

Thermisch behandelte Titan-Siliziumnitrid-Schichten zur elektrischen Kontaktierung von kristallinem Silizium

Dissertation zur Erlangung des
akademischen Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr.rer.nat.)

vorgelegt von
Erkan Emre

an der



Mathematisch-Naturwissenschaftliche Sektion
Fachbereich Physik

Datum der mündlichen Prüfung:

15. November 2019

1. Referent:

Prof. Dr. Giso Hahn

2. Referent:

Prof. Dr. Johannes Boneberg

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Grundlagen der kristallinen Siliziumsolarzelle	5
1.1 Funktionsprinzip	5
1.2 Strom-Spannungs-Charakteristik	7
1.3 Verlustmechanismen	10
1.4 Herstellungsverfahren und Aufbau	16
1.5 Metallisierung der kristallinen Siliziumsolarzelle	20
1.5.1 Silberpastenmetallisierung im Siebdruckverfahren	20
1.5.2 Titan-Siliziumnitrid-Schichten	23
1.5.3 Passivierende Kontakte	24
2 Charakterisierungsmethoden und Probenbehandlung	25
2.1 Charakterisierung der Solarzelle	25
2.1.1 Elektrische Kontaktbestimmung	26
2.1.2 Photoleitfähigkeitsmessung	28
2.2 Charakterisierung der Titan-Siliziumnitrid-Schichten	30
2.2.1 Rasterelektronenmikroskopie	31
2.2.2 Energiedispersive Röntgen-Spektroskopie	31
2.2.3 Sekundärionen-Massenspektrometrie	32
2.2.4 Infrarotspektroskopie und Raman-Spektroskopie	33
2.2.5 Röntgen-Diffraktometrie	34
2.3 Probenbehandlung	35
2.3.1 Probenmaterial	35

2.3.2	Physikalische Abscheidung dünner Titanschichten	37
2.3.3	Thermische Behandlung	38
3	Oxidation thermisch behandelter Titanschichten	41
3.1	Thermisch behandelte Titanschichten	41
3.2	Thermisch in-situ behandelte Titanschichten	45
3.3	Deckschichten zum Schutz vor Oxidation	47
3.3.1	Silber (Ag) als Deckschicht	48
3.3.2	Aluminium (Al) als Deckschicht	53
3.3.3	Siliziumnitrid (SiN _x) als Deckschicht	56
3.3.4	Titannitrid (TiN) als Deckschicht	60
3.4	Weitere thermisch behandelte Metallschichten	61
3.5	Vergleich der Ergebnisse	63
4	Thermisch behandelte Titan-Siliziumnitrid-Schichten	65
4.1	Bestimmung der Interdiffusion	65
4.2	Bestimmung neu gebildeter Phasen	70
4.3	Verhalten unter nasschemischem Ätzen	77
4.4	Elektrische Eigenschaften	82
4.5	Zusammenführende Diskussion der Ergebnisse	85
5	Titan-Siliziumnitrid-Kontakte zur kristallinen Siliziumsolarzelle	87
5.1	Einfluss auf die Materialqualität des Siliziumsubstrats	87
5.2	Rekombination im metallisierten Emitterbereich	92
5.3	Umsetzung in der kristallinen Siliziumsolarzelle	99
5.4	Weiterführende Entwicklungen und Ausblick	106
	Zusammenfassung	111
	Abkürzungsverzeichnis	115
	Literaturverzeichnis	119
	Danksagung	141

Einleitung

Es ist heute wissenschaftlicher Konsens, dass die globale Erwärmung seit Beginn der Industrialisierung auf menschengemachte Ursachen zurückzuführen ist [1]. Die bei der Energiewandlung mittels fossiler Brennstoffe ausgestoßenen Treibhausgase tragen dabei seit Beginn des industriellen Zeitalters den wesentlichen Anteil zur Erderwärmung bei [2]. Fossile Brennstoffe bilden noch immer den größten Anteil zur weltweiten Energieversorgung [3]. Obwohl einige Regionen versuchen, ihren Energieverbrauch einzuschränken, wächst der weltweite Energiebedarf weiterhin [3]. Regenerative Energiequellen können zukünftige Treibhausgasausstöße eindämmen und zur Deckung des wachsenden Energiebedarfs beitragen [4, 5]. In den letzten Jahren hat sich eine politische Stimme für eine nachhaltige Zukunft und den Umstieg auf regenerative Energien gebildet [6, 7]. Doch auch heute noch ist die Wirtschaftlichkeit das treibende Argument für eine nachhaltige Energiewende [8, 9]. Nach der Energiewandlung aus Wasser- und Windkraftanlagen ist die Photovoltaik weltweit an dritter Stelle der führenden Technologien für erneuerbare Energien [3]. Die Forschung an ihr ist von dem Bestreben geleitet, ihre Herstellungskosten zu senken und ihre Effizienz zu erhöhen. Um das Erreichen dieser Ziele weiter voranzutreiben, ist es an der Zeit, die Konventionen der letzten 35 Jahre zu brechen und veraltete Methoden zu überdenken. Zu ihnen gehört die Metallisierung der Solarzelle [10].

Die Metallisierung einer Solarzelle bildet die elektrischen Kontakte zum Halbleitermaterial. Die in der Solarzelle umgewandelte Energie wird über diese Kontakte nach Außen abgeführt. Der Siebdruck von Metallpasten ist das konventionelle Metallisierungsverfahren industrieller Siliziumsolarzellen. Das in der Metallisierung von *n*-Typ Silizium verwendete Silber ist ein teurer Rohstoff. Außerdem enthalten heute verwendete Silberpasten teilweise noch immer Bleigläser, deren Herstellung eine Belastung für die Umwelt darstellen kann. Allerdings ist die mit Blei versetzte Glasfritte der Silberpaste erforderlich, um während der Metallisierung vollflächig aufgetragene dielektrische Schutzschichten wie beispielsweise die Antireflexschicht der Vorderseite durch Ätzen zu durchbrechen. Erst wenn die

dielektrische Schicht lokal geöffnet ist, ist es mit dieser Technologie möglich, die Solarzelle elektrisch zu kontaktieren. In dieser Arbeit wird eine Alternative zu diesem Verfahren vorgestellt. Zu diesem Zweck wurde die Festkörperreaktion zwischen der Antireflexschicht aus Siliziumnitrid mit Titan als Reaktionspartner untersucht. Durch eine thermische Behandlung soll Siliziumnitrid mit Hilfe von Titan zu elektrisch leitfähigen Phasen wie beispielsweise Titanitrid umgewandelt werden. Die Umwandlung der dielektrischen Schicht in ein elektrisch leitfähiges Material steht damit im Kontrast zur konventionellen Kontaktbildung unter Verwendung einer ätzenden Glasfritte. Das Ziel ist es, eine kristalline Siliziumsolarzelle in einem neuartigen Metallisierungsverfahren zu kontaktieren und die Eigenschaften der elektrischen Kontakte zu charakterisieren.

Die vorliegende Arbeit behandelt die elektrische Kontaktierung einer kristallinen Siliziumsolarzelle mit thermischen behandelten Titan-Siliziumnitrid-Schichten und ist in fünf Kapitel untergliedert.

Das erste Kapitel führt das Funktionsprinzip der kristallinen Siliziumsolarzelle ein. Es werden ihre Strom-Spannungs-Charakteristik und die gängigen Verlustmechanismen beschrieben. Anschließend wird der Aufbau und der Herstellungsprozess einer konventionellen *p*-Typ basierten kristallinen Siliziumsolarzelle vorgestellt.

Das zweite Kapitel stellt die für diese Arbeit relevanten Charakterisierungsmethoden vor. Im ersten Abschnitt wird die Charakterisierung der Solarzellkennwerte, der Leitfähigkeit ihrer elektrischen Kontakte sowie der Ladungsträgerlebensdauer vorgestellt. Im zweiten Abschnitt werden die bildgebenden, spektrometrischen sowie strukturaufklärenden Analyseverfahren behandelt, mit denen die Titan-Siliziumnitrid-Schichten untersucht wurden. Im dritten Abschnitt werden das verwendete Probenmaterial und ihre Behandlung vorgestellt.

Das dritte Kapitel befasst sich mit der thermischen Behandlung von Titanschichten und der dabei auftretenden Oxidation. Es werden verschiedene Verfahren zum Schutz der Titanschichten vor Oxidation behandelt. Aus den Ergebnissen der Untersuchungen werden funktionierende Methoden vorgestellt, die Oxidation der Titanschicht zu verhindern.

Das vierte Kapitel widmet sich den Eigenschaften thermisch behandelter Titan-Siliziumnitrid-Schichten. Es werden die Festkörpereigenschaften nach einer thermischen Behandlung aufgezeigt und neue chemische Strukturen identifiziert. Anhand dieser wird der Bildungsmechanismus des elektrischen Kontaktes zu einem Siliziumsubstrat erklärt. Die elektrischen Eigenschaften eines funktionierenden Titan-Siliziumnitrid-Kontaktes werden vorgestellt.

Im fünften Kapitel dieser Arbeit wird eine kristalline Siliziumsolarzelle mit Titan-Siliziumnitrid-Kontakten auf ihrer Vorderseite vorgestellt. Die aus den vorherigen Ergebnissen gewonnenen Erkenntnisse führen zu einem geeigneten Prozessfluss, der die Herstellung der Solarzelle erlaubt. Der Herstellungsprozess wird dazu im Detail erläutert. Es wird außerdem der Einfluss des Herstellungsprozesses auf die Siliziummaterialqualität gezeigt. Anhand der Rekombinationseigenschaften an den elektrischen Kontakten wird die Qualität der Titan-Siliziumnitrid-Kontakte bewertet. Das Kapitel schließt mit einem Ausblick zukünftiger Entwicklungen für Titan-Siliziumnitrid-Kontakte zur kristallinen Siliziumsolarzelle.

Kapitel 1

Grundlagen der kristallinen Siliziumsolarzelle

Das in dieser Arbeit vorgestellte Metallisierungsverfahren mittels thermisch behandelter Titan-Siliziumnitrid-Schichten funktioniert als eine Alternative zur konventionellen Vorderseitenmetallisierung einer kristallinen Siliziumsolarzelle. Für das tiefere Verständnis wird dieses Kapitel mit den physikalischen Grundlagen einer Solarzelle eingeleitet. Anschließend werden die Herstellung und der Aufbau einer konventionellen p -Typ basierten kristallinen Siliziumsolarzelle vorgestellt. Der letzte Abschnitt befasst sich mit dem für die diese Arbeit relevanten Kontext der Vorderseitenmetallisierung. Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich die in diesem Kapitel diskutierten Grundlagen auf die wesentliche Literatur zur Physik der Solarzelle sowie der Halbleiterphysik [11–19].

1.1 Funktionsprinzip

Eine Solarzelle ist ein Halbleiterbauelement, mit welchem elektromagnetische Energie in elektrische Energie umgewandelt wird. Die konventionelle Solarzelle ist in zwei dotierte Bereiche mit jeweils einer n -Typ und einer p -Typ Dotierung aufgeteilt, an deren Grenzbereich sich eine Raumladungszone und damit ein intrinsisches elektrisches Feld bildet. Wird die Solarzelle mit elektromagnetischer Strahlung im entsprechenden Spektrum bestrahlt, werden durch den inneren Photoeffekt mittels Photonabsorption im Valenzband des Halbleiters über die Bandlücke Ladungsträger in das Leitungsband angehoben und somit Elektron-Loch-Paare erzeugt. Gelangen diese Elektron-Loch-Paare in die Raumladungszone der Solarzelle, werden diese in die unterschiedlich dotierten Bereiche getrennt.

Der auf diese Weise generierte Photostrom erzeugt eine interne elektrische Spannung in der Solarzelle, gemeinsam bilden sie die Grundlage für die photovoltaische Energiegewinnung. Das Banddiagramm einer beleuchteten konventionellen p -Typ basierten kristallinen Siliziumsolarzelle ist in Abbildung 1.1 dargestellt und schematisiert die Elektron-Loch-Paar-Generation sowie die Ladungsträgertrennung.

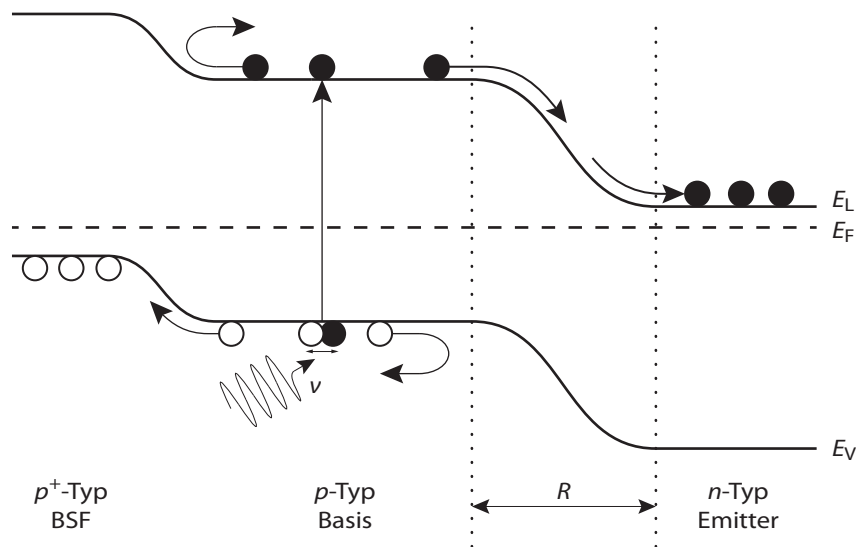


Abbildung 1.1 – Banddiagramm einer beleuchteten konventionellen p -Typ basierten kristallinen Siliziumsolarzelle mit einem n -Typ Emmitter. Das einfallende Photon der Energie $E_{ph} = h\nu$ erzeugt ein Elektron-Loch-Paar über die Bandlücke E_g hinweg. Die Raumladungszone R beschreibt den p - n -Übergang der Solarzelle, an welchem die Ladungsträgerpaare getrennt werden. Das p^+ -Typ dotierte Rückseitenfeld (auch: BSF, aus dem Englischen: back surface field) wird im späteren Abschnitt 1.4 über den Aufbau der Solarzelle vorgestellt. Die Dimensionen sind nicht maßstabsgetreu.

