hängen die resultierenden S_e -Werte vom jeweiligen Modell ab. Ein Vergleich verschiedener Modelle wurde kürzlich von Altermatt et al. [ASC⁺00] vorgestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde S_e numerisch durch 1-dimensionale Simulation von Minoritätsladungsträger-Transienten mit dem Bauelementesimulationsprogramm PC-1D [Bas90]

bestimmt. Dieses Verfahren hat gegenüber den analytischen Modellen (die meist nur gaußförmige Diffusionsprofile betrachten) den Vorteil, daß das reale Emittler-Tiefenprofil berücksichtigt werden kann. Die Simulationen wurden an dem quasi-transparenten Emittler A durchgeführt, wobei eine Bias-Beleuchtung von 0,5 Sonnen angenommen wurde (dies entspricht den Beleuchtungsbedingungen bei der MW-PCD-Messung). Daraus ergibt sich eine ORG von 1×10^4 cm/s an der Remote- SiN_x -passivierten Oberfläche ($n_{633} = 2,3$) von Emittler A. Der in Abbildung 5.13 dargestellte Vergleich mit SiO_2 -passivierten n^+ -dotierten Emittlern von Cuevas et al. [CBGMD96] zeigt, daß die Oberflächenpassivierung von SiN_x - und SiO_2 -passivierten Emittlern vergleichbar gut ist.

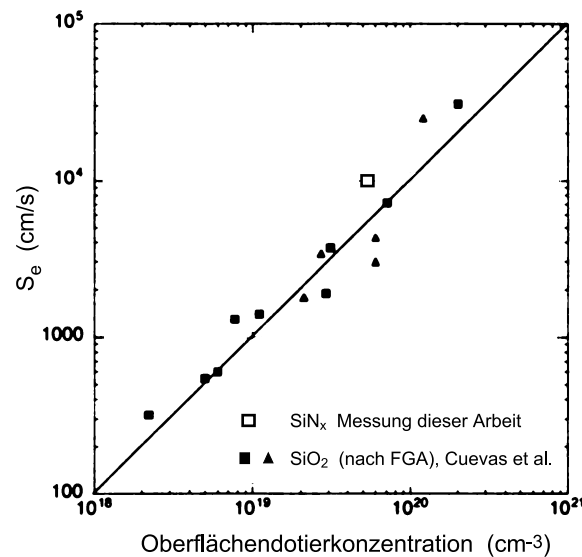


Abbildung 5.13: Vergleich der ORG von SiO_2 - und SiN_x -passivierten n^+ -dotierten Emittlern als Funktion der Phosphor-Konzentration an der Si-Oberfläche. Die ORG der SiO_2 -passivierten Proben wurde nach dem Tempern unter Formiergas bestimmt [CBGMD96].

5.2.7 Vergleich mit den Ergebnissen an Solarzellen

Einfluß des Metallisierungsgitters auf J_{0e}

Bisher wurden nur die passivierten Bereiche der Solarzellen–Vorderseite betrachtet. Tatsächlich sind jedoch die metallisierten Bereiche auf der Solarzellen–Vorderseite unpassiviert. Aus dem einfachen Modell zweier unabhängiger Dioden ergibt sich die totale Emittersättigungsstromdichte eines Solarzellen–Emitters zu:

$$J_{0e} = F_M J_{0e,\text{metal}} + (1 - F_M) J_{0e,\text{pass}} \quad (5.1)$$

$J_{0e,\text{pass}}$ und $J_{0e,\text{metal}}$ sind die Emittersättigungsstromdichten der passivierten und metallisierten Flächen des Emitters und F_M ist der Metallisierungsfaktor des Metallgitters. Die Anwendbarkeit dieses einfachen Zusammenhangs wird bestätigt durch den in Abb. 5.14 gezeigten Vergleich von gemessenen sowie nach Gleichung 5.1 berechneten totalen J_{0e} –Werten von Emitter A. Dabei wurde ein gemessener $J_{0e,\text{metal}}$ –Wert von 4000 fA/cm² auf einer vollständig metallisierten Solarzellen–Vorderseite angenommen. J_{0e} steigt um das Vierfache von 100 fA/cm² auf einen Wert von 450 fA/cm², wenn ein für hocheffiziente Si–Solarzellen typisches Metallgitter mit einem Metallisierungsfaktor von 6% aufgedampft wird.

Einfluß von J_{0e} auf Solarzellen–Kenndaten

Um den Einfluß der Qualität der Vorderseitenpassivierung auf den Wirkungsgrad von Solarzellen bestimmen zu können, wurde die maximal erreichbare Leerlaufspannung U_{oc} mit der analytischen Gleichung 2.6 berechnet. Dabei wurde für die thermische Spannung (kT/q) bei 300 K ein Wert von 25,7 mV und für die Kurzschlußstromdichte J_{sc} ein Wert von 44 mA/cm² verwendet. Die Solarzellenbasis wurde als ideal angenommen ($J_{0b} = 0$ fA/cm²). Demnach erlaubt der niedrigste gemessene J_{0e} –Wert von 100 fA/cm² auf einem nicht–metallisierten SiN_x–passivierten 100–Ω/sq Emitter eine Leerlaufspannung von 689 mV. Aufgrund des Metallgitters reduziert sich die maximal erreichbare Leerlaufspannung um 15 mV auf 674 mV für einen Metallisierungsfaktor von 2% und um 31 mV auf 658 mV für einen Metallisierungsfaktor von 6%. Unter der Annahme, daß die Qualität der Oberflächenpassivierung bei siebgedruckten Si–Solarzellen im Zwischenfingergebiet gleich gut ist, haben diese Emitter für einen für Siebdruck–Solarzellen typischen Metallisierungsfaktor von 10% noch ein U_{oc} –Potential von 648 mV.

Bei realen Solarzellen mit einer typischen Dicke von 300 μm kann der Anteil der Sättigungsstromdichte aus der Basis nicht vernachlässigt werden. Im Fall von hocheffizienten

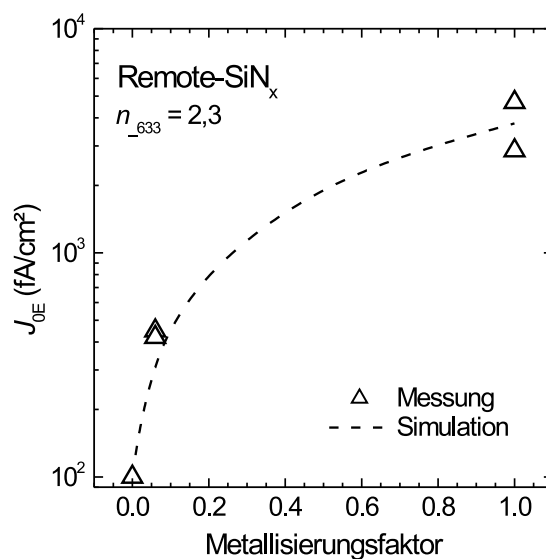


Abbildung 5.14: Gemessene und berechnete J_{0e} -Werte von Emitter A als Funktion des Metallisierungsfaktors F_M des Metallgitters.

pn -Solarzellen auf 1,5- Ωcm Si-Wafern mit hoher Volumenlebensdauer und guter Rückseitenpassivierung beträgt $J_{0b} = 570 \text{ fA/cm}^2$ (berechnet nach Gleichung 2.3). Dieser Wert ist um ein fünf- bis sechsfaches größer als J_{0e} . Für Solarzellen bedeutet dies, daß bei einem Metallisierungsfaktor von 6% und einer optimalen Remote-SiN_x-Passivierung ($n_{633} = 2,3$) ein U_{oc} von 632 mV realistisch ist.

Um zu prüfen, in wie weit die aus Ladungsträgerlebensdauer-Messungen berechnete Leerlaufspannung wirklich die Verhältnisse in realen Solarzellen beschreibt, wurden hocheffiziente Si-Solarzellen auf 1,5- Ωcm p -dotiertem FZ-Si hergestellt. Diese Zellen besitzen einen Metallisierungsfaktor von 6% auf der Vorderseite und eine qualitativ hochwertige Punktkontakt-Rückseite mit einer alnealten SiO₂-Passivierung. Bei der SiN_x-Beschichtung wurde der Brechungsindex der Schichten und damit gleichzeitig die Oberflächenpassivierung variiert. Zur Kontrolle der Passivierqualität auf der Solarzellen-Vorderseite wurden gleichzeitig Lebensdauerproben beschichtet. Abbildung 5.15 zeigt das Resultat dieser Untersuchung. Die Linien kennzeichnen die aus den Ladungsträgerlebensdauern berechneten U_{oc} -Werte und die Punkte die an Solarzellen gemessenen Leerlaufspannungen. Um den Einfluß des Sättigungsstroms in der Basis zu zeigen, sind zusätzlich die berechneten U_{oc} -Werte für 0,5- Ωcm p -dotiertes Si-Ausgangsmaterial eingezeichnet. Die Übereinstim-

Die Übereinstimmung zwischen Ladungsträgerlebensdauer-Experiment und Solarzellen-Charakterisierung ist überraschend gut, denn die an realen Solarzellen gemessenen Leerlaufspannungen liegen fast genau auf der theoretisch vorhergesagten Kurve.

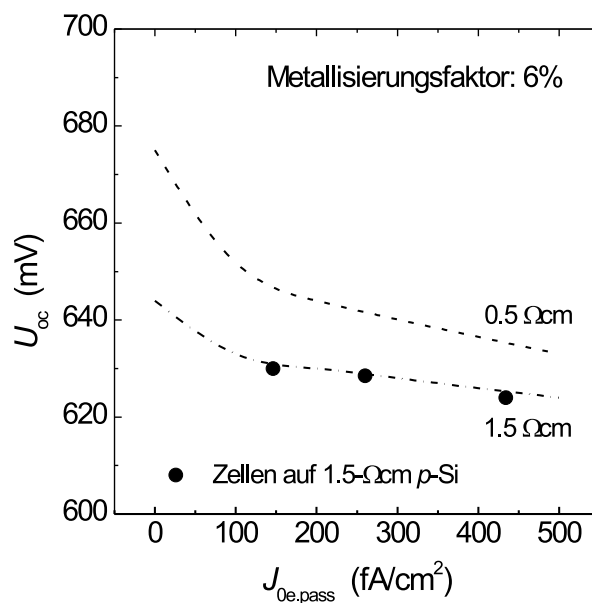


Abbildung 5.15: Aus Lebensdauerproben für einen Metallisierungsfaktor von 6% berechnete (gestrichelte Linien) sowie an fertigen Silizium-Solarzellen gemessene (gefüllte Kreise) Leerlaufspannung U_{oc} als Funktion der Emittersättigungsstromdichte $J_{0e,pass}$ im Zwischenfingergebiet.

5.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde erstmals eine detaillierte Optimierungsstudie zur SiN_x -Niedertemperatur-Passivierung auf n^+ -dotierten Emittlern für drei verschiedene PECVD-Verfahren durchgeführt. Die wichtigsten Ergebnisse sind:

1. Die gemessenen J_{0e} -Werte bzw. die ORG der untersuchten PECVD SiN_x -Schichten wurden mit verschiedenen Literaturwerten sowie mit Simulationsrechnungen verglichen. Diese Vergleiche zeigen, daß die in dieser Arbeit optimierten **Remote**- und **HF-SiN_x**-Schichten eine exzellente Passivierqualität besitzen, die vergleichbar ist mit der von Hochtemperatur-SiO₂-Passivierung nach FGA.
2. Die optimale Abscheidetemperatur liegt bei allen Verfahren zwischen 300 und 400°C und ist im Fall von Remote- und HF-SiN_x-Schichten abhängig von der Schichtzusammensetzung.
3. Remote- und HF-SiN_x-Schichten verhalten sich bzgl. der Oberflächenpassivierung nahezu identisch.
4. Im Gegensatz zu LF-SiN_x zeigt die Passivierqualität von Remote- und HF-SiN_x eine deutliche Abhängigkeit von der Schichtzusammensetzung.
5. Bei **LF-SiN_x** ist J_{0e} um einen Faktor 3 bis 6 schlechter als bei Remote- und HF-SiN_x. Tempern unter Formiergas (FGA) verbessert die Passivierqualität von LF-SiN_x zwar erheblich, J_{0e} ist aber selbst nach dem Tempern noch immer um einen Faktor 2 bis 3 schlechter als bei Remote- und HF-SiN_x.
6. Alle PECVD SiN_x -Schichten sind stabil bei 500°C-Temperaturen (bei Temperdauern bis zu 60 min) sowie unter UV-Beleuchtung (bei Wellenlängen > 315 nm). Eine Ausnahme bildet die zuvor durch eine Temperung unter Formiergas verbesserte Passivierqualität von LF-SiN_x. In diesem Fall steigt J_{0e} unter UV-Beleuchtung langsam wieder auf den ursprünglichen Wert an.
7. Bei einer kurzzeitigen 750–900°C-Temperung können Remote- und HF-SiN_x mit $n_{633} > 2,0$ sogar noch weiter verbessert werden.

Zusätzlich wurde in dieser Arbeit (i) eine Methode zum Vergleich der Passivierqualität von verschiedenen Beschichtungen bei bekanntem Emitter-Tiefenprofil vorgestellt und (ii) anhand eines analytischen Modells aus der Literatur aufgezeigt, welche J_{0e} -Werte bei für Solarzellen typischen Emitter-Tiefenprofilen realistisch sind.

Kapitel 6

Temperstabilität von Remote PECVD SiN_x

Über das Tempverhalten von SiN_x-Schichten findet man in der Literatur zum Teil widersprüchliche Aussagen. Denn aufgrund der zahlreichen Variationsmöglichkeiten bei der Schichtherstellung sowie der Amorphizität des Materials ist das Tempverhalten sehr komplex und kann meist nicht von einem System auf ein anderes übertragen werden. Die folgenden Abschnitte beschäftigen sich deshalb detailliert mit dem speziellen Tempverhalten der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Remote SiN_x-Schichten. Im Vordergrund steht hier die Frage nach dem Zusammenhang zwischen der Passivierqualität und den strukturellen Eigenschaften bzw. den Bindungsverhältnissen in der SiN_x-Schicht. Hierfür werden in Abschnitt 6.1 zunächst die für diese Arbeit interessanten wohlbekanntesten allgemeinen Zusammenhänge zwischen strukturellen und elektronischen Eigenschaften bezüglich der Bindungen und Defekte im SiN_x-Volumen kurz zusammengefaßt.

Der experimentelle Teil dieses Kapitels beginnt in Abschnitt 6.3 mit einer Optimierungsstudie zur Oberflächenpassivierung von kurzzeitig bei hohen Temperaturen getemperten Remote PECVD SiN_x-Schichten auf *p*-Si. Die Temperbedingungen entsprechen dabei einem vorher optimierten Temperaturprofil zum Durchfeuern von Siebdruckpasten durch eine SiN_x-Schicht (siehe Kapitel 3). Hierbei zeigt sich, daß Remote SiN_x-Schichten hervorragend geeignet sind für die Rückseitenpassivierung von Si-Solarzellen mit Siebdruckkontakten. Anschließend werden in den Abschnitten 6.4 und 6.5 die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten detaillierten experimentellen Untersuchungen zu den strukturellen und optischen Eigenschaften des SiN_x-Volumens vorgestellt. Diese Studie umfaßt die Untersu-

chung der Schichteigenschaften in Abhängigkeit vom H-Gehalt, von der Schichtzusammensetzung sowie einer kurzzeitigen Temperung bei Temperaturen zwischen 500 und 900°C. Basierend auf den experimentellen Ergebnissen wird ein neues Modell zur Erklärung des Temperverhaltens der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Remote PECVD SiN_x -Schichten abgeleitet (Abschnitt 6.7). Zusätzlich werden die Si/ SiN_x -Grenzflächeneigenschaften von nahezu stöchiometrischen SiN_x -Schichten in Abhängigkeit von einer kurzzeitigen Temperung mittels $C(U)$ -Messungen unter Beleuchtung genauer untersucht. Dabei wird erstmals nachgewiesen, daß die Abhängigkeit der Passivierqualität von der Schichtzusammensetzung auf das unterschiedliche Defektverhalten im SiN_x -Volumen zurückgeführt werden kann.

6.1 Strukturmodelle und Bandstruktur

Die chemischen, mechanischen, elektrischen und optischen Eigenschaften von SiN_x -Schichten hängen stark von dem verwendeten Herstellungsverfahren und den jeweiligen Herstellungsparametern ab. Es gibt jedoch fundamentale Zusammenhänge zwischen diesen Eigenschaften, die für alle SiN_x -Schichten gültig sind. Im folgenden Abschnitt wird deshalb zunächst systematisch auf die strukturellen Eigenschaften und möglichen Bindungstypen sowie die elektronische Bandstruktur und die sich daraus ergebenden optischen Eigenschaften eingegangen. Die aufgrund der vorhandenen Bindungen möglichen Defekte werden später in einem eigenen Abschnitt (siehe Abschnitt 6.2) betrachtet. Die Materialeigenschaften werden zunächst für amorphe ideal stöchiometrische Si_3N_4 -Schichten diskutiert. Anschließend werden die Modelle auf amorphe hydrogenisierte SiN_x :H-Legierungen mit variablem N/Si-Verhältnis ausgeweitet.

Strukturmodelle von amorphem, stöchiometrischen Si_3N_4

Im idealen Si_3N_4 -Kristall sind die Si- und N-Atome kovalent gebunden. Jedes Si-Atom definiert in sp^3 -hybridisierter Form das Zentrum eines Tetraeders, dessen vier Eckpunkte durch N-Atome gebildet werden (siehe Abbildung 6.1). Jedes N-Atom liegt in sp^2 -hybridisierter Form vor und ist sternförmig in einer Ebene von drei Si-Atomen umgeben. Aus den beiden Grundelementen bauen sich die Kristallmodifikationen α - Si_3N_4 und β - Si_3N_4 auf [HJ57, Wyc64, KM74].

Amorphe Si_3N_4 -Schichten können beschrieben werden als ein regelloses Netzwerk (engl. continuous random network, CRN-Modell [Pan78, SO81]) in dem beide Phasen gleichzeitig

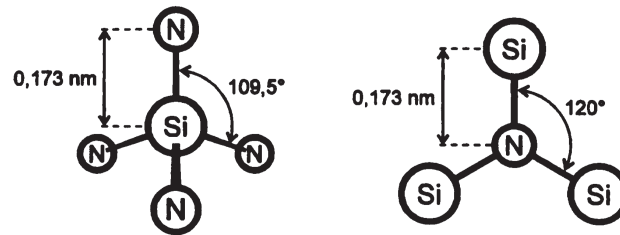


Abbildung 6.1: Grundelemente der Bindungsstruktur im kristallinen Si_3N_4 . Links: SiN_4 -Tetraeder. Rechts: planare NSi_3 -Anordnung.

auftreten. Als Referenzmaterial für ideales stöchiometrisches α - Si_3N_4 fungieren wasserstoffarme α - Si_3N_4 -Schichten, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) bei hohen Temperaturen ($> 1000^\circ\text{C}$) und großem NH_3 -Überschuß hergestellt werden können. Die von Ohdomari et al. [OYKA87] auf der Basis des CRN-Modelles analytisch berechnete radiale Verteilungsfunktion zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten an diesen stöchiometrischen CVD-Schichten [Phi85].

Amorphe hydrogenisierte SiN_x -Legierungen

Mittels PECVD-Verfahren lassen sich abweichend vom idealen amorphen Si_3N_4 SiN_x -Legierungen mit N/Si-Verhältnissen von 0 (α -Si) bis 2,5 (N-reichste SiN_x -Verbindung) herstellen. Den strukturellen Aufbau von amorphen SiN_x -Netzwerken kann man sich folgendermaßen vorstellen: Ausgehend von α -Si werden bei Zunahme der N-Konzentration die Si-Si Bindungen durch Si-N Bindungen ersetzt, d.h. die Si-Si und Si-N Bindungskonzentrationen verhalten sich antiproportional. Infrarot- und Raman-Spektren zeigen, daß die tetravalente Struktur von Si- und die trivalente Struktur von N-Konfigurationen auch in den SiN_x -Legierungen jeweils erhalten bleibt [MTKS85, BBH⁺88, MKKS84].

Der Einbau von N-Atomen über das Ersetzen von Si-Si Bindungen mit Si-N Bindungen kann nur bis zum stöchiometrischen Verhältnis erfolgen. Erst die Anwesenheit von Wasserstoff erlaubt die Erhöhung der N-Konzentration über das stöchiometrische Verhältnis hinaus durch den Einbau von =NH und -NH₂ Gruppen. Die Abscheidung von Siliziumdimid, $\text{Si}(\text{NH})_2$, entspricht dann einem N/Si-Verhältnis von $x = 2,0$ [TLM86]. Das maximal mögliche N/Si-Verhältnis ist $x = 2,5$ und entspricht dem vollständigen Austausch von Si-Si Bindungen durch $\text{Si}(\text{NH}_2)$ [YS90b, YS90a]. N-N Bindungen hingegen weisen aufgrund

Tabelle 6.1: Bindungsenergien in SiN_x .

Bindung	Energie (eV) nach [YS91a]	Energie (eV) nach [Pau69]	Energie (eV) nach [MU91]
Si–N	3,45		
Si–Si	2,34		
N–N	1,70		
Si–H	3,34	3,50	3,10
N–H	4,05	4,05	3,51
H–H	3,85		

ihrer niedrigen Bindungsenergie (von 163 kJmol^{-1} bei der N–N Einfachbindung [Wel80] gegenüber von 946 kJmol^{-1} bei der $\text{N}\equiv\text{N}$ Dreifachbindung in gasförmigen N_2 -Molekülen) nur eine geringe Stabilität auf. Experimentell gibt es deshalb bisher auch nur indirekte Hinweise auf N–N Bindungen in N-reichem Material. Die Konzentration der N–N Bindungen ist aber in jedem Fall so niedrig, daß sie praktisch keine Rolle spielen. Im Fall von N-reichen SiN_x -Schichten sind deshalb das N/Si-Verhältnis und der H-Gehalt durch die Bildung von $\text{Si}(\text{NH})_2$ als die N-Überschuß ermöglichende Mischungskomponente fest aneinander gekoppelt [YS91b, CVHT83, SAC+90, PSB91]. Es ist jedoch möglich, wasserstoffarme, Si-reiche SiN_x -Legierungen herzustellen.

Der Zusatz von Wasserstoff kann aufgrund der einfachen Koordination des H-Atoms stark verspannte und offene Bindungen von Si- und N-Atomen sättigen und auf diese Weise das Netzwerk insgesamt entspannen. Beim Einbau von H in das amorphe SiN_x -Netzwerk werden sowohl Si–Si als auch Si–N Bindungen durch Si–H und N–H Bindungen ersetzt. Der in der Schicht vorhandene H sollte dabei vollständig als Si–H oder N–H gebunden sein, da die polaren Si–N Bindungen (30% ionischer Beitrag) im Gegensatz zu Si–Si Bindungen keine stabilen Zwischengitterplätze für H-Atome zulassen [Rob94]. Für eine gegebene Zusammensetzung hängen die verschiedenen Bindungskonzentrationen (Si–N, Si–Si, Si–H und N–H) also stark vom H-Gehalt ab, welcher wiederum mit den Abscheidebedingungen während der Schichtherstellung variiert. Wie allerdings der vorhandene H auf die Si–H und N–H Bindungen verteilt wird, kann aus dem Si/N-Verhältnis alleine nicht vorhergesagt werden.

Modell der freien Energie

Amorphe kovalente Netzwerke sind vor allem durch das völlige Fehlen einer Fernordnung (engl. long-range order, LRO) charakterisiert. Sie können in einem gewissen Maße jedoch eine Nahordnung (engl. short-range order, SRO) besitzen. Das thermodynamische Modell der freien Energie (engl. free energy model, FEM) von Yin und Smith [YS91b] berücksichtigt beide Möglichkeiten. Es beschreibt die Bindungsverhältnisse von amorphen kovalenten Legierungen unter Einbeziehung von chemischen Ordnungseffekten in die Enthalpie und von statistischen Effekten innerhalb von lokalen strukturellen Einheiten (hier der Si-zentrierte Tetraeder) in die Entropie. Demnach ist die Nahordnung in amorphen kovalenten Legierungen bestimmt durch das Streben nach Minimierung der freien Gibbschen Mischungsenergie $G_M = H_M - TS_M$, mit der Mischungsenthalpie H_M und der Mischungsentropie S_M . Die Minimierung von G_M ist folglich gekennzeichnet durch das Gegenspiel von H_M und S_M . Die Mischungsenthalpie umfaßt gemäß $H_M = E_{\text{Atome}} - E_{\text{Bindungen}}$ die Differenz zwischen den Summen der Energien der freien Atome und der Bindungen. Setzt man die entsprechenden Bindungsenergien nach [YS91a] (siehe Tabelle 6.1) in diese Gleichung ein, so zeigt sich, daß die Reaktion



exotherm ist mit einer Differenzenergie von 0,4 eV. Dies ist auch die Ursache dafür, daß bei der SiN_x-Abscheidung der H bis zum stöchiometrischen N/Si-Verhältnis überwiegend an Si gebunden wird. Für die Mischungsentropie gilt nach der Definition der statistischen Physik: $S_M = k \ln \Gamma$. Die Anzahl der möglichen Bindungskonfigurationen Γ berechnet sich nach kombinatorischen Regeln aus den Konzentrationen der möglichen Bindungspartner des Siliziums, bei denen im Rahmen des FEM zwischen Si, H, N, NH und NH₂ unterschieden wird.

Die Triebkraft für die Minimierung von H_M ist das Streben nach maximaler Stabilität der Bindungsmatrix unter Maßgabe der kurzreichweitigen Wechselwirkung (engl. chemical ordering, CO), wodurch o.g. chemische Reaktion unterstützt wird. Andererseits ist die Maximierung von S_M eine Konsequenz des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. Abhängig von der Temperatur liegt deshalb die reale Bindungsstruktur nach der SiN_x-Abscheidung zwischen den beiden Grenzfällen einer perfekten Nahordnung und einer maximal ungeordneten Verteilung der Bindungspartner. Abbildung 6.2 zeigt zur Veranschaulichung der Bindungsverhältnisse in SiN_x in Abhängigkeit von der Schichtzusammensetzung die Berechnungen von Yin et al. [YS91b] für eine Abscheidetemperatur von 300°C und einen relativ hohen H-Gehalt von 40 %.

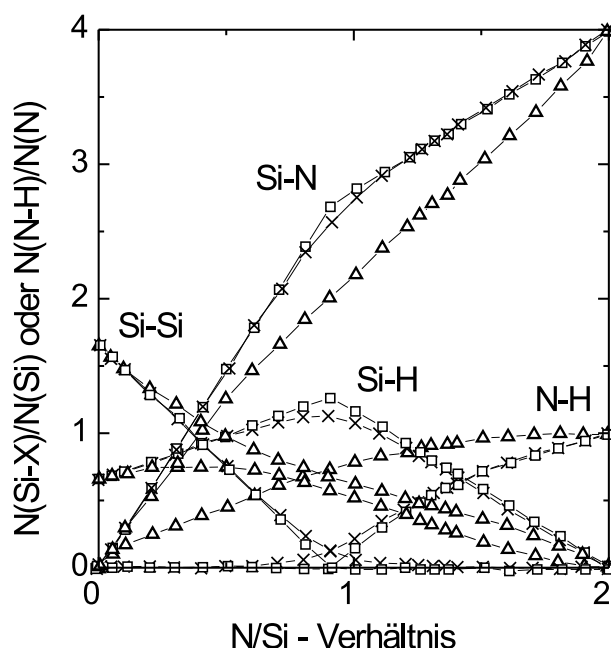


Abbildung 6.2: Bindungsverhältnisse $N(\text{Si-X})/N(\text{Si})$ mit $X = \text{Si}, \text{H},$ oder N und $N(\text{N-X})/N(\text{N})$ als Funktion des N/Si -Verhältnisses für SiN_x -Legierungen mit einem H -Gehalt von 40 at.-%. Verglichen werden die Voraussagen des FEM-Modelles für eine Abscheidetemperatur von 300°C und einer Differenzenergie von 0,4 eV für die im Text genannte Netzwerkreaktion (Kreuze) mit den beiden Grenzfällen für perfekte Nahordnung (Quadrate) und zufällige Bindung (Dreiecke) [YS91b].

Bandstruktur von amorphem stöchiometrischem Si_3N_4

Die elektronische Bandstruktur sowie die Energieniveaus der wichtigsten Bindungen und Defekte in amorphem stöchiometrischen Si_3N_4 wurden von Robertson [Rob81,RP84,Rob91,Rob94] unter Anwendung der empirischen Methode der starken Kopplung (engl. tight binding method) berechnet [Rob91]. Hierbei wurden gemessene Bandlückenenergien und Zustandsdichten [KLJ83,KLJ86] berücksichtigt. Zusätzlich wurde angenommen, daß im Siliziumnitrid die kurzreichweitigen, lokal-atomaren Wechselwirkungen dominant sind. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da sich bzgl. der Zustandsdichteverteilung die beiden Konfigurationen α - und β - Si_3N_4 nur gering unterscheiden.

Die Bindungen im idealen Si_3N_4 kommen durch die Wechselwirkung der sp^3 -Hybridorbitale von Si mit den sp^2 -Hybridorbitalen von N zustande. Die resultierenden besetzten, bindenden σ -Zustände und die unbesetzten, antibindenden σ^* -Zustände verbreitern sich im Festkörper zum Valenz- bzw. Leitungsband, wie in Abbildung 6.3 schematisch dargestellt. Der obere Bereich des Valenzbandes wird durch das vierte Orbital des Stickstoffs erzeugt, welches nicht an der Bindung teilnimmt, sondern als $\text{p}\pi$ -Orbital mit einem einsamen Elektronenpaar (lone pair) besetzt ist. Wie in den an amorphen Hochtemperatur-CVD- Si_3N_4 gewonnenen optischen Referenzdaten von Philipp [Phi85] beträgt die von Robertson berechnete Bandlückenenergie 5,3 eV.

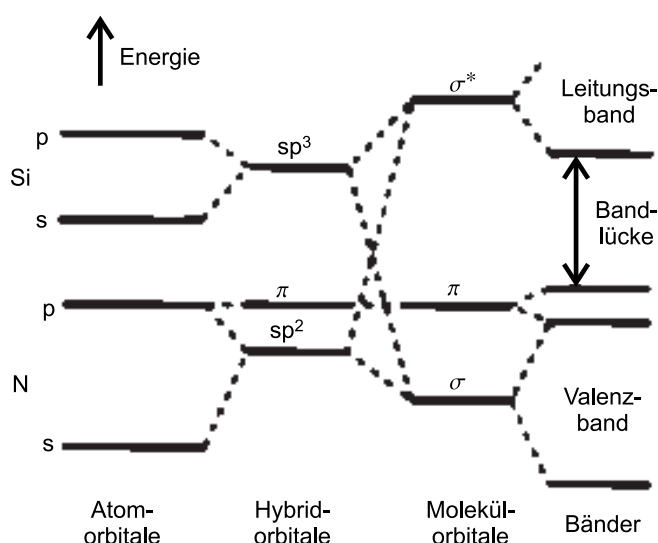


Abbildung 6.3: Entwicklung der Molekülorbitale und Bänder im stöchiometrischen Si_3N_4 (aus [Rob91]).

Bandstruktur von amorphen hydrogenisierten SiN_x -Legierungen

Nehmen der Si-Gehalt und damit die Dichte der Si-Si Bindungen im SiN_x zu, so werden beide Bandkanten schon wenig unterhalb der stöchiometrischen Zusammensetzung durch die Si-Si Bindung bestimmt. Robertson errechnete die Zusammensetzung $x = 1,1$ (dies entspricht $n_{633} = 2,0$) als Schwellenwert, unterhalb dessen die Valenzbandkante vollständig durch Si-Si σ -Zustände und die Leitungsbandkante vollständig durch Si-Si σ^* -Zustände gebildet werden [Rob94]. Unterhalb dieses Schwellenwertes bewegen sich mit steigender Si-Konzentration Valenz- und Leitungsbandkante in Richtung Bandlückenmitte und die

Bandlücke verringert sich langsam bis hinunter zu 1,4 eV, der Bandlückenenergie von a-Si (siehe Abbildung 6.4). Oberhalb des Schwellenwertes hingegen vergrößert sich die Bandlücke mit steigender N-Konzentration sehr schnell bis zur maximalen Bandlückenenergie von 5,3 eV (N-reiches SiN_x bis stöchiometrisches Si_3N_4) und die Valenzbandkante wird durch die N $p\pi$ -Zustände bestimmt. Der Schwellenwert $x = 1,1$ geht einher mit dem Abfall der Si-Si Bindungskonzentration unter 25% und bildet die Perkolationsgrenze [MY83]. D.h. für $x < 1,1$ bilden die Si-Si Bindungen einen kontinuierlichen Pfad durch das Netzwerk, während die Si-Si Bindungen für $x > 1,1$ nicht miteinander verbundene Cluster bilden. Für $x < 1,1$ werden die SiN_x -Schichten deshalb wesentlich leitfähiger, so daß sie mit der $C(U)$ -Methode nicht mehr vermessen und charakterisiert werden können.

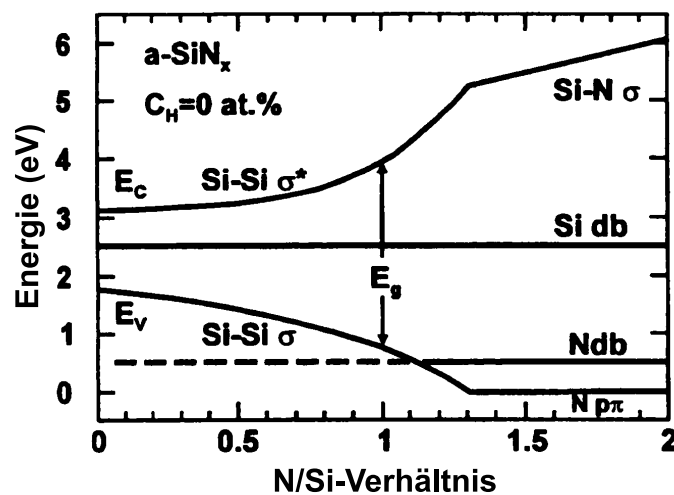


Abbildung 6.4: Berechnete Abhängigkeit der Bandkantenenergien vom N/Si-Verhältnis für H-freies a-SiN_x . Die von freien Si- und N-Bindungen (dangling bonds) erzeugten Zustände in der Bandlücke sind ebenfalls eingetragen [Rob94].

Der Einbau von Wasserstoff hat folgenden Einfluß auf die Bandlücke:

- Bei Si-reichen Schichten ($x < 1,0$) bewirkt er die teilweise Ersetzung der Si-Si Bindungen durch Si-H Bindungen. Anhand der von Robertson berechneten Zustandsdichteverteilung hat dies einen geringen Effekt auf die Leitungsbandkante E_c . Es verringert aber die Valenzbandkante E_v und führt deshalb für Si-reiches SiN_x bei konstant gehaltenem x zu einer vergrößerten Bandlückenenergie [Rob91], weil sich die Konzentration der Si-Si Bindungen verringert. Im Fall von a-Si:H steigt die Bandlücke beispielsweise von 1,4 eV auf rund 1,7 eV.