Der innere Photoeffekt im Halbleitermaterial ist abhängig von der einfallenden Photonenergie E_{ph} im Verhältnis zur Energie der Bandlücke $E_g = E_L - E_V$ über die Energien der oberen Valenzbandkante E_V und der unteren Leitungsbandkante E_L des Halbleiters. Die Energie von Photonen mit einer Energie $E_{ph} < E_g$ ist nicht ausreichend, um Elektronen über die Bandlücke zu befördern, Photonen dieser Energie tragen nicht zum Photostrom der Solarzelle bei. Photonen mit einer Energie $E_{ph} > E_g$ erzeugen hingegen Elektron-Loch-Paare mit einer Überschussenergie $E_{ph} - E_g$ und tragen zum Photostrom bei, während die Überschussenergie durch Intrabandrelaxation über Elektron-Phonon-Wechselwirkungen im Leitungsband in thermische Energie umgewandelt wird. In Abbildung 1.2 ist der innere Photoeffekt schematisch im Banddiagramm des Halbleiters dargestellt.

Die Raumladungszone der Solarzelle bildet sich in dem Grenzbereich der n -Typ und einer p -Typ Dotierung im Halbleiter. Die Entstehung der Raumladungszone basiert auf dem lokalen Ausgleich

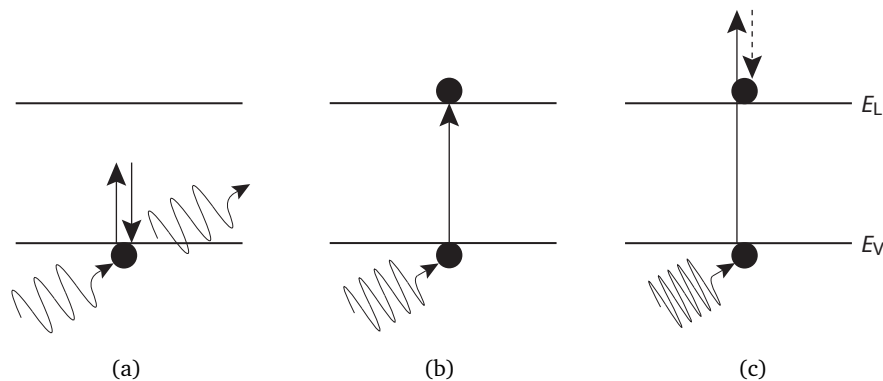


Abbildung 1.2 – Innerer Photoeffekt im Halbleiter für verschiedene einfallende Photonenergien in Abhängigkeit der Bandlückenenergie E_g .

des Konzentrationsunterschiedes der Majoritätsladungsträger aus den einzelnen Bereichen. Durch die Diffusion von Elektronen aus dem n -Typ Gebiet in das p -Typ Gebiet und der umgekehrten Diffusion von Löchern entstehen ortsfeste Ladungen in diesem Bereich. Diese ortsfesten Ladungen erzeugen das elektrische Feld der Raumladungszone. Das elektrische Feld dieser Raumladungszone erzeugt einen Driftstrom von Minoritätsladungsträgern. Im thermischen Gleichgewicht einer unbeleuchteten Solarzelle sind der Driftstrom und der Diffusionsstrom sich gleich entgegenwirkend. Das thermische Gleichgewicht lässt sich durch das Angleichen der Fermienergie E_F beider Bereiche beschreiben und ergibt eine Verbiegung des Banddiagramms. Unter Beleuchtung verlässt die Solarzelle das thermische Gleichgewicht und die Bandverbiegung nimmt ab. Unter diesem thermischen Ungleichgewicht der Beleuchtung lässt sich die Ladungsträgerverteilung im Banddiagramm durch quasi-Fermi-Energieniveaus $E_{qF,n}$ im n -Gebiet bzw. $E_{qF,p}$ im p -Gebiet beschreiben. Ihre Differenz nimmt bei offenem Betrieb der Solarzelle den Wert der offenen Klemmenspannung im Produkt mit der Elementarladung qV_{oc} an. Die Aufspaltung der quasi-Fermi-Energieniveaus ist schematisch in Abbildung 1.3 dargestellt.

Die innerhalb der Solarzelle erzeugte Spannung lässt sich extern abgreifen. Ihre Charakteristik äußert sich in der Strom-Spannungs-Kennlinie.

1.2 Strom-Spannungs-Charakteristik

Die Strom-Spannungs-Charakteristik eines elektronischen Bauteils beschreibt seine elektrischen Eigenschaften. Aufgrund ihres großflächigen Aufbaus wird für eine Solarzelle üblicherweise der Strom

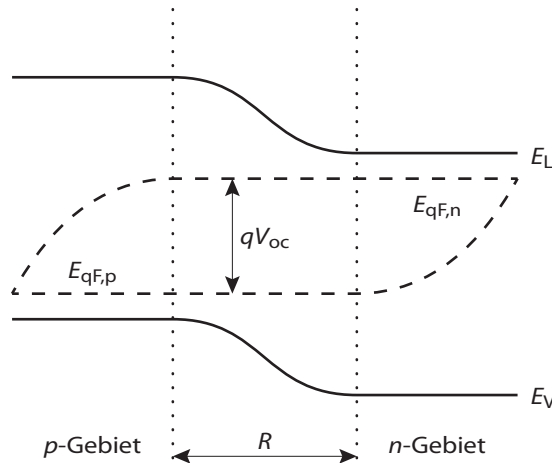


Abbildung 1.3 – Banddiagramm der Raumladungszone R einer beleuchteten Solarzelle. Die quasi-Fermi-Energieniveaus $E_{qF,n}$ und $E_{qF,p}$ spalten unter Beleuchtung auf, ihre Differenz gibt die offene Klemmenspannung qV_{oc} an.

pro Fläche als Stromdichte angegeben. Die Shockley-Gleichung als Diodengleichung mit einer entgegengerichteten Photostromdichte j_{ph} beschreibt die Stromdichte in Abhängigkeit der Spannung einer idealen Solarzelle unter Beleuchtung näherungsweise über

$$j(V) = j_0 \left(\exp \left(\frac{qV}{nk_B T} \right) - 1 \right) - j_{ph}. \quad (1.1)$$

Der erste Term bezeichnet die Dunkelstromdichte der Solarzelle, welche der Photostromdichte entgegengesetzt fließt und damit die Leistung der Solarzelle limitiert. Mit einem Idealitätsfaktor von üblicherweise $1 < n < 2$ beschreibt die Dunkelstromdichte den Einfluss der Ladungsträgerrekombination. Dabei wird j_0 als die Sättigungsstromdichte bezeichnet. Dominiert die Rekombination in der Raumladungszone, beträgt $n = 2$. Mit einem Wert von $n = 1$ findet die Rekombination in den n - und p -Gebieten der Solarzelle statt und es liegt keine Rekombination in der Raumladungszone vor.

In der realen Solarzelle ist es sinnvoll, die Rekombinationseinflüsse zwischen der Raumladungszone und den übrigen Bereichen unabhängig voneinander auf die Strom-Spannungs-Charakteristik zu beschreiben. Desweiteren treten auch weitere limitierende Einflüsse auf, die sich in der einfachen Shockley-Gleichung nicht repräsentieren lassen. Durch die Erweiterung mit den Verlustwiderständen R_p und R_s , den Sättigungsstromdichten j_{01} und j_{02} sowie den Idealitätsfaktoren n_1 und n_2 beschreibt folgende Gleichung das Zwei-Dioden-Modell der Solarzelle:

$$j(V) = j_{01} \left(\exp \left(\frac{q(V - j(V)R_s)}{n_1 k_B T} \right) - 1 \right) + j_{02} \left(\exp \left(\frac{q(V - j(V)R_s)}{n_2 k_B T} \right) - 1 \right) + \frac{V - j(V)R_s}{R_p} - j_{ph}. \quad (1.2)$$

Über die zwei unabhängigen Stromdichteanteile sowie die beiden Verlustwiderstände lässt sich aus der Zwei-Dioden-Gleichung das in Abbildung 1.4 dargestellte Ersatzschaltbild zeichnen.

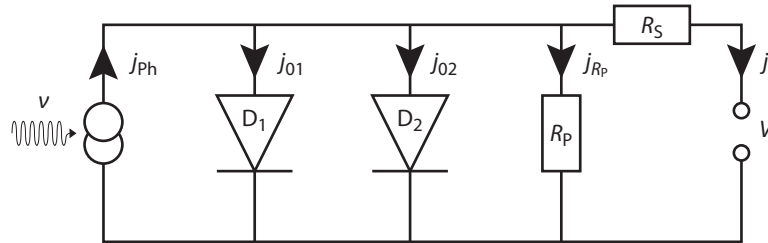


Abbildung 1.4 – Ersatzschaltbild des Zwei-Dioden-Modells zur Beschreibung der Strom-Spannungs-Charakteristik einer Solarzelle, vorgestellt in Gleichung 1.2.

Die Verlustwiderstände R_p und R_s berücksichtigen Verluste in realen technischen Bauteilen. Der Parallelwiderstand beschreibt Verluste an parasitären Leckströmen zwischen Basis und Emitter wie an Kurzschlusskontakten durch den p - n -Übergang oder über Ränder und Kanten der Solarzelle. Der Serienwiderstand R_s beschreibt thermische Verluste durch die endliche Leitfähigkeit ohmscher Kontakte.

Die in der Shockley-Gleichung beschriebenen Rekombinationsmechanismen werden im Zwei-Dioden-Modell in zwei einzelne Diodenanteile aufgeteilt. Dabei bezeichnet der zweite Term der Zwei-Dioden-Gleichung den sogenannten Rekombinationsstrom der Solarzelle mit der Sättigungsstromdichte j_{02} . Der Rekombinationsstrom wird über die Ladungsträgerrekombination in der Raumladungszone sowie an p - n -Übergängen in Randbereichen der Solarzelle bestimmt. Die Rekombination in den restlichen Bereichen der Solarzelle wird über den ersten Term der Zwei-Dioden-Gleichung mit der Sättigungsstromdichte j_{01} beschrieben. Dieser sogenannte Diffusionsstrom entsteht durch Diffusion von Ladungsträgern über die Raumladungszone (Elektronen vom n -Gebiet in das p -Gebiet, umgekehrt für Löcher). Sind die Rekombinationsmechanismen der Solarzelle auf die angegebenen Bereiche beschränkt, betragen die jeweiligen Idealitätsfaktoren $n_1 = 1$ und $n_2 = 2$.

Über die Kennlinie der Solarzelle ergeben sich schließlich ihre bestimmenden Parameter, diese sind beispielhaft in Abbildung 1.5 für eine beleuchtete Solarzelle dargestellt.

Die offene Klemmenspannung V_{oc} ergibt sich an der Stelle $j(V) = 0$. Die Kurzschlussstromdichte j_{sc} findet sich über $j(0)$. Die Leistungskurve ergibt sich über das Produkt $p(V) = j(V) \times V$, ihr Maximum an der Stelle V_{mpp} ergibt den maximalen Leistungspunkt der unter Beleuchtung betriebenen

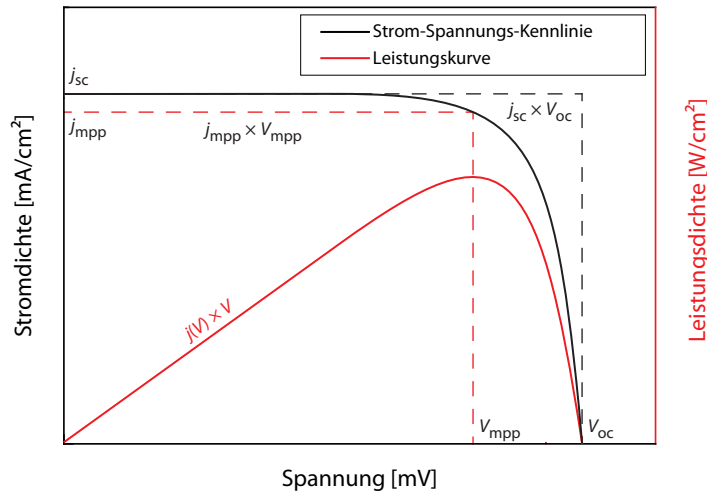


Abbildung 1.5 – Schematische Kennlinie der Strom-Spannungs-Charakteristik sowie die Leistungskurve einer beleuchteten Solarzelle. Die gestrichelten Flächen markieren das Produkt der offenen Klemmenspannung V_{oc} und der Kurzschlussstromdichte j_{sc} sowie den Punkt der maximalen Leistungsdichte p_{mpp} .

Solarzelle. Über diesen wird der sogenannte Füllfaktor FF definiert als

$$FF = \frac{j_{mpp} V_{mpp}}{j_{sc} V_{oc}}. \quad (1.3)$$

Die Effizienz η der Solarzelle in Abhängigkeit der einfallenden Strahlungsleistungsdichte p_{ph} ergibt sich schließlich über

$$\eta = \frac{j_{mpp} V_{mpp}}{p_{ph}} = \frac{j_{sc} V_{oc}}{p_{ph}} FF. \quad (1.4)$$

Die in der Zwei-Dioden-Gleichung aufgestellte Strom-Spannungs-Charakteristik berücksichtigt die wichtigsten Verlustmechanismen, die schließlich die Effizienz der Solarzelle limitieren. Im nächsten Abschnitt werden ihre Besonderheiten kurz vorgestellt.

1.3 Verlustmechanismen

Verschiedene Einflüsse limitieren die Effizienz einer realen Solarzelle. Zum einen beschränken optische Verluste den Anteil der einfallenden elektromagnetischen Strahlung, welche durch den inneren Photoeffekt Elektron-Loch-Paare im Halbleiter generieren können. Zum anderen rekombinieren einige dieser erzeugten Ladungsträgerpaare und wirken damit der Generation entgegen. Schließlich

ist der Transport von Ladungsträgern durch einen ohmschen Leiter mit thermischen Verlusten der elektrischen Energie verbunden. Die Hintergründe dieser Verlustmechanismen werden in diesem Abschnitt im Allgemeinen diskutiert und bereits stellenweise in den Kontext der konventionellen p -Typ-basierten kristallinen Siliziumsolarzelle gesetzt.

Optische Verluste

Trifft ein Photon der Energie $E_{\text{ph}} > E_{\text{gap}}$ auf die Solarzelle, kann dieses durch den inneren Photoeffekt ein Elektron-Loch-Paar generieren. Diejenigen Effekte, die in diesem Fall die Generation eines Elektron-Loch-Paares verhindern, werden als optische Verluste bezeichnet.

Die der einfallenden Strahlung zugewandte Seite der Solarzelle wird als ihre Vorderseite bezeichnet. Auf der Vorderseite der Solarzelle befindet sich ihre Vorderseitenmetallisierung. In einer konventionellen Solarzellenarchitektur kontaktiert die Vorderseitenmetallisierung den Emitter der Solarzelle. Die Geometrie dieser Vorderseitenmetallisierung besteht üblicherweise aus einem Metallgitter, das in einer H-förmigen Anordnung in mehrere dünne Metallfinger und einige wenige Sammelleiter aufgeteilt ist. Diese Metallkontakte schatten die Vorderseitenoberfläche der Solarzelle ab. Einfallende Photonen, die auf die metallisierten Bereiche der Solarzellenvorderseite treffen, werden üblicherweise durch die spiegelnden Eigenschaften der Metallkontakte reflektiert oder absorbiert und tragen damit nicht zur Elektron-Loch-Paar-Generation in dem Halbleitermaterial der Solarzelle bei. Der abgeschattete Anteil der Vorderseitenmetallisierung liegt in Abhängigkeit der Solarzellenarchitektur in etwa zwischen 3 – 8% [18, 20].

Die optische Absorption A_{op} der Photonen im Halbleitermaterial ist beschränkt über die Transmission T_{op} und die Reflexion R_{op} über die Beziehung

$$A_{\text{op}} = 1 - (T_{\text{op}} + R_{\text{op}}). \quad (1.5)$$

Die Reflexion R_{op} tritt an den Grenzflächen der Solarzelle auf. Diese wird durch eine geeignete Oberflächenmorphologie sowie eine dünne Interferenzschicht auf der Solarzellenoberfläche verringert.

Transmission T_{op} durch das gesamte Solarzellenvolumen tritt vor allem für niederfrequente Photonen auf. Bei einer vollflächig metallisierten Rückseite werden Photonen bei Durchdringen des Siliziumvolumens an der metallischen Rückseite wieder in das Siliziumvolumen der Solarzelle reflektiert.

Die Absorption A_{op} wird schließlich durch parasitäre Absorptionsprozesse beschränkt, die in der

Solarzelle stattfinden, jedoch keine Elektron-Loch-Paar-Generation bewirken. Dazu gehört die Absorption von niederfrequenten Photonen an der Rückseitenmetallisierung nach deren Transmission durch das Solarzellenvolumen, sowie die Absorption von Photonen an freien Ladungsträgern.

Rekombinationsverluste

Die Rekombination eines Elektron-Loch-Paares beschreibt einen Prozess, welcher der Generation entgegenwirkt. Photogenerierte Elektron-Loch-Paare rekombinieren nach einer Ladungsträgerlebensdauer τ . Die Ladungsträgerlebensdauer τ beschreibt dabei eine durchschnittliche Zeit, nach der die Konzentration der Minoritätsladungsträger durch die Rekombination im Material auf einen Anteil von $1/e$ abfällt. Die Ladungsträgerlebensdauer ist dabei abhängig von der Anzahl der bereits erzeugten Minoritätsladungsträger, der sogenannten Überschussminoritätsladungsträgerkonzentration Δn für Elektronen. Über die Rekombinationsrate $R(t)$ und der Überschussminoritätsladungsträgerkonzentration Δn im p -Typ Material ergibt sich die Lebensdauer über

$$\tau = \frac{\Delta n}{R(t)}. \quad (1.6)$$

Während Elektron-Loch-Paare, die in dem Gebiet der Raumladungszone generiert werden, durch das elektrische Feld der Raumladungszone getrennt werden, müssen Ladungsträgerpaare die im Volumen der Solarzelle generiert werden durch den *random-walk* der Diffusion in die Raumladungszone gelangen, bevor sie rekombinieren. Über die Lebensdauer τ für Elektronen als Minoritätsladungsträger mit der Diffusionskonstante D_n ergibt sich die Diffusionslänge L_n über

$$L_n = \sqrt{D_n \tau} \quad (1.7)$$

und gibt die mittlere Wegstrecke während der Lebensdauer des Minoritätsladungsträgers an.

In einer Siliziumsolarzelle bestimmen drei wesentliche Rekombinationsmechanismen den Einfluss auf die Lebensdauer. Diese sind schematisch in Abbildung 1.6 dargestellt.

Die strahlende Rekombination beschreibt die spontane Vernichtung eines Elektron-Loch-Paares unter Emission eines Photons der Energie $E_{\text{ph}} \geq E_g$. In Silizium sind dabei die Impulse von Elektron und Loch aufgrund der indirekten Bandlücke des Siliziumkristalls unterschiedlich. Zur Erhaltung des Kristallimpulses ist daher während der Rekombination die Erzeugung oder Vernichtung eines Phonons mit dem Differenzimpuls k notwendig. Die strahlende Rekombination beschreibt den um-

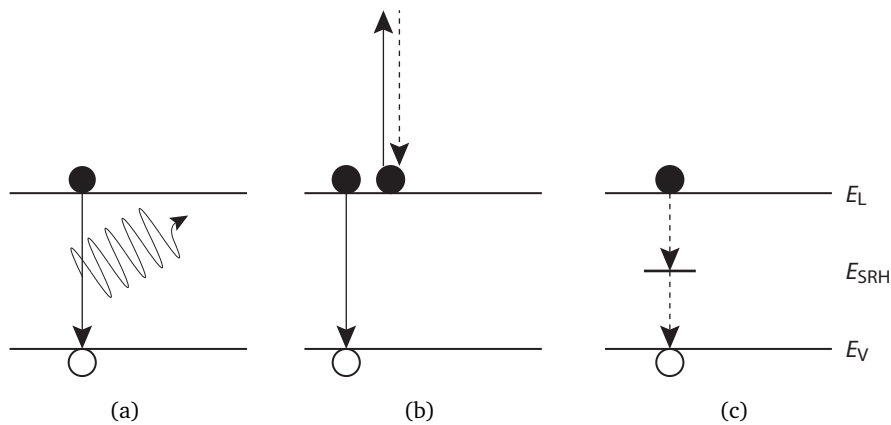


Abbildung 1.6 – Rekombinationsmechanismen im Halbleiter. (a) Strahlende Rekombination, (b) Auger Rekombination, (c) Shockley-Read-Hall Rekombination.

gekehrten Photoeffekt.

Die Shockley-Read-Hall (auch: SRH) Rekombination findet durch Störstellenniveaus in der Bandlücke des Halbleiters statt. Diese Rekombinationszentren befinden sich üblicherweise in der Mitte der Bandlücke und werden zum Beispiel durch Kristalldefekte wie Korngrenzen, Versetzungen oder durch Fremdatome im Silizium gebildet. Der Rekombinationsvorgang findet in diesem Fall in zwei Schritten statt. Ein Elektron aus dem Leitungsband besetzt zunächst ein freies Störstellenniveau in der Bandlücke und recombiniert anschließend mit einem Loch im Valenzband. In beiden Teilschritten geht die dabei freiwerdende Energie thermisch in Gitterschwingungen über. Rekombination an der Oberfläche der Solarzelle findet ebenfalls durch den Shockley-Read-Hall Mechanismus statt.

Die Auger Rekombination findet unter der Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen im Leitungsband bzw. zwei Löchern im Valenzband statt. Durch die Rekombination des ersten Elektrons mit einem Loch im Valenzband gibt es seine Energie an das zweite Elektron ab. Dieses relaxiert innerhalb des Leitungsbandes und die Energie thermalisiert in Form von Gitterschwingungen.

Die in einer konventionellen *p*-Typ basierten kristallinen Siliziumsolarzelle auftretende Rekombinationsverteilung kann über eine theoretische Modellierung mit Hilfe des Simulationsprogramms PC1D lokal abgeschätzt werden [21]. Diese Abschätzung zeigt, dass die vollflächig metallisierte Rückseite mit etwa 49% den größten Anteil zur Rekombination bildet [22]. Die gesamte Verteilung ist in Abbildung 1.7 dargestellt.

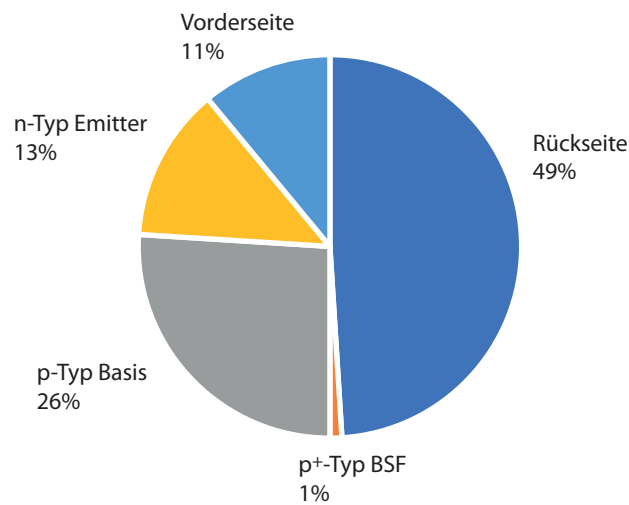


Abbildung 1.7 – Verteilung der auftretenden Rekombination in einer konventionellen *p*-Typ basierten kristallinen Siliziumsolarzelle. Die Verteilung wurde über eine theoretisch modellierte PC1D Simulation gewonnen [21, 22]

Widerstandsverluste

Die in der Zwei-Dioden-Gleichung eingeführten Verlustwiderstände R_p und R_s beschreiben unterschiedliche limitierende Einflüsse in der beleuchteten Solarzelle. Stromtransportwege, die den *p-n*-Übergang der Solarzelle umgehen und dadurch dem Driftstrom der Raumladungszone entgegenwirken, schließen die *n*- und *p*-Gebiete der Solarzelle kurz. Solche Kurzschlusswege befinden sich üblicherweise an unisolierten Kantenrändern der Solarzelle sowie insbesondere an metallischen Durchbrüchen der Vorderseitenmetallisierung bis zur Solarzellenbasis durch die Emitterschicht hindurch. Diese Kurzschlüsse verringern die offene Klemmenspannung V_{oc} sowie den Füllfaktor FF der Solarzelle und sind daher für das Erreichen der maximal möglichen Solarzelleneffizienz zu vermeiden. Ein idealer Parallelwiderstand beträgt $R_p \rightarrow \infty \Omega \text{ cm}^2$.

Der Serienwiderstand R_s beschreibt alle Teilwiderstände, die während des Stromtransports zwischen den Rückseiten- und Vorderseitenkontakten der Solarzelle auftreten. Durch die ohmschen Eigenschaften dieser Teilwiderstände mit einer endlichen Leitfähigkeit wird an ihnen ein Teil der elektrischen Energie durch die Wechselwirkung zwischen Ladungsträgern und dem Kristallgitter des Festkörpers in Wärmeleistung umgewandelt. Hohe Serienwiderstände in einer Solarzelle verringern anfänglich den Füllfaktor FF , besonders hohe Werte verringern schließlich die Kurzschlussstromdichte j_{sc} . Solche Widerstandsverluste sind daher für eine maximal mögliche Solarzelleneffizienz zu verringern, ein idealer Serienwiderstand beträgt $R_s = 0 \Omega \text{ cm}^2$.

Die Einflüsse der Verlustwiderstände auf die Strom-Spannungs-Kennlinie der beleuchteten So-

larzelle sind in Abbildung 1.8 dargestellt.

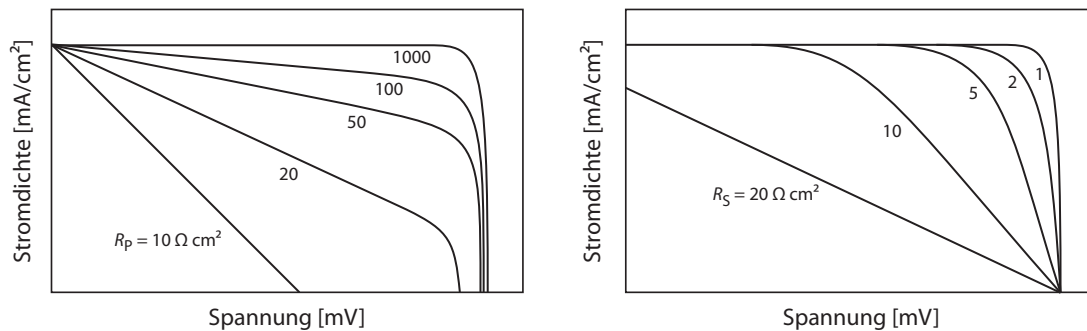


Abbildung 1.8 – Schematische Darstellung der Einflüsse verschiedener Parallel- bzw. Serienwiderstände auf die Strom-Spannungs-Kennlinie der beleuchteten Solarzelle [12]. Links: Geringe Parallelwiderstände verringern die offene Klemmenspannung V_{oc} sowie den Füllfaktor FF . Rechts: Erhöhte Serienwiderstände verringern den Füllfaktor FF und die Kurzschlussstromdichte j_{sc} . Die angegebenen Zahlenwerte sind zur Orientierung und nicht repräsentativ für eine reale Solarzelle.