- In der Übergangszone zwischen Si-reichen und N-reichen Schichten ($x > 1,0$) werden überwiegend Si-N Bindungen durch Si-H und N-H ersetzt. Deshalb hat Wasserstoff in diesem Bereich nur einen geringen Einfluß auf die Bandlücke E_g . Denn die Bandkanten werden durch Si-N Bindungen nicht beeinflusst, sondern durch Si-Si Bindungen [DPB87, Rob91]. Für $x > 0,8$ (d.h. für $n_{633} < 2,3$) werden die N-H Bindungen die dominante Gruppe [HMK86].
- In wasserstoffreichen Schichten erreicht die Energielücke den stöchiometrischen Wert von 5,3 eV aufgrund der vorhandenen N-H Bindungen erst für $x > 1,5$ statt für $x = 1,33$ bei wasserstofffreien Schichten.
- Nach den Berechnungen der Zustandsdichteverteilung von Robertson [Rob91] rufen weder Si-H noch N-H Bindungen Zustände innerhalb der Bandlücke von SiN_x hervor, da diese Bindungszustände im Valenz- und Leitungsband liegen.

6.2 Defekte im SiN_x-Volumen

Abbildung 6.5 zeigt eine Zusammenfassung der in [Rob91, Rob94] berechneten Energieniveaus der wichtigsten Defekte in a-Si₃N₄¹. Die Defekte können unterschieden werden in Si-Si- und N-N-artige Bindungen sowie freie Si- und N-Bindungen (unabgesättigte Valenzen, engl. dangling bonds, im folgenden als „db“ abgekürzt). Leerstellen sind nicht zu erwarten, da das Aufbrechen von drei oder vier Bindungen eine sehr viel höhere Energie erfordert.

Die hauptsächlichen Defekte in a-Si₃N₄ sind die freien Si- und N-Bindungen. Diese Defekte können verschiedene Ladungszustände annehmen. Der ungepaarte Spin einer neutralen freien Bindung macht diese paramagnetisch und damit mittels Elektronenspinresonanz (ESR) beobachtbar. Die positiv oder negativ geladenen Defektzustände sind Traps für Elektronen bzw. Löcher und diamagnetisch, also nicht sichtbar mittels ESR. Mit Hilfe von ESR-Messungen in Kombination mit elektrischen Messungen konnten die Identität und die Energieniveaus der freien Bindungen in SiN_x aufgeklärt werden, ihr Verhalten ist aber weiterhin unklar. Hinzu kommt, daß das Defektverhalten von Si- und N-reichen Schichten deutlich unterschiedlich ist. Die verschiedenen Defekte werden im folgenden kurz vorgestellt.

¹Über die Unsicherheiten der angegebenen Werte macht Robertson keine Angaben. Sie dürften im Bereich einiger Zehntel bis 0,5 eV liegen.

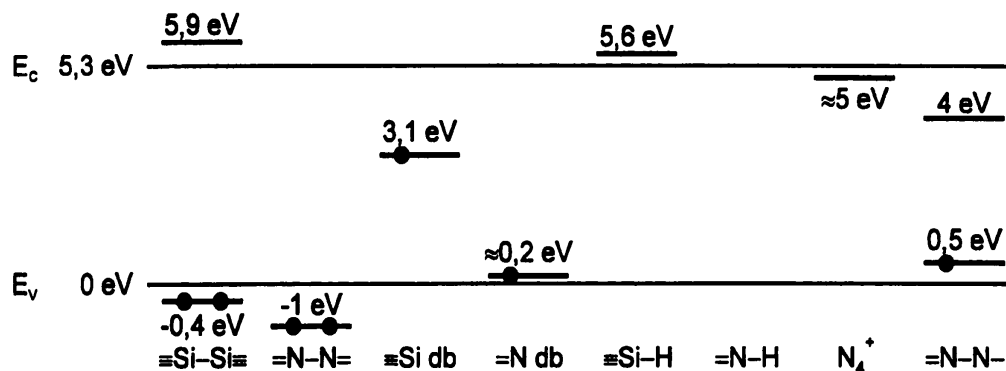


Abbildung 6.5: Berechnete Energieniveaus von Defekten in Si_3N_4 (aus [Rob91, Rob94]). Es sind nur die Niveaus in der Bandlücke und in unmittelbarer Nachbarschaft eingezeichnet. Die Punkte stehen für Elektronen, „db“ steht für freie Bindung.

Freie Si-Bindungen (Si db)

Die von Robertson berechnete Zustandsdichte für die freie Si-Bindung ($\bullet\text{Si}\equiv$) [Rob91] zeigt deutlich ein scharfes Maximum knapp über der Bandlückenmitte bei 3,1 eV. Dieser Zustand innerhalb der Bandlücke ist in allen SiN_x -Legierungen vorhanden (siehe Abbildung 6.4) und konnte auch experimentell in allen möglichen Variationen von SiN_x -Legierungen beobachtet werden. In der Mikroelektronik wurde die freie Si-Bindung schon frühzeitig als Verursacher des tiefen Trap-Niveaus angesehen, welches die Speicherfunktion der MNOS-Diode ermöglicht [NH82].

Nicht berücksichtigt wurden von Robertson in den Simulationen zur energetischen Lage des Defektes verschiedene mögliche Rückbindungskonfigurationen. Nach den Berechnungen von Sanyoh [San92] ändert sich das Energieniveau nicht, wenn die nächsten Nachbarn Si-Atome sind. Haben die nächsten Nachbarn hingegen eine höhere Elektronegativität als Si (wie z.B. N oder O), dann verschiebt sich die freie Si-Bindung zu etwas höheren Energien. Die mit drei N-Atomen rückgebundene freie Si-Bindung ($\bullet\text{Si}\equiv\text{N}_3$) ist folglich im SiN_x -Volumen der Si-db-Defekt mit der höchsten Energie und die mit drei Si-Bindungen rückgebundene freie Si-Bindung ($\bullet\text{Si}\equiv\text{Si}_3$) der Defekt mit der niedrigsten Energie. In Si-reichen Schichten konnte mittlerweile die Existenz von freien Si-Bindungen mit drei verschiedenen Si-haltigen Rückbindungskonfigurationen nachgewiesen werden [JKS89].

Die spezielle, mit drei N-Atomen rückgebundene freie Si-Bindung ($\bullet\text{Si}\equiv\text{N}_3$) nennt man

K-Zentrum [WL90, WRP⁺91]. Damit unterscheidet es sich von den freien Si-Bindungen in Si-reicheren Schichten, die mit einem oder mehreren Si-Atomen rückgebunden sind. Fujita et al. und Krick et al. [FS85, KLK87, KLK88a, KLK88b] konnten mit Hilfe von ESR-Messungen nachweisen, daß dieses spezielle Defektzentrum für die Speicherung von Ladungen in a-SiN_x verantwortlich ist. Lenahan et al. [LKK89] postulieren, daß das K-Zentrum amphoter ist (dies ist möglich, da der Defekt in der Bandmitte liegt) mit den drei Zuständen:

$K^+(\uparrow)$ gefüllt mit einem Loch, elektrisch positiv, diamagnetisch, stabil,

$K^0(\uparrow)$ leer, elektrisch neutral, paramagnetisch, metastabil,

$K^-(\uparrow\downarrow)$ gefüllt mit einem Elektron, elektrisch negativ, diamagnetisch, stabil.

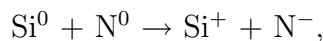
Die Pfeile symbolisieren den Elektronenspin. Dem K-Zentrum scheint keine komplexe chemische Reaktion, sondern ein einfacher Wechsel von Ladung oder Spin zugrunde zu liegen [WKF⁺92, WKR⁺93].

In PECVD SiN_x-Schichten wurden Defektdichten zwischen 1×10^{16} und $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ gemessen, während die Defektdichte in Hochtemperatur-CVD-Schichten lediglich ungefähr 10^{15} cm^{-3} beträgt. Diese Defektdichten sind jedoch sehr hoch, wenn man bedenkt, daß bis zu 40% H für die Defektpassivierung vorhanden ist. In qualitativ hochwertigen a-Si-Schichten beträgt die Defektdichte hingegen nur 10^6 cm^{-3} . Die genaue Konzentration der freien Si-Bindungen hängt stark von der Schichtzusammensetzung ab. Experimentell wurde mehrfach beobachtet, daß die Defektdichte der freien Si-Bindungen mit wachsendem N/Si-Verhältnis zwischen $x = 0,8 - 1,1$ rapide ansteigt und bei weiter ansteigendem x wieder etwas abfällt [HMK86, MM86, SJ88, HMK91, KWS⁺91]. Dieses Verhalten kommt folgendermaßen zustande [Rob94]: In Si-reichen Schichten werden die freien Si-Bindungen überwiegend aus aufbrechenden Si-Si Bindungen gebildet. Gleichzeitig findet jedoch ein Austausch zwischen den freien Si-Bindungen und den Si-Si Bindungen statt, der die Konzentration der freien Si-Bindungen begrenzt. Mit steigendem x nimmt die Si-Si Bindungskonzentration ab und die Dichte der freien Si-Bindungen steigt aufgrund der verringerten Möglichkeit des Austausches mit Si-Si Bindungen. Gleichzeitig vergrößert sich die Bandlücke E_g und es erfordert deshalb mehr Energie, Si-Si Bindungen aufzubrechen, so daß die freien Si-Bindungen zunehmend aus aufbrechenden Si-H Bindungen gebildet werden. Nur für sehr große x nimmt die Si-H Bindungskonzentration so stark ab, daß sich die Konzentration der freien Si-Bindungen ebenfalls reduziert. Zusätzlich kommen in N-reichen Schichten neben den freien Si- auch freie N-Bindungen vor, so daß sich die frei-

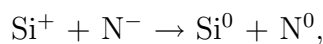
en Si-Bindungen wegen der Wechselwirkung mit freien N-Bindungen bevorzugt in ihrer geladenen diamagnetischen Konfiguration befinden.

Freie N-Bindungen (N db)

Nach den Berechnungen von Robertson [Rob94] bildet die neutrale freie N-Bindung ($\bullet\text{N}=\text{}$) einen einfach besetzten $p\pi$ -Zustand, der in stöchiometrischem Si_3N_4 unmittelbar oberhalb der Valenzbandkante liegt (siehe Abbildungen 6.4 und 6.5). Die freie N-Bindung hat sich jahrelang der experimentellen Beobachtung entzogen. Warren et al. [WL90] gelang die Beobachtung ihrer charakteristischen Triplett-Hyperfeinstruktur nach UV-Beleuchtung in Hochtemperatur-CVD sowie PECVD SiN_x -Schichten. Die Probleme mit dem experimentellen Nachweis beruhen auf zwei Ursachen. Zum einen wandert das Energieniveau der freien N-Bindung in SiN_x -Schichten mit $x < 1,3$ in das Valenzband (siehe Abbildung 6.4), so daß dieser Defekt sowieso nur in nahezu stöchiometrischen und N-reichen SiN_x -Schichten nachgewiesen werden kann. Zum anderen legen die Energieniveaus der freien Si- und N-Bindungen bei Anwesenheit beider Typen von freien Bindungen nahe, daß ein Ladungsaustausch von den freien Si-Bindungen zu den N-Bindungen stattfindet:



wodurch geladene Si^+ - und N^- -Zentren gebildet werden. Meist sind die freien Si-Bindungen in der Überzahl [Rob94]. In diesem Fall findet man im Gleichgewicht nur noch Si^+ , Si^0 und N^- , d.h. es bleiben mittels ESR nachweisbare, neutrale Si^0 -Zentren übrig, während die vollständig umgeladenen, freien N-Bindungen nicht nachweisbar sind. UV-Beleuchtung wiederum kann neben den freien Si-Bindungen auch geladene freie N-Bindungen in neutrale Defektzentren umwandeln [WRK93] und somit die freien N-Bindungen mittels ESR beobachtbar machen:



N-Paardefekt

In stöchiometrischen und N-reichem α - SiN_x kann noch ein weiteres N-korreliertes paramagnetisches Zentrum auftreten, das sich aus einer freien N-Bindung zusammensetzt, die über eine N-N Bindung an ein weiteres N-Atom gebunden ist [YKIS93, Rob94]. Die N-N Bindung erzeugt einen gefüllten, bindenden σ -Zustand tief im Valenzband und in der

Bandlücke einen leeren, antibindenden σ^* -Zustand etwa 4 eV über der Valenzbandkante bzw. 1,3 eV unter der Leitungsbandkante (siehe Abbildung 6.5).

H-Passivierung von Defekten

Die Modelle zum Defektverhalten von a-Si, welches mittlerweile sehr gut verstanden ist, lassen sich z.T. direkt auf die SiN_x-Schichten übertragen. Zum Beispiel wurde in a-Si nachgewiesen, daß die Defektdichte von der Beweglichkeit bzw. dem Diffusionskoeffizienten von atomarem H abhängt, denn es ist der Wasserstoff, der die Defekte passiviert [Str91]. Da sich die Beweglichkeit von H mit der Beschichtungstemperatur stark ändert, hat die Beschichtungstemperatur einen großen Einfluß auf die Schichtqualität. Aufgrund der Vermittlerrolle von H gibt es also eine optimale Beschichtungstemperatur, bei der die Defektdichte minimal wird. Bei zu niedrigen Beschichtungstemperaturen ist die Beweglichkeit von H zu klein, bei zu hohen Temperaturen hingegen ist sie so groß, daß zuviel H ganz aus der Schicht heraus diffundiert (H-Evolution). Im Vergleich zu a-Si hat H in SiN_x eine geringere Diffusionsrate, deshalb ist die optimale Beschichtungstemperatur mit ca. 400°C für SiN_x höher als mit 250°C für a-Si. Eine weitere Gemeinsamkeit mit a-Si besteht darin, daß die Korrelationsenergie² der freien Si-Bindungen positiv ist [SB80,SJ87], d.h. die freien Si-Bindungen sind stabil in ihrem neutralen paramagnetischen Zustand. Der Einfangquerschnitt sollte folglich kleiner sein als bei den freien Si-Bindungen in N-reichen Schichten.

Die Diffusion von Wasserstoff in a-Si bzw. SiN_x kann man sich vorstellen als thermisch aktiviertes „Hüpfen“ (engl. hopping) von atomarem H von Si-H Bindungen über Migration durch ausgedehnte Zwischengitterzustände hin zu freien Si-Bindungen. Harrison et al. [Har79] haben theoretisch gezeigt, und dies wurde mittlerweile auch experimentell bestätigt, daß die Aktivierungsenergie zur H-Diffusion E_H in der Größenordnung der Bandlücke liegt. Daraus folgt unmittelbar, daß H in Si-reicheren Schichten leichter diffundiert. Der Anstieg von E_H mit der Bandlücke sollte auch einen Anstieg der optimalen Beschichtungstemperatur (bezogen auf die Minimierung der Defektdichte) zur Folge haben. Dies konnte bei der Optimierung der Passivierungsqualität von PECVD SiN_x-Schichten auf n^+ -dotierten Emittern im Rahmen dieser Arbeit nicht bestätigt werden. In Abbildung 5.5 links ist im Gegenteil die optimale Beschichtungstemperatur für die nahezu stöchiometrischen SiN_x-Schichten ($n_{633} = 1,9$, d.h. $x \approx 1,3$) niedriger als für die Si-reichen Schichten mit $n_{633} = 2,3$ ($x \approx 0,8$). Nach Robertson [Rob94] wurde auch bei anderen Arbeitsgruppen

²Dies ist die zusätzliche Energie, die gebraucht wird, um ein zweites Elektron mit entgegengesetztem Spin in dem gleichen Zustand zu plazieren.

festgestellt, daß diese Beziehung nur für Si-reiche Schichten gültig ist.

6.3 Optimierung der Oberflächenpassivierung

Probenpräparation und Messung

Als Substrat wurden in allen Fällen glanzgeätzte, einkristalline, *p*-dotierte FZ Si-Wafer mit einem spezifischen Widerstand von $1,5\text{-}\Omega\text{cm}$ und einer Dicke von $300\ \mu\text{m}$ verwendet. Eine Ausnahme bildeten die Proben für die XRR-Messungen, hier wurden polierte Si-Wafer benötigt. Alle Wafer wurden zunächst RCA gereinigt und beidseitig mit PECVD SiN_x beschichtet. Es standen drei verschiedene PECVD-Verfahren zur Verfügung: (1) das Niederfrequenz-Parallelplatten-Verfahren bei einer Plasmafrequenz von $100\ \text{kHz}$ (LF- SiN_x), (2) das Hochfrequenz-Parallelplatten-Verfahren bei einer Plasmafrequenz von $13,56\ \text{MHz}$ (HF- SiN_x) und (3) das Remote-Verfahren bei $2,45\ \text{GHz}$ (Remote- SiN_x). Eine ausführliche Beschreibung der einzelnen Verfahren findet man in Kapitel 2.3.2. Vorversuche haben gezeigt, daß LF- SiN_x -Schichten bei Temperaturen über 500°C nur eine geringe Temperstabilität der Passivierqualität besitzen, deshalb wurden mit LF- SiN_x keine weiteren Temperexperimente durchgeführt. Da sich HF- und Remote- SiN_x -Schichten bei allen bisherigen Versuchen gleichartig verhalten haben, wurde die Optimierung der Oberflächenpassivierung systematisch nur für Remote- SiN_x durchgeführt. Vereinzelt wurden auch HF- SiN_x -Schichten getestet, es ergab sich aber praktisch nie ein Unterschied zur Passivierqualität von Remote- SiN_x . Wenn das PECVD-Verfahren in diesem Kapitel nicht ausdrücklich genannt ist, handelt es sich deshalb prinzipiell um Remote- SiN_x -Schichten.

Das Ziel der Studie zur Temperstabilität von PECVD SiN_x ist die Optimierung der SiN_x -passivierten Rückseite von bifazialen Solarzellen mit siebgedruckten Metallkontakten (siehe Kapitel 2). Deshalb wurde zunächst das Temperaturprofil für das Durchfeuern der SiN_x -Schicht mit Metallpasten im Infrarot-Durchlaufofen anhand von Kontakt- und Fingerwiderstands-Messungen optimiert. Diese Experimente werden ausführlich in Kapitel 3.3 beschrieben, an dieser Stelle sollen nur die wichtigsten Daten genannt werden: Das Feuern von Siebdruckkontakten findet in einem 3-Zonen Infrarot-Durchlaufofen (Firma RTC, Typ LA-310) statt bei Peaktemperaturen in Heizzone 3 zwischen 750°C und 900°C und Bandgeschwindigkeiten von 20 und $60\ \text{cm/min}$. Als optimal hat sich für die verwendeten Metallisierungspasten eine kurzzeitige Temperung ($< 60\ \text{sec}$) bei einer Peaktemperatur in Heizzone 3 von ca. 880°C erwiesen.

Für eine detaillierte Untersuchung des Temperverhaltens der Remote- SiN_x -Schichten wur-

de ein 3-Zoll Si-Wafer nach beidseitiger Remote- SiN_x -Beschichtung in je 5 gleich große Teile mit den Maßen $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ zerteilt, um identische Schichteigenschaften zu gewährleisten. Anschließend wurden diese Proben kurzzeitig ($< 60 \text{ sec}$) jeweils bei Peaktemperaturen zwischen 500 und 900°C in Heizzone 3 getempert. Bei allen Temperexperimenten wurden die erste und zweite Heizzone konstant auf 500°C gehalten.

Die Optimierung der Passivierqualität erfolgte anhand von Lebensdauermessungen mittels MW-PCD (siehe Kapitel 4.1). Vor einer Bestimmung der Ladungsträgerlebensdauer nach dem Tempern wurden die Proben beidseitig mindestens je 12 h unter einer Halogenlampe beleuchtet. Da während der Prozessierung keine Änderung der Volumenlebensdauer festgestellt wurde, sind die gemessenen Änderungen in der Ladungsträgerlebensdauer ausschließlich auf Variationen der Oberflächenpassivierqualität zurückzuführen. Für die Messung von Brechungsindex und Schichtdicke wurde ein Ellipsometer (Fa. Plasmos) mit einer festen Wellenlänge (Helium-Neon Laserwellenlänge von $632,8 \text{ nm}$) verwendet. Die Bestimmung des Brechungsindex n_{633} wird generell als Standardcharakterisierung der chemischen Zusammensetzung der SiN_x -Schichten bezüglich des Si- und N-Anteils genutzt.

Ergebnisse

Abbildung 6.6 zeigt das wichtigste Ergebnis der Optimierungsstudie: Es existiert ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Temperstabilität der Oberflächenpassivierung und der Zusammensetzung der SiN_x -Schichten. Remote- SiN_x -Schichten mit n_{633} zwischen 2,0 und 2,2 sind bei dem untersuchten Temperaturprofil temperstabil und besitzen nach einer 880°C -Temperung eine exzellente effektive ORG von 20 cm/s . Sowohl N-reichere SiN_x -Schichten mit $n_{633} < 2,0$ als auch Si-reichere SiN_x -Schichten mit $n_{633} > 2,2$ degradieren hingegen sehr stark. Ein praktisch identisches Temperverhalten wurde bei HF- SiN_x -passivierten Emittlern nach einer 500°C -Temperung beobachtet, mit dem einzigen Unterschied, daß alle Si-reichen Schichten mit $n_{633} > 2,0$ temperstabil sind (siehe Abbildung 5.7).

Beim Feuern eines Siebdruck-Kontaktgitters (Metallisierungsfaktor ca. 10%, Fingerabstand 2 mm) durch die temperstabile SiN_x -Schicht erhöht sich die effektive ORG aufgrund der hohen Rekombination unter den Metallkontakten auf $250 - 350 \text{ cm/s}$. 1-dimensionale Simulationen mit dem Bauelementesimulationsprogramm PC-1D [Bas90] zeigen, daß diese Werte Rückseitenwirkungsgrade von $16 - 17 \%$ erlauben. Für die Passivierung von bifazialen Solarzellenrückseiten ist also eine ORG von 20 cm/s im Zwischenfingergebiet völlig ausreichend. Dieses Experiment beweist, daß Siebdruckkontakte durch eine SiN_x -Schicht hindurch gefeuert werden können, ohne die Passivierqualität im Zwischenfingergebiet zu stark zu beeinträchtigen.

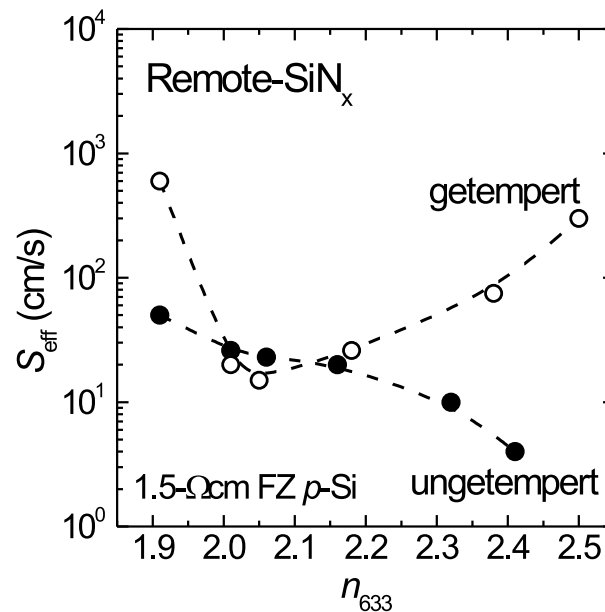


Abbildung 6.6: Vergleich der gemessenen effektiven ORG von Remote-SiN_x-passivierten 1,5-Ωcm p-Si-Wafern als Funktion von n_{633} direkt nach der Abscheidung (gefüllte Kreise) sowie nach kurzzeitigem Tempern (< 60 sec) im Infrarot-Durchlaufofen bei einer Peaktemperatur von 880°C (offene Kreise). Die Abscheidetemperatur lag bei 400°C.

Für eine vertiefende Untersuchung des Temperverhaltens der ORG wurden in einem Folgeexperiment systematisch Remote-SiN_x-Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung bei verschiedenen Peaktemperaturen zwischen 500 und 900°C getempert. Abbildung 6.7 zeigt links die effektive ORG als Funktion von n_{633} bei Variation der Peaktemperatur. Die gleichen Daten sind in der rechten Graphik als Funktion der Peaktemperatur mit n_{633} als Parameter aufgetragen. Aus Abbildung 6.7 rechts kann man direkt entnehmen, welche Schichtzusammensetzung für eine bestimmte Peaktemperatur optimal geeignet ist. Der optimale Brechungsindex liegt aber auf jeden Fall zwischen $2,1 \leq n_{633} \leq 2,3$. Innerhalb dieses Bereiches sollte n_{633} umso niedriger gewählt werden, je höher die Peaktemperatur bzw. je länger die Temperdauer ist. Bei SiN_x-Schichten mit $n_{633} < 2,1$ ist die Oberflächenpassivierqualität von vornherein zu niedrig, während bei SiN_x-Schichten mit $n_{633} > 2,3$ die Passivierqualität beim Tempern zu schnell degradiert. Um dieses Verhalten erklären zu können, werden in den folgenden Abschnitten die strukturellen Eigenschaften der

SiN_x -Schichten detailliert untersucht.

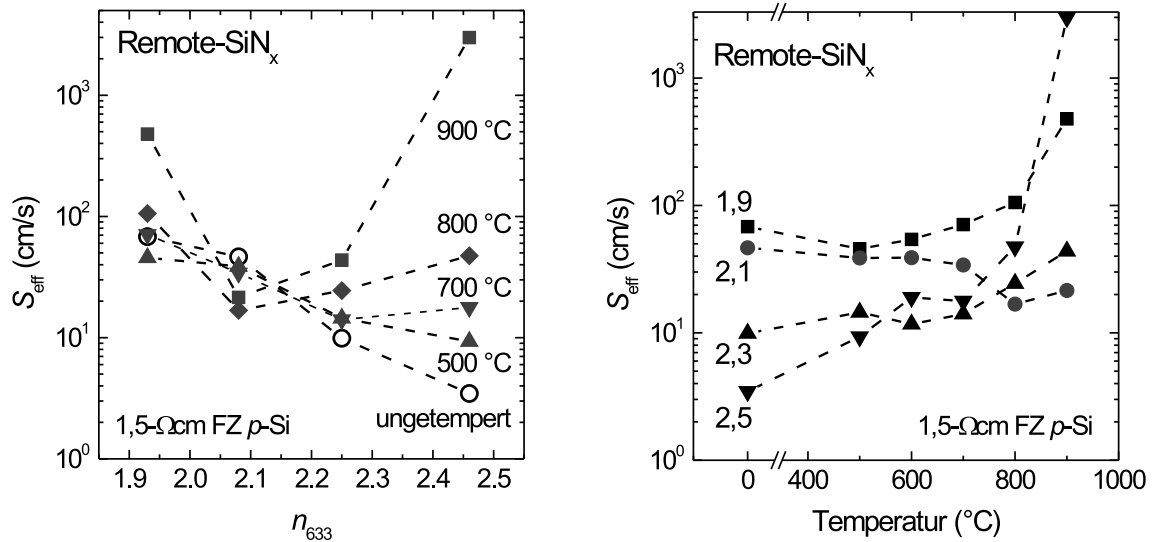


Abbildung 6.7: Gemessene effektive ORG von Remote- SiN_x -passivierten 1,5- Ωcm p -Si-Wafern nach kurzzeitigem Tempern im Infrarot-Durchlauföfen als Funktion von n_{633} für verschiedene Peaktemperaturen (links) und als Funktion der Peaktemperatur für verschiedene n_{633} (rechts). Die Abscheidetemperatur lag bei 400°C.

6.4 Untersuchung der strukturellen Eigenschaften

In diesem Abschnitt werden ausführlich die strukturellen Eigenschaften der SiN_x -Schichten nach der Schichtabscheidung in Abhängigkeit von der Schichtzusammensetzung untersucht. Desweiteren wird sehr detailliert auf die bei einer kurzzeitigen Temperung bei hohen Temperaturen stattfindenden Reaktionen innerhalb der Schichten eingegangen. Gemeinsam ergeben diese Untersuchungen nicht nur eine schlüssige Erklärung für das Temperverhalten der SiN_x -Schichten, sondern auch über die bekannte, aber bisher nicht verstandene Abhängigkeit der Passivierqualität von der Schichtzusammensetzung (vgl. Abschnitt 2.3.2).

Im einzelnen werden folgende strukturellen Eigenschaften untersucht:

1. Zur Untersuchung der Homogenität der SiN_x -Schichten wurden mittels kernphysikalischer Methoden das Tiefenprofil der vier in PECVD SiN_x -Schichten vorkommenden Elemente Si, N, H, und O gemessen (siehe Abschnitt 6.4.1). Das N/Si-Verhältnis ist die charakteristische Größe zur Beschreibung der Schichtzusammensetzung. Wie schon in Kapitel 6.1 erwähnt, sind das N/Si-Verhältnis und die optischen Eigenschaften miteinander gekoppelt. Um eine Umrechnung zwischen N/Si-Verhältnis und Brechungsindex (hier bei einer Wellenlänge von 632,8 nm) zu ermöglichen, wurde das N/Si-Verhältnis aus den untersuchten Si- und N-Tiefenprofilen berechnet (siehe Abschnitt 6.4.2).
2. Die Massendichte der untersuchten Remote- SiN_x -Schichten wurde mit Hilfe von XRR-Messungen (siehe Abschnitt 4.4) in Abhängigkeit von der Schichtzusammensetzung sowie vor und nach einer 850°C-Temperung bestimmt (siehe Abschnitt 6.4.3). Aufgrund der Zunahme der Si-Konzentration mit dem Brechungsindex nimmt die Massendichte von SiN_x kontinuierlich von einem recht hohen Wert von 3 g/cm³ für stöchiometrisches SiN_x bis hin zu 2,2 g/cm³ für a-Si:H ab.
3. Mit Hilfe von Infrarot- und Raman-Spektroskopie wurden die verschiedenen Bindungskonzentrationen (Si-Si, Si-N, Si-H und N-H) untersucht, und zwar in Abhängigkeit von der Schichtzusammensetzung sowie von einer 750 – 900°C-Temperung (siehe Abschnitt 6.4.5).

6.4.1 Si/N/O-Tiefenprofil

Das Si-, N- und O-Tiefenprofil von PECVD SiN_x -Schichten (Remote-, HF- und LF- SiN_x) mit unterschiedlicher Zusammensetzung wurde mittels ERDA gemessen. Abbildung 6.8 zeigt als repräsentatives Ergebnis die ERDA-Tiefenprofile einer nahezu stöchiometrischen (links) sowie einer Si-reichen (rechts) Remote- SiN_x -Schicht.

Die ERDA-Messungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Der Übergang von Schicht zu Substrat ist deutlich an dem abrupten Anstieg der Si-Konzentration zu erkennen.
- Ebenfalls eindeutig zu erkennen sind O-Peaks an der SiN_x -Oberfläche und an der Grenze zum Si-Wafer. Verursacht werden die O-Peaks durch den Beschichtungsprozeß. Denn die gereinigten Si-Wafer sind sowohl zu Beginn der Beschichtung auf dem heißen Beschichtungsteller liegend vor Abpumpen und Spülen der Probenkammer

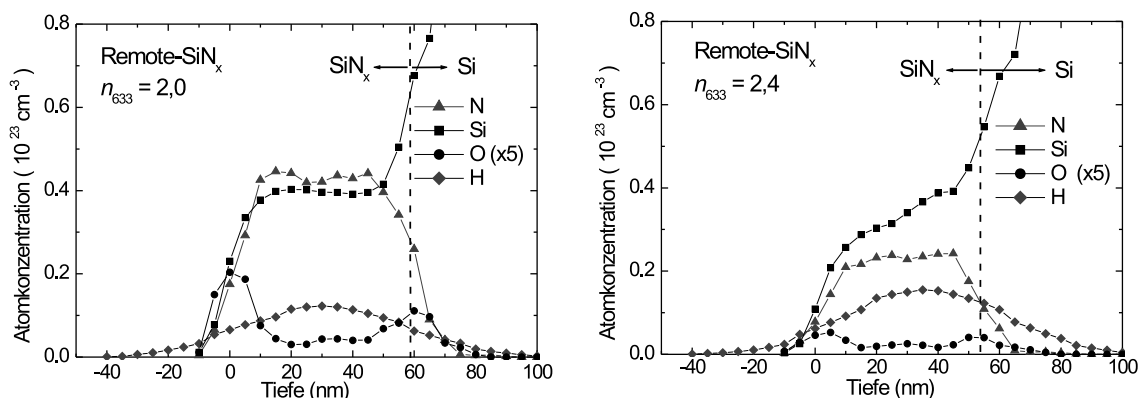


Abbildung 6.8: ERDA-Tiefenprofil von Si, N, O und H für zwei Remote- SiN_x -Schichten (links: nahezu stöchiometrisch mit $n_{633} = 2,0$, rechts: Si-reich mit $n_{633} = 2,4$). Beide Schichten wurden bei einer Temperatur von 400°C abgeschieden.

mit N_2 als auch direkt nach der Beschichtung dem Luftsauerstoff ausgesetzt. Dies führt zu einer Stöchiometrie der Art $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$ mit starkem Si-Überschuß an der Si/ SiN_x -Grenzfläche. Die O-Konzentration ist fünfmal überhöht gezeichnet, um das O-Tiefenprofil besser auflösen zu können. Da die Tiefenauflösung 10 nm beträgt, ist keine exakte Aussage über die Dicke der O-haltigen Oxynitrid-Schicht möglich. Es läßt sich nur mit Sicherheit sagen, daß diese Schicht < 10 nm dick ist. Der O-Peak wird praktisch bei allen SiN_x -Schichten mit ähnlichen Abscheidemethoden beobachtet [Hez81, EK96]. Damit ähnelt die eigentliche Grenzfläche der Si/ SiO_2 -Grenzfläche (siehe Kapitel 6.6).

- Bei Si-reichen SiN_x -Schichten ($n_{633} \geq 2,2$) hat sich gezeigt, daß innerhalb der Schicht ein Si-Gradient existiert, und zwar ansteigend von der SiN_x -Oberfläche Richtung Si/ SiN_x -Grenzfläche. Auf einen Si-Gradienten in Si-reichen Schichten weisen auch die Röntgenstrahlen-Reflektometrie-Ergebnisse zur Bestimmung der Massendichte (siehe Kapitel 6.4.3) hin. Bei nahezu stöchiometrischen Schichten hingegen wird ein konstantes N/Si-Verhältnis über die Schicht gefunden.

Die H-Tiefenprofile wurden zwar ebenfalls mit ERDA gemessen, aber nicht quantitativ ausgewertet. Denn der Verlauf gibt nicht das tatsächliche H-Tiefenprofil wieder, da H während der ERDA-Messung aus der Schicht ausdiffundiert. Quantitativ gemessen wurden

die H-Tiefenprofile deshalb mittels Kernreaktionsanalyse (siehe Kapitel 4.3.2).

6.4.2 Si/N-Verhältnis

Eine exakte Bestimmung des Si/N-Verhältnisses erfordert aufwendige kernphysikalische Messungen, die nur für einige ausgewählte Proben durchgeführt wurden. Da Schichtzusammensetzung und optische Eigenschaften fest miteinander korreliert sind, reicht für eine vollständige Charakterisierung der Schichtzusammensetzung die Messung des Brechungsindex bei einer bestimmten Wellenlänge aus. Abbildung 6.9 zeigt n_{633} als Funktion des Si/N Verhältnisses, welches aus den ERDA-Messungen dieser Arbeit bestimmt wurde.

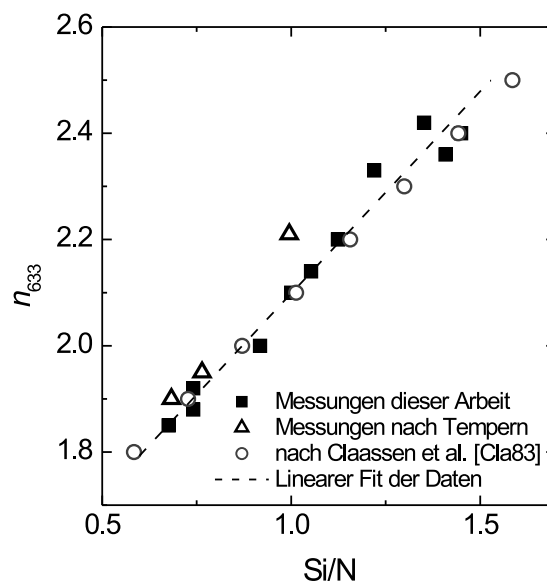


Abbildung 6.9: Gemessenes Si/N-Verhältnis als Funktion von n_{633} im Vergleich mit den Literaturdaten von Claassen et al. [CVHT83].

Zusätzlich eingetragen sind die experimentellen Daten von Claassen et al. [CVHT83], welche eine hervorragende Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten zeigen. Der Zusammenhang zwischen Si/N-Verhältnis und n_{633} ist linear und beide Größen können wie folgt ineinander umgerechnet werden:

$$n_{633} = 0,76 \times \frac{\text{Si}}{\text{N}} + 1,34. \quad (6.2)$$

$$\frac{\text{Si}}{\text{N}} = 1,32 \times n_{633} - 1,76. \quad (6.3)$$

6.4.3 Massendichte

Ellipsometrische Schichtdickenmessungen vor und nach dem Tempern zeigen, daß sich die SiN_x-Schichten für $n_{633} \geq 2,2$ beim Tempern verdichten (siehe Abbildung 6.10). Der Grad der Verdichtung steigt bei gleichen Temperbedingungen deutlich mit dem Si-Anteil an. Gleichzeitig erhöht sich die Rauigkeit der Oberfläche um einen Faktor 1,5 bis 2, wie die Auswertung spektraler Ellipsometrie-Messungen zeigt.

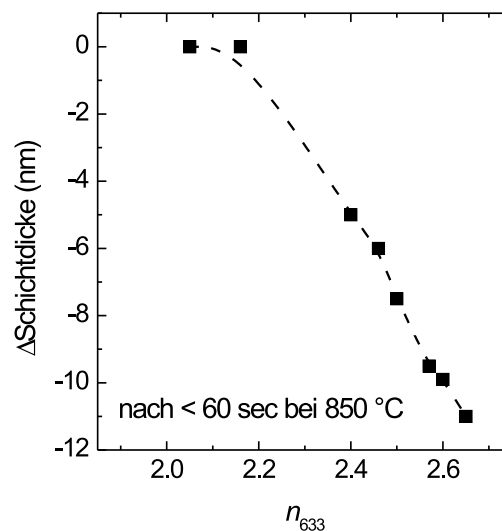


Abbildung 6.10: Änderung der Schichtdicke nach einer kurzzeitigen Temperung bei 850°C als Funktion von n_{633} .

Um die Massendichte ρ von PECVD SiN_x genauer charakterisieren zu können, wurden XRR-Messungen an einer Serie von ungetemperten sowie kurzzeitig bei 850°C getemperten SiN_x-Schichten auf poliert/geläpften 1,5-Ωcm FZ Si-Wafern durchgeführt. Dabei wurden

(i) die Abscheidetemperatur im Bereich zwischen 200 – 500°C sowie (ii) n_{633} bei einer konstanten Abscheidetemperatur von 400°C variiert.

Wie in Kapitel 4.4 beschrieben werden XRR-Messungen durch das Anpassen von simulierten Verläufen ausgewertet. Bei diesen Simulationsrechnungen wurde sowohl die Rauigkeit der Oberfläche als auch die Dichte der SiN_x -Schicht variiert. Da polierte Si-Wafer verwendet wurden, erwies sich der Einfluß der Rauigkeit als gering. Hingegen ergab sich bei Annahme eines Dichtegradienten in der Schicht (linearer Verlauf der Dichtezunahme vom Si-Wafer zur SiN_x -Oberfläche) bei den meisten Proben eine deutlich bessere Anpassung der berechneten Winkelabhängigkeit des Reflexionsvermögens an den gemessenen Kurvenverlauf. Dieses Ergebnis ist konsistent mit den ERDA-Messungen (siehe Abschnitt 6.4.1), bei denen ein Si-Gradient innerhalb der SiN_x -Schicht beobachtet wurde.

Die XRR-Messungen zeigen:

- Bei konstanter Zusammensetzung nimmt die Dichte der SiN_x -Schicht mit steigender Abscheidetemperatur, also mit abnehmendem H-Gehalt, zu (siehe Abbildung 6.11). D.h. für eine gegebene Schichtzusammensetzung verhalten sich Dichte und H-Gehalt antiproportional.
- Betrachtet man umgekehrt bei konstanter Abscheidetemperatur den Einfluß der Zusammensetzung der Schicht, so nimmt die Dichte mit zunehmendem Brechungsindex, also steigender Si-Konzentration, ab (siehe Abbildung 6.12 links). Dies hängt damit zusammen, daß der Si-Atomradius größer ist als der N-Atomradius (Si: 1,17 Å, N: 0,70 Å [HWW95]). Dieser Effekt ist wesentlich größer als der Einfluß des H-Gehaltes auf die Dichte. Deshalb nimmt für $n_{633} < 2,1$ die Dichte trotz sinkenden H-Gehaltes mit steigender Si-Konzentration zu.
- Eine Ausnahme bilden die nahezu stöchiometrischen SiN_x -Schichten mit $n_{633} = 1,9$: Bei diesen Schichten fällt die Dichte aufgrund des steigenden H-Gehaltes auf einen relativ niedrigen Wert von 2,75 g/cm³ ab. Zum Vergleich: Hochtemperatur-Si₃N₄ hat eine Dichte von 3,0 g/cm³. Ein Meßfehler ist unwahrscheinlich, da der gleiche Effekt sowohl bei den ungetemperten als auch bei den getemperten Schichten auftritt.
- Durch lineare Regression an die Meßdaten in Abbildung 6.12 links wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der Dichte (in g/cm³) an der Oberfläche und n_{633} aufgestellt:

$$\rho_{\text{SiN}_x} = 3,88 - 0,55 \times n_{633}$$

- Im Fall von getemperten SiN_x -Schichten ist die Abnahme der Dichte mit n_{633} deutlich geringer, da diese Schichten einen viel niedrigeren H-Gehalt besitzen (siehe Abbildung 6.12 rechts).

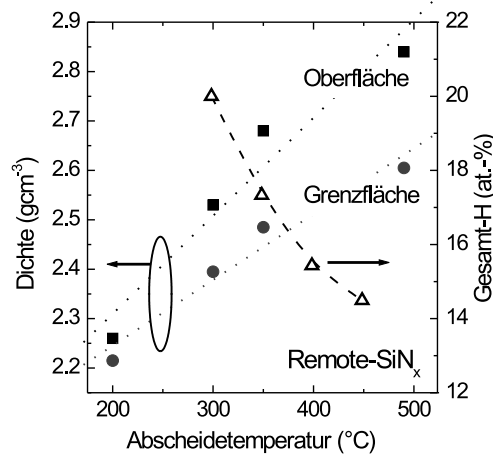


Abbildung 6.11: Gemessene Dichte (links) und Gesamt-H-Gehalt (rechts) von Remote- SiN_x ($n_{633} = 2,05$) als Funktion der Abscheidetemperatur. Es sind jeweils zwei Dichte-Werte angegeben: (i) die Auswertung des steilen Abfalles am kritischen Winkel im Reflektivitätsverlauf wird überwiegend bestimmt durch die oberflächennahe Zone, (ii) die Auswertung des Interferenzspektrums hingegen durch den Dichtesprung an der Si/SiN_x -Grenzfläche.

6.4.4 Gesamt-H-Gehalt

Der H-Gehalt spielt eine große Rolle bei der Defektpassivierung sowie der Minimierung der mechanischen Spannungen in den PECVD SiN_x -Schichten. Der resultierende Gesamt-H-Gehalt hängt hauptsächlich von der Gaszusammensetzung während der Abscheidung sowie der Beweglichkeit des H während des Schichtwachstums ab. Zur Untersuchung des Einflusses des H-Gehaltes auf die Eigenschaften der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten PECVD SiN_x -Schichten wurde der Gesamt-H-Gehalt von sämtlichen Schichten mittels NRA (siehe Kapitel 4.3.2) gemessen, und zwar in Abhängigkeit von dem PECVD-Verfahren, der Abscheidetemperatur und dem N/Si-Verhältnis.

Abbildung 6.13 zeigt die starke Abhängigkeit des Gesamt-H-Gehaltes von der Abschei-

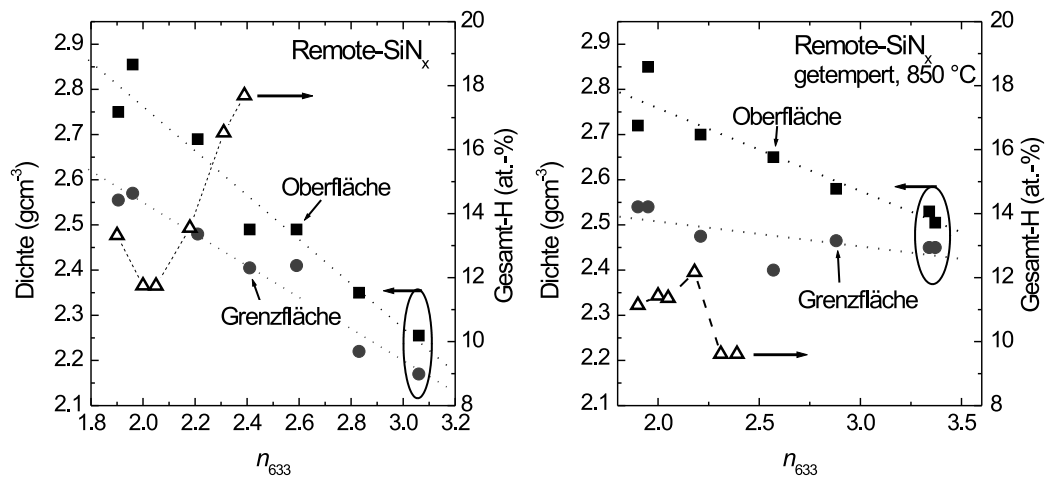


Abbildung 6.12: Gemessene Dichte (links) und Gesamt-H-Gehalt (rechts) von Remote-SiN_x für eine konstante Abscheidetemperatur von 400°C als Funktion von n_{633} . Es sind jeweils zwei Dichte-Werte angegeben: (i) die Auswertung des steilen Abfalles am kritischen Winkel im Reflektivitätsverlauf wird überwiegend bestimmt durch die oberflächennahe Zone, (ii) die Auswertung des Interferenzspektrums hingegen durch den Dichtesprung an der Si/SiN_x-Grenzfläche. Links: Ungetemperte SiN_x-Schichten. Rechts: Getemperte SiN_x-Schichten.

detemperatur für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Remote-SiN_x-Schichten im Vergleich mit Literaturdaten von SiN_x-Schichten, die nach verschiedenen Verfahren abgeschieden wurden [Kan88]. Wie bereits in Kapitel 6.1 beschrieben, nimmt der Gesamt-H-Gehalt aufgrund der höheren Beweglichkeit generell mit steigender Abscheidetemperatur ab und liegt für sämtliche PECVD-Abscheidungsverfahren zwischen 10 und 40 at.-%. Die Remote-SiN_x-Schichten dieser Arbeit besitzen einen vergleichsweise niedrigen Gesamt-H-Gehalt³.

Für eine gegebene Abscheidetemperatur hängt der Gesamt-H-Gehalt wiederum sehr stark von der Gaszusammensetzung während der Abscheidung ab, welche von System zu System variiert [CAC⁺93, CVWW85]. Die ähnliche Steigung der Kurve in Abbildung 6.13 für die

³Eine geringe H-Konzentration ist durchaus von Vorteil für das Passivierverhalten. Denn bei einer hohen Gesamt-H-Konzentration steigt die Anzahl der Si-H und N-H Bindungen bei gleichzeitiger Reduktion der Si-N Bindungskonzentration, was zu einer Zunahme der Defektdichte von freien Si- und N-Bindungen in den Schichten führt.

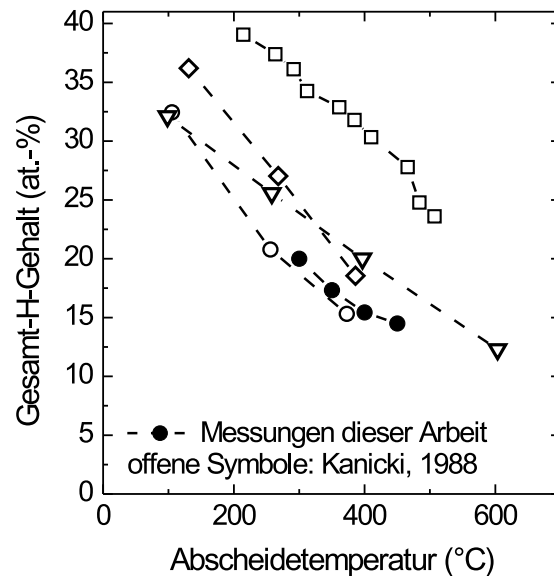


Abbildung 6.13: Abhängigkeit des Gesamt-H-Gehaltes von der Abscheidetemperatur für SiN_x -Schichten, die mit dem PECVD-Verfahren bei unterschiedlichen Plasmafrequenzen abgeschieden wurden [Kan88]. Zusätzlich eingetragen sind NRA-Messungen in der vorliegenden Arbeit an Remote- SiN_x mit $n_{633} = 2, 3$ (gefüllte Kreise).

meisten Systeme legt allerdings nahe, daß der H-Einbau in das SiN_x -Netzwerk nach einem sehr ähnlichen Mechanismus geschieht [Kan88].

Bei einer konstanten Abscheidetemperatur variiert der Gesamt-H-Gehalt mit der Schichtzusammensetzung (siehe Abbildung 6.14). Für alle drei in dieser Arbeit untersuchten PECVD-Verfahren gilt:

- Da NH_3 als Reaktionsgas verwendet wurde, ist in den nahezu stöchiometrischen SiN_x -Schichten der H hauptsächlich an N gebunden und der Gesamt-H-Gehalt ist relativ hoch (im Fall von N_2 als Reaktionsgas ist der Gesamt-H-Gehalt für nahezu stöchiometrische Schichten wesentlich niedriger [CAC⁺93, CVWW85]).
- Der Gesamt-H-Gehalt liegt direkt nach der Abscheidung generell zwischen 12 und 21 at.-%.
- Remote- SiN_x enthält weniger Wasserstoff als HF- SiN_x . Aus diesem Grund ist bei

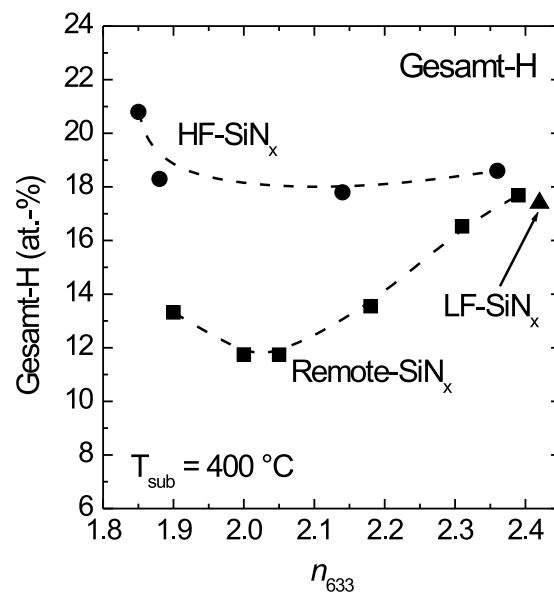


Abbildung 6.14: Gemessener Gesamt-H-Gehalt als Funktion von n_{633} für Remote-SiN_x (Quadrate), HF-SiN_x (Kreise) und LF-SiN_x (Dreiecke). Alle SiN_x-Schichten wurden bei einer Abscheidetemperatur von 400°C abgeschieden.

Remote-SiN_x der minimal mögliche Brechungsindex $n_{633} = 1,9$, während man bei HF-SiN_x n_{633} bis auf ca. 1,8 reduzieren kann.

- Trotz des sehr unterschiedlichen H-Gehaltes zeigen Remote- und HF-SiN_x bzgl. der Oberflächenpassivierung das gleiche Verhalten (siehe Kapitel 2.3.2).

Abbildung 6.15 zeigt die H-Tiefenprofile von zwei Remote-SiN_x-Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung ($n_{633} = 2,05$ und $2,4$) vor und nach Temperung bei 880°C für 20 sec. Generell wurde beobachtet, daß die H-Tiefenprofile nach dem Tempern einen leichten Gradienten besitzen mit einer höheren H-Konzentration an der Si/SiN_x-Grenzfläche. Die Fähigkeit einer SiN_x-Schicht, H abzugeben, kann charakterisiert werden als das Verhältnis: $H_{\text{Verlust}} = (H_v - H_n)/H_v$, wobei H_v und H_n die H-Gehalte vor und nach dem Tempern darstellen [BRSR92]. Abbildung 6.16 rechts kann man entnehmen, daß der H-Verlust während des Temperns hauptsächlich von der Temperatur, aber auch von der Schichtzusammensetzung beeinflusst wird.

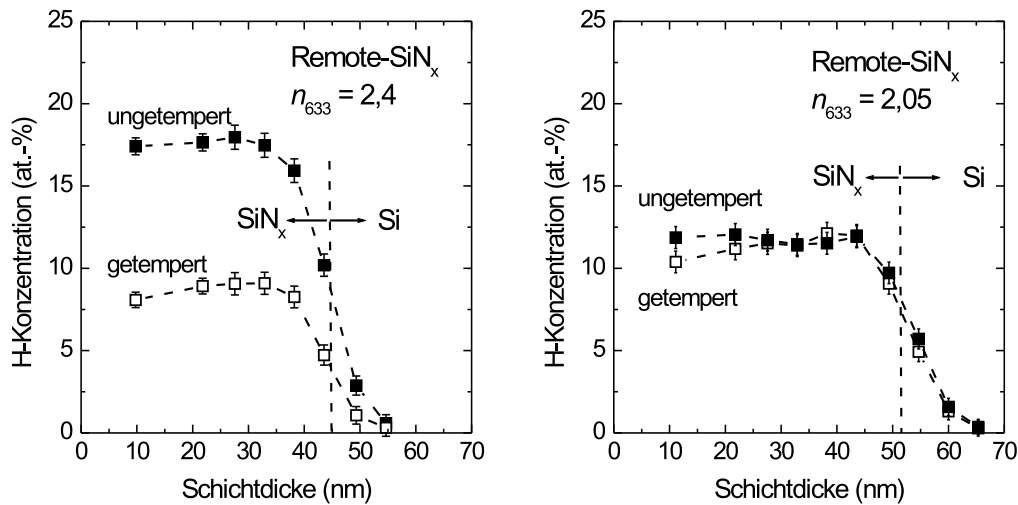


Abbildung 6.15: Gemessenes NRA-Tiefenprofil von H für zwei Remote-SiN_x-Schichten mit a) $n_{633} = 2,4$ und b) $n_{633} = 2,05$ vor und nach kurzzeitigem Tempern (20 sec) bei 880°C. Die SiN_x-Schichten wurden bei einer Temperatur von 400°C abgeschieden.

Ein Vergleich der effektiven ORG und des Gesamt-H-Gehaltes vor und nach dem Tempern (siehe Abbildungen 6.16 und 6.6) zeigt, daß die Temperstabilität der Passivierqualität eindeutig mit dem H-Gehalt korreliert: Ist vor dem Tempern viel H vorhanden, dann diffundiert während des Temperns auch eine erhebliche Menge H aus den Schichten heraus und die zurückbleibenden freien Bindungen bewirken eine starke Degradation der ORG. Interessanterweise ist die Temperstabilität der ORG deshalb umso besser, je weniger H sich vor dem Tempern in den Schichten befindet. Erstaunlich ist zunächst, daß gerade bei SiN_x-Schichten mit niedrigem H-Gehalt dieser nicht ausdiffundiert, sondern auch beim Tempern in der Schicht festgehalten wird. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von anderen Arbeitsgruppen beschrieben [BRSR92,SY97]. Die Ursache für dieses Verhalten kann aber erst durch eine detaillierte Untersuchung der Bindungsverhältnisse (siehe folgenden Abschnitt) aufgeklärt werden.

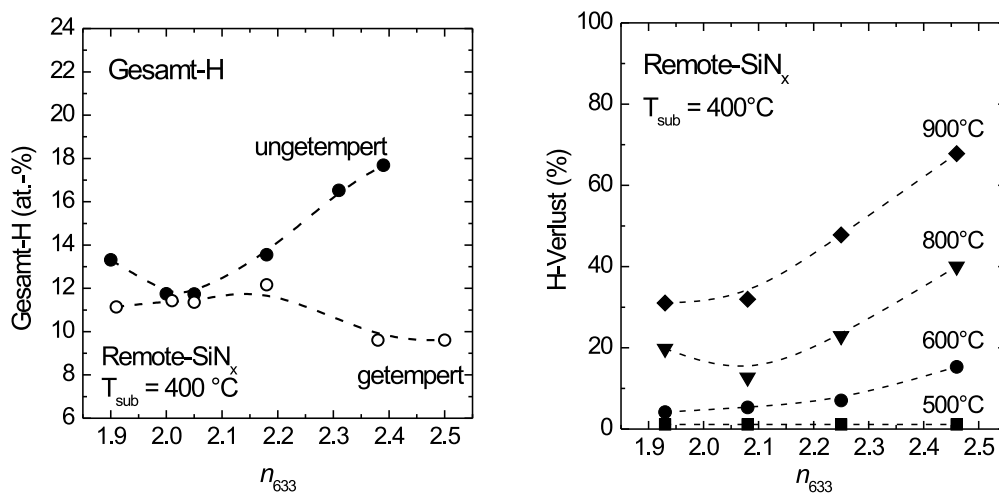


Abbildung 6.16: Links: Gemessener Vergleich von Remote-SiN_x-passivierten 1,5-Ωcm *p*-Si-Wafern als Funktion von n_{633} direkt nach der Abscheidung (gefüllte Kreise) sowie nach Tempern im Infrarot-Durchlaufofen bei dem optimierten Temperaturprofil (20 sec, Peaktemperatur = 880°C) (offene Kreise). Der H-Gehalt wurde mittels NRA gemessen.

Rechts: H-Verlust aus infrarotspektroskopischen Messungen als Funktion von n_{633} für 4 verschiedene Peaktemperaturen.

6.4.5 Bindungsverhältnisse

Si-H und N-H Bindungen

Die Verteilung der H-Konzentration in den SiN_x -Schichten auf Si-H und N-H Bindungen hängt stark von der Schichtzusammensetzung ab (siehe Abbildung 6.17). In nahezu stöchiometrischen Schichten wird der H hauptsächlich als N-H gebunden, während in Si-reichen Schichten fast nur Si-H Bindungen vorkommen. Für n_{633} zwischen 2,1 und 2,2 sind die Si-H und N-H Bindungskonzentrationen hingegen ungefähr gleich groß.

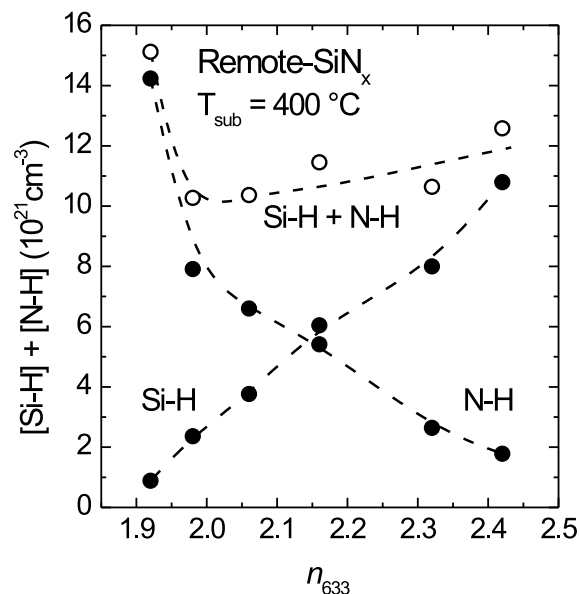


Abbildung 6.17: Infrarotspektroskopisch gemessene H-Bindungskonzentrationen in Remote- SiN_x als Funktion von n_{633} .

Das Temperverhalten der Si-H und N-H Bindungen ist für die Qualität der Schichteigenschaften eminent wichtig, da diese Bindungstypen sozusagen die Vorstufen für die hauptsächlichen Defekte in SiN_x , d.h. für die unangesättigten, freien Si- und N-Bindungen, darstellen. Deshalb wurden parallel zu der Untersuchung der effektiven ORG in Abschnitt 6.3 (siehe Abbildung 6.7) die Si-H und N-H Bindungskonzentrationen derselben Proben in Abhängigkeit von verschiedenen Peaktemperaturen zwischen 500 und 900°C gemessen. Abbildung 6.18 zeigt die entsprechenden, auf die jeweilige Ausgangskonzentration normierten,

Si–H und N–H Bindungskonzentrationen. Interessant ist, daß die sehr stabilen N–H Bindungen (siehe Tabelle 6.1) schon bei einer Temperatur von 600°C aufgebrochen werden. Die schwächeren Si–H Bindungen hingegen sind für $n_{633} < 2,06$ bei einer 900°C–Temperatur (Temperdauer 20 sec) sogar praktisch stabil. Erst für $n_{633} > 2,1$ beginnen die Si–H Bindungen bei 700°C aufzubrechen. Von Duerinckx wurde an HF–SiN_x–Schichten ein ähnliches Temperverhalten beobachtet, welches in Abbildung 6.18 einem n_{633} von ca. 2,1 bis 2,2 entspricht [Due99]. Anhand der Si–H und N–H Bindungsenergien (siehe Tabelle 6.1) ist dieses Temperverhalten der Si–H und N–H Bindungskonzentrationen nicht nachvollziehbar. Erst die Einbeziehung von weiteren Bindungstypen kann dieses Verhalten vollständig erklären (siehe Kapitel 6.7).

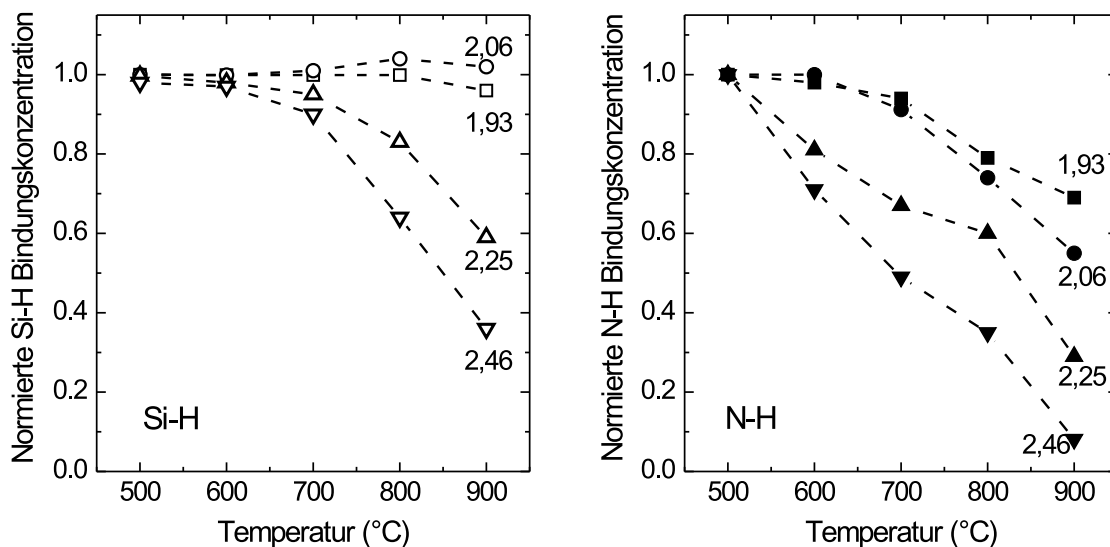


Abbildung 6.18: Gemessene relative Änderung der Si–H (links) und N–H (rechts) Bindungskonzentrationen von Remote–SiN_x unterschiedlicher Schichtzusammensetzung nach kurzzeitigem Tempern (20 sec) als Funktion der Peaktemperatur im Infrarot–Durchlauföfen.

Ein sehr wichtiges Ergebnis der Temperexperimente ist, daß ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Aufbrechen bzw. der Bildung von Si–H bzw. N–H Bindungen und der Degradation der ORG besteht: Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 6.19 links die Änderungen der Si–H und N–H Bindungskonzentrationen für eine 800°C–Temperatur im Vergleich zur auf den Anfangswert normierten effektiven ORG aufgetragen. Für SiN_x–

Schichten mit $n_{633} > 2,0$ korreliert die Temperstabilität der effektiven ORG direkt mit dem Tempverhalten der Si-H Bindungen, bei $n_{633} < 2,0$ hingegen mit dem Tempverhalten der N-H Bindungen. Wie erstaunlich gut diese Korrelationen sind, werden die im folgenden beschriebenen Detailuntersuchungen an leicht Si-reichen SiN_x -Schichten mit $n_{633} = 2,06$ und an nahezu stöchiometrischen Schichten mit $n_{633} = 1,92$ zeigen.

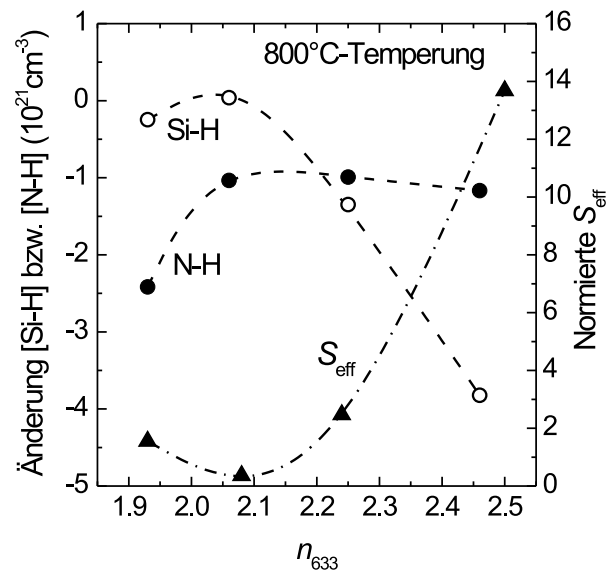


Abbildung 6.19: Vergleich der gemessenen Abnahme der Si-H (offene Kreise) und N-H (gefüllte Kreise) Bindungskonzentrationen nach einer kurzzeitigen (< 60 sec) 880°C-Temperung mit der jeweiligen effektiven ORG als Funktion von n_{633} .

Abbildung 6.20 zeigt die effektive Ladungsträgerlebensdauer sowie die jeweils auf die Ausgangskonzentration vor dem Tempern normierten Si-H und N-H Bindungskonzentrationen von leicht Si-reichen und bzgl. der Passivierqualität stabilsten Remote- SiN_x -Schichten mit $n_{633} = 2,06$ für eine kurzzeitige Temperung von 20 s als Funktion der Temperatur. Die linke Abbildung läßt erkennen, daß der starke Abfall der N-H Bindungskonzentration während des Temperns keinerlei Einfluß auf die Oberflächenpassivierung ausübt. Andererseits korreliert die effektive Lebensdauer deutlich mit der Si-H Bindungskonzentration. Die rechte Abbildung zeigt, daß sich mit steigender Si-H Bindungskonzentration die Passivierqualität verbessert. Welche Wechselwirkungen zusätzlich mit anderen Bindungstypen stattfinden und welchen Einfluß dies auf die Passivierqualität haben kann, wird später in Kapitel 6.7

ausführlich diskutiert. Anzumerken sei an dieser Stelle noch, daß in der Mikroelektronik derartige kurzzeitige Temperprozesse zur Verbesserung der Speichereigenschaften von Remote-SiN_x-Schichten mit ähnlicher Schichtzusammensetzung genutzt werden [BK90].

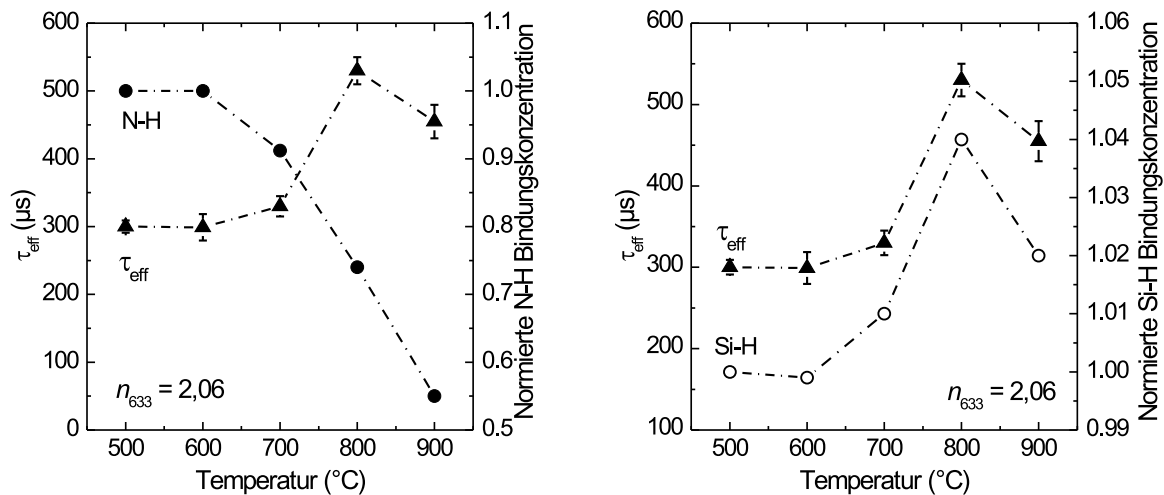


Abbildung 6.20: Vergleich der gemessenen, auf den jeweiligen Ausgangswert vor dem Tempern normierten N–H (links, gefüllte Kreise) und Si–H (rechts, offene Kreise) Bindungskonzentrationen und der resultierenden Ladungsträgerlebensdauer (Dreiecke) für Remote-SiN_x mit $n_{633} = 2,06$ als Funktion der Peaktemperatur während einer kurzzeitigen Temperung (20 sec).