Der Serienwiderstand R_S der Solarzelle setzt sich zusammen aus einzelnen Widerstandsbeiträgen. Diese sind in Tabelle 1.1 aufgelistet und schematisch in Abbildung 1.9 dargestellt.

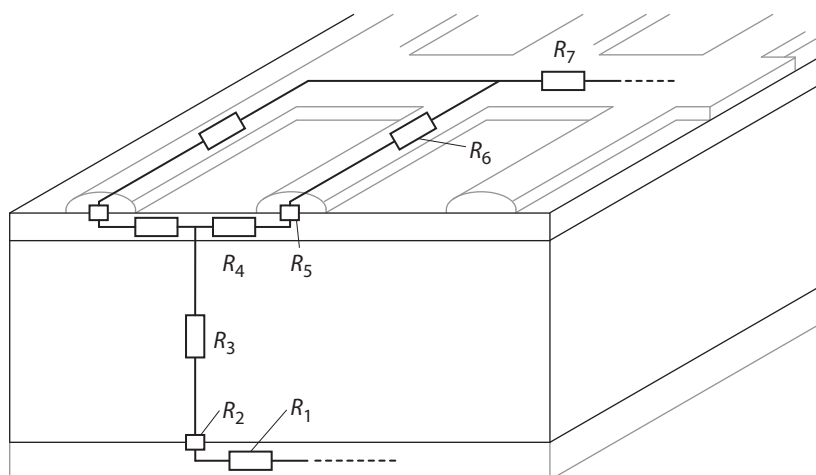


Abbildung 1.9 – Schematische Darstellung der Widerstandsbeiträge zum Serienwiderstand einer Solarzelle. Ihre Bezeichnungen sind der Tabelle 1.1 zu entnehmen. Die dargestellten Dimensionen sind nicht maßstabsgetreu.

Unter den einzelnen Widerstandsbeiträgen zum Serienwiderstand sind insbesondere der Kontaktwiderstand zur Vorderseitenmetallisierung sowie die Linienwiderstände im Kontaktfinger und im Sammelleiter von der Vorderseitenmetallisierung abhängig. Die elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Materials zur Metallisierung der Vorderseite bestimmt die zu verwendende Anzahl, Geometrie sowie Volumen der Kontaktfinger und Sammelleiter. Gleichzeitig ist der Abstand der Kontaktfinger in Abhängigkeit des Emitterschichtwiderstandes einzustellen. Schließlich bildet der Kontaktwiderstand zwischen dem Emitterbereich des Siliziumkristalls sowie der Metallfinger einen wesentlichen

Tabelle 1.1 – Auflistung der Widerstandsbeiträge zum Serienwiderstand R_S einer Solarzelle.

R_1	Linien- bzw. Flächenwiderstand der Rückseitenmetallisierung
R_2	Kontaktwiderstand der Rückseitenmetallisierung
R_3	Basiswiderstand des dotierten Siliziumvolumens
R_4	Schichtwiderstand des dotierten Emitters
R_5	Kontaktwiderstand der Vorderseitenmetallisierung
R_6	Linienwiderstand der Vorderseitenmetallisierung im Kontaktfinger
R_7	Linienwiderstand der Vorderseitenmetallisierung im Sammelleiter

Beitrag zum Serienwiderstand R_S und ist abhängig von der Emitterschicht sowie dem verwendeten Material zur Kontaktierung und bildet damit entsprechende Kontakteigenschaften aus. Der Kontaktwiderstand wird über den spezifischen Kontaktwiderstand ρ_c flächenabhängig charakterisiert und ist eine bedeutende Größe für die Qualität der Vorderseitenmetallisierung.

Aufgrund ihrer Relevanz für diese Arbeit wird die Vorderseitenmetallisierung von kristallinen Siliziumsolarzellen in Abschnitt 1.5 genauer behandelt. Zuvor wird in dem folgenden Abschnitt der Aufbau einer konventionellen p -Typ basierten kristallinen Siliziumsolarzelle vorgestellt, in deren Kontext die Vorderseitenmetallisierung zu verstehen ist.

1.4 Herstellungsverfahren und Aufbau

Die Grundlage dieser Arbeit bildet die konventionelle p -Typ basierte kristalline Siliziumsolarzelle. In den vorherigen Abschnitten wurden ihre physikalischen Eigenschaften vorgestellt. In diesem Abschnitt wird ihr Aufbau anhand ihres Herstellungsverfahrens erläutert. Abbildung 1.10 stellt dazu das Prozessflussdiagramm der Herstellung einer konventionellen p -Typ basierten Siliziumsolarzelle im Labormaßstab vor. Ihre industrielle Umsetzung ist dabei unwesentlich unterschiedlich und kann in weiterführender Literatur nachgeschlagen werden [17, 18].

Zur Herstellung einer p -Typ basierten Siliziumsolarzelle wird eine einkristalline Siliziumscheibe verwendet, die aus einem im Czochralski-Verfahren gewonnenen Kristallingot gesägt wird. Die Dimensionen einer solchen Siliziumscheibe sind eine Dicke von etwa $d = 180 \mu\text{m}$ bei einer quadratischen Fläche von $A = 156 \text{ mm} \times 156 \text{ mm}$ mit abgerundeten Ecken (auch bezeichnet als pseudoquadratisch oder semiquadratisch). Dieses p -Typ basierte Material ist mit Boratomen einer Konzentration von etwa $N_A = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ vordotiert und hat einen dementsprechenden Basiswiderstand von etwa $1 \Omega \text{ cm}$. Das Material wird in einem heißen Gemisch aus alkalischer Lauge und einem temperatur-

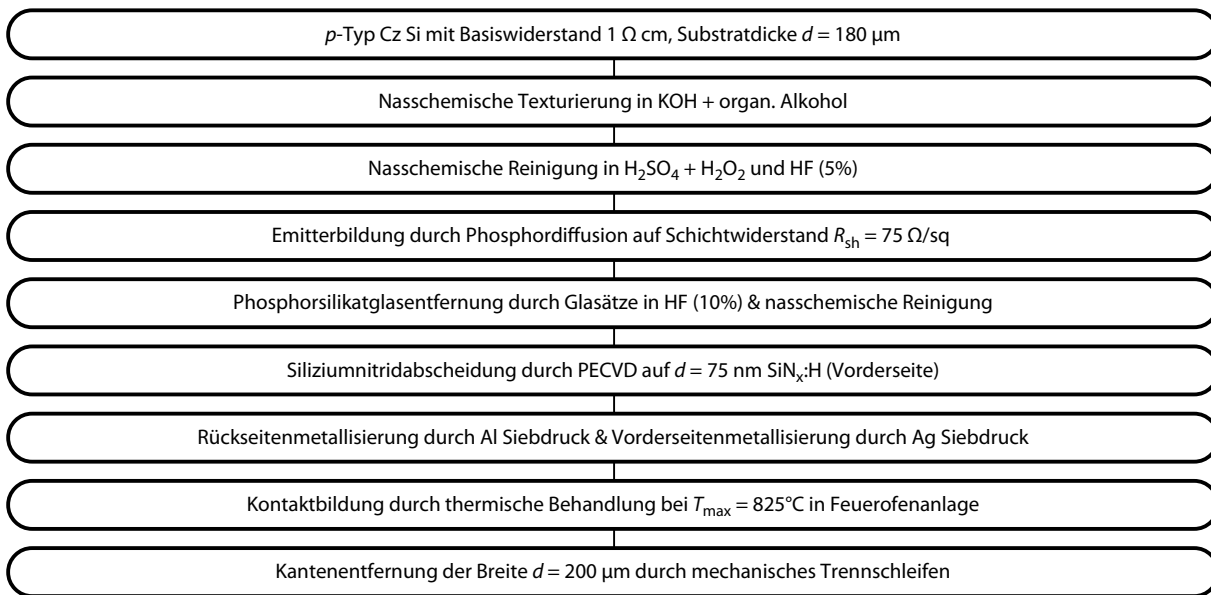


Abbildung 1.10 – Prozessflussdiagramm der Herstellung einer konventionellen p -Typ basierten Siliziumsolarzelle umgesetzt im Labormaßstab.

beständigen organischen Alkohol nasschemisch texturiert. In diesem Vorgang wird durch anisotrope Ätzung die natürliche Abhängigkeit der Ätzrate von der Orientierung des Siliziumkristalls ausgenutzt. Im Resultat wird eine im Mikrometerbereich pyramidisch strukturierte Oberfläche gewonnen. Diese trägt unter anderem zur erhöhten optischen Absorption durch die gefertigte Solarzelle bei.

Das auf diese Weise vorbereitete Material wird anschließend in einem $T = 80^\circ\text{C}$ heißen Gemisch aus Schwefelsäure H_2SO_4 und Wasserstoffperoxid H_2O_2 gereinigt, in deionisiertem Wasser $\text{DI-H}_2\text{O}$ gespült und anschließend durch eine Behandlung in niedrigkonzentrierter Flusssäure HF (5%) bis zur Hydrophobie der Oberfläche von ihrer natürlichen Siliziumdioxidschicht befreit. In einer Rohrofenanlage wird die Bildung der n -dotierten Emitterschicht durchgeführt. Die Substrate werden in die vorgeheizte Anlage eingeführt und unter Sauerstofffluss O_2 und mittels Stickstoffgas N_2 dispergiertem Phosphoroxychlorid POCl_3 behandelt. Durch die Spaltung des Phosphoroxychlorids und der Reaktion mit Sauerstoff und der Siliziumoberfläche bildet sich Phosphorsilikatglas $\text{SiO}_2\text{:P}$ auf der Substratoberfläche. Während der thermischen Behandlung werden Phosphoratome aus der Glaschicht in das Silizium eingetrieben, die Temperatur der Anlage nimmt Maximalwerte bei Temperaturen um $T = 850^\circ\text{C}$ an. Im Substrat bildet sich durch die Phosphordiffusion eine oberflächennahe n -Typ Dotierung mit einem Schichtwiderstand von $R_{\text{sh}} = 75 \Omega/\text{sq}$ und einer Tiefe von maximal $d = 1 \mu\text{m}$. Die Proben werden aus der Rohrofenanlage entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. In einer niedrigkonzentrierten Flusssäurelösung HF (10%) werden die Proben von der auf ihrer Ober-

fläche verbleibenden Phosphorsilikatglasschicht befreit sowie abschließend in deionisiertem Wasser DI-H₂O gespült.

In einer Anlage zur plasmaunterstützten Gasphasenabscheidung (PECVD, aus dem Englischen: *plasma-enhanced chemical vapour deposition*) wird das Siliziumsubstrat einseitig vollflächig mit einer dünnen Siliziumnitridschicht SiN_x:H der Dicke $d = 75$ nm beschichtet. Diese beschichtete Seite funktioniert im Folgenden als die der Bestrahlung zugewandte Vorderseite. Mit einem Brechungsindex zwischen $n_{\text{op}} = 1,75$ und 2,4 erzeugen die entstehenden wellenlängenabhängigen Interferenzeffekte eine möglichst geringe optische Reflexion für den Bereich der maximalen Photonenflussdichte der atmosphärischen Sonneneinstrahlung bei etwa $\lambda = 600$ nm und tragen damit zur erhöhten optischen Absorption bei. Außerdem funktioniert die Siliziumnitridschicht SiN_x:H als Passivierung gegenüber der Ladungsträgerrekombination an der Grenzfläche zum Siliziumsubstrat. An der Grenzfläche des Siliziumkristalls ist die Bandstruktur durch die offenen Siliziumatombindungen gestört, wodurch Defektzustände in der Bandlücke eine erhöhte Rekombination bewirken. Zwei wesentliche Mechanismen beugen dabei der Ladungsträgerrekombination durch das Siliziumnitrid SiN_x:H vor. Zum einen sättigen Wasserstoff- sowie Stickstoffatome die offenen Siliziumbindungen des Substrates ab und verringern dadurch die Anzahl der Störstellen, zum anderen findet eine elektrische Feldefektpassivierung gegenüber der Emitterschicht statt, wodurch Ladungsträger von der Grenzregion zwischen Emitter und Siliziumnitrid elektrisch abgestoßen werden [23–25].