In nahezu stöchiometrischen SiN_x-Schichten ist die Si–H Bindungskonzentration um eine ganze Größenordnung kleiner als die N–H Bindungskonzentration. Deshalb ist es nicht verwunderlich, daß in diesen Schichten die N–H Bindungen das Temper- und Passivverhalten bestimmen. Dies zeigt sich besonders deutlich darin, daß die Zunahme der N–H Bindungskonzentration bei einer 500°C-Temperung und die darauffolgende Abnahme der N–H Bindungskonzentration mit der Peaktemperatur direkt mit dem Verlauf der effektiven Ladungsträgerlebensdauer korreliert (siehe Abbildung 6.21). Eine Zunahme der N–H Bindungskonzentration bei einer kurzzeitigen Temperung wurde ebenfalls von einer Arbeitsgruppe der Universität Madrid beobachtet [MMGD⁺99, SAPM⁺00]. In der Literatur werden die folgenden beiden Prozesse zur Erklärung dieses Phänomens genannt:

- Aufbrechen von schwachen Si–N Bindungen [BK90],
- Passivieren von vorhandenen freien N–Bindungen durch den Einbau von nicht-gebun-

denem Wasserstoff [SAPM⁺00, BK90, NLR86, FS85],

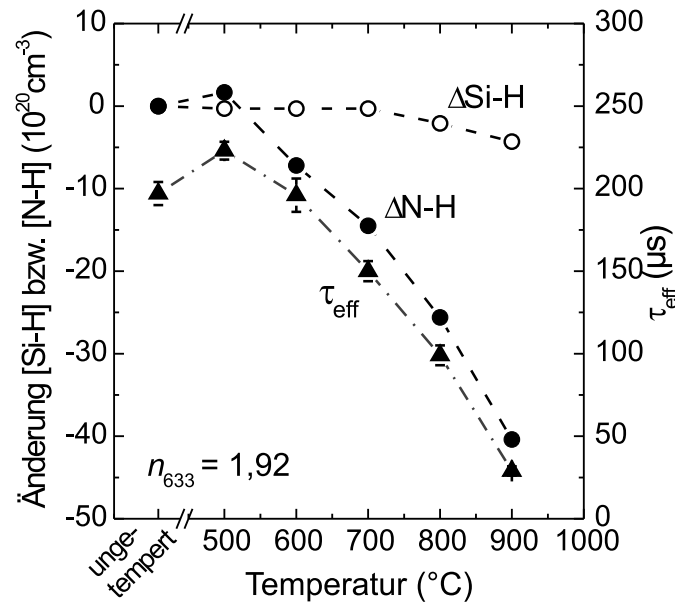


Abbildung 6.21: Vergleich der gemessenen Änderung der Si-H (offene Kreise) und N-H (gefüllte Kreise) Bindungskonzentrationen für Remote- SiN_x mit $n_{633} = 1,92$ mit der resultierenden Ladungsträgerlebensdauer (Dreiecke) als Funktion der Peaktemperatur während einer kurzzeitigen Temperung (20 sec).

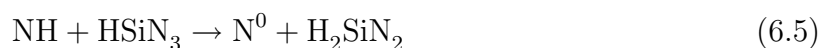
Das Aufbrechen von schwachen Si-N Bindungen ist sehr unwahrscheinlich, da im Gegenteil die Bildung von Si-N Bindungen nach dem FEM-Modell aufgrund der Netzwerkreaktion nach Gleichung 6.1 energetisch begünstigt ist. Hierauf wird später in Abschnitt 6.7 detaillierter eingegangen. Das Passivieren von bereits direkt nach der Schichtabscheidung vorhandenen freien N-Bindungen ist somit der wahrscheinlichste Prozess, gerade weil die ORG und die Änderung der N-H Bindungskonzentration das gleiche Temperverhalten zeigen. Die Frage ist nun, woher der dazu nötige H kommt. Abbildung 6.22 links zeigt, daß der Wasserstoff zum Teil von aufbrechenden Si-H Bindungen zur Verfügung gestellt wird. Zusätzlich wird nicht-gebundener Wasserstoff eingebaut. Dieser ist allerdings in den nahezu stöchiometrischen SiN_x -Schichten mit Sicherheit sehr klein. Denn der mittels NRA bestimmte Gesamt-H-Gehalt sowie die aus FTIR-Messungen bestimmte Konzentration des an Si und N gebundenem Wasserstoff stimmen gerade für N-reiche Schichten recht gut überein (siehe Abbildung 6.22 rechts). Anders als bei a-Si-Schichten, bei denen die Existenz von H-gefüllten Hohlräumen eine wichtige Rolle für die Schichteigenschaften spielt,

lassen die polaren Si–N Bindungen eigentlich keine interstitiellen Gitterplätze für Wasserstoff zu. Der unerwartet niedrige Wert für die Dichte dieser Schichten von $2,75 \text{ g/cm}^3$ deutet jedoch auf eine ausreichende Menge von nicht-gebundenem Wasserstoff trotz der hohen Dichte an Si–N Bindungen.

Da in nahezu stöchiometrischen SiN_x -Schichten die Si–H Bindungskonzentration um eine Größenordnung geringer ist als die N–H Bindungskonzentration und sich durch die Temperung auch nicht ändert, kann die Reduktion der N–H Bindungen gleichgesetzt werden mit einer Zunahme der freien N–Bindungen:



Bei Variation der Schichtzusammensetzung aufgrund des Temperns ändern sich nicht nur jeweils die Si–H und N–H Bindungskonzentrationen, sondern u.U. auch die Form der jeweiligen Bande im FTIR-Spektrum. Betrachtet man zunächst die Si–H Bande, so beobachtet man generell eine Abnahme der Halbwertsbreite sowie zum Teil eine Verschiebung der zentralen Bandenwellenzahl ν_0 (siehe Abbildung 6.23). Eine Wellenzahlverschiebung bedeutet im allgemeinen, daß eine Änderung der Bindungsverteilung stattgefunden haben muß (siehe Tabelle 4.3 in Kapitel 4.5.1). Die Abnahme der Halbwertsbreite zeigt, daß unwahrscheinlichere Bindungen mit Wellenzahlen, die weiter von der zentralen Bandenwellenzahl entfernt sind, instabiler sind und schneller aufbrechen als Bindungen mit Wellenzahlen in der Nähe von ν_0 . In [Sch90a] wurde bereits beobachtet, daß die Abnahme der verschiedenen Si–H Oszillatoren bei unterschiedlichen Temperaturen beginnt. Dies erklärt den Einfluß der Schichtzusammensetzung auf das Temperverhalten der Si–H Bindungskonzentration in Abbildung 6.18 links. Insgesamt zeigt sich, daß die H_2SiN_2 -Konfiguration besonders stabil ist (siehe auch [MN85]). Denn zum einen ist diese Si–H Konfiguration am stärksten in den temperstabilsten Schichten mit $n_{633} \approx 2,1$ vertreten. Zum anderen wird bei den stöchiometrischen Schichten der freiwerdende H aus den aufbrechenden N–H Bindungen zur Umlagerung der ungünstigen Konfiguration HSiN_3 in die stabilere Konfiguration H_2SiN_2 genutzt [MN85]:



Die Daten für die N–H Bande sind mit einem größeren Fehler behaftet als die vergleichbaren Daten der Si–H Bande, da das Rauschen in dem betreffenden Wellenzahlbereich größer ist. Vor allem Halbwertsbreite und Wellenzahl sind bei geringen Bandenhöhen nur ungenau bestimmbar. Generell gilt jedoch auch hier, daß die Halbwertsbreite beim Tempern abnimmt. Eine Verschiebung von ν_0 ist im Fall der N–H Bindungen hingegen wesentlich

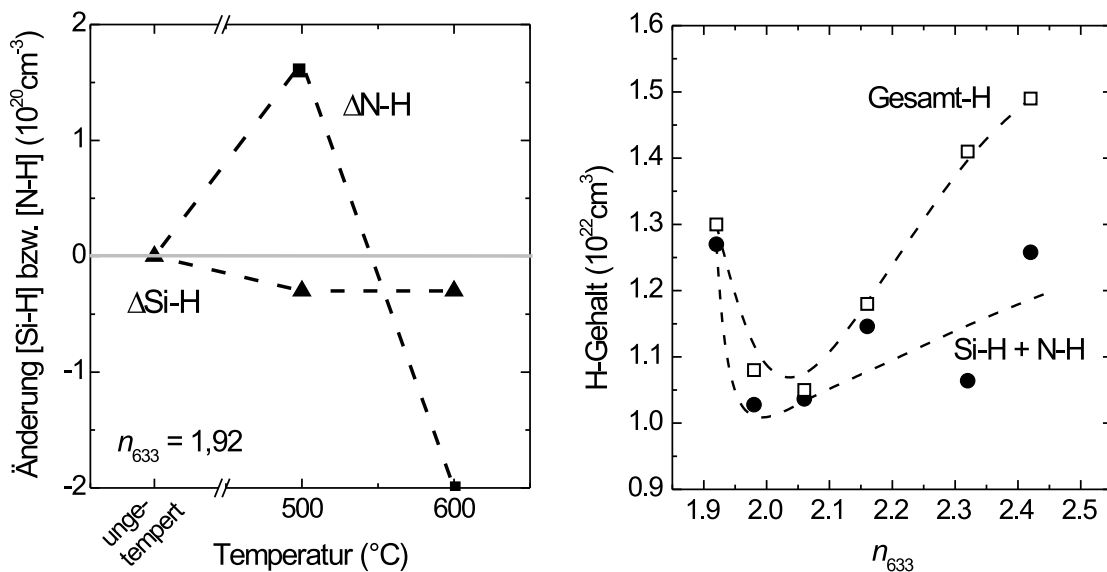


Abbildung 6.22: Links: Vergleich der gemessenen Änderung der Si-H (offene Kreise) und N-H (gefüllte Kreise) Bindungskonzentrationen für Remote- SiN_x mit $n_{633} = 1,92$ mit der resultierenden Ladungsträgerlebensdauer (Dreiecke) als Funktion der Peaktemperatur während einer kurzzeitigen Temperung (Vergrößerung von Abbildung 6.21 rechts).

Rechts: Vergleich des gemessenen Gesamt-H-Gehaltes aus NRA-Messungen mit der infrarotspektroskopisch gemessenen Summe aus Si-H und N-H Bindungskonzentrationen in Abhängigkeit von n_{633} . Die Differenz zwischen beiden Messungen zeigt den Anteil an nicht-gebundenem H in Abhängigkeit von der Schichtzusammensetzung

geringer ausgeprägt, da prinzipiell nur die zwei Konfigurationen H_2NSi und HNSi_2 in Frage kommen, weil N-N Bindungen ausgeschlossen werden müssen. In der Diplomarbeit von Schmidt [Sch90a] wurde die Änderung der N-H Bande bei Temperungen zwischen 500 und 1000°C bereits genau untersucht, allerdings für wesentlich längere Temperdauern als in der vorliegenden Arbeit. Die prinzipiellen Zusammenhänge sind jedoch die gleichen: Die N-H Bindungen mit der Konfiguration HNSi_2 und einer niedrigeren Wellenzahl brechen schon bei 650°C auf, während die Bindungen mit H_2NSi -Konfiguration mit einer höheren Wellenzahl von 3340cm^{-1} selbst bei Temperaturen über 800°C nur teilweise aufgebrochen sind (siehe auch [Sch90a]). Hierbei zeigt sich parallel zu den Si-H Bindungen, daß die zweifach hydrogenisierten Bindungen temperstabiler sind (zu dem gleichen Ergebnis kamen auch

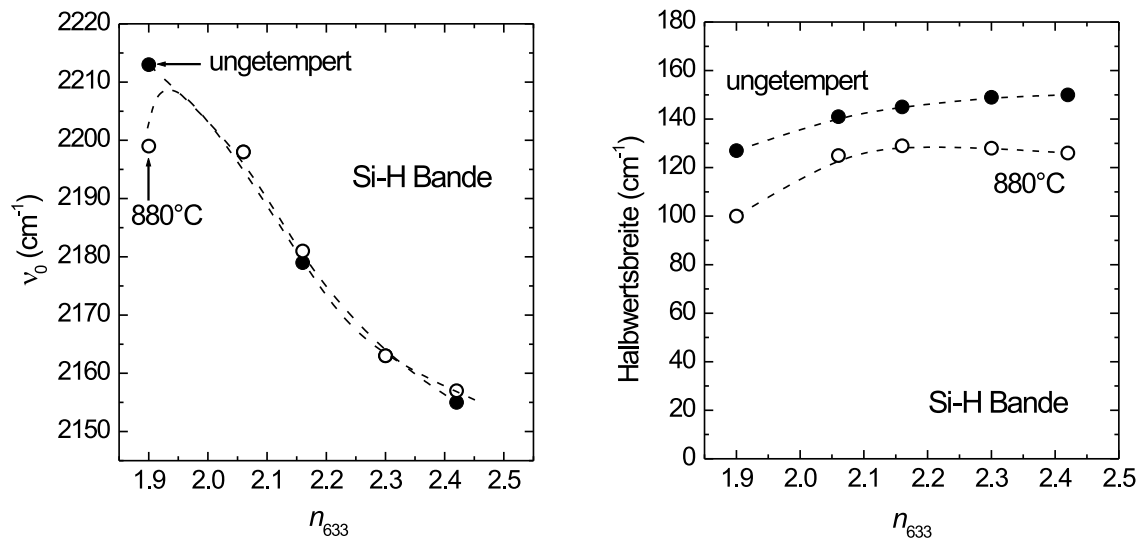


Abbildung 6.23: Gemessene Änderung der zentralen Bandenwellenzahl (links) und der Halbwertsbreite (rechts) der Si-H Bande bei 2220 cm^{-1} .

Maeda et al. und Bryuere et al. [MN85, BRSR92]). Die Ursache ist vermutlich, daß sie das amorphe Netzwerk effektiver entspannen können.

Si-Si Bindungen

Zur quantitativen Bestimmung der Si-Si Bindungskonzentration existiert derzeit keine Meßmethode. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Abhängigkeit der Si-Si Bindungskonzentration von der Schichtzusammensetzung sowie von einer kurzzeitigen Temperung bei 800°C qualitativ mit Hilfe der Raman-Spektroskopie (siehe Kapitel 4.5.2) untersucht. Ein Maß für die Konzentration der amorphen Si-Si Bindungen in den SiN_x -Schichten ist das Verhältnis der Raman-Intensitäten bei der Wellenzahl 490 cm^{-1} (Flanke von amorphem Si) und bei 521 cm^{-1} (Peak von kristallinem Si). Da die Absolutgrößen von mehreren Parametern bei der Messung abhängen (Dauer der Messung, Laserfokus, Absorption der Schicht etc.), können bei dieser Auswertung keine Absolutgrößen der Peaks verwendet werden, sondern nur Verhältnisse von Raman-Intensitäten. In Abbildung 6.24 sind die gemessenen Verhältnisse $I(490\text{cm}^{-1})/I(521\text{cm}^{-1})$ von ungetemperten sowie von 3 min lang bei 800°C getemperten SiN_x -Schichten als Funktion von n_{633} aufgetragen.

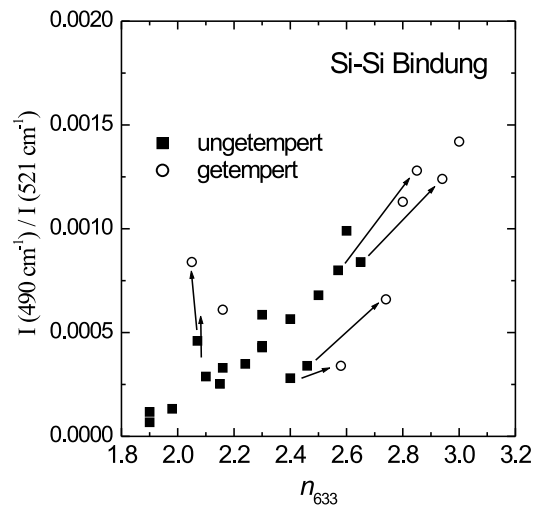


Abbildung 6.24: Auftragung des gemessenen Verhältnisses der Raman-Intensitäten bei der Wellenzahl 490 cm^{-1} (Flanke von amorphem Si) und bei 521 cm^{-1} (Peak von kristallinem Si) als Funktion von n_{633} . Das Verhältnis dieser Intensitäten ist ein Maß für die Si-Si Bindungskonzentration in den SiN_x-Schichten. Die Pfeile zeigen an, wie sich die Si-Si Bindungskonzentration einer SiN_x-Schicht durch 3-minütiges Tempern bei 800°C verändert.

Aus den ramanspektroskopischen Messungen wird folgendes deutlich:

- Wie erwartet steigt die Si-Si Bindungskonzentration für ungetemperte SiN_x-Schichten (Quadrate) linear mit n_{633} an.
- Bei einer kurzzeitigen 800°C -Temperung ($< 60 \text{ sec}$) wurde eine Zunahme der Si-Si Bindungskonzentration beobachtet, die sich für $n_{633} > 2,05$ gleichzeitig in einer Erhöhung des Brechungsindex bemerkbar macht (siehe auch Abschnitt 6.5).
- Eine 3-minütige 800°C -Temperung bewirkt hingegen eine Zunahme der Si-Si Bindungskonzentration, unabhängig von der Schichtzusammensetzung.
- Die Bildung der Si-Si Bindungen während des Temperns beruht auf der irreversiblen Reaktion:

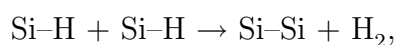


Abbildung 6.25 zeigt einen Vergleich der amorphen Flanke des Si-Peaks einer SiN_x-Schicht

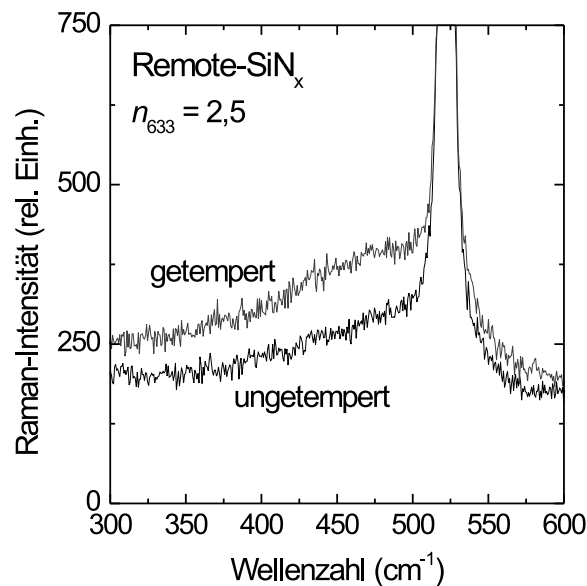


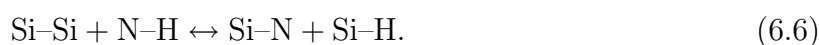
Abbildung 6.25: Gemessenes Raman-Spektren einer Remote-SiN_x-Schicht mit $n_{633} = 2,5$ vor und nach 3-minütigem Tempern bei 850°C. Gezeigt ist nur ein Ausschnitt mit dem kristallinen Si-Peak bei 521 cm⁻¹ und den Ausläufern der amorphen Si-Si Bindungen.

vor und nach einer 3-minütigen 800°C-Temperung. Auf der vor dem Tempern unstrukturierten Flanke kann man nach dem Tempern mehrere flache Maxima erkennen. Dies deutet auf eine Änderung der Mikrostruktur der Bereiche mit Si-Si Bindungen hin, genauer auf eine Bildung von Si-Si Clustern. Diese Cluster sind aber sicher kleiner als 5 Gitterkonstanten des Si und treten bei der üblichen Temperdauer von 20 sec noch nicht auf. Diese Flanke ist bei den hier untersuchten SiN_x-Schichten generell breiter als bei a-Si (siehe Abbildung 4.10), was auf eine höhere Amorphizität des SiN_x-Netzwerkes hindeutet.

Si-N Bindungen

Nachdem das Verhalten der Si-H, N-H und Si-Si Bindungen untersucht wurde, soll im folgenden die Änderung der Si-N Bindungskonzentration qualitativ betrachtet und mit den vorherigen Beobachtungen korreliert werden. Eine Änderung der Form der Si-N Bande im FTIR-Spektrum durch das Tempern wurde nicht beobachtet (dies ist konsistent mit den

Beobachtungen von Savall et al. [SBS95]). Die Si–N Bindungskonzentration nimmt hingegen unabhängig von der Schichtzusammensetzung bei einer kurzzeitigen 800°C–Temperung zu. Auffällig ist, daß die Zunahme der Si–N Bindungskonzentration bei den temperstabilen Schichten mit $n_{633} = 2,0 - 2,2$ am deutlichsten ist. Hinzu kommt, daß sie eindeutig mit einer gleichzeitigen Zunahme der Si–H und einer Reduktion der N–H Bindungskonzentration korreliert. Abbildung 6.26 zeigt die verschiedenen Banden eines solches FTIR–Transmissionsspektrum vor und nach einer kurzzeitigen 880°C–Temperung. Diese Beobachtung ist konsistent mit den Ergebnissen aus anderen Arbeitsgruppen [YS91a,GAZ⁺90] und kann auf die reversible, leicht exotherme Netzwerkreaktion



zurückgeführt werden. Das Auftreten dieser Reaktion unter Aufspaltung der starken N–H Bindungen wird anhand des thermodynamischen Modells der freien Energie (engl. free energy model, FEM) von Yin und Smith [YS91a] deutlich (siehe Kapitel 6.1). Diese Reaktion ist hauptsächlich dafür verantwortlich, daß der H auch beim Tempern bei hohen Temperaturen in der SiN_x–Schicht festgehalten werden kann. Auf der Basis dieser Netzwerkreaktion unter Berücksichtigung des Einflusses des zugrundeliegenden amorphen SiN_x–Netzwerks auf die Reaktionskinetik wurde in dieser Arbeit ein Modell entwickelt, welches die Abhängigkeit der Temperstabilität von der Schichtzusammensetzung erklärt (siehe Kapitel 6.7).

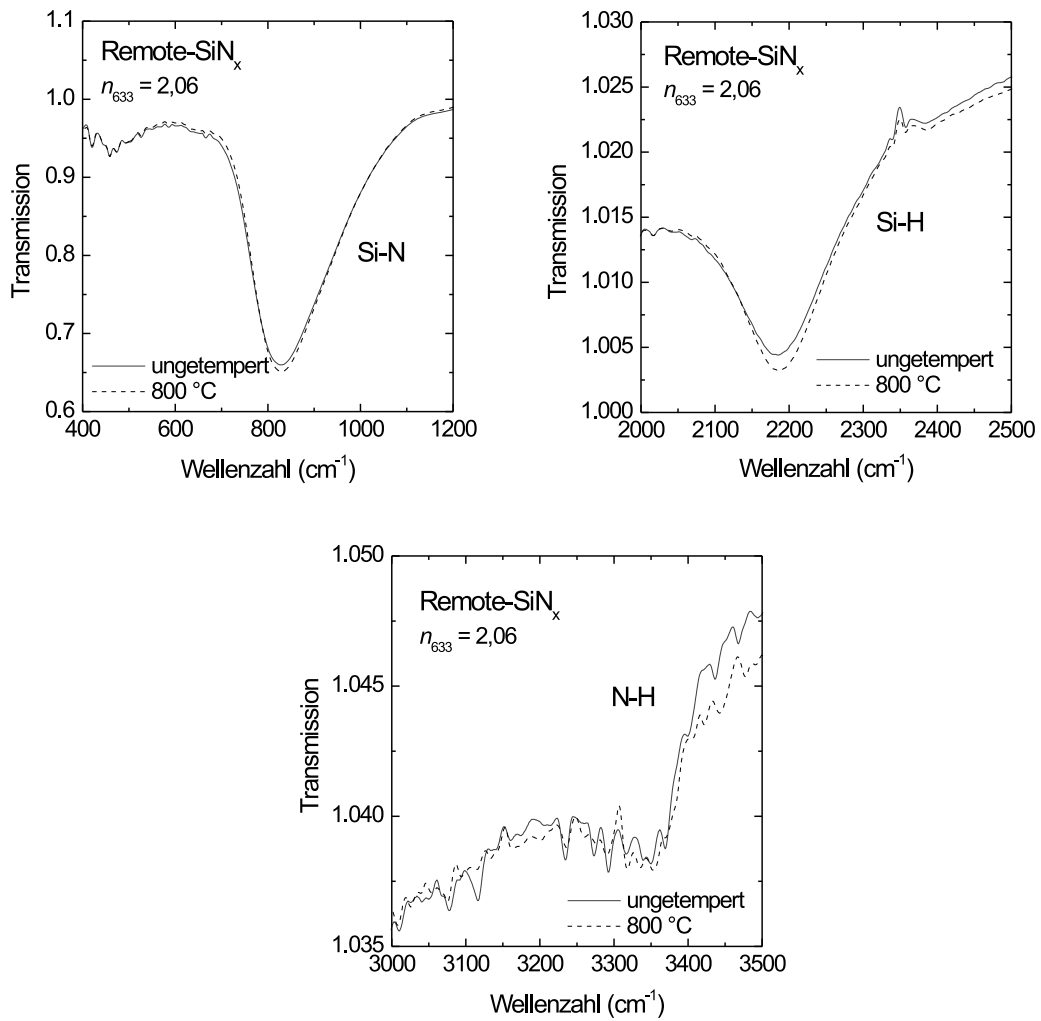


Abbildung 6.26: Gemessenes Transmissionsspektrum einer Remote-SiN_x-Schicht mit $n_{633} = 2,06$ vor und nach einer kurzzeitigen (20 sec) Temperung bei 800°C.

6.5 Untersuchung der optischen Eigenschaften

Optische Konstanten

Die während einer Temperung stattfindenden Änderungen der Bindungsverhältnisse beeinflussen wesentlich auch die optischen Eigenschaften der SiN_x-Schichten. Die optischen Eigenschaften von getemperten SiN_x-Schichten wurden deshalb mittels Spektraler Ellipsometrie (siehe Kapitel 4.6) untersucht. Eine detaillierte Charakterisierung sowie Parametrisierung der optischen Konstanten $n(\lambda)$ und $k(\lambda)$ von PECVD SiN_x-Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung findet man bei Nagel [Nag02,NAH98]. In der folgenden Darstellung wird deshalb ausschließlich auf den Einfluß einer Temperung auf n und k eingegangen.

In dem Extinktionskoeffizienten spiegelt sich hauptsächlich die Absorption durch die Si-Si Bindungen. Eine Änderung der Si-Si Bindungskonzentration während einer Temperung verursacht deshalb eine Verschiebung von Extinktionskoeffizient und Brechungsindex (siehe Abbildung 6.27). Diese Verschiebung ist bereits bei der Messung von n_{633} deutlich sichtbar (siehe Abbildung 6.27). Eine Erniedrigung (bzw. Erhöhung) des Brechungsindex bedeutet hierbei eine Reduktion (bzw. Zunahme) der Si-Si Bindungskonzentration. Der scharfe Knick im Kurvenverlauf von Abbildung 6.27 bei $n_{633} = 2,05$ liegt exakt bei derjenigen Zusammensetzung (d.h. bei N/Si = 1,1), bei der die Valenzbandkante für größere n_{633} alleine durch die Si-Si Bindungen bestimmt wird (siehe Abschnitt 6.1).

Die Änderung der optischen Konstanten beim Tempern der Schichten hat folgende Ursachen: Aus den vorangegangenen Untersuchungen der strukturellen Eigenschaften folgt, daß sich beim Tempern zwei Prozesse überlagern, welche beide die Si-Si Bindungskonzentration wechselseitig beeinflussen. Zum einen führt das Aufbrechen von Si-H Bindungen unter Bildung von molekularem Wasserstoff zu einer Erhöhung der Si-Si Bindungskonzentration (Reaktionsenthalpie = - 0,16 eV):



während die Netzwerkreaktion (Reaktionsenthalpie = - 0,4 eV):



die Si-Si Bindungskonzentration reduziert.

Welche dieser beiden Reaktionen bei einer Temperung überwiegt, hängt von der Schichtzusammensetzung ab (siehe Abbildung 6.27). Wie bereits in Kapitel 6.4.5 beobachtet, haben

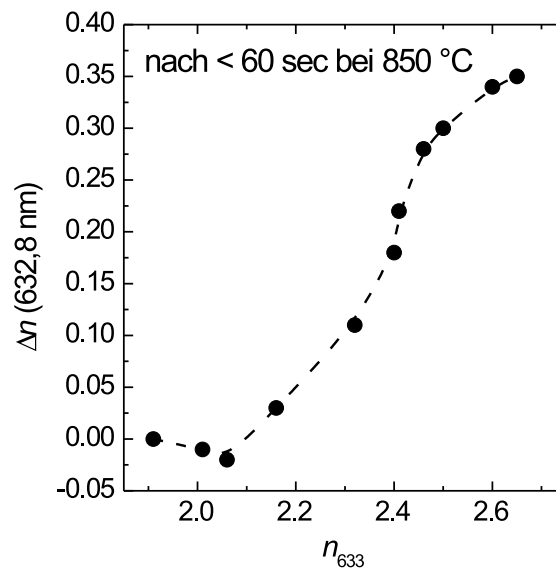


Abbildung 6.27: Gemessene Änderung von n_{633} nach einer kurzzeitigen Temperung bei 850°C als Funktion des n_{633} -Wertes von ungetemperten SiN_x -Schichten.

Schichten mit einem hohen Wert von n_{633} einen wesentlich größeren Anteil an Si–Si Bindungen, der beim Tempern auch noch stark zunimmt. Diese verstärkte Zunahme der Si–Si Bindungen korreliert mit der erhöhten Reduktion von Si–H Bindungen in Abbildung 6.18. Hinzu kommt, daß durch die starke Dickenabnahme (siehe Abbildung 6.10) die Dichte der Si–Si Bindungen und damit auch der Brechungsindex noch weiter zunimmt. Folglich spielt die Netzwerkreaktion bei Si–reichen Schichten keine Rolle.

Bei SiN_x -Schichten mit $n_{633} = 1,9$ bis 2,06, die bereits eine geringe Absorption besitzen, nimmt diese mit zunehmender Temperatur sogar noch ab (siehe Abbildung 6.28). Die Abnahme der Absorption ist gekoppelt mit der Abnahme des Brechungsindex gemessen bei einer festen Wellenlänge⁴. Abbildung 6.27 zeigt deutlich, daß eine Reduktion der Si–Si Bindungskonzentration verstärkt bei Schichten mit $n_{633} = 2,05$ auftritt. Daraus folgt unmittelbar, daß bei dieser Schichtzusammensetzung die o.g. Netzwerkreaktion (Gl. 6.8) bevorzugt auftritt.

⁴Eine Reduktion von n_{633} beim Tempern von 1,89 auf 1,8 wurde ebenfalls von Bruyère et al. [BRSR92] beobachtet.

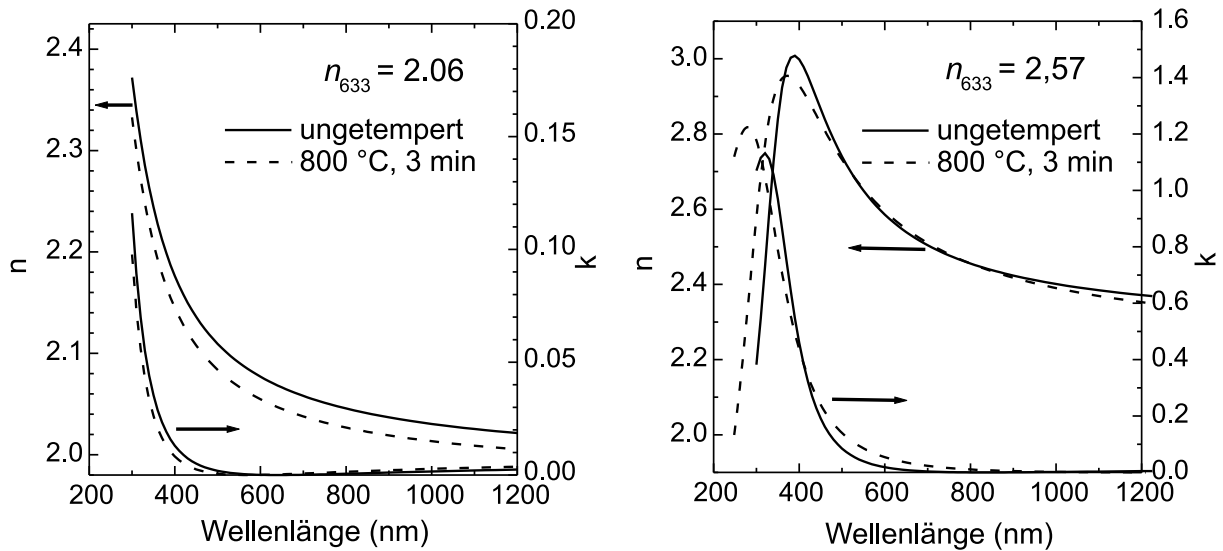


Abbildung 6.28: Links: Gemessene optische Konstanten einer temperstabilen SiN_x-Schicht.

Rechts: Gemessene optische Konstanten einer Si-reichen, nicht temperstabilen SiN_x-Schicht. Die getemperte Schicht besaß vor dem Tempern einen Brechungsindex n_{633} von 2,40.

Bei Si-reichen SiN_x-Schichten wurde beobachtet, daß die Absorption in dem Wellenlängenbereich von 400 – 800 nm beim Tempern deutlich zunimmt⁵. Abbildung 6.28 rechts zeigt als repräsentatives Beispiel den Vergleich zwischen einer ungetemperten und einer bei 800°C getemperten Si-reichen SiN_x-Schicht. Beide Schichten besitzen einen Brechungsindex von $n_{633} = 2,57$ ⁶. Der Anstieg der Absorption resultiert aus der Zunahme der Zustandsdichte im Ausläufer der Valenzbandkante aufgrund der beim Tempern entstehenden Defekte. Dies macht sich, wie bereits in Kapitel 6.3 beobachtet, sehr deutlich in den schlechteren Passiviereigenschaften der getemperten Schichten bemerkbar. Konsistent mit den Ladungsträgerlebensdauermessungen zeigt sich deshalb bei den temperstabilen SiN_x-Schichten mit $n_{633} = 2,06$ auch im Extinktionskoeffizienten keine Änderung der Defektkonzentration in der Bandlücke (siehe Abbildung 6.28 links). Für die Antireflexeigenschaften der Solarzelle spielen die gemessenen Änderungen in der Absorption bei gleichem Brechungsindex allerdings keine Rolle.

⁵Eine derartige Zunahme der Absorption durch Tempern wurde auch von Reynes et al. [RB92] beobachtet.

⁶Die getemperte Schicht besaß vor dem Tempern einen Brechungsindex n_{633} von 2,40.

Optische Bandlücke

Die optische Bandlücke hängt nicht alleine von der Schichtzusammensetzung, sondern nach den Berechnungen von Robertson (siehe 6.1) auch vom H-Gehalt der Schichten ab. Abbildung 6.29 zeigt die Auswertung der optischen Bandlücke von getemperten und ungetemperten SiN_x -Schichten anhand des Struktur-Modelles von Jellison und Modine [JM96b, JM96a] als Funktion der Schichtzusammensetzung. Zusätzlich zu den Messungen dieser Arbeit sind zum Vergleich einige von Robertson berechnete Bandlückenenergien [Rob94] sowie die Messungen von Jellison et al. [JMDR98] eingetragen. Um den Einfluß des H-Gehaltes auf E_g experimentell zu überprüfen, zeigt Abbildung 6.29 rechts eine Ausschnittsvergrößerung der linken Abbildung. Die dargestellten SiN_x -Schichten unterscheiden sich folgendermaßen in ihrem H-Gehalt: (i) Bei den Schichten von Jellison et al. handelt es sich um HF- SiN_x -Schichten, die einen höheren H-Gehalt besitzen als die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Remote SiN_x -Schichten (siehe auch Abbildung 6.14). (ii) Die Remote SiN_x -Schichten aus dieser Arbeit besitzen demnach eine vergleichsweise mittlere H-Konzentration, (iii) während die entsprechenden getemperten Remote- SiN_x -Schichten den niedrigsten H-Gehalt haben. Zusätzlich eingetragen ist die für H-freie SiN_x -Schichten berechnete Bandlücke. Im Rahmen der statistischen Schwankungen ist deutlich eine Abhängigkeit der Bandlückenenergie vom H-Gehalt zu erkennen. Berücksichtigt man also zusätzlich den H-Gehalt, so ergibt sich eine exzellente Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten E_g und den Berechnungen von Robertson.

Die Ergebnisse der Untersuchungen der optischen Eigenschaften können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Der durch Tempern reduzierte H-Gehalt bewirkt für $n_{633} \geq 2,0$ eine geringfügige Verkleinerung der Bandlücke. Dies spielt jedoch für die optischen Eigenschaften praktisch keine Rolle.
- Bei nahezu stöchiometrischen SiN_x -Schichten hingegen reduziert ein hoher H-Gehalt die Bandlücke, da die verstärkt vorhandenen Si-H Bindungen die Bandlücke mit beeinflussen (die Zustandsdichte der Si-H Bindung liegt nahe der Valenzbandkante [Rob91]). Deshalb ist die Bandlücke bei SiN_x -Schichten mit $n_{633} \approx 1,9$ kleiner als 5,3 eV, was auch von Petalas et al. [PL94] beobachtet wurde.
- Die optischen Konstanten getemperteter SiN_x -Schichten stimmen mit denen von ungetemperten Schichten überein, sie verschieben sich beim Tempern lediglich. Deshalb können sie nach dem Tempern durch die Messung von n_{633} ebenfalls vollständig

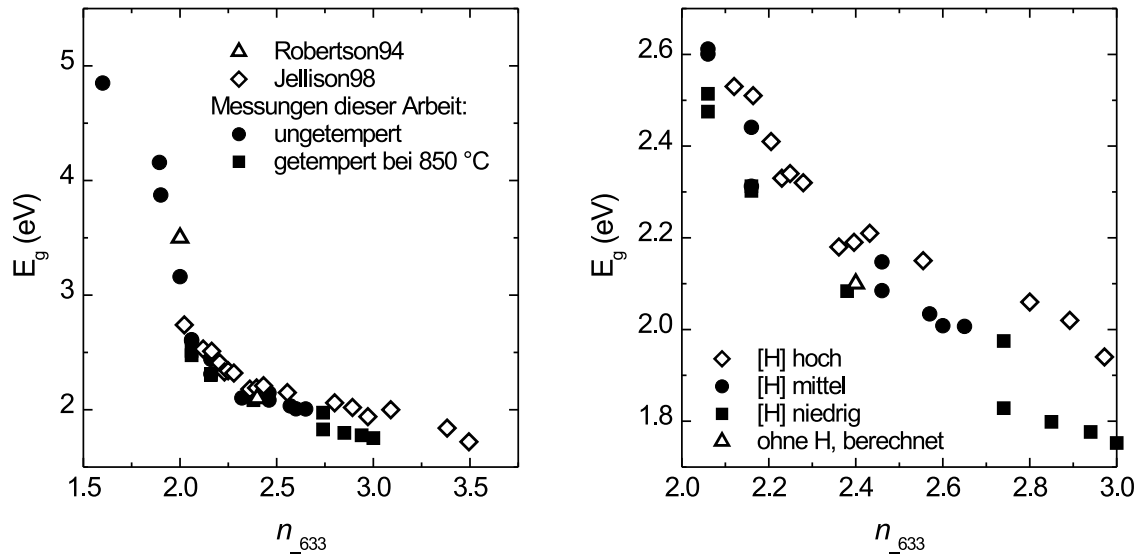


Abbildung 6.29: Links: Experimentell bestimmte optische Bandlücken von PECVD SiN_x -Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung als Funktion von n_{633} .

Rechts: Ausschnitt aus der linken Abbildung, um die Abhängigkeit der Bandlücke vom H-Gehalt zu verdeutlichen. Mit steigendem H-Gehalt wächst auch die Bandlücke. Die Bedeutung der Symbole in der linken Abbildung sind hier beibehalten.

charakterisiert werden. Die u.U. vorkommenden Änderungen der Absorption und der optischen Bandlücke sind zu klein, um die Antireflexeigenschaften der SiN_x -Schichten zu beeinflussen.

6.6 Untersuchung der Si/SiN_x-Grenzflächeneigenschaften

Eine Beschreibung des aktuellen Kenntnisstandes über die Si/SiN_x-Grenzflächeneigenschaften findet man in [Abe99, Sch98b]. Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit bauen auf diesen Ergebnissen auf. Die elektronischen Grenzflächeneigenschaften von SiN_x auf Si weisen eine sehr große Ähnlichkeit mit der in den letzten drei Jahrzehnten detailliert untersuchten Si/SiO₂-Grenzfläche auf. Gleichzeitig sind aber auch charakteristische Unterschiede vorhanden. Denn zum einen sind die positive Isolatorladungsdichte Q_f und die Grenzflächenzustandsdichte D_{it} im Fall der Si/SiN_x-Grenzfläche mit Werten von $Q_f = 1 \times 10^{11} - 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ und $D_{it} = 1 - 10 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ in der Bandmitte um einiges höher als bei der Si/SiO₂-Grenzfläche. Zum anderen kann Q_f bei der Si/SiN_x-Grenzfläche nicht als konstante Größe betrachtet werden. Diesbezüglich wurde von Jousse et al. [JKS89] beobachtet, daß zwischen den K-Zentren in der SiN_x-Schicht und dem kristallinen Si Ladungen ausgetauscht werden können. Bei Anlegen einer negativen Gate-Spannung (bei Verwendung von *p*-Si entspricht dies dem Fall der Akkumulation) werden Löcher aus dem Valenzband in dem K-Zentrum eingefangen, während bei Anlegen einer positiven Spannung (Inversion) Elektronen aus dem Leitungsband in das positiv geladene K⁺-Zentrum injiziert werden. Diese Untersuchungen zeigen, daß die positive Isolatorladung Q_f an der Si/SiN_x-Grenzfläche – im Gegensatz zum Si/SiO₂-System – durch den Einfang von Elektronen aus dem Leitungsband des Si in K⁺-Zustände in der SiN_x-Schicht drastisch reduziert werden kann. Eine Injektion von Elektronen in positiv geladene K⁺-Zentren kann zum Beispiel durch das Anlegen einer hohen Spannung oder durch starke Beleuchtung erzielt werden [Sch98b]. Elmiger und Kunst haben experimentell nachgewiesen, daß eine Umladung von Defekt-Zentren in den SiN_x-Schichten bereits während des Schichtwachstums auftritt [EK96]: Aufgrund einer Injektion von Elektronen aus den SiN_x-Schichten in den Si-Wafer bildet sich in *n*-leitendem Si eine Akkumulations- und in *p*-leitendem Si eine Inversionsschicht an der Si/SiN_x-Grenzfläche aus. Unmittelbar nach der SiN_x-Abscheidung auf einer Si-Oberfläche existieren in einer ca. 20 nm tiefen Schicht im SiN_x überwiegend positiv geladene K⁺-Zentren, die eine Feldeffektpassivierung der Si-Oberflächen bewirken.

Ausgehend von diesen Überlegungen sowie den Rechnungen von Robertson und Powell zur Lage der freien Si-Bindungen innerhalb der SiN_x-Bandlücke (diese besagen, daß die freien Si-Bindungen teilweise innerhalb der Si-Bandlücke liegen) wurde von Aberle und Schmidt das in Abbildung 6.30 dargestellte vereinfachte Banddiagramm (ohne Bandverbiegung) der Si/Si₃N₄-Grenzfläche vorgeschlagen [Abe99, Sch98b]. Nach [DA75] beträgt der Band-Offset zwischen der Si₃N₄- und der Si-Leitungsbandkante 1,9 eV. Für Si-reiche

SiN_x -Schichten reduziert sich dieser Wert aufgrund der kleiner werdenden Bandlücke. Ebenfalls eingezeichnet ist eine dünne SiN_xO_y -Schicht (siehe hierzu Abschnitt 6.4.1). Die tatsächlichen Grenzflächenzustände sind demzufolge freie Si-Bindungen, die mit Si-, N- oder O-Atomen rückgebunden sind. Nach Schmidt [Sch98b] bilden die extrinsischen freien Si-Bindungen, wenn sie mit Si-, N- oder O-Atomen rückgebunden sind, die rekombinationsaktiven Grenzflächenzustände, da es sich hierbei um tiefe Störstellen handelt. Die Rekombination über die K-Zentren ist hingegen vernachlässigbar klein, da diese sehr dicht an der Si-Leitungsbandkante liegen ($E_c - E \leq 0,1 \text{ eV}$).

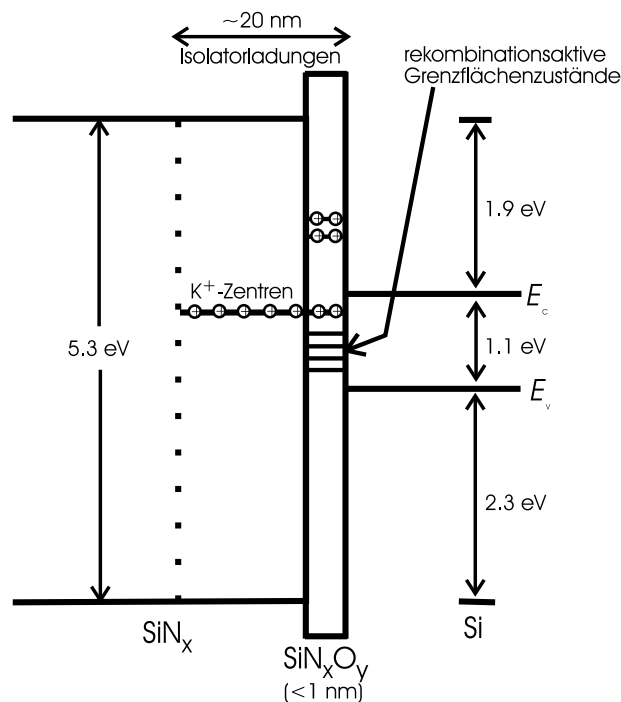


Abbildung 6.30: Vereinfachtes Banddiagramm der Si/SiN_x -Grenzfläche (ohne Bandverbiegung) nach [Abe99,Sch98b]. Zwischen Si und SiN_x befindet sich eine dünne Oxynitrid-Schicht ($< 2 \text{ nm}$).

Die positive, feste Isolatorkladungsdichte setzt sich in diesem Grenzflächenmodell aus zwei Anteilen zusammen. Ein Beitrag stammt von den K^+ -Zentren und variiert, abhängig von der Vorgeschichte des Si/SiN_x -Systems, im Bereich $0 - 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ⁷. Der zweite Beitrag entspricht den sauerstoffkorrelierten freien Si-Bindungen ohne Si-Rückbindungen in der

⁷Diese Q_f -Werte wurden von Garcia et al. [GMD⁺98] an (engl. electron cyclotron resonance) ECR-CVD SiN_x -Schichten gemessen. Es sollte erwähnt werden, daß diese Schichten unter Abscheidebedingungen hergestellt wurden, die sich von der PECVD-Abscheidung stark unterscheiden. Das in diesen Schichten

SiN_xO_y-Schicht oberhalb der Si-Leitungsbandkante. Er liegt in der Größenordnung des P_{ox}-Defektes an der Si/SiO₂-Grenzfläche ($\sim 1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) und ist konstant.

In der vorliegenden Arbeit wurden zum erstenmal $C(U)$ -Kurven an Al/SiN_x/p-Si MNS-Kondensatoren unter Beleuchtung aufgenommen und an das von Bierhals für Si/SiO₂-Kondensatoren entwickelte Modell [Bie01] gefittet. Die unter Beleuchtung gemessenen $C(U)$ -Kurven haben den wesentlichen Vorteil, daß sie die elektrischen Eigenschaften der Si/SiN_x-Grenzfläche in der Solarzelle unter Betriebsbedingungen widerspiegeln. Anhand dieser Messungen wird unter anderem gezeigt, daß bei entsprechender Kalibrierung aus den unter geringer Beleuchtung gemessenen quasistatischen $C(U)$ -Kurven direkt auf die Qualität der Oberflächenpassivierung der untersuchten SiN_x-Schichten geschlossen werden kann, während Dunkelkurven prinzipiell nur eine grobe Abschätzung der Passivierungsqualität liefern. Zusätzlich konnte das physikalische Verständnis der Si/SiN_x-Grenzfläche durch einen Vergleich der strukturellen und elektronischen Eigenschaften von nahezu stöchiometrischen SiN_x-Schichten mit deren Passivierungsqualität wesentlich verbessert werden. Nach dem erweiterten Shockley-Read-Hall-Oberflächenrekombinations-Modell hängt die für die Solarzellen wichtige effektive ORG u.a. von Q_f und von D_{it} ab⁸. Für eine Minimierung der Rekombination an der Si/SiN_x-Grenzfläche ist folglich sowohl eine effektive H-Passivierung der Grenzflächenzustände (Minimierung von D_{it}) als auch eine Optimierung der Feldeffektpassivierung (Maximierung von Q_f) notwendig. Anhand der Auswertung von D_{it} , Q_f sowie des unter Beleuchtung gemessenen $C_{LF}(U)$ -Verlaufes wird außerdem gezeigt, daß entgegen der bisherigen Auffassung [Sch98b, ?] nicht alleine die K-Zentren zu Q_f beitragen, sondern in stöchiometrischen SiN_x-Schichten auch die freien N-Bindungen einen wesentlichen Einfluß auf die Rekombination an der Si/SiN_x-Grenzfläche haben.

Probenpräparation und Messung

Mit Hilfe von $C(U)$ -Messungen wurden die Si/SiN_x-Grenzflächeneigenschaften einer Serie von SiN_x-Schichten mit einem Brechungsindex von $n_{633} = 1,92$ untersucht, die unter identischen Bedingungen abgeschieden und anschließend kurzzeitig ($< 60 \text{ sec}$) bei diversen Temperaturen (500, 600, 700, 800, 900°C) getempert wurden. Hierfür wurden die bereits

tatsächlich andere Bindungsverhältnisse vorliegen, zeigt ihr Tempverhalten [MMGD⁺98], welches in Abschnitt 6.7 mit dem Tempverhalten der in der vorliegenden Arbeit untersuchten PECVD SiN_x-Schichten verglichen wird.

⁸Zusätzlich hängt S_{eff} von der Dotierkonzentration im Si, dem Injektionsniveau sowie den Elektronen- und Löcher-Einfangquerschnitten σ_n und σ_p der Defekte an der Si/SiN_x-Grenzfläche ab.

in Abschnitt 6.3 beschriebenen Ladungsträgerlebensdauerproben zu MNS-Kondensatoren umgewandelt, um eine direkte Korrelation der Passiviereigenschaften mit den gemessenen $C(U)$ -Kurven zu erhalten. Dazu wurde die SiN_x -Schicht auf einer Seite mit einer Chipsäge vollständig abgeschliffen, bevor im Hochvakuum eine ca. $10 \mu\text{m}$ dicke Aluminiumschicht als Rückkontakt ganzflächig thermisch aufgedampft wurde. Für die Kontaktierung der Vorderseite wurden mehrere kreisförmige Aluminiumkontakte ($\emptyset = 1 \text{ mm}$ oder $\emptyset = 0,5 \text{ mm}$) durch eine Nickel-Schattenmaske thermisch auf die SiN_x -Schicht aufgedampft. Neben den im Dunkeln gemessenen Hochfrequenz- und Niederfrequenz- $C(U)$ -Kurven wurden von jeder Probe unter 12 verschiedenen Beleuchtungsbedingungen (0,02 – 100% Biasbeleuchtung) gemessene quasistatische $C(U)$ -Kurven aufgenommen. Eine kurze Beschreibung der Meßmethode findet man in Kapitel 4.2.1.

Simulation

Zur Auswertung der gemessenen $C(U)$ -Kurven wurde das von Bierhals für MOS-Kondensatoren entwickelte Simulationsmodell (siehe Kapitel 4.2.3 und [Bie01]) auf die in der vorliegenden Arbeit untersuchten MNS-Kondensatoren angewendet. Die in dem Fit verwendeten Funktionen für die Grenzflächen- und Isolator-Volumenzustandsdichte wurden direkt von den MOS-Kondensatoren übernommen und sind für den hier untersuchten MNS-Kondensator in Abbildung 6.31 dargestellt. Die Zustandsdichteverteilungen $D_{\text{it}}(E)$ wurden möglichst einfach gewählt, um die Anzahl der Freiheitsgrade zu begrenzen. Und zwar wurde an der Si/ SiN_x -Grenzfläche ein einfach-exponentieller Verlauf, im SiN_x -Volumen hingegen eine gaußförmige Verteilung angenommen. Außerdem müssen Einfangquerschnitte angenommen werden, die z.B. mit DLTS-Messungen bestimmt wurden. Die Bestimmung des korrekten funktionalen Verlaufs der Einfangquerschnitte aus DLTS-Messungen ist beim Fitten von $C(U)$ -Kurven ein sehr wichtiger Punkt, da das Verhältnis der Einfangquerschnitte die Lage des scharfen Peaks in Inversion festlegt. In der Literatur waren diese früher nicht korrekt bestimmt worden. Für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten SiN_x -Schichten lagen keine eigenen Messungen vor. An der Si/ SiN_x -Grenzfläche befindet sich jedoch SiO_x , deshalb wurden für die Fits an MNS-Kondensatoren die Einfangquerschnitte der SiO_2 -Schichten übernommen [Ern99, Bie01]. Da sich der scharfe Peak damit auch bei den MNS-Kondensatoren recht gut fitten läßt, ist diese Annahme in erster Näherung gerechtfertigt. Für die Dicke der SiN_x -Schichten wurden die jeweiligen Werte aus den ellipsometrischen Messungen bei einer Wellenlänge von $632,8 \text{ nm}$ eingesetzt.

Abbildung 6.31 zeigt als repräsentatives Beispiel die gemessenen HF- und LF-Dunkelkur-

ven sowie die unter Beleuchtung gemessene LF- $C(U)$ -Kurve einer ungetemperten SiN_x-Schicht und die jeweils dazugehörigen simultan gefitteten $C(U)$ -Kurven. Man findet eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation, aber offensichtlich kann das verwendete modifizierte GIRISCH-Modell die $C(U)$ -Charakteristik nicht vollständig beschreiben. Die abfallende Flanke der Meßkurven von Akkumulation nach Verarmung verläuft wesentlich flacher als bei den Fits. Der Grund sind möglicherweise Störstellen in der SiN_x-Schicht, die beim Durchfahren der Gatespannung umgeladen werden, wobei sich ihr Beitrag zur Gesamtkapazität ändert.

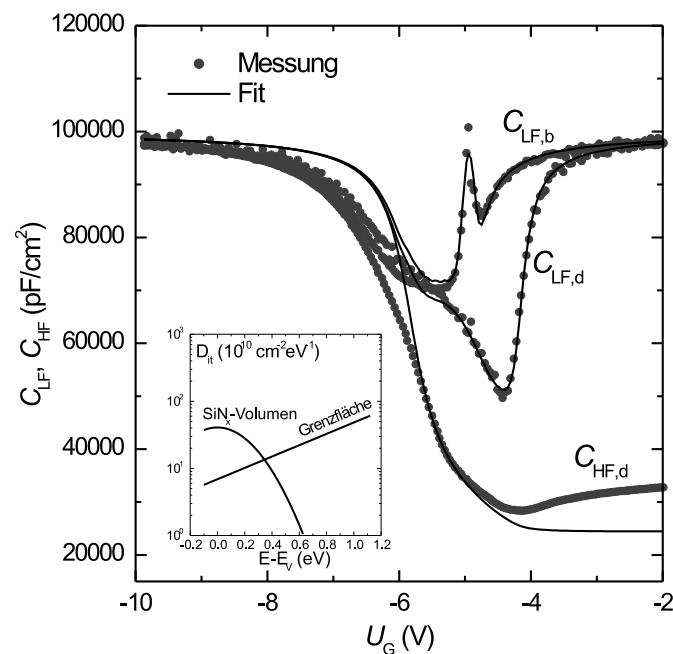


Abbildung 6.31: Simultaner Fit der $C(U)$ -Charakteristik eines MNS-Kondensators mit einer ungetemperten Remote-SiN_x-Schicht ($n_{633} = 1,92$) mit Berücksichtigung von Volumenzuständen in der SiN_x-Schicht. Index d bezeichnet die im Dunkeln und Index b die unter Beleuchtung gemessenen $C(U)$ -Kurven. Das Insert zeigt die in dem Fit verwendeten Funktionen für die Grenzflächen- und SiN_x-Volumenzustandsdichte.

Der Einbau solcher Störstellen in das verwendete Simulationsmodell ergab tatsächlich einen besseren aber immer noch nicht perfekten Fit. Eine andere mögliche Erklärung sind Inhomogenitäten in der Nähe der Grenzfläche, welche den Verlauf der $C(U)$ -Kurven ähnlich

wie Störstellen beeinflussen, sobald sie in die Größenordnung der Raumladungszone im Si kommen [NB82]. Da sich die Zusammensetzung der SiN_x -Schichten gerade an der Grenzfläche stärker ändert als es bei den thermisch gewachsenen SiO_2 -Schichten der Fall ist, ist dies ebenfalls eine mögliche Erklärung.

Ergebnisse

Die unter Beleuchtung an MNS-Kondensatoren gemessenen LF- $C(U)$ -Kurven ähneln sehr stark den an MOS-Kondensatoren gemessenen Kurven [Bie01]. Abbildung 6.32 zeigt als repräsentatives Beispiel zwei $C(U)$ -Kurven eines MNS-Kondensators, die bei verschiedenen Beleuchtungsstärken gemessen wurden. Die SiN_x -Schicht war vor dem Aufdampfen der Metallelektroden bei 800°C getempert worden und besitzt mit einer gemessenen Ladungsträgerlebensdauer von $\tau_{\text{eff}} = 99 \mu\text{s}$ eine vergleichsweise schlechte Passivierqualität.

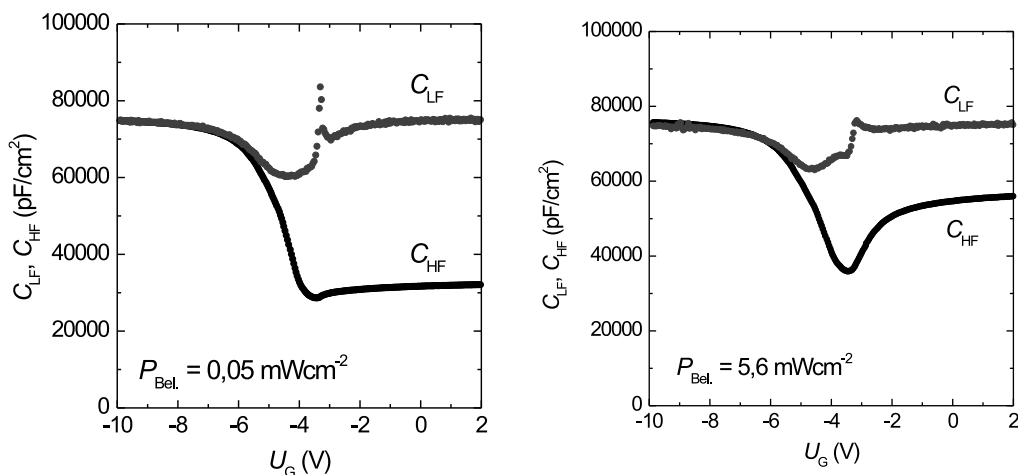


Abbildung 6.32: Gemessene Hochfrequenz- und Niederfrequenz- $C(U)$ -Kurven eines $\text{Al/SiN}_x/p\text{-Si}$ MNS-Kondensators mit einer bei 800°C getemperten SiN_x -Schicht unter Beleuchtung mit einer Intensität von $0,05 \text{ mW/cm}^2$ (links) bzw. $5,6 \text{ mW/cm}^2$ (rechts).

Wie bei den MOS-Kondensatoren (siehe Kapitel 4.2.3 und [Bie01]) tritt bei den unter Beleuchtung gemessenen LF-Kurven gegenüber den Dunkelkurven an der ansteigenden Flanke der Kurve bei Inversion ein scharfer Peak in Erscheinung. Dieser Peak nimmt mit abnehmender Beleuchtungsintensität zu und kann sogar die Kapazität der SiN_x -Schicht

überschreiten. Am interessantesten sind deshalb die unter einer geringen Beleuchtungsstärke von ca. 0,02 – 0,2 mW/cm² gemessenen LF- $C(U)$ -Kurven, da hier der zweite Peak am deutlichsten auftritt (siehe Abb. 6.32 links). Höhe und Steilheit des Peaks hängen stark von den Tunnelprozessen zwischen den Defektzuständen im Isolator und dem Si ab. Eine Abnahme der Beleuchtungsintensität geht im Bänderschema einher mit einer Verkleinerung der Aufspaltung der Quasi-Ferminiveaus. Das bedeutet, daß weniger Zustände im Isolator zu dem Kapazitätspeak beitragen und dieser daher schärfer zutage tritt [Bie01]. Die $C(U)$ -Kurve mit dem am deutlichsten ausgeprägten Peak wurde jeweils für die nachfolgenden Vergleiche von MNS-Kondensatoren mit unterschiedlich getemperten SiN_x-Schichten ausgewählt.

Abbildung 6.33 zeigt die Dunkelkurven sowie die unter einer geringen Beleuchtungsstärke gemessenen LF- $C(U)$ -Kurven von zwei MNS-Kondensatoren, deren SiN_x-Schichten die gleiche Ladungsträgerlebensdauer besitzen. Eine der SiN_x-Schichten wurde kurzzeitig (60 sec) bei 600°C getempert, wodurch sich die Ladungsträgerlebensdauer aber nicht geändert hat. Ein Vergleich der beiden MNS-Kondensatoren zeigt, daß das Tempern eine Verschiebung der gemessenen $C(U)$ -Kurven zur Folge hat, die einer Zunahme von D_{it} sowie einer Reduktion von Q_f zugeordnet werden kann. Bemerkenswert ist, daß sich trotz der sonstigen Veränderungen an der Si/SiN_x-Grenzfläche die Höhe des Peaks in der beleuchteten quasistatischen $C(U)$ -Kurve nicht ändert.

Die Qualität der Oberflächenpassivierung wird generell durch die folgenden drei Faktoren beeinflusst:

1. Der Rekombination über Grenzflächenzustände (beschrieben durch die D_{it}), die mittels H effektiv passiviert werden können.
2. Der Feldeffektpassivierung aufgrund von positiven Ladungen an der Grenzfläche (beschrieben durch Q_f).
3. Der Dichte von Defektzuständen im Volumen der Passivierschicht (beschrieben durch die Höhe des Kapazitätspeaks in der quasistatisch und unter Beleuchtung gemessenen $C(U)$ -Kurve).

Um zu überprüfen, inwieweit die Grenzflächeneigenschaften D_{it} und Q_f sowie der Kapazitätspeak in der beleuchteten quasistatischen $C(U)$ -Kurve mit der Ladungsträgerlebensdauer der SiN_x-Schichten zusammenhängen, wurden weitere MNS-Kondensatoren vermessen, deren SiN_x-Schichten bei verschiedenen Temperaturen getempert wurden. Vor der Temperung besaßen alle Proben die gleiche Ladungsträgerlebensdauer, da die SiN_x-Schichten

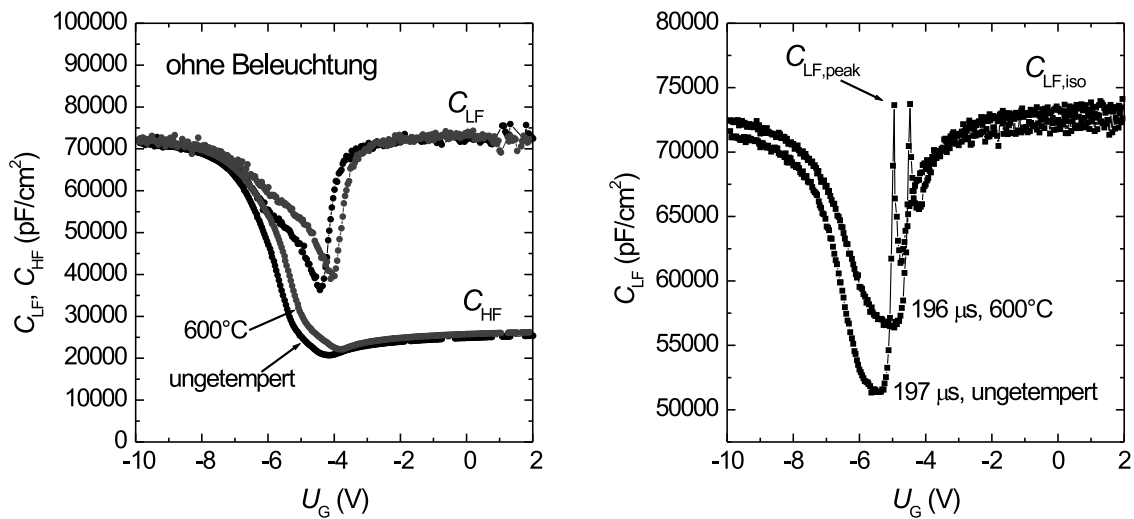


Abbildung 6.33: Links: Gemessene Hochfrequenz- und Niederfrequenz- $C(U)$ -Kurven für zwei Al/ SiN_x /p-Si MNS-Kondensatoren mit einer ungetemperten und einer bei 600°C getemperten SiN_x -Schicht, welche beide die gleiche Ladungsträgerlebensdauer besitzen.

Rechts: Unter einer geringen Beleuchtungsstärke gemessene Niederfrequenz- $C(U)$ -Kurven für Al/ SiN_x /p-Si MNS-Kondensatoren mit einer ungetemperten und einer bei 600°C getemperten SiN_x -Schicht, welche beide die gleiche Ladungsträgerlebensdauer besitzen.

alle aus einer Beschichtung stammen. Wie bereits in Abschnitt 6.3 beschrieben, steigt die Ladungsträgerlebensdauer der hier untersuchten SiN_x -Schichten bei einer kurzzeitigen 500°C -Temperung zunächst an und fällt dann für höhere Temperaturen kontinuierlich ab. Aus den Fits an die Meßkurven (siehe Tabelle 6.2), aber auch bereits direkt bei Betrachtung der Meßkurven in Abbildung 6.34, erkennt man, daß D_{it} beim Tempern kontinuierlich zunimmt, während Q_f reduziert wird. Allerdings spiegelt sich der Anstieg der Ladungsträgerlebensdauer bei einer 500°C -Temperung weder in dem Verhalten von D_{it} noch in dem von Q_f wider. Wie Abbildung 6.35 zu entnehmen ist, gibt es hingegen eine hervorragende Übereinstimmung zwischen der Ladungsträgerlebensdauer und der Höhe des Kapazitätspeaks⁹. Das bedeutet, daß die Rekombination über Defekte im SiN_x -Volumen nahe der Si/ SiN_x -Grenzfläche nicht vernachlässigbar ist.

⁹Die Peakhöhe wird hier definiert als diejenige Kapazitätsdifferenz, um welche der Peak die Isolatorkapazität $C_{LF,iso}$ über- bzw. unterschreitet, d.h. Peakhöhe = $C_{LF,iso} - C_{LF,peak}$.

Tabelle 6.2: Einfluß einer kurzzeitigen Temperung (60 sec) bei Temperaturen zwischen 500 und 900°C auf die Si/SiN_x-Grenzflächeneigenschaften. Als Ausgangsmaterial wurde 1,5-Ωcm FZ *p*-Si verwendet. Die Remote-SiN_x-Schichten wurden bei 400°C abgeschieden. τ_{eff} wurde bei einer Biaslicht-Intensität von 50 mW/cm² mittels MW-PCD gemessen.

Temperung	$D_{\text{it.midgap}}$ (cm ⁻² eV ⁻¹)	Q_f (cm ⁻²)	ϵ_{iso}	U_{FB} (V)	τ_{eff} (μs)
ungetempert	$4,08 \times 10^{11}$	$4,27 \times 10^{12}$	7,98	-5,9	197
500°C	$5,12 \times 10^{11}$	$3,86 \times 10^{12}$	7,88	-5,6	223
600°C	$6,65 \times 10^{11}$	$3,84 \times 10^{12}$	8,11	-5,7	196
700°C	$7,03 \times 10^{11}$	$2,96 \times 10^{12}$	8,02	-4,8	150
800°C	$7,89 \times 10^{11}$	$2,94 \times 10^{12}$	8,38	-4,2	99
900°C	$9,34 \times 10^{11}$	$2,95 \times 10^{12}$	9,31	-4,5	29

Vergleicht man die Änderung der Peakhöhe in der beleuchteten LF- $C(U)$ -Kurve während des Temperns mit den strukturellen Änderungen in der SiN_x-Schicht, so stellt man erstaunlicherweise eine exzellente Übereinstimmung zwischen der Abnahme der Ladungsträgerlebensdauer, der Veränderung der Peakhöhe sowie der Zunahme der freien N-Bindungen in der SiN_x-Schicht fest (siehe Abbildungen 6.21 und 6.35). Die Bindungskonzentrationen der K-Zentren-Vorstufen, also der Si-H (Abbildung 6.21 rechts) und der Si-Si Bindungen (Abbildung 6.27), ändern sich während der verschiedenen Temperungen hingegen nur unwesentlich, weshalb eine Konzentrationsänderung der K-Zentren ausgeschlossen werden kann.