Die Metallisierung der Probe findet im Siebdruckverfahren statt. Die dazu verwendeten Pasten enthalten Metallpartikel mit einer maximalen Größe von etwa $d \approx 10$ μm sowie weitere Lösungsmittel und organische Bindemittel [18]. Die zu bedruckende Oberfläche wird unter ein Drucksieb gelegt und die zu druckende Paste anschließend über das Sieb gerakelt. Für die Rückseite der Probe wird eine Aluminiumpaste verwendet, die Vorderseite wird mit einer bleiglashaltigen Silberpaste bedruckt. Dabei wird die Rückseite vollflächig metallisiert, die Vorderseite wird unter Verwendung eines strukturierten Siebes in einer Kontaktgittergeometrie bedruckt. Ein typisches Kontaktgitter besteht dabei aus zwischen 70 – 120 Kontaktfingern mit einer Breite von $d = 40 - 80$ μm und zwischen drei und sechs Sammelleitern der Breite $d = 1800$ μm in einer H-geometrischen Anordnung [26–29]. Die Probe wird in einer Trockenofenanlage bei Temperaturen von $T_{\text{max}} = 200^\circ\text{C}$ behandelt, während dieses Prozesses werden bereits Lösungsmittel aus der Paste verdampft und die Paste angetrocknet. Die Probe wird anschließend in einer Feuerofenanlage bei einer Maximaltemperatur von $T_{\text{max}} = 850^\circ\text{C}$ thermisch behandelt. Die Probe durchfährt dabei auf einem Transportgürtel unterschiedliche Heiz-

zonen der Ofenanlage, in denen zunächst die Lösungs- und Bindemittel ausgebrannt werden und anschließend die Kontakte zum Siliziumsubstrat der Probe gebildet werden. Während der thermischen Behandlung in der Feuerofenanlage bildet sich durch die Aluminiumpaste ein p^+ -dotiertes Rückseitenfeld (auch: BSF, aus dem Englischen: *back-surface field*) an der Solarzellenrückseite, welches einen Ohm'schen Kontakt zur Solarzellenbasis und eine moderate Oberflächenpassivierung der Solarzellenrückseite erzeugt [30, 31]. Die p^+ -Dotierung der Rückseite kompensiert dabei die aus der Phosphordiffusion erzeugte n -Dotierung der Rückseite, wodurch sich schließlich das Banddiagramm in Abbildung 1.1 ergibt. Die Silberpaste der Vorderseitenmetallisierung durchdringt während der thermischen Behandlung die dielektrische Siliziumnitridschicht der Vorderseite mit Hilfe der Bleiglasfritte und bildet elektrische Kontakte zum n -Typ Emitter des Siliziumsubstrats. Die fertig metallisierte Probe wird abschließend einer Kantenisolation mit einer Breite von $d = 200 \mu\text{m}$ durch mechanisches Trennschleifen unterzogen, diese verringert Leckströme über die Probenkanten hinweg. Die auf diese Weise hergestellte konventionelle p -Typ basierte Siliziumsolarzelle wird aufgrund ihrer Rückseitenmetallisierung auch als Al-BSF Zelle bezeichnet. In Tabelle 1.2 sind typische Kennwerte einer solchen Zelle zusammengestellt, diese wurden aus Modellierungen mit Hilfe des PC1D Simulationsprogramms gewonnen [18, 21].

Tabelle 1.2 – Typische Kennwerte zur Strom-Spannungs-Kennlinie einer konventionellen p -Typ basierten Siliziumsolarzelle. Die Kennwerte stammen aus den Ergebnissen einer theoretisch modellierten PC1D Simulation [18, 21].

η	V_{oc}	j_{sc}	FF	R_S	R_P
18,0%	620 mV	36,5 mA/cm ²	79,5%	0,5 Ω cm ²	10 ⁴ Ω cm ²

Die vorliegende Arbeit behandelt im Speziellen die Vorderseitenmetallisierung einer p -Typ basierten kristallinen Siliziumsolarzelle. Im folgenden Abschnitt wird daher genauer auf die theoretischen Zusammenhänge zwischen Metall-Halbleiter-Kontakten, die Details der konventionellen Silbersiebdruckmetallisierung sowie auf die Hintergründe der in dieser Arbeit untersuchten Alternative der Titan-Siliziumnitrid-Kontakte eingegangen.

1.5 Metallisierung der kristallinen Siliziumsolarzelle

Die Metallisierung einer Solarzelle ermöglicht es, die im Halbleiter erzeugte elektrische Energie abzuführen und als elektrischen Strom zu nutzen. Die Bildung eines sehr guten Ohm'schen Kontaktes mit möglichst geringem elektrischem Widerstand zwischen dem Siliziumsubstrat und dem Metall ist dabei essentiell für eine höchstmögliche Ausbeute der innerhalb der Solarzelle generierten elektrischen Energie. Die Anforderungen an das Metallisierungsverfahren unterscheiden sich dabei zwischen der Kontaktierung der Solarzellenrückseite und der -vorderseite. Insbesondere die Kontaktierung der Solarzellenvorderseite, die der Belichtung zugewandt ist, steht vor der besonderen Herausforderung, die elektrisch isolierende Antireflexschicht aus Siliziumnitrid zu durchdringen. In diesem Abschnitt werden die Kontaktbildungsmechanismen der konventionellen Silberpastenmetallisierung behandelt, alternative Verfahren vorgestellt und die Aussicht einer Titan-Siliziumnitrid-basierten Metallisierung diskutiert.

1.5.1 Silberpastenmetallisierung im Siebdruckverfahren

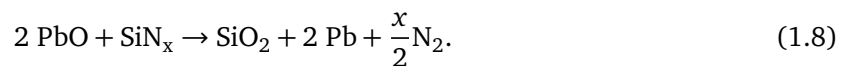
Das industriell konventionelle Verfahren zur Metallisierung der Vorderseite von kristallinen Siliziumsolarzellen besteht im Siebdruck einer silberhaltigen Metallisierungspaste. Dieses Verfahren hat seine Ursprünge in der Dickfilmtechnologie zur Herstellung von elektronischen Bauteilen und dominiert den industriellen Markt für die Vorderseitenmetallisierung mit einem nahezu vollständigen Marktanteil [29]. Das Siebdruckverfahren bleibt durch die ständige Weiterentwicklung der Metallisierungspasten für die industrielle Nutzung auch in Zukunft relevant.

Die Besonderheit des Siebdruckverfahrens liegt in seiner technischen Einfachheit. Die mechanische Aufbringung der Metallpaste über einen Siebdruck erzeugt eine hohe Präzision durch die Bauweise der Anlage, der Genauigkeit des Siebes sowie der Druckbarkeit der Paste, wodurch Druckgenauigkeiten von bis zu 10 μm bei einer Fingerbreite von etwa 40 μm erreicht werden [29]. Die thermische Behandlung der aufgetragenen Paste erfolgt in einer anschließenden Feuerofenanlage, die Solarzelle erreicht dabei Spitzentemperaturen von über $T = 850^\circ\text{C}$. Silber ist durch seine hohe elektrische Leitfähigkeit und als mechanisch einfach zu verarbeitendes Material wertvoll für die Verwendung in der Metallisierung von Solarzellen, nicht zuletzt ist es durch seine Korrosionsbeständigkeit ein bisher unersetzter Standard in der Photovoltaik. Während der Verbrauch an Silber pro Solarzelle in den letzten Jahren weiterhin gesunken ist, beträgt die durchschnittlich verwendete Men-

ge für die Vorderseitenmetallisierung einer typischen Siliziumsolarzelle der Fläche $156 \times 156 \text{ mm}^2$ bis zu $m = 100 \text{ mg}$ und spiegelt damit etwa 20% der gesamten Herstellungskosten der Solarzelle wider [29].

Der Kontaktbildungsmechanismus im Silbersiebdruckverfahren ist Gegenstand langjähriger Untersuchungen. Sie sollen dabei helfen, zukünftige Silbersiebdruckpasten mit besseren Kontakteigenschaften sowie spezifischerer Erfüllung an die Anforderung der Siliziumsolarzellen herstellen zu können. Gegenwärtige in-situ-Messmethoden erlauben durch Röntgen-diffraktometrische Aufnahmen während der thermischen Behandlung der Proben Aufschlüsse über Phasenbildungen zu geben, selbst wenn diese im Reaktionsverlauf kurzlebig sind und nur vorübergehend auftreten [32]. Die so gewonnenen zeit- und temperaturlösten Ergebnisse tragen wesentlich zur Diskussion der verschiedenen Modelle der letzten Jahre bei. Das im Folgenden vorgestellte Modell zum Kontaktbildungsmechanismus im Silbersiebdruckverfahren von Fields et al. (2016) stellt den Versuch dar, die Erkenntnisse der letzten Jahre mit neuartigen Untersuchungen zu einem konsistenten Ergebnis zusammenzufassen [33].

Eine Silbersiebdruckpaste wird auf die Siliziumnitridschicht einer texturierten Siliziumsolarzellenoberfläche im Siebdruckverfahren aufgetragen. Während des Feuerprozesses findet ab einer Temperatur von 500°C eine Schmelze der Bleiglasfritte statt, diese benetzt anschließend die Silber-Siliziumnitrid-Grenzfläche. Zwischen 500°C und 650°C reagiert das Bleiglas in einer Redoxreaktion mit der Siliziumnitridschicht:



Das daraus entstehende Blei bildet Legierungen mit den vorhandenen Silberpartikeln und unterstützt das Zusammensintern der Partikel zum Kontaktfinger. Ab einer Temperatur von 650°C löst sich Silber in der Glasfritte und diffundiert zur Emitteroberfläche. Silberionen in oxidierter Form reagieren mit dem Silizium der Substratoberfläche und scheiden sich als metallisches Silber ab, während das dadurch gebildete Siliziumdioxid in die geschmolzene Fritte eingebunden wird:



Während des Abkühlvorgangs sinkt die Löslichkeit des Silbers in der Schmelze und Silberkristallite präzipitieren innerhalb des Glases. Das Wachstum dieser Silberkristallite im Glas ist durch die

Beweglichkeit des Silbers eingeschränkt, wodurch sich eine hohe Dichte an nanokristallinen Präzipitaten im Glas bildet. Der Ladungsträgertransport beginnt in einer solchen Struktur im n -Typ Emitter des Siliziumsubstrates und geht in den direkten Halbleiter-Metallkontakt in die abgeschiedenen Silberkristallite an der Oberfläche über. Anschließend finden die Ladungsträger mittels Tunnelprozesse über die im wiedererstarteten Glas präzipitierten Nanokristalle den Weg zum gesinterten Kontaktfinger.

Aus dem vorgestellten Modell wird deutlich, dass zur Bildung des elektrischen Kontaktes die bleihaltige Glasfritte eine bedeutende Rolle spielt. Im Zuge der Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten wurde im Jahr 2011 die EU-Richtlinie 2011/65/EU (RoHS 2) verabschiedet [34]. Durch diese ist neben anderen als umweltgefährdend, toxisch und / oder ökologisch nicht oder nur schlecht abbaubar geltenden Substanzen wie Cadmium oder Quecksilber insbesondere die Verwendung von Blei mit einer maximal zulässigen Höchstkonzentration versehen. In Artikel 2 der Richtlinie ist der Geltungsbereich festgelegt, in welchem unter anderem die Geltung für Photovoltaikmodule ausgeschlossen wird. Die Richtlinie gilt damit im Wortlaut nicht für:

„i) Photovoltaikmodule, die in einem System verwendet werden sollen, das zum ständigen Betrieb an einem bestimmten Ort zur Energieerzeugung aus Sonnenlicht für öffentliche, kommerzielle, industrielle und private Anwendungen von Fachpersonal entworfen, zusammengesetzt und installiert wurde[.]“ ([34])

Allerdings fordert Artikel 24 eine Überprüfung der Richtlinie in naher Zukunft, wodurch Änderungen unter anderem im Geltungsbereich durchgesetzt werden können:

„(2) Spätestens bis zum 22. Juli 2021 führt die Kommission eine allgemeine Überprüfung dieser Richtlinie durch und legt dem Europäischen Parlament und dem Rat einen Bericht sowie gegebenenfalls einen Gesetzgebungsvorschlag vor.“ ([34])

Während damit die Verwendung von Blei in den Bleiglasfritten von Silberpasten durch die europäische Gesetzgebung bisher nicht beschränkt wurde und bis Mitte 2021 voraussichtlich nicht beschränkt werden wird, ist eine zukünftige Erweiterung des Geltungsbereich auf die Photovoltaik und damit die bleiglashaltigen Silberpasten nicht auszuschließen.

In den letzten Jahren hat sich die Entwicklung von bleifreien Silberpasten zur Metallisierung von Siliziumsolarzellen zu einem bedeutenden Forschungsthema in der Photovoltaik durchgesetzt [35–

39]. Durch die Ergebnisse dieser Forschungsbestreben sind heute bereits einige kommerzielle Angebote zu bleifreien Silberpasten auf dem Markt verfügbar. Gleichzeitig besteht der Anreiz, alternative bleifreie Metallisierungsverfahren zu untersuchen.

1.5.2 Titan-Siliziumnitrid-Schichten

Die Verwendung und thermische Behandlung von Titan-Siliziumnitrid-Schichten $\text{Ti-Si}_3\text{N}_4$ ist bereits seit vielen Jahren Gegenstand der Untersuchung zu keramischen Werkstoffen sowie verschiedenen technologischen Umsetzungen von Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistoren (auch: MOSFET, aus dem Englischen: *metal-oxide-semiconductor field-effect transistor*) und komplementären Metall-Oxid-Halbleiterbauteilen (auch: CMOS, aus dem Englischen: *complementary metal-oxide-semiconductor*) [40–45]). Durch bereitwillige Diffusionsprozesse bei erhöhten Temperaturen und anschließender Rekristallisation zu neuen Phasen werden durch die Verbindung von Titan und Siliziumnitrid Eigenschaften wie ihre mechanische Härte, Verschleißfestigkeit, Korrosionsresistenz, sowie thermische und elektrische Eigenschaften kontrolliert. Die dabei entstehenden Materialien bilden Zweiphasensysteme aus den drei Komponenten Titan, Silizium und Stickstoff sowie Dreiphasensysteme aller Bestandteile, deren Bildung von den Temperaturen sowie der Atmosphäre der thermischen Behandlung abhängig ist.