Somit wurde in der vorliegenden Arbeit erstmals nachgewiesen, daß eine direkte Wechselwirkung zwischen den freien N-Bindungen in der SiN_x-Schicht und dem Si-Wafer stattfindet und nicht wie bisher angenommen nur mit den K-Zentren nahe der Si/SiN_x-Grenzfläche. Das Energieniveau der freien N-Bindungen ist nahe der Valenzbandkante von Si₃N₄ angesiedelt, weshalb die freien N-Bindungen in dem Grenzflächenmodell von Schmidt (siehe Abbildung 6.30) zur Beschreibung der Si/SiN_x-Grenzfläche bisher als unwichtig betrachtet und nicht berücksichtigt wurden. Offensichtlich besitzen die Störstellen aber große Einfangsquerschnitte. Aufgrund der experimentellen Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit muß für stöchiometrisches Si₃N₄:H das Banddiagramm der Si/SiN_x-Grenzfläche folglich um einen Defekt in der SiN_x-Schicht – die freien N-Bindungen – erweitert werden. Ausgehend von diesen Überlegungen schlagen wir für stöchiometrisches Si₃N₄ das in Abbildung 6.36 darge-

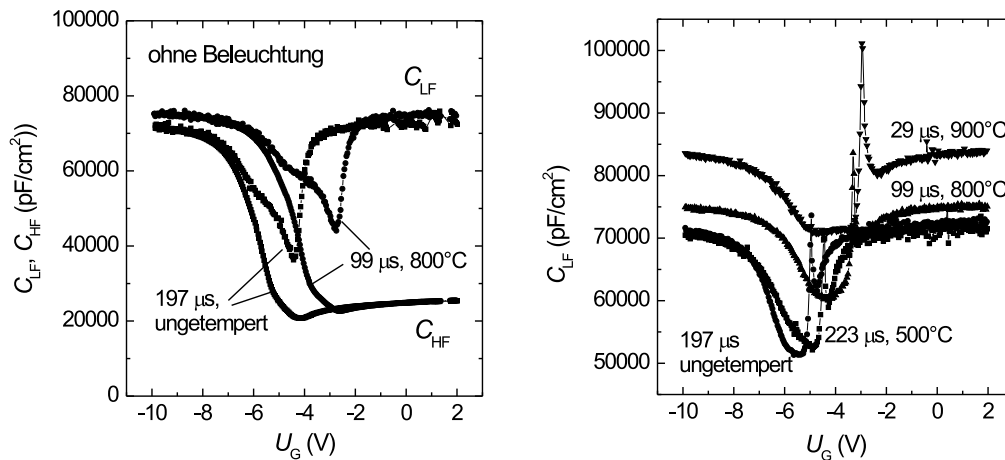


Abbildung 6.34: Links: Gemessene Hochfrequenz- und Niederfrequenz- $C(U)$ -Kurven für einen $\text{Al}/\text{SiN}_x/p\text{-Si}$ MNS-Kondensator mit einer ungetemperten sowie einer bei 800°C getemperten SiN_x -Schicht.

Rechts: Unter einer geringen Beleuchtungsstärke quasistatisch gemessene $C(U)$ -Kurven von $\text{Al}/\text{SiN}_x/p\text{-Si}$ MNS-Kondensatoren, deren SiN_x -Schichten bei unterschiedlichen Temperaturen getempert wurden und somit unterschiedliche Ladungsträgerlebensdauern besitzen. Es wurde für jede Probe die Messung bei derjenigen Beleuchtungsintensität ausgewählt, bei der der Peak am deutlichsten auftritt.

stellte erweiterte Banddiagramm der $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4$ -Grenzfläche vor (die Verbiegung der Bänder wurde vernachlässigt). Da jedoch das Energieniveau der freien N-Bindungen außerhalb der Silizium-Bandkante liegt, können diese Defekte nicht zur Shockley-Read-Hall Rekombination beitragen. Wir nehmen deshalb an, daß die freien N-Bindungen einen indirekten Einfluß auf die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit ausüben. Für ein Verständnis des exakten Rekombinationsmechanismus sind daher weitere Untersuchungen erforderlich.

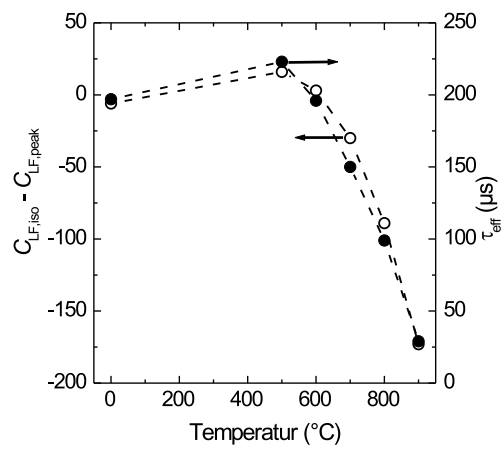


Abbildung 6.35: Peakhöhe aus den unter Beleuchtung gemessenen Niederfrequenz- $C(U)$ -Kurven für Al/SiN_x/p-Si MNS-Kondensatoren mit SiN_x-Schichten (offene Kreise, linke Achse) und die an den gleichen Proben gemessenen Ladungsträgerlebensdauern (gefüllte Dreiecke, rechte Achse) als Funktion der Temperatur, bei welcher die Proben getempert wurden.

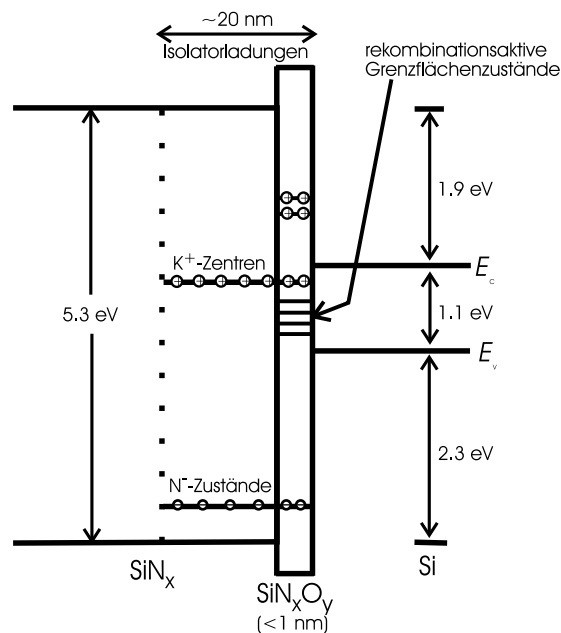


Abbildung 6.36: Vereinfachtes Banddiagramm der Si/SiN_x-Grenzfläche (ohne Bandverbiegung) mit Berücksichtigung der freien N-Bindungen.

6.7 Modell zur Erklärung des Temper- und Passivierverhaltens

In der Mikroelektronik werden PECVD SiN_x -Schichten aufgrund ihrer Fähigkeit zur Ladungsspeicherung u.a. in Speicherbauelementen eingesetzt, wobei die Speichereigenschaften sehr stark von dem H-Gehalt sowie der Schichtzusammensetzung abhängen [HBS84, BK90]. Einige Herstellungsprozesse von Speicherbauelementen erfordern Niedertemperatur-Beschichtungsmethoden, die allerdings zu SiN_x -Schichten mit einem sehr hohen H-Gehalt und damit zwangsläufig zu einer schlechten thermischen und chemischen Stabilität des Materials führen. Daraus hat sich als neues Forschungsfeld die Präparation von sehr dichten SiN_x -Schichten mit niedrigem H-Gehalt entwickelt [BRSR92]. Dies umfaßt u.a. die Optimierung einer nachfolgenden Temperung der SiN_x -Schichten, da es sich gezeigt hat, daß die Speichereigenschaften von MNOS-Kondensatoren durch eine Temperung für 30 min bei 475°C wesentlich verbessert werden können [Bro88]. Dieser Tempersschritt wird mittlerweile häufig durch eine kurzzeitige Temperung bei hohen Temperaturen (engl. rapid thermal anneal, RTA) ersetzt¹⁰, da hier Temperatur und Temperdauer sehr präzise geregelt werden können [BK90]. Die Kombination von RTA und Remote-PECVD (RPECVD) Abscheidung wurde zum erstenmal von Lucovsky et al. eingeführt [MYL93b, MYL93a]. Studien haben gezeigt, daß die Eigenschaften dieser Dielektrika nach RTA vergleichbar sind mit den Oxid-Dielektrika, die bei hohen Temperaturen (850 - 1000°C) durch thermische Oxidation von Si gebildet werden [MYL93a]. Mittlerweile gibt es über die Auswirkungen eines RTA auf die Speicher- und physikalischen Eigenschaften von PECVD SiN_x -Schichten zahlreiche Veröffentlichungen, z.B. [SB89, BK90, BRSR92, SBS95, SY97, GGKS97, GGKS98, MMGD+98, MMGD+99, SAPM+00]. Die große Zahl der Veröffentlichungen zu diesem Thema ist in den zahlreichen Variationsmöglichkeiten bei der Schichtherstellung sowie in der Amorphizität des Materials begründet. Generell läßt sich über das Temperverhalten von PECVD SiN_x -Schichten nur aussagen, daß (i) eine gute Temperstabilität immer auf einen niedrigen H-Gehalt zurückgeführt werden kann und (ii) daß das SiN_x -Netzwerk die Diffusions- und Umlagerungsvorgänge von H bestimmt.

Über das Verhalten der verschiedenen Bindungen beim Tempern von SiN_x -Schichten gehen die Meinungen und experimentellen Beobachtungen in der Literatur allerdings weit auseinander [Rob94]. Sämtliche in der Literatur beschriebene Studien zu den Auswirkungen eines RTA auf die Temperstabilität und die Bindungsverhältnisse wurden bisher nur für

¹⁰Dies entspricht auch den beim Feuern von Siebdruckpasten erforderlichen Bedingungen.

ungefähr stöchiometrische bis leicht Si-reiche SiN_x -Schichten durchgeführt. Der Grund ist, daß sehr Si-reiche Schichten für die Anwendungen in der Mikroelektronik zu leitfähig sind. In der Arbeitsgruppe von Lucovsky wurden RPECVD-Schichten untersucht, die bei 300°C unter Verwendung von SiH_4 und NH_3 als Prozeßgase abgeschieden wurden [LSFS+95]¹¹. Bei diesen Schichten beginnt die Ausdiffusion von H aus den N-H Bindungen bereits bei 400°C . Die Si-H Bindungen werden allerdings erst ab 900°C aufgebrochen und reagieren dann mit benachbarten unabgesättigten N-Bindungen unter Bildung von Si-N Bindungen. Die letztere Reaktion wird für die Verbesserung der Schichteigenschaften verantwortlich gemacht und ermöglicht damit erst, daß Remote- SiN_x -Schichten für die Anwendung in Speicherbauelementen genutzt werden können.

Martínez et al. [MMGD+98,MPB+99] haben einen größeren Bereich der Schichtzusammensetzung mit n_{633} von 1,67 bis 2,16 an SiN_x -Schichten untersucht, die mittels ECR-CVD bei Raumtemperatur abgeschieden und anschließend einem RTA bei 300 bis 1050°C unterzogen wurden. Diese Schichten zeigen für $n_{633} \geq 1,77$ die Netzwerkreaktion: $\text{Si-Si} + \text{N-H} \rightarrow \text{Si-H} + \text{Si-N}$, degradieren aber schon bei Temperaturen ab 600°C unter Ausdiffusion von H und N. Andererseits sind die untersuchten überstöchiometrischen Schichten mit $n_{633} = 1,7$ so temperstabil, daß sich erst bei einer 900°C -Temperatur (Temperaturdauer 30 sec) der H-Gehalt verringert.

6.7.1 Strukturelle Ursachen für das Tempverhalten

Das Tempverhalten der in der vorliegenden Arbeit untersuchten SiN_x -Schichten (siehe Abschnitte 6.3, 6.4 und 6.5) unterscheidet sich deutlich von den o.g. Beispielen aus der Literatur. Sie besitzen einen relativ niedrigen H-Gehalt (siehe Abbildung 6.13), weshalb der Einfluß der Zusammensetzung deutlich zu Tage tritt. Bezüglich des Tempverhaltens lassen sich die SiN_x -Schichten abhängig vom N/Si-Verhältnis in drei Gruppen unterteilen, deren wichtigste Eigenschaften und strukturellen Veränderungen während des Tempens hier noch einmal kurz zusammengefaßt werden:

1. Nahezu stöchiometrische, stark degradierende SiN_x -Schichten mit $n_{633} = 1,9 - 2,0$ (d.h. $\text{N/Si} = 1,34 - 1,14$):

Der H in diesen Schichten ist hauptsächlich an N gebunden (Abbildung 6.17). Bei einer Temperatur wird durch aufbrechen von N-H Bindungen H freigesetzt, der die

¹¹Im Gegensatz zu den in der vorliegenden Arbeit untersuchten SiN_x -Schichten wurden hier beide Prozeßgase angeregt und mit He verdünnt.

Umlagerung von HSiN_3 in die stabilere Konfiguration H_2SiN_2 begünstigt (Abbildung 6.23). Dadurch entstehen viele freie N-Bindungen, welche die ORG erhöhen (Abbildung 6.21). Bei einer kurzzeitigen 500°C -Temperung wurde hingegen ein Anstieg der N-H Bindungskonzentration beobachtet, der auf die Absättigung von freien N-Bindungen zurückgeführt werden kann, wobei die ORG reduziert wird.

2. Leicht Si-reiche, temperstabile SiN_x -Schichten mit $n_{633} = 2,0 - 2,2$ (d.h. $\text{N/Si} = 1,14 - 0,87$):

Bei diesen Schichten sind die N-H und Si-H Bindungskonzentrationen ungefähr gleich groß (Abbildung 6.17), wobei bei den letzteren die stabilste Konfiguration H_2SiN_2 am stärksten vertreten ist (Abbildung 6.23). Bei optimalen Temperbedingungen nehmen die N-H und Si-Si Konzentration ab, während gleichzeitig die Si-N und Si-H Bindungen zunehmen (Abbildung 6.26 und 6.28 links). Dies spricht für das Auftreten der leicht exothermen Netzwerkreaktion: $\text{Si-Si} + \text{N-H} \rightarrow \text{Si-H} + \text{Si-N}$. Auf diese Weise entstehen keine Defekte im SiN_x -Volumen und die ORG bleibt niedrig. Für Schichten mit $n_{633} = 2,06$ kann während des Temperns die ORG sogar reduziert werden (Abbildung 6.7). Diese Verbesserung der Schichteigenschaften beruht vermutlich zum einen darin, daß vorhandene freie Si-Bindungen im SiN_x -Volumen und an der Si/ SiN_x -Grenzfläche abgesättigt werden. Zum anderen verringert sich aber die Konzentration der freien Si-Bindungen alleine dadurch, daß sich aufgrund des Auftretens der Netzwerkreaktion schon die Konzentration ihrer Vorläufer, die Si-Si Bindungen, reduziert. Bei längerem Tempern tritt die irreversible Reaktion: $\text{Si-H} + \text{Si-H} \rightarrow \text{Si-Si} + \text{H}_2$ in den Vordergrund und die Si-Si Bindungskonzentration nimmt (Abbildung 6.24) bei gleichzeitiger Reduktion der Si-H Bindungskonzentration zu. Gleichzeitig steigt auch die Konzentration der unabgesättigten Si-Bindungen.

3. Si-reiche, stark degradierende SiN_x -Schichten mit $n_{633} > 2,2$ (d.h. $\text{N/Si} > 0,87$):

In diesen Schichten übersteigt die Si-H Bindungskonzentration erheblich die N-H Bindungskonzentration (Abbildung 6.17) und der Anteil der weniger stabilen Si-H Konfigurationen H_2SiNSi und HSiN_2Si nimmt zu (Abbildung 6.23). Deshalb wird die o.g. Netzwerkreaktion überlagert von der irreversiblen Reaktion: $\text{Si-H} + \text{Si-H} \rightarrow \text{Si-Si} + \text{H}_2$, wobei sich zunächst keine Defekte bilden. Si-Si Bindungen brechen jedoch leicht auf und bilden dann unabgesättigte Si-Bindungen [HMK91]. Je Si-reicher und poröser die Schichten werden, desto mehr unabgesättigte Si-Bindungen entstehen bei der Temperung (Abbildung 6.28 rechts) und die ORG steigt bei gleichen Temperbedingungen mit der Si-Konzentration stark an (Abbildung 6.7).

Die Temperstabilität der SiN_x -Schichten beruht folglich auf deren Fähigkeit, H auch bei hohen Temperaturen in der Schicht festzuhalten, und zwar durch Prozesse innerhalb der Schicht, die zu einem energetisch günstigeren Zustand des amorphen Netzwerkes führen. Die Ergebnisse aus den vorangegangenen Untersuchungen der strukturellen und optischen Eigenschaften von temperstabilen SiN_x -Schichten zeigen eindeutig, daß der hierfür zugrunde liegende Prozeß die bereits in Kapitel 6.1 ausführlich beschriebene Netzwerkreaktion ist. Dieser sogenannte Energiegewinn-Mechanismus führt zu einer Reduktion der Aktivierungsenergie zur Dissoziation von N-H Bindungen, die in allen gemessenen Fällen weit unterhalb der N-H Bindungsenergie (339 kJmol^{-1}) liegt. Die in der Literatur zitierten Werte der Aktivierungsenergien schwanken sehr stark (z.B. $92,7 \text{ kJmol}^{-1}$ in [BBF88] und 60 kJmol^{-1} in [SY97]). Diese relativ weite Streuung ist vermutlich zu einem großen Teil auf den Einfluß der herstellungsbedingt sehr unterschiedlichen amorphen Netzwerke zurückzuführen.

Das Auftreten der genannten Netzwerkreaktion ist verbunden mit einer Verbesserung der Nahordnung im amorphen Netzwerk. Zur Beurteilung, inwieweit die reale Nahordnung im SiN_x -Netzwerk einer perfekt geordneten (CO-Modell) oder eher einer maximal ungeordneten Verteilung (Random-Modell) der Bindungspartner entspricht (siehe Kapitel 6.1 sowie [YS91b]), kann als Maß der Anteil des an Si gebundenen Wasserstoffs an der Gesamt-H-Konzentration genommen werden. Abbildung 6.37 zeigt das $[\text{Si-H}]/[\text{H}]$ -Verhältnis für die in der vorliegenden Arbeit bei 400°C abgeschiedenen Remote- SiN_x -Schichten vor und nach einer Temperung bei 800°C im Vergleich mit den von Claassen et al. [CVHT83] bei 300°C abgeschiedenen PECVD-Schichten. In dieser Abbildung sind außerdem die beiden genannten Grenzfälle sowie die Vorhersagen des FEM-Modelles für eine Abscheidetemperatur von 300°C eingetragen. Man erkennt, daß sich bei SiN_x -Schichten mit hohem Si-Anteil bei einer Temperung die Bindungsstruktur in Richtung zufällige Bindungsverteilung entwickelt. Im Gegensatz hierzu überwiegt bei einer optimalen Temperung der temperstabilen SiN_x -Schichten mit einem N/Si-Verhältnis von ca. $0,87 - 1,14$ die Netzwerkreaktion, d.h. die beim Tempern zur Verfügung gestellte Energie wird zur Annäherung der realen Bindungsstruktur an eine perfekte Nahordnung genutzt.

Im Hinblick auf ein tieferes Verständnis des Temperverhaltens sowie des Erkennens von weiteren Möglichkeiten zur Optimierung der Temperstabilität der PECVD SiN_x -Schichten stellen sich nun folgende Fragen: (1.) Warum ist diese Netzwerkreaktion nur bei den SiN_x -Schichten mit einem N/Si-Verhältnis von ca. $0,87 - 1,14$ die das Temperverhalten bestimmende Reaktion. (2.) Kann durch eine Beeinflussung der Schichtherstellung die Temperstabilität weiter verbessert werden? Zur Klärung dieser Fragen muß man sich die verschiedenen möglichen räumlichen Konfigurationen des SiN_x -Netzwerkes in Abhängigkeit von

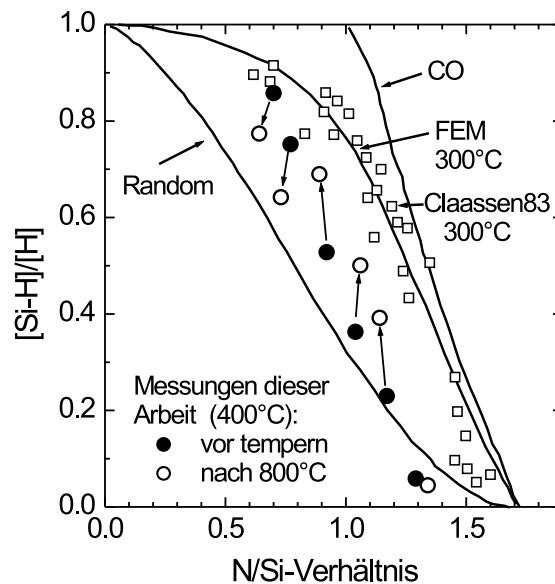


Abbildung 6.37: Anteil des an Si gebundenen H an der Gesamt-H-Konzentration in SiN_x als Funktion des N/Si-Verhältnisses. Neben Meßwerten aus dieser Arbeit für $T_{\text{sub}} = 400^\circ\text{C}$ sowie von Claassen et al. [CVHT83] für $T_{\text{sub}} = 300^\circ\text{C}$ sind die Vorhersage des Modells der freien Energie (FEM) für $T_{\text{sub}} = 300^\circ\text{C}$ und die Grenzfälle für niedrige (perfekte Nahordnung, CO) und hohe (zufällige Bindung, Random) Temperatur dargestellt.

der Schichtzusammensetzung verdeutlichen. Abbildung 6.38 zeigt zur Veranschaulichung ein exemplarisches Beispiel für eine derartige Netzwerk-Reaktion.

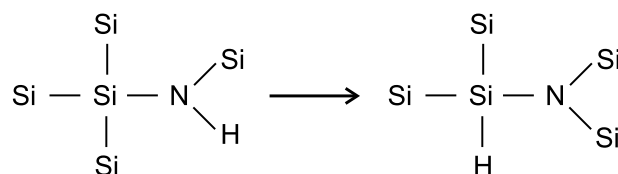


Abbildung 6.38: Ein spezifisches Beispiel für die leicht exotherme Netzwerk-Reaktion: $\text{Si-Si} + \text{N-H} \leftrightarrow \text{Si-N} + \text{Si-H}$.

Da es sich bei dieser Reaktion in Wahrheit um einen Platzwechsel von H- und Si-Atomen handelt, ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der Netzwerkreaktion abhängig von

der Häufigkeit verschiedener nächster Nachbarn. D.h. die Reaktionsrate ist am größten, wenn gleichzeitig ausreichend Si-Si, Si-N und N-H Bindungen vorhanden sind. Dies ist bei einem N/Si-Verhältnis von nahezu 1 der Fall, also bei den temperstabilen Schichten. In Si-reichen Schichten ist die Reaktionsrate geringer, da in diesem Fall die N-H Bindungskonzentration wesentlich kleiner ist. Außerdem kommt hinzu, daß aufgrund des starken Anstiegs der Si-H Bindungskonzentration die ebenfalls leicht exotherme, aber irreversible Reaktion: $\text{Si-H} + \text{Si-H} \rightarrow \text{Si-Si} + \text{H}_2$ (Reaktionsenthalpie 0,16 eV nach den Daten von [YS91b]) zunimmt. Begünstigt wird diese Reaktion zusätzlich durch das porösere, weniger dichte Netzwerk aufgrund der hohen Si-Konzentration und des hohen Anteils an Si-H Bindungen. Diese irreversible Reaktion ist eindeutig proportional zum H-Gehalt und damit verantwortlich für die Abhängigkeit der Temperstabilität vom H-Gehalt.

Umgekehrt ist die Reaktionsrate in nahezu stöchiometrischen bzw. N-reichen Schichten reduziert, da die für die Netzwerkreaktion erforderlichen Konfigurationen mit Si-Si Bindungen als Rückbindung wesentlich seltener vorkommen. Von Smith wurde zusätzlich beobachtet (ohne daß diese Beobachtung vollständig erklären wurde), daß die Reaktionsenthalpie der Netzwerkreaktion bei stöchiometrischen SiN_x -Schichten gegen Null geht [YS91b]. Bei Schichten mit $n_{633} = 1,9$ fällt zusätzlich auf, daß die Dichte mit steigendem N-Anteil gegenüber den leicht Si-reicheren Schichten auf einen Wert von 2,75 g/cm³ abfällt, statt wie erwartet weiter anzusteigen (siehe Abbildung 6.12, zum Vergleich: ein Hochtemperatur-Si₃N₄ hat eine Dichte von ca. 3 g/cm³). Deshalb sollten sowohl für N-reiche als auch für Si-reiche SiN_x -Schichten zur weiteren Verbesserung der Temperstabilität die Abscheidparameter während der PECVD-Beschichtung dahingehend optimiert werden, möglichst dichte, H-arme Schichten abzuscheiden.

6.7.2 Strukturelle Ursachen für das Passivierverhalten

Ein Schlüsselergebnis der vorliegenden Arbeit ist die Identifizierung von zwei unterschiedlichen Defekten, welche abhängig von der Schichtzusammensetzung bzw. dem N/Si-Verhältnis die Qualität der Oberflächenpassivierung begrenzen:

1. Nahezu stöchiometrische SiN_x -Schichten besitzen eine relativ geringe Ladungsträgerlebensdauer, die jedoch mit wachsendem Si-Gehalt kontinuierlich ansteigt (siehe Abbildung 5.5 rechts). Die Auswertung von unter Beleuchtung gemessenen CV-Kurven an diesen Schichten legt die Vermutung nahe, daß die Passivierqualität von Defekten im SiN_x -Volumen begrenzt wird, die sich in der Nähe der Si/ SiN_x -Grenzfläche be-

finden (siehe Abbildung 6.35). Ergänzend hierzu haben infrarotspektroskopische Messungen gezeigt, daß die Ladungsträgerlebensdauer deutlich mit der Bildung bzw. Aufspaltung von N–H Bindungen korreliert (siehe Abbildung 6.21). Wir vermuten deshalb, daß die Defekte im SiN_x -Volumen den unabgesättigten N–Bindungen zugeordnet werden können und daß diese die Ladungsträgerlebensdauer bei nahezu stöchiometrischen SiN_x -Schichten begrenzen.

Es sollte an dieser Stelle erwähnt werden, daß sich nach dem derzeitigen Modell für die Si/ SiN_x -Grenzfläche (siehe Abbildung 6.36) das Energieniveau der unabgesättigten N–Bindungen außerhalb der Silizium-Bandkante befindet und deshalb nicht zur Shockley–Read–Hall Rekombination beitragen kann. Es muß sich folglich um einen indirekten Einfluß dieser Defekte auf die ORG handeln. Um den exakten Rekombinationsmechanismus verstehen zu können, sind weitere Untersuchungen notwendig.

Ausgehend von diesen Ergebnissen sollte es prinzipiell möglich sein, durch Reduktion der Konzentration von unabgesättigten N–Bindungen die Ladungsträgerlebensdauer von nahezu stöchiometrischen SiN_x -Schichten zu erhöhen. Sie hängt neben der Schichtzusammensetzung ab von (i) den inneren mechanischen Spannungen in der SiN_x -Schicht, (ii) der Effektivität der H–Passivierung dieses Defektes und (iii) der Präsenz von O–Atomen¹². Die 500°C–Temperatur hat gezeigt, daß eine nachträgliche Passivierung mit H tatsächlich möglich ist. Der Anstieg der Ladungsträgerlebensdauer ist aber gering. Für eine Reduzierung des O–Gehaltes an der Si/ SiN_x -Grenzfläche müßten das Be- und Entladen der PECVD–Beschichtungskammer in einer O–freien Atmosphäre stattfinden.

2. Im klaren Gegensatz zu den nahezu stöchiometrischen SiN_x -Schichten hat eine Änderung der N–H Bindungskonzentration im Fall von leicht Si–reichen Schichten hingegen keinen Einfluß auf die Passivierqualität (siehe Abbildung 6.20 links). Stattdessen zeigt sich eine klare Korrelation zwischen der Ladungsträgerlebensdauer und der Änderung der Si–H Bindungskonzentration (siehe Abbildung 6.20 rechts). Dieses Verhalten kann wiederum mit Hilfe der bereits im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Netzwerkreaktion erklärt werden. Demnach geht die Bildung von Si–H Bindungen während des Temperns einher mit einer Verminderung der Konzentration von N–H und Si–Si Bindungen. Da gerade diese beiden Bindungen jeweils die Vorstufen zu den unabgesättigten N– und Si–Bindungen sind, bedeutet dies, daß aufgrund

¹²Nach [HIIK96] könnte die Bildung von unabgesättigten N–Bindungen durch O–Atome, die in stöchiometrische SiN_x -Schichten eingebaut sind, verstärkt werden.

der Netzwerkreaktion auch diese beide Defekte reduziert werden.

Bezüglich des Einflusses der N–H Bindungen auf die Passivierqualität zeigen die Meßergebnisse, daß insgesamt mehr N–H Bindungen aufbrechen als über die Netzwerkreaktion Si–H Bindungen gebildet werden. D.h. es entstehen während des Temperns wie bei den nahezu stöchiometrischen Schichten unabgesättigte N–Bindungen. Wir sind jedoch der Meinung, daß die unabgesättigten N–Bindungen selbst die Passivierqualität der leicht Si–reichen Schichten nicht beeinflussen. Denn zum einen ist bekannt, daß das Energieniveau dieser Defekte im Valenzband verschwindet sobald der Brechungsindex der SiN_x -Schichten größer ist als 2,04. Zum anderen kann aufgrund der beobachteten klaren Korrelation des Temperverhaltens der Passivierqualität mit der Änderung der Si–H Bindungskonzentration darauf geschlossen werden, daß die Passivierqualität von leicht Si–reichen Schichten überwiegend durch unabgesättigte Si–Bindungen in der Schicht begrenzt wird und daß diese Defekte durch eine kurzzeitige Temperung effektiv ausgeheilt werden können.

Ergänzend muß erwähnt werden, daß sich mit der Zunahme der Si–Konzentration (i) die Breite der SiN_x -Bandlücke deutlich verändert und (ii) die Konzentration der K–Zentren reduziert wird, wobei gleichzeitig die Konzentration der unabgesättigten Si–Bindungen mit anderen Rückbindungskonfigurationen, die sich prinzipiell anders verhalten können als die K–Zentren, zunimmt.

6.8 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Temperstabilität von PECVD SiN_x-Schichten auf *p*-Si für die Anwendung als Rückseitenpassivierung für bifaziale Si-Solarzellen mit Siebdruckkontakten optimiert. Außerdem wurden zur Erklärung des komplexen Temperverhaltens die strukturellen, optischen und elektronischen Eigenschaften von SiN_x-Schichten bzw. der Si/SiN_x-Grenzfläche in Abhängigkeit vom N/Si-Verhältnis sowie von einer kurzzeitigen, nachträglichen Temperung untersucht und mit der Passivierqualität korreliert. Die wichtigsten Ergebnisse sind:

1. Es existiert ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Temperstabilität der Oberflächenpassivierung und der Zusammensetzung der SiN_x-Schichten.
2. Leicht Si-reiche SiN_x-Schichten mit $n_{633} = 2,0 - 2,2$ besitzen eine exzellente Temperstabilität.
3. Die Stabilität dieser Schichten beruht auf dem Auftreten der leicht exothermen Netzwerkreaktion: $\text{Si-Si} + \text{N-H} \rightarrow \text{Si-H} + \text{Si-N}$.
4. Ein Vergleich von Lebensdauer-messungen mit im Dunkeln sowie unter Beleuchtung gemessenen CV-Kurven zeigt, daß die Qualität der Oberflächenpassivierung von SiN_x-Schichten generell durch die drei folgenden Faktoren beeinflusst wird:
 - Der Rekombination über Grenzflächenzustände, die mittels H effektiv passiviert werden können.
 - Der Feldeffektpassivierung aufgrund von positiven Ladungen an der Grenzfläche.
 - Der Dichte von Defektzuständen im Volumen der Passivierschicht.
5. Zusätzlich konnte anhand der Untersuchung des Temperverhaltens mit Hilfe von Lebensdauer- sowie infrarotspektroskopischen Messungen erstmals nachgewiesen werden, welche Defekte innerhalb des Volumens der SiN_x-Schichten die Qualität der elektronischen Oberflächenpassivierung beeinflussen. Dabei handelt es sich bei nahezu stöchiometrischen und leicht Si-reichen Schichten um jeweils unterschiedliche Defekte:
 - Bei nahezu stöchiometrischen SiN_x-Schichten korreliert die Passivierqualität klar der Änderung der N-H Bindungskonzentration, d.h. unangesättigte N-Bindungen begrenzen die ORG;

- Bei leicht Si-reichen SiN_x -Schichten hingegen wird eine eindeutige Korrelation zwischen der Ladungsträgerlebensdauer und der Änderung der Si-H Bindungskonzentration beobachtet, d.h. die ORG wird begrenzt durch unabgesättigte Si-Bindungen.

Beide Defekte können durch einen nachfolgenden kurzzeitigen Temperschnitt bei 500 bzw. 800°C zum Teil effektiv reduziert werden.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden **erstmalig bifaziale kristalline Siliziumsolarzellen mit einer kostengünstigen Siebdruckmetallisierung in Kombination mit einer hervorragenden Oberflächenpassivierung** realisiert. Zu diesem Zweck wurde eine neuartige Solarzellenrückseite eingeführt, bei der eine metallhaltige Dickschichtpaste mit dem Siebdruckverfahren gitterförmig auf die SiN_x -passivierte Siliziumoberfläche aufgedruckt wurde. Nach einem kurzen Trocknungsprozeß (welcher der Paste die leichtflüchtigen Bestandteile entzieht), erfolgte in einem Durchlaufofen bei Temperaturen zwischen 750 und 900°C das „Einbrennen“ der Metallisierungspaste wobei der elektrische und mechanische Kontakt zum Silizium hergestellt wurde. Gleichzeitig verbesserte sich die Eigenleitfähigkeit der Metallfinger durch das Ausgasen und Verbrennen der Lösungs- und Bindemittel aus der Metallisierungspaste und durch das Zusammensintern der Metallpartikel. Hierbei wurden die Metallfinger durch eine typischerweise ca. 80 nm dicke, isolierende SiN_x -Schicht hindurchgefeuert, ohne die hervorragende Oberflächenpassivierung des Zwischenfingergebietes zu verschlechtern.

Um den Vorgang der **Kontaktformierung mittels Metallisierungspasten** genauer untersuchen und weiterentwickeln zu können, wurde die Pasten/Silizium-Grenzfläche mittels Transmissionselektronenmikroskopie, Energiedispersiver Röntgenanalyse und Sekundärionen Massenspektrometrie untersucht. Dabei zeigte sich, daß sich die für die Solarzellrückseiten üblichen Al- und Ag/Al-Metallisierungspasten bezüglich der Kontaktformierung deutlich unterscheiden. Beim Feuern von Al-Pasten auf p -Si entsteht ein homogenes Al/Si-Eutektikum sowie eine p^+ -dotierte Schicht in der Nähe der Si-Oberfläche, die eine Al-BSF-Bildung und damit eine Verminderung der Rekombination unter den Metallkontakten er-

möglichst. Entgegen den Angaben der Pastenhersteller bildete sich bei den Ag/Al-Pasten kein Al/Si-Eutektikum und somit auch kein p^+ -dotierter Bereich an der Si-Oberfläche. Vielmehr wurde in dieser Arbeit gezeigt, daß die verschiedenen Metalle (Ag, Al und das meist auch vorhandene Pb) entlang von Vorzugsrichtungen in das Si-Volumen hineindiffundieren und dabei pilz- oder pyramidenförmige Strukturen bilden. Bei reinen Al-Pasten und bei Ag/Al-Pasten reduziert eine sich während des Sinterprozesses bildende Glasschicht an der Metall/Silizium-Grenzfläche die tatsächliche Kontaktfläche zwischen Metallisierung und Silizium und erhöht damit erheblich den Kontaktwiderstand im Vergleich zu aufgedampften Metallkontakten.