In dieser Arbeit werden die Erkenntnisse zur Reaktion zwischen Titan-Siliziumnitrid-Schichten in den Kontext der kristallinen Siliziumsolarzelle umgesetzt. Zur elektrischen Kontaktierung des n -Typ Emitters der kristallinen p -Typ Solarzelle muss die dielektrische Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ durchdrungen werden. Die als Antireflexschicht funktionierende Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ der Solarzelle unterscheidet sich dabei in ihren physikalischen Eigenschaften von stöchiometrischem Siliziumnitrid Si_3N_4 in ihrer Dichte, Stoffmengen zusammensetzung sowie Kristallinität. Mit Hilfe einer Titanschicht als Diffusionspartner ist das Ziel dieser Arbeit, die Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ lokal zu einer elektrisch leitfähigen Phase umzuformen und somit den n -Typ Emitter des Siliziumsubstrates zu kontaktieren. Gegenstand der durchgeführten Untersuchungen sind das Diffusionsverhalten zwischen Titan und dem in der Photovoltaik zum Einsatz kommenden Siliziumnitrid $\text{SiN}_x\text{:H}$, neu gebildete Zusammensetzungen und ihre physikalischen Eigenschaften. Eine Umsetzung von Titan-Siliziumnitrid-Schichten zur elektrischen Kontaktierung einer kristallinen Siliziumsolarzelle ist ein neuartiges Metallisierungsverfahren und wird in dieser Arbeit erstmals vorgestellt. Sie soll insbesondere eine bleifreie Alternative zur konventionellen Silbersiebdruckmetallisierung anbieten.

1.5.3 Passivierende Kontakte

Die Grenzbereiche zwischen dem Siliziumhalbleiter und den Metallkontakten der Solarzellen bilden in einer konventionellen p -Typ basierten kristallinen Siliziumsolarzelle den größten Beitrag zur Ladungsträgerrekombination und den damit verbundenen Verlusten der Solarzelleneffizienz. In den letzten Jahren gewann daher die Entwicklung von rekombinationsarmen Kontakten zur kristallinen Solarzelle besonderes Interesse. Passivierende Kontakte werden üblicherweise in der n -Typ basierten kristallinen Siliziumsolarzelle auf der Solarzellenrückseite umgesetzt. Dazu wird eine dünne dielektrische Materialschicht üblicherweise dünner als $d < 10$ nm zwischen dem Siliziumsubstrat und dem elektrischen Kontakt eingesetzt. Zu diesem Zweck verwendete Materialien beinhalten beispielsweise Übergangsmetalloxide wie Titanoxid TiO_x [46, 47] oder Molybdäniumoxid MoO_x [48, 49], siliziumbasierte Materialien wie beispielsweise amorphes Silizium $a\text{-Si}$ [50], polykristallines Silizium poly-Si und Siliziumoxide SiO_x [51, 52] sowie eine Reihe weiterer Stoffe und deren Kombinationen [53, 54]. Diese dünne Schichten funktionieren je nach Art des passivierenden Kontaktes bei geeigneter Wahl der Dicke, Bandlückenenergie E_g bzw. der Austrittsarbeit Φ des Materials zum einen als Tunnelbarriere und verhindern dadurch Ladungsträgerrekombination an den Defektzuständen an der Siliziumgrenzfläche zum Metallkontakt sowie als ladungsträgerselektive Kontakte, welche entweder Elektronen oder Löcher semipermeabel zum Metallkontakt durchdringen lassen.

Passivierende Kontakte lassen sich durch zwei Parameter charakterisieren. Der spezifische Kontaktwiderstand ρ_c beschreibt die elektrischen Kontakteigenschaften, die Sättigungsstromdichte $j_{0,\text{met}}$ beschreibt die Rekombinationseigenschaften an den Kontakten. Beide Größen sind abhängig von der selektiven Ladungsträgerleitfähigkeit σ_n für Elektronen bzw. σ_p für Löcher. Für ideale passivierende Kontakte sind der spezifische Kontaktwiderstand ρ_c und die Sättigungsstromdichte $j_{0,\text{met}}$ zu minimieren.

Im Kontext dieser Arbeit bieten die Entwicklungen zu passivierenden Kontakten der letzten Jahre eine Orientierung, an welchen sich die Eigenschaften von neu entwickelnden Metallisierungsverfahren messen müssen. Während passivierende Kontakte üblicherweise aufgrund ihrer komplexen Herstellungsprozesse vollflächig auf der Solarzellenrückseite einer n -Typ basierten Siliziumsolarzelle eingesetzt werden, behandeln die Ansätze dieser Arbeit die lokale Metallisierung der Vorderseite einer p -Typ basierten Siliziumsolarzelle. Die Bedeutung von passivierenden Kontakten für die in dieser Arbeit entwickelten Titan-Siliziumnitrid-Kontakte werden innerhalb des Ausblicks in Abschnitt 5.4 diskutiert.

Kapitel 2

Charakterisierungsmethoden und Probenbehandlung

Der Herstellungsprozess dünner Titan-Siliziumnitrid-Schichten bestimmt ihre chemische Zusammensetzung, ihre kristallographische Struktur und ihre elektrischen Eigenschaften. Werden solche Schichtsysteme thermisch behandelt, können sich diese Eigenschaften verändern. Eine Identifizierung dieser Veränderungen mittels geeigneter Charakterisierungsverfahren erlaubt die Umsetzung thermisch behandelter Titan-Siliziumnitrid-Schichten zur elektrischen Kontaktierung einer kristallinen Silizium-solarzelle. In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit angewendeten Charakterisierungsmethoden und experimentellen Grundlagen vorgestellt. Der erste Abschnitt behandelt die Charakterisierung einer kristallinen Solarzelle. Im zweiten Abschnitt werden die strukturaufklärenden und spektrometrischen Analyseverfahren vorgestellt. Der letzte Abschnitt stellt schließlich die durchgeführten Methoden zur Probenbehandlung vor.

2.1 Charakterisierung der Solarzelle

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen basieren auf der kristallinen Silizium-solarzelle. Über die Strom-Spannungs-Charakteristik lassen sich bestimmende Parameter wie die Effizienz η , die Kurzschlussstromdichte j_{sc} , die offene Klemmspannung V_{oc} sowie der Füllfaktor FF bestimmen. Diese Parameter wurden in Abschnitt 1.2 vorgestellt. Die Messung der Strom-Spannungs-Charakteristik in dieser Arbeit wurde unter der Beleuchtungsintensität einer Sonne unter Standardbedingungen mit einer Einstrahlung von $0,1 \text{ W/cm}^2$, dem Lichtspektrum einer 1,5fachen Luftmasse der Atmosphäre

(AM1,5) und bei einer Zelltemperatur von $T = 25^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Neben den Zellenparametern werden in dieser Arbeit Eigenschaften zur Qualität der elektrischen Kontakte zum n -Typ Emitter des Siliziumsubstrates sowie die Materialeigenschaften des Siliziumsubstrates nach der thermischen Behandlung der abgeschiedenen Schichten vorgestellt. In den folgenden Abschnitten werden dazu die Grundlagen der entsprechenden Messmethoden zusammengefasst.

2.1.1 Elektrische Kontaktbestimmung

In der vorgestellten Arbeit wird der elektrische Kontaktwiderstand zwischen abgeschiedenen Schichten und dem n -Typ Emitter des Siliziumsubstrates untersucht. Zu diesem Zweck werden die abgeschiedenen Schichten geometrisch strukturiert. Diese Strukturierung wird mittels lithographischer Stahlmasken realisiert, welche während der Abscheidung auf der zu beschichtenden Substratoberfläche aufliegen. Durch die Abschattung der nicht zu beschichtenden Flächen wird die gewünschte Strukturgeometrie gewonnen. Die Ungenauigkeit der abgeschiedenen Strukturränder beträgt dadurch etwa $\delta L = \pm 2 \mu\text{m}$. Diese Abweichung ist durch die Rauigkeit der Maskenkanten sowie durch das Unterkriechen der Abscheidung an den Maskenkanten bedingt.

Zur Bestimmung des elektrischen Kontaktwiderstands wurden zwei unterschiedliche Methoden mit verschiedenen Probengeometrien verwendet, die Zweipunktmessung sowie die Transferlängenmethode. Abbildung 2.1 stellt die Geometrie einer Probe zur Zweipunktmessung dar.

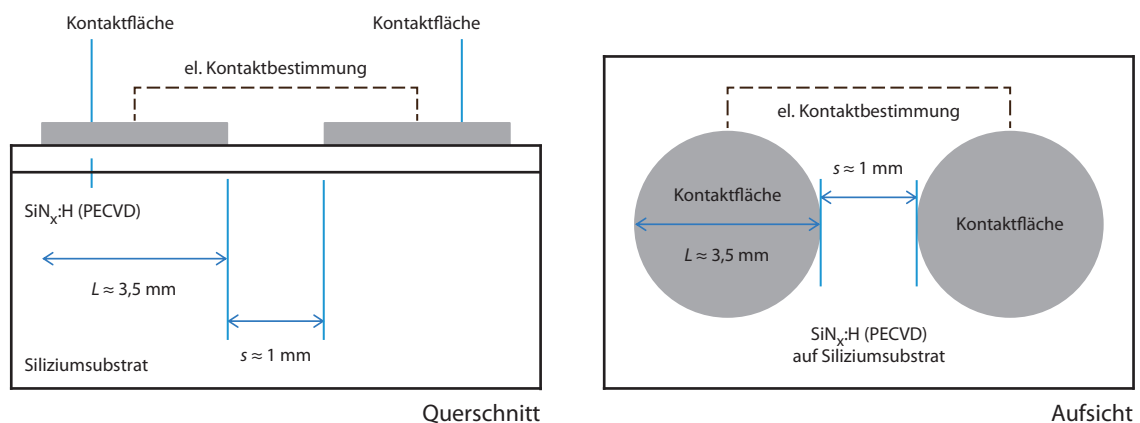


Abbildung 2.1 – Schematische Darstellungen einer lithographisch erstellten Teststruktur zur Untersuchung der elektrischen Kontaktbildung zwischen zwei Kontaktflächen. Links in der Abbildung: Querschnitt. Rechts in der Abbildung: Aufsicht. Mittels Zweipunktmessung wird der elektrische Kontakt zwischen den beiden Kontaktflächen bestimmt.

Eine Zweipunktmessung zwischen zwei Kontaktflächen gibt eine erste qualitative Einschätzung,

ob sich in der vorliegenden Probe ein elektrischer Kontakt gebildet hat oder die jeweiligen Bereiche weiterhin elektrisch voneinander isoliert sind. Benachbarte Kontaktflächen werden mit Messspitzen kontaktiert. Bei einer angelegten Spannung V wird der elektrische Strom I ermittelt und der elektrische Widerstand R berechnet. Sind die Kontaktflächen voneinander elektrisch isoliert, beträgt der auf diese Weise ermittelte elektrische Widerstand zwischen zwei Kontaktflächen $R_c > 10^8 \Omega$.

Die Transferlängen-Methode (auch: TLM, aus dem Englischen: *transfer-length method*) erlaubt eine quantitative Bestimmung des spezifischen Kontaktwiderstandes ρ_c . In Abbildung 2.2 sind die dafür erforderliche Probengeometrie sowie die aus der Methode resultierende Messung schematisch dargestellt.

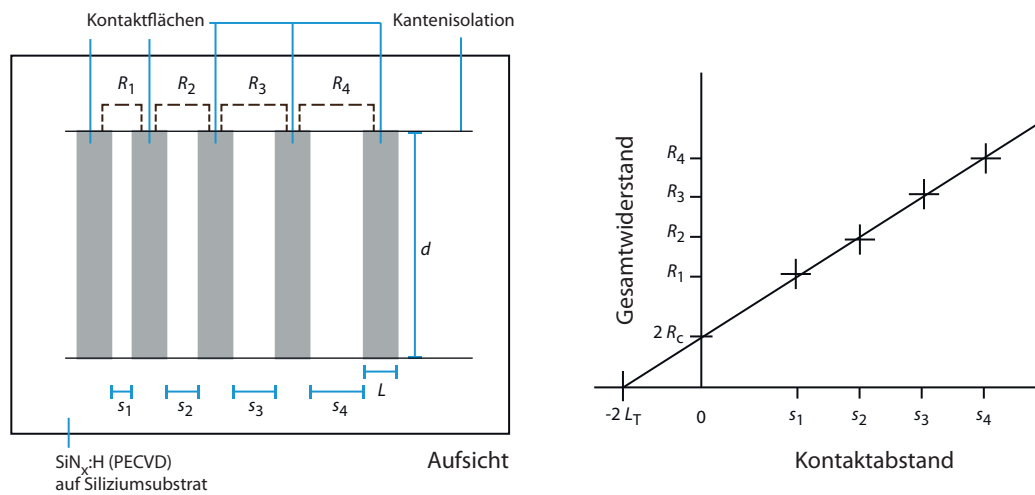


Abbildung 2.2 – Schematische Darstellung einer Teststruktur zur Untersuchung des spezifischen Kontaktwiderstandes nach der Transferlängen-Methode. Die Widerstände $R_1 - 4$ zwischen den Kontaktflächen mit der Länge L und der Dicke d wird ermittelt und über die Abstände $s_1 - 4$ aufgetragen. Über eine lineare Regression lassen sich der spezifische Kontaktwiderstand ρ_c über den Kontaktwiderstand R_c und die Kontaktfläche $A = d \times L_T$ sowie die Transferlänge L_T ermitteln. [14]

Die Transferlänge L_T beschreibt die Länge im Kontakt, nach welcher die Spannung auf einen Anteil $1/e$ abfällt. In diesem Bereich findet der größte Anteil des Stromtransportes durch den Kontakt statt. Die Strukturierung der Kontakte für eine TLM Messung besteht aus einer Reihe N an Kontakten mit unterschiedlichem Abstand s_N zueinander. An zwei benachbarten Kontakten mit dem Abstand s_N wird über zwei Messspitzen eine Spannung V angelegt, der elektrische Strom I_N gemessen und unter Voraussetzung eines ohmschen Kontaktes der Gesamtwiderstand R_N ermittelt [14]. Durch eine lineare Regression der Gesamtwiderstände $R_N(s_N)$ nach

$$R_G(s) = \frac{R_{sh}}{d}(s + 2L_T) \quad (2.1)$$

ergeben sich der Schichtwiderstand R_{sh} aus der linearen Steigung, die Transferlänge L_T durch den Schnittpunkt mit der x -Achse $R_G(s_0) = 0$ über

$$L_T = -\frac{s_0}{2} \quad (2.2)$$

und der doppelte Kontaktwiderstand durch den Schnittpunkt mit der y -Achse $R_G(0)$ über

$$R_G(0) = 2R_c. \quad (2.3)$$

Durch die Kontaktlänge $L \geq 1,5L_T$ und die Kontaktbreite d bildet sich die effektive Kontaktfläche A für den spezifischen Kontaktwiderstand ρ_c über

$$\rho_c = R_c L_T d. \quad (2.4)$$

2.1.2 Photoleitfähigkeitsmessung

Durch quasistationäre Photoleitfähigkeitsmessungen wurde in dieser Arbeit die Materialqualität der Siliziumsubstrate bestimmt. Die Messmethode erlaubt eine Auswertung der effektiven Lebensdauer der Minoritätsladungsträger τ_{eff} sowie des Sättigungsstroms j_{0s} der Oberfläche.

Das zu untersuchende p -Typ basisdotierte Siliziumsubstrat wird auf einer auf $T = 30^\circ\text{C}$ konstant beheizten Messvorrichtung mit einer Blitzlampe beleuchtet. Über eine Referenzsolarzelle mit bekannten Eigenschaften wird die gemessene Lichtintensität in eine Generationsrate $G(t)$ umgerechnet. Durch die Beleuchtung werden im Siliziumsubstrat Überschussladungsträger der Konzentration Δn generiert. Entsprechend der Rekombinationsmechanismen im Siliziummaterial (siehe Abschnitt 1.3) fällt diese Überschussladungsträgerkonzentration $\Delta n(t)$ zeitlich ab. Mit der Veränderung der Überschussladungsträgerkonzentration ändert sich die Leitfähigkeit $\Delta\sigma(t)$ im Siliziummaterial. Die Leitfähigkeit wird zeitaufgelöst über eine Wirbelstromprüfung mittels eines Induktionsspulensensors ermittelt [55]. Über diese kann mit der Probendicke d die Überschussladungsträgerdichte $\Delta n(t)$ bestimmt werden über

$$\Delta n(t) = \frac{\Delta\sigma(t)}{d(\mu_n + \mu_p)q}, \quad (2.5)$$

mit der Mobilität μ_n bzw. μ_p der jeweiligen Ladungsträger und der Elementarladung q . Die von der

Überschussladungsträgerkonzentration abhängige Lebensdauer der Minoritätsladungsträger $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ ergibt sich über die Generation $G(t)$ zu

$$\tau_{\text{eff}}(\Delta n) = \frac{\Delta n(t)}{G(t) - \frac{\partial \Delta n(t)}{\partial t}}. \quad (2.6)$$

In Abhängigkeit der Beleuchtungsdauer wird die Messung in zwei verschiedenen Modi betrieben. Durch eine lange Blitzdauer findet der Zerfall der Überschussladungsträgerkonzentration unter fortwährender Generation statt, wodurch ein quasistationäres System erzeugt wird, in welchem die Generationsrate der Rekombinationsrate entspricht und sich die Überschussladungsträgerkonzentration zeitlich nicht ändert, es gilt: $\frac{\partial \Delta n(t)}{\partial t} = 0$. Im sogenannten transienten Fall erzeugt eine sehr kurze Blitzdauer eine Überschussladungsträgerkonzentration, die anschließend im Dunklen zerfällt. Die Generationsrate während des Zerfalls entspricht dadurch $G(t) = 0$, es werden keine neuen Minoritätsladungsträger generiert. Der Ausdruck 2.6 ändert sich somit in Abhängigkeit des jeweils betriebenen Zustands zu

$$\tau_{\text{eff,qss}}(\Delta n) = \frac{\Delta n(t)}{G(t)} \quad \tau_{\text{eff,transient}}(\Delta n) = -\frac{\Delta n(t)}{\frac{\partial \Delta n(t)}{\partial t}}. \quad (2.7)$$

Die effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger τ_{eff} setzt sich zusammen aus den einzelnen Beiträgen der Rekombinationsmechanismen im Halbleiter. Dabei kann der Beitrag der einzelnen Mechanismen in Abhängigkeit verschiedener Parameter wie der Überschussladungsträgerkonzentration Δn , der Dotierkonzentration N_A oder der Qualität der Oberflächenpassivierung des Siliziumsubstrates dominieren. Für die effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger gilt im Allgemeinen

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{strahlend}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Auger}}} + \frac{1}{\tau_{\text{SRH}}} + \frac{j_{0s}(N_A + \Delta n)}{qdn_i^2} \quad (2.8)$$

mit den Anteilen der strahlenden Rekombination, Auger-Rekombination und der Shockley-Read-Hall Rekombination sowie dem Beitrag über die Sättigungsstromdichte j_{0s} der Oberfläche. [56, 57].

Im Falle eines homogen dotierten Siliziumsubstrates wird die effektive Lebensdauer über die Rekombinationsbeiträge im Volumen und der Siliziumsubstratoberfläche beschrieben über

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{2S}{d} \quad (2.9)$$

mit der Minoritätsladungsträgerlebensdauer im Volumen des Siliziumsubstrates τ_b und der Oberflä-

chenrekombinationsgeschwindigkeit S . In einem homogen dotierten Siliziumsubstrat mit einer geeignet hohen Oberflächenpassivierung kann durch die geringe Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S die Volumenlebensdauer über die effektive Lebensdauer $\tau_b \approx \tau_{\text{eff}}$ abgeschätzt werden. [56, 57].

Ist die zu untersuchende Probe beidseitig mit einer Emitterschicht dotiert, lässt sich die Rekombinationsrate in den Emitterbereichen über die Emittersättigungsstromdichte j_{0e} bestimmen. Über die effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger τ_{eff} gilt für die Emittersättigungsstromdichte j_{0e}

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{2j_{0e}(N_A + \Delta n)}{qdn_i^2} \quad (2.10)$$

mit der intrinsischen Ladungsträgerdichte n_i und der Löcherkonzentration $p = N_A + \Delta n$ über die Basisdotierkonzentration N_A [58]. Zur Ermittlung der Emittersättigungsstromdichte j_{0e} wird die Messung unter Hochinjektion betrieben, unter welcher die Basisdotierkonzentration N_A gegenüber der generierten Überschussladungsträgerdichte vernachlässigbar ist, es gilt: $\Delta n \gg N_A$. Gleichzeitig wird eine hohe Basismaterialqualität verwendet, durch welche die Lebensdauer des Volumens τ_b gegenüber der effektiven Lebensdauer τ_{eff} vernachlässigbar wird, es gilt: $\tau_b \gg \tau_{\text{eff}}$. Unter diesen Voraussetzungen findet die Rekombination der Elektron-Loch-Paare vorwiegend im Emitter statt, wodurch die Emittersättigungsstromdichte j_{0e} bestimmt werden kann [56, 59, 60].

Die in dieser Arbeit erstellten Messungen und Auswertungen zur Photoleitfähigkeitsbestimmung wurden mit einer Anlage des Modells *WTC-120* des Herstellers *Sinton Consulting* durchgeführt.

2.2 Charakterisierung der Titan-Siliziumnitrid-Schichten

Die Charakterisierung thermisch behandelter Titan-Siliziumnitrid-Schichten konzentriert sich in dieser Arbeit auf ihre strukturellen und kristallographischen Eigenschaften. Durch das bildgebende Verfahren der Rasterelektronenmikroskopie werden Erkenntnisse über die Oberflächenstruktur und mikroskopisch sichtbare Änderungen der Schichten gewonnen. Mittels der energiedispersiven Röntgenspektroskopie wird die elementare Zusammensetzung der Proben untersucht. Sekundärionen-Massenspektrometrie erlaubt eine Einsicht in die Diffusionsvorgänge der angrenzenden Titan- und Siliziumnitridschichten nach einer thermischen Behandlung. Strukturaufklärende Messmethoden wie die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie, Raman-Spektroskopie und Röntgen-Diffraktometrie dienen dazu, in thermisch behandelten Titan-Siliziumnitrid-Schichten neu gebildete Phasen zu iden-

tifizieren. In den folgenden Abschnitten werden die Messmethoden und ihre physikalischen Grundlagen kurz zusammengefasst.

2.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die in dieser Arbeit verwendeten Schichten erreichen in ihrer Ausdehnung Dicken von wenigen hundert Nanometern. Die mikrostrukturelle Analyse mittels eines Rasterelektronenmikroskopes (auch: REM) erlaubt durch ihr bildgebendes Verfahren eine direkte Abbildung der Oberflächen dieser Objekte und damit eine grundlegende Untersuchungsmethode über ihre strukturellen und geometrischen Eigenschaften.

In der Rasterelektronenmikroskopie wird unter Hochvakuum mit einem fokussierten Elektronenstrahl die zu untersuchende Objektoberfläche abgerastert. Es können mittels unterschiedlicher Detektortypen sowohl die dadurch rückgestreuten Primärelektronen als auch die durch den Primärstrahl an der Probenoberfläche erzeugten Sekundärelektronen analysiert und über die relative Strahlposition in eine zweidimensional projizierte Abbildung übersetzt werden.

Durch eine Ionenfeinstrahlanlage (auch: *FIB*, aus dem Englischen: *focused ion beam*) lassen sich die Oberflächen der zu untersuchenden Proben abtragen. Unter Verwendung eines Galliumemitters wurden durch dieses Abtrageverfahren Querschnitte durch die zu untersuchenden Schichtsysteme präpariert.

In dieser Arbeit wurde ein Rasterelektronenmikroskop des Modells *Neon 40 EsB* des Herstellers *Zeiss* verwendet.

2.2.2 Energiedispersive Röntgen-Spektroskopie

Die in dieser Arbeit hergestellten Schichten werden in einem Rasterelektronenmikroskop durch energiedispersive Röntgen-Spektroskopie (auch: EDX, aus dem Englischen: *energy-dispersive X-ray spectroscopy*) auf ihre elementare Zusammensetzung untersucht. In diesem Verfahren wird ein Material unter Elektronenbeschuss gesetzt. Diese Primärstrahlelektronen kollidieren mit Orbitalelektronen tieferer Schalen der Atome im Material und schlagen diese heraus, wodurch Löcher in den inneren Schalen der Atome entstehen. Durch Rekombination dieses Loches mit einem Elektron der höheren Schalen entsteht charakteristische Röntgen-Strahlung des jeweiligen Atoms. Diese Röntgen-Strahlung wird energieaufgelöst detektiert. [61]

Die Ergebnisse der EDX Messungen in dieser Arbeit sind im prozentualen Massenanteil $m\%$ an-

geben. Die Primärelektronen der Analyse dringen allerdings bei der verwendeten Messmethode so tief in die Probe ein, dass ein wesentlicher Teil des Anregevolumens im Substratvolumen liegt. Dadurch wird neben dem zu untersuchenden Schichtvolumenanteil der Probe ein wesentlicher Anteil des Siliziumsubstrates angeregt und mitgemessen. In den Messwerten drückt sich dies durch den hohen Massenanteil an Silizium im Vergleich zu den übrigen Stoffen aus. Vor allem bei der Untersuchung von siliziumhaltigen Schichten wie bei Siliziumnitriden ist dadurch eine quantitative Auswertung des Messergebnisses bezüglich der Schicht nicht möglich. Allerdings erlaubt diese Methode insbesondere bezüglich der Untersuchung auf Anteile von Sauerstoff, Stickstoff oder Titan eine qualitative Aussage darüber, ob in der untersuchten Schicht das jeweilige Element gefunden werden kann. Desweiteren sind die elementaren Verhältnisse zueinander zwischen den nicht-Silizium Elementen quantitativ zueinander vergleichbar.