Die Qualität der elektronischen Passivierung der Siliziumoberfläche hat einen entscheidenden Einfluß auf den Zellwirkungsgrad. Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bildete deshalb die detaillierte Charakterisierung der SiN_x -Beschichtung für die Solarzellenvorderseite (n^+ -dotierter Emitter) und -rückseite (p -dotiertes Silizium) mit bei niedriger Temperatur ($\leq 400^\circ\text{C}$) abgeschiedenen PECVD SiN_x -Schichten. Untersucht wurde jeweils die Abhängigkeit der Passivierqualität von der Schichtzusammensetzung (d.h. dem N/Si-Verhältnis) sowie einer nachfolgenden Temperung bei Temperaturen zwischen 500 und 900°C . Die Optimierung der Passivierqualität erfolgte mittels Messungen der Ladungsträgerlebensdauer.

Eine erstmals umfassend durchgeführte **Optimierungsstudie zur SiN_x -Passivierung von n^+ -dotierten Emittern** zeigt, daß sowohl Remote- als auch HF- SiN_x -Schichten auf n^+ -Si eine exzellente Passivierqualität besitzen, die vergleichbar ist mit der von Hochtemperatur- SiO_2 -Passivierung nach einer Temperung unter Formiergas. Bei einer kurzzeitigen Temperung bei Temperaturen von $750 - 900^\circ\text{C}$ kann die Passivierqualität von Remote- und HF- SiN_x mit einem Brechungsindex $n_{633} > 2,0$ auf n^+ -dotierten Emittern sogar noch weiter verbessert werden. Für die Oberflächenpassivierung von Solarzellenvorderseiten mit Siebdruckmetallisierung sind die SiN_x -Schichten deswegen hervorragend geeignet. Außerdem wurde eine Methode zum Vergleich der Passivierqualität von verschiedenen Beschichtungen bei bekanntem Emitter-Tiefenprofil vorgestellt. Zusätzlich wurde anhand eines analytischen Modells aus der Literatur aufgezeigt, welche J_{0e} -Werte bei für Solarzellen typischen Emitter-Tiefenprofilen realistisch sind.

Die **Untersuchung der Temperstabilität der SiN_x -Oberflächenpassivierung auf p -Si** zeigte, daß SiN_x -Schichten mit $n_{633} = 2,0 - 2,2$ eine exzellente Temperstabilität besitzen. Bei optimierter Prozeßführung wird die Qualität der SiN_x -Oberflächenpassivierung im Zwischenfingergebiet durch das Einbrennen der Metallfinger nicht beeinträchtigt. Durch

Optimierung der Siebdruckmetallisierung und der Oberflächenpassivierung konnte so ein **sehr guter Rückseitenwirkungsgrad von weltweit erstmals 13,4 %** erreicht werden. Der Wirkungsgrad von sonst identischen Referenzsolarzellen mit aufgedampften Kontakten betrug 15,0 %. Der Grund für den etwas höheren Wert waren die größere Abschattung und der höhere Kontaktwiderstand der Siebdruckmetallisierung. Eine weitere Erhöhung des Rückseiten-Wirkungsgrades ist deshalb nur durch eine Optimierung der Pastenzusammensetzung in Hinblick auf eine Verbesserung des Feinlinien-Siebdrucks sowie des Kontaktwiderstandes möglich. Am ISFH wird derzeit in einem Nachfolgeprojekt in Zusammenarbeit mit einem industriellen Solarzellenhersteller intensiv an der technologischen Weiterentwicklung des in der vorliegenden Arbeit entwickelten bifazialen Solarzellenprozesses gearbeitet.

Zwischen der Temperstabilität der Oberflächenpassivierung und der Zusammensetzung sowie dem Wasserstoffgehalt der SiN_x -Schichten existiert ein eindeutiger Zusammenhang. Ein ganz wesentlicher Schwerpunkt dieser Arbeit lag deshalb in der Aufklärung der physikalischen Ursachen für die Abhängigkeit der Passivierqualität und der Temperstabilität von der Schichtzusammensetzung, d.h. vom N/Si-Verhältnis. Hierzu wurden a) die strukturellen und optischen Eigenschaften und die Bindungsverhältnisse der am ISFH hergestellten PECVD SiN_x -Schichten und b) die elektronischen Eigenschaften der Si/ SiN_x -Grenzfläche detailliert untersucht. Bezüglich des Passivier- und Temperverhaltens lassen sich die SiN_x -Schichten abhängig vom N/Si-Verhältnis in drei Gruppen unterteilen:

1. Nahezu stöchiometrische SiN_x -Schichten mit einem N/Si-Verhältnis von 1,14 bis 1,34 (d.h. $n_{633} = 1,9 - 2,0$) besitzen direkt nach der Schichtherstellung eine relativ niedrige Passivierqualität. Bei einer kurzzeitigen Temperung degradieren diese Schichten außerdem relativ schnell. Die Degradation läßt sich zurückführen auf die Entstehung von unabgesättigten N-Bindungen durch das Aufspalten der N-H Bindungen und das Ausgasen von H aus der Schicht.
2. Leicht Si-reiche SiN_x -Schichten mit einem N/Si-Verhältnis von 0,87 bis 1,14 (d.h. $n_{633} = 2,0 - 2,2$) besitzen direkt nach der Schichtherstellung eine recht gute Passivierqualität. Diese Schichten sind bei einer kurzzeitigen Temperung stabil. Bei optimalen Temperbedingungen kann die Passivierqualität sogar noch weiter verbessert werden.
3. Si-reiche SiN_x -Schichten mit einem N/Si-Verhältnis kleiner als 0,87 (d.h. $n_{633} > 2,2$) besitzen direkt nach der Schichtherstellung eine hervorragende Passivierqualität. Diese Schichten degradieren jedoch nach einer kurzzeitigen Temperung sehr stark, und zwar umso stärker, je höher die Si-Konzentration ist.

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß **die Temperstabilität der leicht Si-reichen Schichten auf dem Auftreten der leicht exothermen Netzwerkreaktion $\text{Si-Si} + \text{N-H} \rightarrow \text{Si-H} + \text{Si-N}$ beruht**. Bei stark Si-reichen SiN_x -Schichten sowie bei Verlängerung der Temperdauer wird die Netzwerkreaktion überlagert von der irreversiblen Reaktion $\text{Si-H} + \text{Si-H} \rightarrow \text{Si-Si} + \text{H}_2$. In nahezu stöchiometrischen SiN_x -Schichten ist hingegen die Reaktionsrate der Netzwerkreaktion reduziert, da die hierfür erforderlichen Bindungskonfigurationen wesentlich seltener sind.

Zusätzlich ließen sich durch Untersuchung des Tempverhaltens mittels Lebensdauer- und infrarotspektroskopischen Messungen erstmals **zwei Defekte identifizieren, die die Qualität der elektronischen Oberflächenpassivierung von nahezu stöchiometrischen und leicht Si-reichen SiN_x -Schichten begrenzen**: Bei nahezu stöchiometrischen SiN_x -Schichten wird die Passivierqualität durch die in den Schichten vorhandenen unabgesättigten N-Bindungen begrenzt. Bei leicht Si-reichen SiN_x -Schichten hingegen dominieren die bei diesen Schichten in relativ hoher Konzentration vorhandenen unabgesättigten Si-Bindungen, die jedoch durch einen nachfolgenden kurzzeitigen Tempersschritt bei 800°C aufgrund der genannten Netzwerkreaktion effektiv reduziert werden können.

Literaturverzeichnis

- [Abe91] ABERLE, A.G.: *Untersuchungen zur Oberflächenpassivierung von hocheffizienten Silicium-Solarzellen*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Brsg., Dissertation, 1991
- [Abe99] ABERLE, A.G.: *Crystalline Silicon Solar Cells - Advanced Surface Passivation and Analysis*. Australia : Centre for Photovoltaic Engineering, University of NSW, 1999
- [ABH94] AMICK, J.A. ; BOTTARI, F.J. ; HANOKA, J.I.: The effect of aluminum thickness on solar cell performance. In: *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994), Nr. 6, S. 1577–1585
- [AH97] ABERLE, A.G. ; HEZEL, R.: Progress in low-temperature surface passivation of silicon solar cells using remote-plasma silicon nitride. In: *Prog. Photovolt.* 5 (1997), S. 29
- [ALSJ63] ALT, L.L. ; LAENDLE, K.W. ; SAMUEL JR., W.I.: In: *J. Electrochem. Soc.* 110 (1963), S. 465
- [ARW78] ABRAM, R.A. ; REES, G.J. ; WILSON, B.L.H.: Heavily doped semiconductors and devices. In: *Adv. Phys.* 27 (1978), S. 799
- [AS84] DEL ALAMO, J. ; SWANSON, R.M.: The physics and modeling of heavily doped emitters. In: *IEEE Trans. Electron. Dev.* 31 (1984), Nr. 12, S. 1878–1888
- [ASC⁺00] ALTERMATT, P.P. ; SCHUMACHER, J.O. ; CUEVAS, A. ; GLUNZ, S.W. ; KING, R.R. ; HEISER, G. ; SCHENK, A.: The extraction of the surface recombination velocity of Si:P emitters using advanced silicon models. In: *Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. London : James & James, 2000

- [ASHA97] ALTERMATT, P.P. ; SCHMIDT, J. ; HEISER, G. ; ABERLE, A.G.: Assessment and parameterisation of Coulomb-enhanced Auger recombination coefficients in lowly injected crystalline silicon. In: *J. Appl. Phys.* 82 (1997), S. 4938
- [ASHG99] ALTERMATT, P.P. ; SCHENK, A. ; HEISER, G. ; GREEN, M.A.: . In: *Tech. Digest of the 11th Int. Science and Eng. Conf. (PVSEC-11)*. Sapporo, Japan, 1999, S. 719
- [Bas90] BASORE, P.A.: Numerical modeling of textured silicon solar cells using PC-1D. In: *IEEE Trans. Electron. Dev.* Bd. 37, 1990, S. 337
- [BBF88] BUDHANI, R.C. ; BUNSHAH, R.F. ; FLINN, P.A.: Kinetics of structural relaxation and hydrogen evolution from plasma deposited silicon nitride. In: *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988), Nr. 4, S. 284–286
- [BBH⁺88] BUSTARRET, E. ; BENSOUDA, M. ; HABRARD, M.C. ; BRUYÈRE, J.C. ; POULIN, S. ; GUJRATHI, S.C.: Configurational statistics in a-SixNyHz alloys: A quantitative analysis. In: *Phys. Rev. B* 38 (1988), S. 8171
- [Bec93] BECK, F.: *Integrierte Halbleiterschaltungen*. 1. Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1993
- [Ber72] BERGER, H.H.: Contact Resistance and Contact Resistivity. In: *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972), S. 507–514
- [Ber98] BERGE, C.: *Vergleich transienter und quasistatischer Photoleitfähigkeitsmessungen an kristallinem Silicium*, Universität Hannover, Diplomarbeit, 1998
- [BG86] BLAKERS, A.W. ; GREEN, M.A.: 20% efficiency silicon solar cells. In: *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986), S. 215
- [BHH78] BOX, G. ; HUNTER, W. ; HUNTER, J.: *Statistics for Experimenters: An introduction to design, data analysis and model building*. John Wiley & Sons, Inc., 1978
- [Bie01] BIERHALS, A.: *in Vorbereitung*, Universität Hannover, Dissertation, 2001
- [BK90] BROWN, W.D. ; KHALIQ, M.A.: The effects of rapid thermal annealing on the properties of plasma-enhanced chemically vapor-deposited silicon nitride. In: *Thin Solid Films* 186 (1990), S. 73–85
- [BK99] BRANDON, D. ; KAPLAN, W.D.: *Microstructural Characterization of Materials*. 1. John Wiley & Sons, Inc., 1999

- [BLLS97] BURGERS, A.R. ; LEGUIJT, C. ; LÖLGEN, P. ; SINKE, W.C.: New analytical expressions for dark current calculations of highly doped regions in semiconductor devices. In: *IEEE Trans. Electron. Dev.* 44 (1997), Nr. 1, S. 171–179
- [BMH00] BIERHALS, A. ; METZ, A. ; HEZEL, R.: Surface recombination in oxide passivated silicon solar cells investigated by quasistatic capacitance voltage curves of Al/SiO₂/p-Si MOS capacitors under illumination. In: *Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. London : James & James, 2000
- [Bre92] BRENDDEL, R.: *Optische Spektroskopie an Dünnschichtsystemen der Metall/Isolator/Halbleiter-Inversionsschicht-Solarzelle*, Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, 1992
- [Bro88] BROWN, W.D.: in S.B. Bibyk, V.J. Kapoor and N.S. Alvi (Eds.), Silicon Nitride and Silicon Dioxide Thin Insulating Films. In: *Fall Meet. of the Electrochemical Society*. Chicago, IL, 1988, S. 44
- [BRSR92] BRUYÈRE, J.C. ; REYNES, B. ; SAVALL, C. ; ROCH, C.: Annealing of silicon nitride thin films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition with helium dilution. In: *Thin Solid Films* 221 (1992), S. 65–71
- [Bru35] BRUGGEMAN, D.A.G.: Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Systemen. In: *Ann. Phys. (Leipzig)* 24 (1935), S. 636
- [BVG⁺88] BELYI, V.I. ; VASILYEVA, L.L. ; GINOVKER, A.S. ; GRITSENKO, V.A. ; REPINSKY, S.M. ; SINITSA, S.P. ; SMIRNOVA, T.P. ; EDELMAN, F.L.: *Silicon Nitride in Electronics*. Amsterdam : Elsevier, 1988
- [CAC⁺93] CAMPMANY, J. ; ANDÚJAR, J.L. ; CANILLAS, A. ; CIFRE, J. ; BERTRAN, E.: Plasma-deposited silicon nitride films with low hydrogen content for amorphous silicon thin-film transistor application. In: *Sensors and Actuators A 37-38* (1993), S. 333–336
- [CB89] CUEVAS, A. ; BALBUENA, M.A.: Review of analytical models for the study of highly doped regions of silicon devices. In: *IEEE Trans. Electron. Dev.* 36 (1989), S. 553–560
- [CBGMD95] CUEVAS, A. ; BASORE, P.A. ; GIROULT-MATLAKOWSKI, G. ; DUBOIS, C.: Surface recombination velocity and energy bandgap narrowing of highly do-

- ped n-type silicon. In: *Proc. 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Nizza, 1995, S. 337
- [CBGMD96] CUEVAS, A. ; BASORE, P.A. ; GIROULT-MATLAKOWSKI, G. ; DUBOIS, C.: Surface recombination velocity of highly doped n-type silicon. In: *J. Appl. Phys.* 80 (1996), S. 3370
- [CC23] COMPTON, A.H. ; CROW, W.: The total reflexion of X-rays. In: *Phil. Mag.* 45 (1923), S. 1121
- [CGMB⁺94] CUEVAS, A. ; GIROULT-MATLAKOWSKI, G. ; BASORE, P.A. ; DUBOIS, C. ; KING, R.R.: Extraction of the surface recombination velocity of passivated phosphorus-doped silicon emitters. In: *1st World Conference on Photovoltaic Energy Conv.* IEEE, 1994, S. 1446–1449
- [CMVOF84] CHEEK, G.C. ; MERTENS, R.P. ; VAN OVERSTRAETEN, R. ; FRISSON, L.: Thick-film metallization for solar cell applications. In: *IEEE Trans. Electr. Dev. ED-31* (1984), Nr. 5, S. 602–609
- [CVHT83] CLAASSEN, W.A.P. ; VALKENBURG, W.G.J.N. ; HABRAKEN, F.H.P.M. ; TAMMINGA, Y.: Characterization of plasma silicon nitride layers. In: *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983), S. 2419–2423
- [CVWW85] CLAASSEN, W.A.P. ; VALKENBURG, W.G.J.N. ; WILLEMSSEN, M.F.C. ; WIJGERT, W.M.v.d.: Influence of deposition temperature, gas pressure, gas phase composition, and RF frequency on composition and mechanical stress of plasma silicon nitride layers. In: *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985), Nr. 4, S. 893–898
- [DA75] DiMARIA, D.J. ; ARNETT, P.C.: Hole injection into silicon nitride: Interface barrier energies by internal photoemission. In: *Appl. Phys. Lett.* 26 (1975), S. 711
- [DL81] DORKEL, M. ; LETURCQ, Ph.: Carrier mobilities in silicon semi-empirically related to temperature, doping and injection level. In: *Solid-State Electron.* 24 (1981), S. 821
- [DN62] DEB, S. ; NAG, B.R.: Measurement of lifetime of carriers in semiconductors through microwave reflection. In: *J. Appl. Phys.* 33 (1962), S. 1604

- [DPB87] DAVIS, E.A. ; PIGGINS, N. ; BAYLISS, S.C.: Optical properties of amorphous SiN_x(:H) films. In: *J. Phys. C.* 20 (1987), S. 4415
- [Due99] DUERINCKX, F.: *Bulk and surface passivation of screen printed multicrystalline silicon solar cells based on plasma enhanced CVD of silicon nitride*, Katholieke Universiteit Leuven, Dissertation, 1999
- [Dup86] VAN DUPPEN, Jan: *Handbuch für den Siebdruck*. Verlag Der Siebdruck, 1986
- [EK96] ELMIGER, J.R. ; KUNST, M.: Investigation of the silicon-plasma silicon nitride interface with in situ transient photoconductivity measurements. In: *Appl. Surf. Sci.* 103 (1996), S. 11
- [Ern99] ERNST, M.: *Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) Untersuchungen an Siliciumoxid/Silicium-Grenzflächen*, Universität Hannover, Diplomarbeit, 1999
- [FB83] FAHRENBRUCH, A.L. ; BUBE, R.H.: *Fundamentals of Solar Cells*. New York : Academic Press, 1983
- [FB86] FOROUHI, A.R. ; BLOOMER, I.: Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics. In: *Phys. Rev. B* 34 (1986), Nr. 10, S. 7018–7026
- [FHBC82] FIROR, K. ; HOGAN, S.J. ; BARRETT, J.M. ; COYLE, R.T.: Series resistance associated with thick-film contacts to solar cells. In: *Proc. 1st IEEE Photovoltaic Specialists Conference* IEEE, 1982, S. 824–827
- [FKSF92] FÜSSEL, W. ; KÖNENKAMP, R. ; SCHMIDT, M. ; FLIETNER, H.: Degradation effects at Si/SiO₂ interfaces compared to those in a-Si. In: *Proc. 11th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Chur : Harwood, 1992, S. 746
- [Fli95] FLIETNER, H.: Passivity and electronic properties of the silicon/silicon dioxide interface. In: *Mat. Sci. Forum 185-188* (1995), S. 73
- [FS76] FIELD, M.B. ; SCUDDER, L.R.: Application of thick-film technology to solar cell fabrication. In: *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. New York, 1976, S. 303–308

- [FS81] FOSSUM, I.G. ; SHIBIB, M.A.: An analytical model for minority carrier-transport in heavily doped regions of silicon devices. In: *IEEE Trans. Electron. Dev.* 28 (1981), S. 1018–1025
- [FS85] FUJITA, S. ; SASAKI, A.: Dangling bonds in memory-quality silicon nitride films. In: *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985), S. 398
- [FSA⁺96] FÜSSEL, W. ; SCHMIDT, M. ; ANGERMANN, H. ; MENDE, G. ; FLIETNER, H.: Defects at the Si/SiO₂ interface: their nature and behaviour in. In: *Nuc. Instr. Meth. Phys. Res. A* 377 (1996), S. 177
- [GAZ⁺90] GURAYA, M.M. ; ASCOLANI, H. ; ZAMPIERI, G. ; CISNEROS, J.I. ; DIAS DA SILVA, J.H. ; CANTAO, M.P.: Bond densities and electronic structure of amorphous SiN_x:H. In: *Phys. Rev. B* 42 (1990), Nr. 9, S. 5677–5684
- [GB90] GILLES, B. ; BRUNEL, M.: Study of self-implanted silicon amorphization with X-rays at grazing angles of incidence. In: *Nucl. Instrum. Methods B* 44 (1990), S. 331–335
- [GBB73] GODLEWSKI, M.P. ; BARAONA, C.R. ; BRANDHORST, H.W.: Unbekannt. In: *Proc. 10th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* IEEE, 1973, S. 40
- [Ger96] GERMAN, R.M.: *Sintering theory and practice*. New York : John Wiley & Sons, Inc., 1996
- [GGKS97] GADIYAK, G.V. ; GADIYAK, V.G. ; KOSINOVA, M.L. ; SALMAN, E.G.: A new theoretical model for the description of the degradation of silicon nitride films unger high temperature annealing. In: *Appl. Surf. Sci.* 113/114 (1997), S. 647–651
- [GGKS98] GADIYAK, G.V. ; GADIYAK, V.G. ; KOSINOVA, M.L. ; SALMAN, E.G.: Model and computer simulation results of defect transformation and decomposition of SiN_x:H films during high temperature treatment. In: *Thin Solid Films* 335 (1998), S. 19–26
- [GH86] GRIFFITHS, P.R. ; HASETH, J.A.: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. New York : John Wiley & Sons, Inc., 1986
- [GKV94] GOETZBERGER, A. ; KNOBLOCH, J. ; VOSS, B.: *Sonnenenergie: Photovoltaik*. Stuttgart : B.G. Teubner, 1994. – Goetzberger, Voß, Knobloch

- [Glu95] GLUNZ, S.W.: *Ladungsträgerrekombination in Silicium und Siliciumsolarzellen*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Brsg., Dissertation, 1995
- [GMD⁺98] GARCIA, S. ; MÁRTIL, I. ; DIAZ, G.G. ; CASTAN, E. ; DUENAS, S. ; FERNANDEZ, M.: Deposition of SiN_x:H thin films by the electron cyclotron resonance and its application to Al/SiN_x:H/Si structures. In: *J. Appl. Phys.* 83 (1998), S. 332
- [GMK88] GIRISCH, R.B.M. ; MERTENS, R.P. ; DE KEERSMAECKER, R.F.: Determination of Si-SiO₂ interface recombination parameters using a gate-controlled point-junction diode under illumination. In: *IEEE Trans. Electr. Dev.* 35 2 (1988), S. 203
- [Gra97] GRAUVOGL, M.: *Herstellung und Charakterisierung von Truncated-Pyramid MISIL-Solarzellen*, Universität Hannover, Dissertation, 1997
- [Gre86] GREEN, M.A.: *Solar Cells: Operating Principles, Technology and System Applications*. Sydney : University of New South Wales, 1986
- [Gre95] GREEN, M.A.: *Silicon Solar Cells: Advanced Principles and Practice*. Sydney : University of New South Wales, 1995
- [GSS⁺95] GLUNZ, S.W. ; STERK, S. ; STEEMAN, R. ; WARTA, W. ; KNOBLOCH, J. ; WETTLING, W.: Emitter dark saturation currents of high efficiency solar cells with inverted pyramids. In: *Proc. 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Bedford : Stephens, 1995, S. 409–412
- [HAH97] HÜBNER, A. ; ABERLE, A.G. ; HEZEL, R.: 20% efficient bifacial silicon solar cells. In: *Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Barcelona, 1997, S. 92
- [Hah00] HAHNE, P.: *Innovative Druck- und Metallisierungsverfahren für die Solarzellentechnologie*, FernUniversität Hagen, Dissertation, 2000
- [Hai76] HAIGH, A.D.: Fired through printed contacts on antireflection coated silicon terrestrial solar cells. In: *Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. New York, 1976, S. 360–361
- [Ham95] HAMPE, C.: *Herstellung und Charakterisierung von SiO₂-passivierten Silizium-Solarzellen mit Phosphor-diffundierten Emittern*, Universität Hannover, Diplomarbeit, 1995

- [Har79] HARRISON, W.A.: *Electronic Structure*. San Francisco, California : W. Freeman, 1979
- [HBS84] HEZEL, R. ; BLUMENSTOCK, K. ; SCHOERNER, R.: Interface states and fixed charges in MNOS structures with APCVD and plasma silicon nitride. In: *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984), S. 1674
- [Hez81] HEZEL, R.: Silicon nitride for the improvement of silicon inversion layer solar cells. In: *Solid-State Electron.* 24 (1981), S. 863
- [HH90] HANGLEITER, A. ; HÄCKER, R.: Enhancement of band-to-band Auger recombination by electron-hole correlations. In: *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990), S. 215
- [HIIK96] HASEGAWA, S. ; IKEDA, M. ; INOKUMA, T. ; KURATA, Y.: Bonding structure and characteristics of defects of near-stoichiometric silicon nitride films. In: *J. Appl. Phys.* 80 (1996), Nr. 5, S. 2896–2903
- [HJ57] HARDIE, D. ; JACK, K.H.: . In: *Nature* 180 (1957), S. 332
- [HJ89] HEZEL, R. ; JAEGER, K.: Low-temperature surface passivation of silicon for solar cells. In: *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989), S. 518
- [HL76] HOLMES, P.J. ; LOASBY, R.G.: *Handbook of Thick Film Technology*. Electrochemical Publications Ltd., 1976
- [HL82] HEZEL, R. ; LIESKE, N.: Room temperature formation of Si-nitride films by low energy nitrogen ion implantation into silicon. In: *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982), S. 279
- [HMK86] HASEGAWA, S. ; MATUURA, M. ; KURATA, Y.: Amorphous SiN:H dielectrics with low density of defects. In: *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986), S. 1272
- [HMK91] HASEGAWA, S. ; MATSUDA, M. ; KURATA, Y.: Bonding configuration and defects in amorphous SiN_x:H films. In: *Appl. Phys. Lett.* 57 (1991), S. 2211
- [HS81] HEZEL, R. ; SCHOERNER, R.: Plasma SiN - a promising dielectric to achieve high quality silicon MIS/L solar cells. In: *J. Appl. Phys.* 52 (1981), S. 3076
- [HSSP83] HANOKA, J.I. ; SEAGER, C.H. ; SHARP, D.J. ; PANITZ, J.K.G.: Hydrogen passivation of defects in silicon ribbon growth by the edge-defined film-fed growth process. In: *Appl. Phys. Lett.* 42 (1983), S. 618

- [Hüb98] HÜBNER, A.: *Neuartige hocheffiziente Silizium-Solarzellen mit beidseitiger Lichtempfindlichkeit*, Universität Hannover, Dissertation, 1998
- [HW65] HEIMAN, F.P. ; WARFIELD, G.: The effect of oxide traps on the MOS capacitance. In: *IEEE Trans. Electron. Dev.* 12 (1965), Nr. 4, S. 167–178
- [HWW95] HOLLEMAN, A.F. ; WIBERG, E. ; WIBERG, N.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101. Berlin, New York : Walter de Gruyter, 1995
- [JBHH93] JAEGER, K. ; BENDE, G. ; HOFFMANN, W. ; HEZEL, R.: X. In: *Proc. 23th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. Louisville, 1993, S. 1235
- [JH87] JAEGER, K. ; HEZEL, R.: Bifacial MIS inversion layer solar cells based on low temperature silicon surface passivation. In: *Proc. 19th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. New Orleans, 1987, S. 388
- [JKS89] JOUSSE, D. ; KANICKI, J. ; STATHIS, J.H.: Observation of multiple silicon dangling bond configurations in silicon nitride. In: *Appl. Phys. Lett.* 54 (1989), S. 1043
- [JM81] JAIN, S.C. ; MURALIDHARAN, R.: Effect of emitter recombination on the open circuit voltage decay of a junction diode. In: *Solid-State Electron.* 24 (1981), S. 1147
- [JM92] JELLISON, G.E. ; MODINE, F.A.: . In: *Opt. Mater.* 1 (1992), S. 41
- [JM96a] JELLISON, G.E. ; MODINE, F.A.: Erratum: Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. In: *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996), S. 2137
- [JM96b] JELLISON, G.E. ; MODINE, F.A.: Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. In: *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996), S. 371
- [JMDR98] JELLISON, G.E. ; MODINE, F.A. ; DOSHI, P. ; ROHATGI, A.: Spectroscopic ellipsometry characterization of thin-film silicon nitride. In: *Thin Solid Films* 313 (1998), S. 193–197
- [JRS⁺92] JAEGER, K. ; ROTH, P. ; SCHUM, B. ; BENDE, G. ; HOFFMANN, W. ; HEZEL, R.: Thin crystalline silicon 100 mm x 100 mm MIS inversion layer solar cells with bifacial sensitivity. In: *Proc. 11th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Montreaux, 1992, S. 168

- [Kan88] KANICKI, J.: Role of hydrogen in silicon nitride films prepared by various deposition techniques. In: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Bd. 118 Materials Research Society, 1988
- [KAV88] KNOBLOCH, J. ; ABERLE, A.G. ; VOSS, B.: Dependence of surface recombination at silicon solar cell surfaces on incident light intensity. In: *Proc. 9th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (1988), S. 1165. – Kluwer, Dordrecht
- [KB86] KUNST, M. ; BECK, G.: The study of charge carrier kinetics in semiconductors by microwave conductivity measurements. In: *J. Appl. Phys.* 60 (1986), S. 3558
- [KBU76] KINGERY, W.D. ; BOWEN, H.K. ; UHLMANN, D.R.: *Introduction to Ceramics*. 2. New York : John Wiley & Sons, Inc., 1976
- [KC87] KHURI, A.I. ; CORNELL, J.A.: *Response Surfaces, Designs and Analyses*. New York : Marcel-Dekker, 1987
- [Kei87] *Instruction Manual Model 5956 Package 82, Keithley*. Ohio, 1987
- [Ker90] KERN, W.: The evolution of silicon wafer cleaning technology. In: *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990), S. 1887
- [Kin90] KING, R.R.: *Studies of oxide-passivated emitters in silicon and applications to solar cells*, Stanford University, PhD thesis, 1990
- [Kla92] KLAASSEN, D.B.M.: . In: *Solid-State Electron.* 35 (1992), S. 953
- [KLJ83] KARCHER, R. ; LEY, L. ; JOHNSON, R.L.: Photoemission study of hydrogenated and unhydrogenated amorphous SiN_x. In: *Phys. Rev. B* 30 (1983), S. 1896
- [KLJ86] KARCHER, R. ; LEY, L. ; JOHNSON, R.L.: Reply to 'comments on "electronic structure of hydrogenated and unhydrogenated amorphous SiN_x (0 ≤ x ≤ 1.6): a photoemission study"'. In: *Phys. Rev. B* 33 (1986), S. 2847
- [KLK87] KRICK, D.T. ; LENAHAN, P.M. ; KANICKI, J.: Stable photoinduced paramagnetic defects in hydrogenated amorphous silicon nitride. In: *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987), S. 608

- [KLK88a] KRICK, D.T. ; LENAHAN, P.M. ; KANICKI, J.: Electrically active point defects in amorphous silicon nitride: An illumination and charge injection study. In: *J. Appl. Phys.* 64 (1988), S. 3558
- [KLK88b] KRICK, D.T. ; LENAHAN, P.M. ; KANICKI, J.: Nature of the dominant deep trap in amorphous silicon nitride. In: *Phys. Rev. B* 38 (1988), S. 8226
- [KM74] KOHATSU, I. ; MCCAULEY, J.W.: Re-examination of the crystal structure of alpha-Si₃N₄. In: *Mater. Res. Bull.* 9 (1974), S. 917
- [KS85] KANE, D.E. ; SWANSON, R.M.: Measurement of the emitter saturation current by a contactless photoconductivity decay method. In: *Proc. 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. Las Vegas, 1985, S. 578
- [KSC00] KERR, M.J. ; SCHMIDT, J. ; CUEVAS, A.: Comparison of high quality surface passivation schemes for phosphorus diffused emitters. In: *Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. London : James & James, 2000
- [KSCB01] KERR, M.J. ; SCHMIDT, J. ; CUEVAS, A. ; BULTMAN, J.H.: Surface recombination velocity of phosphorus-diffused silicon solar cell emitters passivated with plasma enhanced chemical vapor deposited silicon nitride and thermal silicon oxide. In: *J. Appl. Phys.* 89 (2001), Nr. 7, S. 3821–3826
- [KSS90] KING, R.R. ; SINTON, R.A. ; SWANSON, R.M.: Studies of diffused phosphorus emitters: Saturation current, surface recombination velocity, and quantum efficiency. In: *IEEE Trans. Electron. Dev.* 37 (1990), S. 365
- [KV] KRUZEK, R. ; VOGT, L.: *Infrared furnaces for firing solar cell contacts*. Anaheim, CA: Radiant Technology Corporation (RTC)
- [KV85] KAR, S. ; VARMA, S.: Determination of silicon-silicon dioxide interface state properties from admittance measurements under illumination. In: *J. Appl. Phys.* 58 (1985), Nr. 11, S. 4256–4266
- [KW97] KALTSCHMITT, M. ; WIESE, A.: *Erneuerbare Energien. 2*. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 1997
- [KWS⁺91] KANICKI, J. ; WARREN, W.L. ; SEAGER, C.H. ; CROWDER, M.S. ; LENAHAN, P.M.: Microscopic origin of light-induced defects in hydrogenated nitrogen-rich amorphous silicon nitride films. In: *J. Non-Cryst. Solids* 137 (1991), S. 291

- [LAAH97] LENKEIT, B. ; AUER, R. ; ABERLE, A.G. ; HEZEL, R.: Bifacial silicon solar cells with screen-printed rear contacts. In: *Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Bedford : Stephens, 1997
- [LAH97] LAUINGER, T. ; ABERLE, A.G. ; HEZEL, R.: Comparison of direct and remote PECVD silicon nitride films for low-temperature surface passivation of p-type crystalline silicon. In: *Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Bedford : Stephens, 1997, S. 853
- [Lau01] LAUINGER, T.: *in Vorbereitung*, Universität Hannover, Dissertation, 2001
- [LBC⁺76] L'ECUYER, J. ; BRASSARD, C. ; CARDINAL, C. ; CHABBAL, J. ; DESCHÊNES, L. ; LABRIE, J.P. ; TERREAULT, B. ; MARTEL, J.G. ; ST.-JACQUES, R.: An accurate and sensitive method for the determination of the depth distribution of light elements in heavy metals. In: *J. Appl. Phys.* 47 (1976), S. 881
- [LC87] LUKE, K.L. ; CHENG, L.J.: Analysis of the interaction of a laser pulse with a silicon wafer: determination of bulk lifetime and surface recombination velocity. In: *J. Appl. Phys.* 61 (1987), S. 2282
- [LJK⁺91] LANDHEER, D. ; JACKMAN, T.E. ; KHATAMIAN, D. ; SIMMONS, J.G. ; SKINNER, N.G. ; STEVANOVIC, D.V. ; THOMPSON, D.A.: Growth and characterization of silicon nitride films produced by remote microwave plasma chemical vapor deposition. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 9 (1991), S. 2594
- [LKK89] LENAHAN, P.M. ; KRICK, D.T. ; KANICKI, J.: The nature of the dominant deep trap in amorphous silicon nitride films: evidence for a negative correlation energy. In: *Appl. Surf. Sci.* 39 (1989), S. 392
- [LMAH96] LAUINGER, T. ; MOSCHNER, J. ; ABERLE, A.G. ; HEZEL, R.: UV stability of highest-quality plasma silicon nitride passivation of silicon solar cells. In: *Proc. 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* IEEE, 1996
- [LMAH98] LAUINGER, T. ; MOSCHNER, J. ; ABERLE, A.G. ; HEZEL, R.: Optimization and characterization of remote plasma-enhanced chemical vapor deposition silicon nitride for the passivation of p-type crystalline silicon surfaces. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (1998), Nr. 2, S. 530–543
- [Löl95] LÖLGEN, P.: *Surface and volume recombination in silicon solar cells*, Universität Utrecht, Niederlande, PhD thesis, 1995

- [LR78] LANFORD, W.A. ; RAND, M.J.: The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride. In: *J. Appl. Phys.* 49 (1978), S. 2473
- [LSAH96] LAUINGER, T. ; SCHMIDT, J. ; ABERLE, A.G. ; HEZEL, R.: Record low surface recombination velocities on 1 Ohmcm p-silicon using plasma silicon nitride passivation. In: *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996), S. 1232
- [LSAH00] LENKEIT, B. ; STECKEMETZ, S. ; ARTUSO, F. ; HEZEL, R.: Excellent thermal stability of remote plasma-enhanced chemical vapour deposited silicon nitride films for the rear of screen-printed bifacial silicon solar cells. In: *Solar Energy Mat. Sol. Cells* (2000), S. 317–323
- [LSFS⁺95] LU, Z. ; SANTOS-FILHO, P. ; STEVENS, G. ; WILLIAMS, M.J. ; LUCOVSKY, G.: Fourier transform infrared study of rapid thermal annealing of a-Si:N:H(D) films prepared by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 13 (1995), Nr. 3, S. 607
- [LSH78] LIN, H.C. ; SPITTLEHOUSE, D.P. ; HSUEH, Y.W.: Contact resistance of silver ink on solar cell. In: *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* IEEE, 1978, S. 593–596
- [LYC⁺83] LUCOVSKY, G. ; YANG, J. ; CHAO, S.S. ; TYLER, J.E. ; CZUBATYJ, W.: Nitrogen-bonding environments in glow-discharge-deposited a-Si:H films. In: *Phys. Rev. B* 28 (1983), S. 3224
- [MBDD81] MICHEL, J. ; BAUDRY, H. ; DIGUET, D. ; DAVID, G.: Reliable screen-printed contacts on silicon solar cells. In: *Proc. 3rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 1981, S. 679–683
- [MDR⁺98] MOSCHNER, J. ; DOSHI, P. ; RUBY, D.S. ; LAUINGER, T. ; ABERLE, A.G. ; ROHATGI, A.: Comparison of front and back surface passivation schemes for silicon solar cells. In: *Proc. 15th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. New York : Stephens, 1998
- [MEC⁺84] MERTENS, R.P. ; EYCKMANS, M. ; CHEEK, G.C. ; HONORE, M. ; VAN OVERSTRAETEN, R.: Critical processing parameter optimization for screen printed semicrystalline silicon solar cells. In: *Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* IEEE, 1984, S. 1347–1351
- [Mei82] MEINERS, L.G.: Indirect plasma deposition of silicon dioxide. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 21 (1982), S. 655

- [Met00] METZ, A.: *Neuartige höchsteffiziente Silicium-Solarzellen mit schräg im Hochvakuum aufgedampften Al/SiO_x/n-Si-Tunnelkontakten*, Universität Hannover, Dissertation, 2000
- [Mey01] MEYER, R.: *Die ART-MISIL-Solarzelle, Einführung und Optimierung einer neuartigen Solarzellentechnologie*, Universität Hannover, Dissertation, 2001
- [MHSS98] MÜNZER, K.A. ; HOLDERMANN, K.T. ; SCHLOSSER, R.E. ; STERK, S.: Improvements and benefits of thin crystalline silicon solar cells. In: *Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conv.* Bedford : Stephens, 1998, S. 1214
- [MHSS00] MÜNZER, K.A. ; HOLDERMANN, K.T. ; SCHLOSSER, R.E. ; STERK, S.: High efficiency silicon solar cells for manufacturing. In: *Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference.* London : James & James, 2000
- [Min95] *Minitab*, 1995
- [MKKS84] MORIMOTO, A. ; KATAOKA, Y.T. ; KUMEDA, M. ; SHIMIZU, T.: Annealing and crystallization processes in tetrahedrally bonded binary amorphous semiconductors. In: *Phil. Mag. B* 50 (1984), S. 517
- [ML72] MANDELKORN, J. ; LAMNECK, J.H.: Simplified fabrication of back surface electric field silicon solar cells and novel characteristics of such cells. In: *Proc. 9th IEEE Photovoltaic Specialists Conference.* New York, 1972, S. 66
- [MM84] MURRAY, J.L. ; MCALLISTER, A.J.: Al/Si phase diagram. In: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 5 (1984), S. 74
- [MM86] MAKINO, T. ; MAEDA, M.: Bonds and defects in plasma-deposited silicon nitride using SiH₄-NH₃-Ar mixtures. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 25 (1986), S. 1300
- [MMGD⁺98] MARTÍNEZ, F.L. ; MÁRTIL, I. ; GONZÁLEZ-DÍAZ, G. ; SELLE, B. ; SIEBER, I.: Influence of rapid thermal annealing processes on the properties of SiN_x:H films deposited by the electron cyclotron resonance method. In: *J. Non-Cryst. Solids* 227&230 (1998), S. 523–527
- [MMGD⁺99] MARTÍNEZ, F.L. ; MÁRTIL, I. ; GONZÁLEZ-DÍAZ, G. ; BERNAL-OLIVA, A.M. ; GONZÁLEZ-LEAL, J.M. ; MÁRQUEZ, E.: Optical absorption in amorphous hydrogenated silicon nitride thin films deposited by the electron cyclotron

- resonance plasma method and subjected to rapid thermal annealing. In: *Thin Solid Films* (1999), S. 433–436
- [MN84] MAEDA, M. ; NAKAMURA, H.: . In: *Thin Solid Films* 112 (1984), S. 279
- [MN85] MAEDA, M. ; NAKAMURA, H.: Hydrogen bonding configurations in silicon nitride films prepared by plasma-enhanced deposition. In: *J. Appl. Phys.* 58 (1985), Nr. 1, S. 484–489
- [Möl93] MÖLLER, H.J.: *Semiconductors for Solar Cells*. Norwood : Artech House, Inc., 1993
- [Mos96] MOSCHNER, J.: *Optimierung und Charakterisierung von Plasmasiliciumnitridschichten zur Oberflächenpassivierung von Siliciumsolarzellen*, Universität Hannover, Diplomarbeit, 1996
- [MPB⁺99] MARTÍNEZ, F.L. ; DEL PRADO, A. ; BRAVO, D. ; LÓPEZ, F.J. ; MÁRTIL, I. ; GONZÁLEZ-DÍAZ, G.: Thermal stability of a-SiN_x:H films deposited by plasma electron cyclotron resonance. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 17 (1999), Nr. 4, S. 1280
- [MTKS85] MORIMOTO, A. ; TSUJIMURA, Y. ; KUMEDA, M. ; SHIMIZU, T.: . In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 24 (1985), S. 1394
- [MU91] MAEDA, M. ; UMEZU, I.: Atomic microstructure and electronic properties of a-SiN_x:H deposited by radio frequency glow discharge. In: *J. Appl. Phys.* 70 (1991), S. 2745–2754
- [MW92] MURAD, J. ; WALD, F.: Improved solar cell and method of making same. In: *Int. Patent PCT/US92/03799, Int. Public. No. WO92/22928 (23 Dec. 1992)* (1992)
- [MWHS96] DE MOOR, H.H.C. ; WEEBER, A.W. ; HOORNSTRA, J. ; SINKE, W.C.: Fine-line screen printing for silicon solar cells. In: *6th NREL Workshop on the Role of Impurities and Defects in Silicon Device Processing*. Snowmass, 1996, S. 154
- [MY83] MARTINEZ, E. ; YNDURAIN, F.: Theoretical study of the electronic structure of SiO_x. In: *Phys. Rev. B* 24 (1983), S. 5718

- [MYL93a] MA, Y. ; YASUDA, T. ; LUCOVSKY, G.: Fixed and trapped charges at oxide-nitride-oxide heterostructure interfaces formed by remote plasma enhanced chemical vapor deposition. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 11 (1993), S. 1533
- [MYL93b] MA, Y. ; YASUDA, T. ; LUCOVSKY, G.: Formation of device-quality metal-insulator-semiconductor structures with oxide-nitride-oxide dielectrics by low-temperature rapid thermal annealing. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 11 (1993), S. 952
- [Nag02] NAGEL, H.: *Elektrische und optische Eigenschaften von multikristallinen Silizium-Solarzellen*, Universität Hannover, Dissertation, 2002
- [NAH98] NAGEL, H. ; ABERLE, A.G. ; HEZEL, R.: Optimised antireflection coatings for planar silicon solar cells using remote PECVD silicon nitride and porous silicon dioxide. In: *Prog. Photovolt.* 7 (1998), S. 245–260
- [NB82] NICOLLIAN, E.H. ; BREWS, J.R.: *MOS Physics and Technology*. New York : John Wiley & Sons, Inc., 1982. – Nicollian, Brews
- [NBA99] NAGEL, H. ; BERGE, C. ; ABERLE, A.G.: Generalized analysis of quasi-steady-state and quasi-transient measurements of carrier lifetimes in semiconductors. In: *J. Appl. Phys.* 86 (1999), Nr. 11, S. 6218
- [NH82] NGAI, K.L. ; HSIA, Y.: Empirical study of the metal-nitride-oxide-semiconductor device characteristics deduced from a microscopic model of memory traps. In: *Appl. Phys. Lett.* 41 (1982), S. 159
- [NLR86] NGUYEN, V.S. ; LANFORD, W.A. ; REIGER, A.L.: Variation of hydrogen bonding, depth profiles, and spin density in plasma-deposited silicon nitride and oxynitride film with deposition mechanism. In: *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986), S. 970
- [NLS+00] NAGEL, H. ; LENKEIT, B. ; SINTON, R.A. ; METZ, A. ; HEZEL, R.: Relationship between effective carrier lifetimes in silicon determined under steady-state and transient illumination. In: *Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. London : James & James, 2000
- [NOS+00] NAKATANI, M. ; OKUNAKA, M. ; SAITOH, T. ; ITOH, K. ; KAMITA, N. ; MORITA, K.: A new process for high efficiency silicon solar cells. In: *Unbekannt*, 1900

- [NR97] NARASIMHA, S. ; ROHATGI, A.: Optimized aluminium back surface field techniques for silicon solar cells. In: *Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* IEEE, 1997
- [OYKA87] OHDOMARI, I. ; YAMAKOSHI, Y. ; KAMEYAMA, T. ; AKATSU, H.: Structural model of amorphous silicon nitride. In: *J. Non-Cryst. Solids* 89 (1987), S. 303
- [PA83] PROVANCE, J.D. ; ALLISON, K.: Particle Size Effects on viscosity of silver pastes - a manufacturers view. In: *Internat. J. for Hybrid Microelectronics* 6 (1983), Nr. 1, S. 60–65
- [Pan78] PANTELIDES, S.T.: *The Physics of SiO₂ and Its Interface*. New York : Pergamon Press, 1978. – S. 333
- [Pat79] PATTON, T.C.: *Paint Flow and Pigment Dispersion*. New York : John Wiley & Sons, Inc., 1979
- [Pau69] PAULING, L.: *The Nature of Chemical Bonds*. Ithaca, NY : Cornell University, 1969. – S. 65
- [Per97] PEREZAGUA, E.: *persönliche Mitteilung*. 1997. – ISOFOTON, Madrid
- [Phi85] PHILIPP, H.R.: *in: Handbook of Optical Constants of Solids, Hrsg. E.D. Palik*. Orlando : Academic Press, 1985
- [PL94] PETALAS, J. ; LOGOTHETIDIS, S.: Tetrahedron-model analysis of silicon nitride thin films and the effect of hydrogen and temperature on their optical properties. In: *Phys. Rev. B* 50 (1994), Nr. 16, S. 11801–11816
- [PNL86] PARK, J.S. ; NEUGROSCHER, A. ; LINDHOLM, F.A.: Systematic analytical solutions for minority-carrier transport in semiconductors with position-dependent composition, with application to heavily doped silicon. In: *IEEE-TED* 33 (1986), S. 240
- [PSB91] PARSONS, G.N. ; SOUK, J.H. ; BATEY, J.: Low hydrogen content stoichiometric silicon nitride films deposited by plasma-enhanced chemical vapour deposition. In: *J. Appl. Phys.* 70 (1991), S. 1553
- [Ral75] RALPH, E.L.: Recent advancements in low cost solar cell processing. In: *Proc. 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. New York, 1975

- [Ram95] RAMMENSEE, M.: *Nachweis und Elimination der Oberflächenschädigung bei der Plasma-Siliziumnitridbeschichtung von Silizium-Inversionsschicht-Solarzellen*, Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, 1995
- [RB92] REYNES, B. ; BRUYÈRE, J.C.: PECVD silicon nitride with low hydrogen content. In: *Sensors and Actuators A* 33 (1992), S. 25
- [RBB⁺93] RUBY, D.S. ; BASORE, P.A. ; BUCK, M.E. ; GEE, J.M. ; SCHUBERT, W.K. ; TARDY, H.L.: Simplified processing for 23%-efficient silicon concentrator solar cells. In: *Proc. 23th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. New York, 1993, S. 172–177
- [RC81] RESUTEK, J.L. ; COTE, R.E.: Infrared firing of thick film compositions. In: *Solid State Technology* 6 (1981), S. 39–43
- [RDM⁺94] RAY, S.K. ; DAS, S. ; MAITI, C.K. ; LAHIRI, S.K. ; CHAKRABORTI, N.B.: Effect of reactive-ion bombardement on the properties of silicon nitride and oxynitride films deposited by ion-beam sputtering. In: *J. Appl. Phys.* 75 (1994), S. 8145
- [RDM⁺00] ROHATGI, A. ; DOSHI, P. ; MOSCHNER, J. ; LAUINGER, T. ; ABERLE, A.G. ; RUBY, D.S.: Comprehensive study of rapid, low-cost silicon surface passivation technologies. In: *IEEE Trans. Electron. Dev.* 47 (2000), Nr. 5, S. 987
- [Rei86] REICHL, H.: *Hybridintegration*. Heidelberg : Dr. Alfred Hüthig Verlag, 1986
- [Rie88] RIEMER, Dietrich E.: *Ein Beitrag zur Untersuchung der physikalisch-technischen Grundlagen des Siebdruckverfahrens*, Technische Universität Berlin, Dissertation, 1988
- [RML⁺85] RICHARD, P.D. ; MARKUNAS, R.J. ; LUCOVSKY, G. ; FOUNTAIN, G.G. ; MANSOUR, A.N. ; TSU, D.V.: Remote plasma enhanced CVD deposition of silicon nitride and oxide for gate insulators in (In, Ga)AS FET devices. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 3 (1985), S. 867
- [RNR98] ROHATGI, A. ; NARASIMHA, S. ; RUBY, D.S.: Effective passivation of the low resistivity silicon surface by a rapid thermal oxide/PECVD silicon nitride stack and its application to passivated rear and bifacial Si Solar Cells. In: *Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conv.* Wien : Stephens, 1998

- [Rob81] ROBERTSON, J.: The electronic properties of silicon nitride. In: *Phil. Mag. B* 44 (1981), Nr. 2, S. 215–237
- [Rob91] ROBERTSON, J.: Electronic structure of silicon nitride. In: *Phil. Mag. B* 63 (1991), Nr. 1, S. 47–77
- [Rob94] ROBERTSON, J.: Defects and hydrogen in amorphous silicon nitride. In: *Phil. Mag. B* 69 (1994), Nr. 2, S. 307–326
- [Ros80a] ROSS, B.: Improved thick film semiconductor/solar cell contacts. In: *Proc. 2nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 1980, S. 222–227
- [Ros80b] ROSS, B.: Screenable silver and base metal solar cell contacts. In: *Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. New York, 1980, S. 787–792
- [RP84] ROBERTSON, J. ; POWELL, M.J.: Gap states in silicon nitride. In: *Appl. Phys. Lett.* 44 (1984), Nr. 4, S. 415–417
- [RP88] REED, M.L. ; PLUMMER, J.D.: Chemistry of Si-SiO₂ interface trap annealing. In: *J. Appl. Phys.* 63 (1988), S. 5776
- [RRSW82] RASCH, K.-D. ; ROY, K. ; SCHMIDT, W. ; WAHL, G.: Low cost processes for cast silicon solar cells. In: *Proc. 4th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Wien : Stephens, 1982, S. 919–925
- [RW71] ROBERTS, F.M. ; WILKINSON, L.G.: The effects of alloying material on regrowth-layer structure in silicon power devices. In: *J. Mat. Sci.* 6 (1971), S. 189–199
- [SAC⁺90] SMITH, D.L. ; ALIMONDA, A.S. ; CHEN, C.-C. ; READY, S.E. ; ; WACKER, B.: Mechanism of SiN_xH_y deposition from NH₃-SiH₄ plasma. In: *J. Electrochem. Soc.* 124 (1990), S. 295
- [San92] SANYOH, A.: Studies of bonds and defect states in plasma-deposited thin-film a-SiN_x:H/silicon interface. In: *J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A* 56 (1992), S. 59
- [SAPM⁺00] SAN ANDRÉS, E. ; DEL PRADO, A. ; MARTÍNEZ, F.L. ; MÁRTIL, I. ; BRAVO, D. ; LÓPEZ, F.J.: Rapid thermal annealing effects on the structural properties and density of defects in SiO₂ and SiN_x:H films deposited by electron cyclotron resonance. In: *J. Appl. Phys.* 87 (2000), Nr. 3, S. 1187–1192

- [SB80] STREET, R.A. ; BIEGELSEN, D.K.: Luminescence and ESR studies of defects in hydrogenated amorphous silicon. In: *Solid St. Commun.* 33 (1980), S. 1159
- [SB89] SHAMS, Q.A. ; BROWN, W.D.: Effects of nitrogen and argon as carrier gases and annealing ambients on the physical properties of PECVD silicon nitride. In: *Microelectronics Journal* 20 (1989), Nr. 6, S. 49–59
- [SBC⁺84] SWANSON, R.M. ; BECKWITH, S.K. ; CRANE, R. ; EADES, W.D. ; KWARK, Y.H. ; SINTON, R.A. ; SWIRHUN, S.: Point-contact silicon solar cells. In: *IEEE Trans. Electron. Dev.* 31 (1984), Nr. 5, S. 661–664
- [SBG77] SHILOH, M. ; BRINCKMAN, F.E. ; GAYER, B.: Preparation of nitrides by active nitrogen, II, Si₃N₄. In: *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977), S. 295
- [SBS95] SAVALL, C. ; BRUYÈRE, J.C. ; STOQUERT, J.P.: Chemical bonds and microstructure in nearly stoichiometric PECVD aSixNyHz. In: *Thin Solid Films* 260 (1995), S. 174–180
- [SC95] SINTON, R.A. ; CUEVAS, A.: A new methodology for determining recombination parameters using an rf photoconductance instrument. In: *Fifth Workshop on the role of impurities and defects in silicon device processing* NREL/SP-412-8250, 1995, S. 62
- [SC96] SINTON, R.A. ; CUEVAS, A.: Contactless determination of current-voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data. In: *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996), S. 2510
- [Sch81] SCHADE, K.: *Halbleitertechnologie*. Bd. 1. Berlin : VEB Verlag Technik, 1981
- [Sch90a] SCHMIDT, B.: *Untersuchung des Einflusses von Temperaturbehandlungen auf a-SiN:H-Schichten mittels FTIR-Spektroskopie*, Universität Erlangen-Nürnberg, Diplomarbeit, 1990
- [Sch90b] SCHRODER, D.K.: *Semiconductor Material and Device Characterisation*. John Wiley & Sons, Inc., 1990
- [Sch95] SCHÖFTHALER, M.: *Transiente Mikrowellenreflexion zur kontaktlosen Trägerlebensdauerermessung an Silicium für Solarzellen*, Universität Stuttgart, Dissertation, 1995

- [Sch98a] SCHENK, A.: Finite-temperature full random-phase approximation of band gap narrowing for silicon device simulation. In: *J. Appl. Phys.* 84 (1998), S. 3684
- [Sch98b] SCHMIDT, J.: *Untersuchungen zur Ladungsträgerrekombination an den Oberflächen und im Volumen von kristallinen Silicium-Solarzellen*, Universität Hannover, Dissertation, 1998
- [SG91] SPROUL, A.B. ; GREEN, M.A.: Improved value for the silicon intrinsic carrier concentration from 275 to 375 K. In: *J. Appl. Phys.* 70 (1991), Nr. 2, S. 846–854
- [SGKW94] STERK, S. ; GLUNZ, S.W. ; KNOBLOCH, J. ; WETTLING, W.: High efficiency solar cells with optimized emitter. In: *1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*. Hawaii, 1994, S. 1303
- [Sho49] SHOCKLEY, W.: The theory of p-n junctions in semiconductors and p-n junction transistors. In: *Bell Syst. Techn. Jour.* 28 (1949), S. 435
- [SJ87] STUTZMANN, M. ; JACKSON, W.B.: Occupancy of dangling bond defects in doped hydrogenated amorphous silicon. In: *Solid St. Commun.* 62 (1987), S. 153
- [SJ88] STEWART, A.D. ; JONES, D.I.: Optical absorption and defects in amorphous SiN_x and SiO_x. In: *Phil. Mag. B* 57 (1988), S. 431
- [SK92] SCHMIDT, M. ; KÖSTER, H.: Influence of tunneling on trapping kinetics in thin insulating layers. In: *Phys. Stat. Sol., (b)* 174 (1992), S. 403–413
- [SLT79] SHIBIB, M.A. ; LINDHOLM, F.A. ; THEREZ, F.: Heavily doped transparent-emitter regions in junction solar cells, diodes, and transistors. In: *IEEE Trans. Electron. Dev.* 26 (1979), Nr. 6, S. 959–965
- [SMH01] STECKEMETZ, S. ; METZ, A. ; HEZEL, R.: Thin CZ-silicon solar cells with rear silicon nitride passivation and screen printed contacts. In: *Proc. 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (2001), S. in press. – München
- [SO81] SAITO, T. ; OHDOMARI, I.: A structural model for the interface between amorphous and (100) crystalline silicon. In: *Phil. Mag. B* 43 (1981), S. 673

- [Ste95] STERK, S.: *Simulation und Technologie von hocheffizienten Einsonnen- und Konzentratorsolarzellen aus monokristallinem Silicium*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Brsg., Dissertation, 1995
- [Ste00] STECKEMETZ, S.: *Persönliche Mitteilung*. 2000. – ISFH
- [Str91] STREET, R.A.: Model for growth of a-Si:H and its alloys. In: *Phys. Rev. B* 44 (1991), S. 10610
- [SY97] SMIRNOVA, T.P. ; YAKOVKINA, L.V.: The mechanism of dehydrogenation of SiN_x:H films. In: *Thin Solid Films* 293 (1997), S. 6–10
- [Sze81] SZE, S.M.: *Physics of Semiconductor Devices*. New York : John Wiley & Sons, Inc., 1981 (2nd Edition)
- [Sze85] SZE, S.M.: *Semiconductor Devices, Physics and Technology*. New York : John Wiley & Sons, Inc., 1985
- [TLM86] TSU, D.V. ; LUCOVSKY, G. ; MANTINI, M.J.: Local atomic structure in thin films of silicon nitride and silicon diimide produced by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition. In: *Phys. Rev. B* 33 (1986), S. 7069
- [TN00] TESMER, J.R. (Hrsg.) ; NASTASI, M. (Hrsg.): *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*. Pittsburgh, Pennsylvania : Materials Research Society, 2000
- [Tom93] TOMPKINS, H.G.: *A User's Guide to Ellipsometry*. San Diego, USA : Academic Press, 1993
- [VCFA84] VAN CRAEN, M. ; FRISSON, L. ; ADAMS, F.C.: SIMS study of the penetration of metallic secondary impurities in screen-printed silicon solar cells. In: *Surface and Interface Analysis* 6 (1984), Nr. 6, S. 257–260
- [Ver98] VERBEEK, M.: *Schrägbedampfte Silizium-Solarzellen mit V-förmiger Oberflächenstruktur*, Universität Hannover, Dissertation, 1998
- [Wel80] WELLS, A.F.: *Structural Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, 1980
- [WKF⁺92] WARREN, W.L. ; KANICKI, J. ; FONG, F.C. ; POINDEXTER, E.H. ; MCWHORTER, P.J.: Charge trapping centers in N-rich silicon nitride films. In: *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992), S. 216

- [WKR⁺93] WARREN, W.L. ; KANICKI, J. ; ROBERTSON, J. ; POINDEXTER, E.H. ; MCWHORTER, P.J.: Electron paramagnetic resonance investigation of charge trapping centers in amorphous silicon nitride films. In: *J. Appl. Phys.* 74 (1993), S. 4034
- [WL90] WARREN, W.L. ; LENAHAN, P.M.: Electron-nuclear double-resonance and electron-spin-resonance study of silicon dangling-bond centers in silicon nitride. In: *Phys. Rev. B* 42 (1990), S. 1773
- [WMD88] WEIDLEIN, J. ; MÜLLER, U. ; DEHNICKE, K.: *Schwingungsspektroskopie*. Stuttgart, New York : Georg Thieme Verlag, 1988
- [WRK93] WARREN, W.L. ; ROBERTSON, J. ; KANICKI, J.: Si and N dangling bond creation in silicon nitride films. In: *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993), Nr. 19, S. 2685
- [WRP⁺91] WARREN, W.L. ; RONG, F.C. ; POINDEXTER, E.H. ; GERARDI, G.J. ; KANICKI, J.: Structural identification of the silicon and nitrogen dangling-bond centers in amorphous silicon nitride. In: *J. Appl. Phys.* 70 (1991), S. 346
- [Wyc64] WYCKOFF, R.W.G.: *Crystal Structures*. Bd. 2. New York : John Wiley & Sons, Inc., 1964
- [YC00] YOUNG, R.J.S. ; CARROLL, A.F.: Advances in front-side thick film metalisations for silicon solar cells. In: *Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. London : James & James, 2000
- [YG86] YABLONOVITCH, E. ; GMITTER, T.: Auger recombination in silicon at low carrier densities. In: *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986), S. 587
- [YKIS93] YAN, H. ; KUMEDA, M. ; ISHII, N. ; SHIMIZU, T.: Identification of a new defect in silicon nitride films. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993), S. 876
- [YS90a] YIN, Z. ; SMITH, F.W.: Optical dielectric function and infrared absorption of hydrogenated amorphous silicon nitride film: Experimental results and effective-medium-approximation analysis. In: *Phys. Rev. B* 42 (1990), S. 3666–3675
- [YS90b] YIN, Z. ; SMITH, F.W.: Tetrahedron model for the optical dielectric function of hydrogenated amorphous silicon nitride alloys. In: *Phys. Rev. B* 42 (1990), S. 3658

- [YS91a] YIN, Z. ; SMITH, F.W.: Free energy model for the analysis of bonding in a-SiN_xN_yH_z alloys. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 9 (1991), S. 972
- [YS91b] YIN, Z. ; SMITH, F.W.: Studies of the deposition of high quality N-rich amorphous silicon nitride films. In: *J. Non-Cryst. Solids* 137&138 (1991), S. 879

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Entstehen und Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. Rudolf Hezel für seine Unterstützung und die Möglichkeit, diese Arbeit am ISFH durchführen zu können;

Herrn Prof. Dr. Martin Henzler für die freundliche Übernahme des Korreferats;

Herrn Dr. habil. Armin G. Aberle für die hilfreichen Diskussionen und Anregungen;

Herrn Dr. Axel Metz für die gute Zusammenarbeit und die Freiheit, die er mir einräumte;

meinem Mitdoktoranden Henning Nagel, der für die Dauer dieser Arbeit das Büro mit mir teilte, für die freundschaftliche und kooperative Arbeitsatmosphäre, in der ein sehr konstruktives wissenschaftliches Arbeiten mit viel Begeisterung und Freude möglich war.

meinem Mitdoktoranden Andreas Bierhals für seine Hilfe bei der Simulation und Auswertung von infrarotspektroskopischen und Kapazitäts-Spannungs-Messungen; Thomas Lauinger für die effektive Zusammenarbeit und die hilfreichen Diskussionen auf dem Gebiet der PECVD-Siliziumnitrid-Beschichtung; Dr. Martin Verbeek, Dr. Andreas Hübner und Carsten Hampe für die Einführung in die Prozessierung von kristallinen Silizium-Solarzellen sowie den anderen Mitdoktoranden Dr. Burkhard Kuhlmann, Dr. Manfred Grauvogl, Dr. Rüdiger Meyer, Dr. Richard Ekai, Lutz Mittelstädt, Carsten Peters, Stefan Dauwe, Christian Schmiga, dem Diplomanden Christopher Berge und der italienischen Gastwissenschaftlerin Florinda Artuso für eine freundschaftliche Zusammenarbeit;

Herrn Richard Auer für die Idee, eine Siebdruckmetallisierung in die Solarzellentechnologie am ISFH einzuführen; Herrn Stefan Steckemetz für die konstruktive Zusammenarbeit bei der Entwicklung von siebgedruckten Silizium-Solarzellen und die Einführung in das afrikanische Trommeln; den Frauen Agnes Merkle, Marita Steinhof, Sandra Schaper, Ulrike

Sonntag und Maren Heuer für die tatkräftige und gewissenhafte Unterstützung bei der Probenherstellung;

nachfolgenden Herren für die Unterstützung und kostenlose Bereitstellung von Meßapparaturen: Herrn Dr. habil. B. Rheinländer und Herrn Dr. Mathias Schubert (Uni Leipzig, Fakultät für Physik und Geowissenschaften) für die Spektrale Ellipsometrie, Herrn Dr. Gerd Lippold (Uni Leipzig, Fakultät für Physik und Geowissenschaften) für die Raman-Spektroskopie, den Herren Dr. Andreas Markwitz und Dr. Arndt Mücklich (Forschungszentrum Rossendorf) für Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen, Herrn Dr. Ulrich Kreissig (Forschungszentrum Rossendorf) für die ERDA-Messungen, Herrn Dr. Dieter Grambole und Folker Herrmann (Forschungszentrum Rossendorf) für die Kernreaktionsanalyse, Herrn Dr. Friedrich Prokert (Forschungszentrum Rossendorf) für die Röntgenstrahlen-Reflektometrie.

den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der gesamten Abteilung Photovoltaik am ISFH für die interessante Zusammenarbeit und die gute Arbeitsatmosphäre;

meinen Eltern, die mir das Physikstudium ermöglichten;

meinem Mann Oliver Lenkeit danke ich von Herzen für die liebevolle Unterstützung.

Veröffentlichungen

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits vorab veröffentlicht in:

1. B. Lenkeit, R. Auer, A.G. Aberle and R. Hezel, *Bifacial silicon solar cells with screen-printed rear contacts*, Proc. of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Stephens, Bedford, 1997) p. 838.
2. W. Soppe, A. Weeber, H. de Moor, W. Sinke, T. Lauinger, R. Auer, B. Lenkeit and A.G. Aberle, *Cost-effective mc-Si processing by screenprinting on remote-PECVD layers*, Proc. of the 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (Stephens, Bedford, 1998) p. 1826.
3. C. Berge, J. Schmidt, B. Lenkeit, H. Nagel and A.G. Aberle, *Comparison of effective carrier lifetimes in silicon determined by transient and quasi-steady-state photoconductance measurements*, Proc. of the 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (Stephens, Bedford, 1998) p. 1426.
4. B. Lenkeit, T. Lauinger, A.G. Aberle and R. Hezel, *Comparison of remote versus direct PECVD silicon nitride passivation of phosphorus-diffused emitters of silicon solar cells*, Proc. of the 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (Stephens, Bedford, 1998) p. 1434.
5. B. Lenkeit, S. Steckemetz, F. Artuso and R. Hezel, *Excellent thermal stability of remote plasma-enhanced chemical vapour deposited silicon nitride films for the rear of screen-printed bifacial silicon solar cells*, Technical Digest of the 11th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (Sapporo, Japan, 1999) p. 579.
6. B. Lenkeit, S. Steckemetz, F. Artuso and R. Hezel, *Excellent thermal stability of remote plasma-enhanced chemical vapour deposited silicon nitride films for the rear of screen-printed bifacial silicon solar cells*, Solar Energy Materials & Solar Cells 65 (2001) p. 317-323.

7. H. Nagel, B. Lenkeit, R. Sinton, A. Metz and R. Hezel, *Relationship between effective carrier lifetimes in silicon determined under transient and steady-state illumination*, Proc. of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference (James James, London, 2000) p. 93.
8. B. Lenkeit, S. Steckemetz, A. Metz and R. Hezel, *High quality screen-printed and fired-through silicon nitride rear contacts for bifacial silicon solar cells*, Proc. of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference (James James, London, 2000) p. 1332.
9. B. Lenkeit and R. Hezel, *Improved understanding of the surface-passivating properties of PECVD silicon nitride on p-type crystalline silicon*, Proc. of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, München, Oktober 2001, im Druck

Lebenslauf

Name	Beate Lenkeit (geb. Henrichs)
Geburtsdatum	22.12.1966
Geburtsort	Frankfurt am Main
1973 – 1977	Grundschule Süd-West, Eschborn
1977 – 1983	Heinrich von Kleist-Schule, Eschborn
1983 – 1986	Eichwald-Gymnasium, Schwalbach, Allgemeine Hochschulreife
1986 – 1992	Studium Physik (Diplom) an der Johann Wolfgang Goethe- Universität, Frankfurt am Main
1988	Vordiplom Physik
1991 – 1992	Diplomarbeit am Battelle-Institut e.V., Frankfurt am Main in Zusammenarbeit mit dem Physikalischen Institut der Johann Wolfgang Goethe Universität, Frankfurt am Main <i>Herstellung und Charakterisierung von CdTe/CdS-Dünnschicht- solarzellen</i>
1992	Physik-Diplom
1992 – 1993	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Battelle-Institut e.V.
1992 – 1995	Anstellung bei der TÜV Hessen GmbH (seit 1994 A.M.U. GmbH)
1995 – 2000	Wissenschaftliche Mitarbeiterin und Doktorandin bei Prof. Dr. R. Hezel am Institut für Solarenergieforschung Hameln/Emmerthal
seit 2001	Anstellung bei RWE Solar GmbH in Heilbronn