2.2.3 Sekundärionen-Massenspektrometrie

Im Verfahren der Sekundärionen-Massenspektrometrie (auch: SIMS, aus dem Englischen: *secondary ion mass spectrometry*) wird eine zu untersuchende Probenoberfläche unter Hochvakuum durch einen Primärionenbeschuss zerstäubt. Die dadurch von der Probenoberfläche gelösten Sekundärionen werden durch das Verhältnis ihrer Masse zu ihrer Ladung massenspektrometrisch aufgelöst. Durch die destruktive Natur der Messmethode werden durch die Zerstäubung der Probe an der selben Stelle sukzessive tiefere Lagen für die Analyse im Massenspektrometer verfügbar. Das Verfahren erlaubt somit eine elementare, isotopische oder molekulare Auflösung der Probe. Das Messergebnis liefert dabei eine Intensität aufgelöst über die Messzeit. Das Messverfahren ist in der Lage, Konzentrationen von $< 1/10^6$ nachzuweisen und gilt damit als sehr empfindlich. [62]

Die Sekundärionenausbeute S_M von Ionen der Spezies M aus dem Material beträgt je Inzidenzfall eines Primärstrahlions

$$S_M = \alpha_M C_M Y_{\text{tot}}, \quad (2.11)$$

dabei beschreibt α_M die Ionisierungswahrscheinlichkeit der Spezies M, C_M die atomare Konzentration der Spezies M im Material sowie Y_{tot} die Gesamtzerstäubungsausbeute. Eine Quantifizierung des Messsignals in die Konzentration im Material ist dabei besonders abhängig von der Gesamtzerstäubungsausbeute, welche je Inzidenzfall variieren kann. Besonders beeinflusst wird die Gesamtzerstäubungsausbeute durch Gittereigenschaften des Materials wie die Bindungsenergie der Atome und das Bremsvermögen. Der dadurch auftretende sogenannte Matrix-Effekt äußert sich beispielsweise

durch lokale Maxima oder Minima in der Intensität des Messsignals, welche jedoch nicht die lokale Konzentration im Material widerspiegeln. Dieser Effekt tritt insbesondere an Grenzbereichen oder -schichten von Vielschichtsystemen auf, da an diesen Stellen die Zerstäubungsrate in Abhängigkeit der unterschiedlichen vorliegenden Wirtsgitter variiert. Da dadurch kein einfacher Zusammenhang zwischen dem Messsignal und der Konzentration im Material zu finden ist, bedarf es zur geeigneten Quantifizierung oftmals Kalibrierstandards von Materialien mit gleichen Wirtsgittern und bekannten Dosen der implantierten zu detektierenden Spezies. Die Quantifizierung mittels Kalibrierstandard erweist sich daher vor allem für Proben mit unbekanntem Wirtsgittern und zu detektierenden Spezies sowie bei Grenzschichten oder Grenzbereichen als besonders schwierig. [62–64]

Durch den Betrieb im MCs^+ Modus lässt sich vor allem der Einfluss des Matrix-Effekts verringern, wodurch die relative Quantifizierung vereinfacht wird. Diese Methode basiert auf einem Rekombinationsmechanismus zwischen neutralen Atomen der zu detektierenden Spezies M sowie den implantierten Cs^+ Primärionen zu einem MCs^+ Molekül, welches im Massenspektrometer durch die Summe der Masse der beiden Atome M und Cs und der einfachen positiven Ladung des Caesiumions aufgelöst werden kann. Bei einem Betrieb im MCs^+ Modus muss die geringe Sekundärionenausbeute des MCs^+ Betriebs und dadurch die weniger hohe Empfindlichkeit gegenüber der Minimierung des Matrix-Effekts abgewägt werden. [62, 65, 66]

Für diese Arbeit wurde die Sekundärionen-Massenspektrometrie in einer Anlage des Modells *ims 4f-E6* des Herstellers *Cameca* durchgeführt.

2.2.4 Infrarotspektroskopie und Raman-Spektroskopie

Durch schwingungsspektroskopische Analyse von charakteristischen Phononmoden von kristallinen Festkörpern können diese identifiziert und deren kristallographische Eigenschaften bestimmt werden. In dieser Arbeit wurden die komplementären Verfahren der Infrarotspektroskopie und Raman-Spektroskopie verwendet.

Die Infrarotspektroskopie nutzt die direkte frequenzabhängige Absorption von elektromagnetischer Strahlung im Infrarotbereich der Phononmoden aus. Infrarotspektrometer werden dabei üblicherweise im Transmissionsmodus betrieben, die Absorbanz A_{IR} der Probe ergibt sich über die detektierte Transmission T_{op} über

$$A_{IR} = \log_{10}(1/T_{op}). \quad (2.12)$$

In einem wie in dieser Arbeit verwendeten Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (auch:

FTIR) wird interferometrisch ein Spektrum an Infrarotstrahlung durchfahren und die Probe mit dem Interferometersignal beleuchtet. Das dadurch gewonnene Interferogramm in Abhängigkeit der Interferometerspiegelposition wird durch eine Fourier-Transformation in den reziproken Impulsraum umgewandelt und über das Absorbanzsignal in Abhängigkeit der Wellenzahl k dargestellt. [67]

In dieser Arbeit wurde das Modell *Vertex 80* von *Bruker Optics* zur Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie verwendet.

Rayleigh-Streuung beschreibt den vorwiegend als elastische Streuung auftretenden Streuprozess zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie, dessen Größe klein im Vergleich zur einfallenden Wellenlänge ist. Die daraus entstehende Rayleigh-Strahlung ändert durch die Polarisierbarkeit des Materials die Richtung der gestreuten ausstrahlenden elektromagnetischen Strahlung und erhält dabei die Frequenz. Zusätzlich zur elastischen Streuung findet ein geringer Anteil an inelastischer Streuung durch eine Phononwechselwirkung statt. Ein solcher inelastischer Streuprozess wird durch die Raman-Streuung beschrieben. Bei der Raman-Streuung findet eine Energieübertragung durch die Anregung oder Abregung von Resonanzmoden in der Materie mittels elektromagnetischer Strahlung statt. Wird durch die einfallende elektromagnetische Strahlung Energie an die Materie übertragen und werden entsprechend Resonanzmoden angeregt, dann ist die Energie der gestreuten ausstrahlenden elektromagnetischen Strahlung um die Resonanzmodenenergie geringer als zuvor. Dieser Fall wird als Stokes-Verschiebung bezeichnet. Im Falle der Anti-Stokes-Verschiebung werden bereits angeregte Moden durch den Streuprozess abgeregt und die Energie der gestreuten ausstrahlenden elektromagnetischen Strahlung steigt um den selben Wert an. Durch eine spektrale Auflösung dieser Energieverschiebung können durch charakteristische Raman-Spektren entsprechende Resonanzmoden in einem Material identifiziert werden. Die Raman-Streuung folgt dabei Auswahlregeln in Abhängigkeit der Polarisierbarkeit der vorliegenden atomaren Bindungen. [68]

Die Raman-Spektroskopie in dieser Arbeit wurde mittels eines konfokalen Raman-Mikroskops des Modells *alpha300 R* des Herstellers *WITec* betrieben. Zur Anregung des Materials wurde ein Diodenlaser der Wellenlänge $\lambda = 488$ nm verwendet.

2.2.5 Röntgen-Diffraktometrie

Die Röntgen-Diffraktometrie (auch: XRD, aus dem Englischen: *X-ray diffractometry*) ist ein weiteres Verfahren, mit welchem Festkörper kristallographisch charakterisiert werden können. In einem kristallinen Festkörper wird die Periodizität des Kristallgitters als Beugungsgitter genutzt, um einfallende

Röntgen-Strahlen zu positiven Interferenzen bei geeignetem Einfallswinkel auf die Gittergeometrie abzulenken. Diese Intensitätsmaxima bilden sich durch die Streuung von Röntgen-Strahlung an parallelen Netzebenen des Kristallgitters unter der Erfüllung der Bragg-Bedingung

$$2d_N \sin \theta = N \lambda \quad (2.13)$$

mit dem Netzebenenabstand d_N , den ganzzahligen Vielfachen N der Wellenlänge λ der einfallenden Röntgen-Strahlung und dem Einfallswinkel θ . Durch eine winkelabhängige Detektion des Beugungssignals können entsprechende Beugungsmaxima auf charakteristische Netzebenenabstände des Gitters zurückgeführt werden. Durch die Kenntnis der Kristallstruktur und damit der auftretenden Netzebenen können entsprechende Materialien über die Beugungsmaxima der Diffraktogramme identifiziert werden. [69]

Die Röntgen-Diffraktogramme in dieser Arbeit wurden mit einem Röntgen-Diffraktometer des Modells *D8 ADVANCE* des Herstellers *Bruker* erstellt. Das Diffraktometer wurde im Bragg-Brentano-Betrieb unter einer Parallelstrahl-optik betrieben. Die Wellenlänge der Röntgen-Strahlung betrug über die charakteristische $K_{\alpha 1}$ Linie der Kupferanode $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,5406 \text{ \AA}$.

2.3 Probenbehandlung

In den folgenden Abschnitten werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Verfahren zur Probenherstellung und das verwendete Probenmaterial diskutiert und vorgestellt. Sofern in den folgenden Kapiteln nicht anders angegeben, entspricht die Probenherstellung und Behandlung den in diesen Abschnitten vorgestellten Parametern.

2.3.1 Probenmaterial

In dieser Arbeit wurde Probenmaterial einer hohen kristallographischen Qualität gewählt, um den Einfluss des Probensubstrates auf die strukturelle Analyse der abgeschiedenen und thermisch behandelten Schichten gering zu halten. Es wurden einkristalline Siliziumsubstrate aus dem Zonenschmelzverfahren (auch: FZ-Silizium, aus dem Englischen: *float-zone silicon*) mit einer Dicke von $d = 250 \text{ \mu m}$ und einem Volumenwiderstand von $\rho_b = 2 \text{ \Omega cm}$ durch eine *p*-Typ Bordotierung zunächst nasschemisch in einem $T = 80^\circ\text{C}$ heißen Gemisch aus Schwefelsäure H_2SO_4 und Wasserstoffperoxid H_2O_2 gereinigt, in deionisiertem Wasser DI- H_2O gespült und anschließend durch eine Behandlung

in niedrigkonzentrierter Flusssäure HF (5%) bis zur Hydrophobie der Oberfläche von ihrer nativen Siliziumdioxidschicht befreit. Die Substrate wurden abschließend erneut in deionisiertem Wasser DI-H₂O gespült und in einer Trockenofenanlage bei $T > 100^\circ\text{C}$ getrocknet. Die Oberfläche der Substrate wurde entgegen dem industriellen Standard zur Herstellung einer Siliziumsolarzelle nicht texturiert. Die Substrate wurden in einen Vertikalprobenträger aus Quarzglas einsortiert und zur Behandlung in einer Rohrofenanlage vorbereitet. Nach Erreichen der Betriebstemperatur in der Rohrofenanlage wurden die Substrate eingeführt und unter Sauerstofffluss O₂ und mittels Stickstoffgas N₂ dispergiertem Phosphoroxychlorid POCl₃ behandelt. Durch die Spaltung des Phosphoroxychlorids und der Reaktion mit Sauerstoff an der Siliziumoberfläche bildet sich Phosphorsilikatglas SiO₂:P auf der Substratoberfläche. Während der thermischen Behandlung werden Phosphoratome aus der Glasschicht in das Silizium eingetrieben, die Temperatur in der Anlage wird dabei auf die Anforderungen der jeweiligen Prozessschritte geregelt und nimmt Maximalwerte bei Temperaturen um $T = 850^\circ\text{C}$ an. Im Substrat bildet sich durch die Phosphordiffusion eine oberflächennahe *n*-Typ Dotierung mit einem Schichtwiderstand von $R_{\text{sh}} = 50 \Omega/\text{sq}$. Im Anschluss an die Behandlung in der Rohrofenanlage wurden die Proben nach Abkühlen auf Raumtemperatur in einer niedrigkonzentrierten Flusssäurelösung HF (10%) von der an ihrer Oberfläche verbleibenden Phosphorsilikatglasschicht befreit und abschließend in deionisiertem Wasser DI-H₂O gespült.

Während in der Fertigung einer Solarzelle die Texturierung ein wichtiger Schritt zur Optimierung der Solarzelleneffizienz ist, wurde auf eine Texturierung der Proben für die Untersuchung der in dieser Arbeit entwickelten neuartigen Konzepte verzichtet. Die durch die Texturierung erzeugten Kanten, Spitzen und Gräben beeinflussen an den gegebenen Stellen lokal die Dicke der durch die verschiedenen Verfahren erzeugten Schichten. Dabei können sich durch die Geometrie alleine in den Pyramidengräben größere Materialmengen ablagern als auf den Pyramidenspitzen. Die lokale Untersuchung der Probe wird dadurch abhängig von der Probenstelle und erschwert sowohl den lokalen Vergleich als auch die Annahme eines homogenen Syntheseprozesses. Desweiteren beeinflussen die Geometrie einer texturierten Probe Messmethoden wie beispielsweise den Lichtweg optischer Verfahren wie der Raman-Spektroskopie oder der Röntgen-Diffraktometrie, wodurch eine lokale Analyse der synthetisierten Schichten eine bedeutend höhere Auflösung der Messinstrumente benötigt. Für die Experimente in dieser Arbeit wurde auf eine Texturierung der Proben verzichtet, damit der Syntheseprozess unbeeinflusst von unterschiedlicher Probenoberflächengeometrie bleibt und die Analyse der Proben mit den anlagenbedingten optischen Auflösungen durchführbar ist.

2.3.2 Physikalische Abscheidung dünner Titanschichten

Physikalische Titanbeschichtungsverfahren aus einer Gasphase finden weitreichende Anwendungen wie beispielsweise in der Mikroelektronik, der Luft- und Raumfahrttechnik oder der biomedizinischen Technik [70–75]. Ursprünglich mittels thermischer Verdampfung durchgeführt, gelten die Verfahren der Elektronenstrahlverdampfung (engl.: *electron beam evaporation*) oder die Kathodenzerstäubung sowohl unter Hochfrequenzspannung als auch unter Gleichspannung (engl.: *radio frequency sputtering* bzw. *direct current sputtering*; im Englischen wird das letzere Verfahren über den angelegten Gleichstrom, im Deutschen über die entsprechende Gleichspannung bezeichnet) als Standardverfahren im industriellen und experimentellen Umfeld [76–78]. In dieser Arbeit wurden Titanschichten mittels beider Methoden hergestellt.

Im Verfahren der Elektronenstrahlverdampfung wird die Probe über einem Tiegel angeordnet, in welchem sich das zu verdampfende Material in granularer Form befindet. Die zu beschichtende Probenoberfläche ist dabei nach unten zum Tiegel zeigend ausgerichtet. Unter Hochvakuum wird durch den Beschuss mit einer Elektronenstrahlanlage das zu beschichtende Material in die Gasphase überführt, steigt zur Probe auf und kondensiert an der Probenoberfläche.

In der Kathodenzerstäubung wird die Probe auf einem Probenteller liegend mit der Probenoberfläche nach oben ausgerichtet. Das abzuschneidende Material befindet sich an einer Kathode oberhalb der Probe in Form einer Materialplatte. Die Abscheidekammer wird evakuiert und unter einen kontrollierten Argongasfluss gesetzt. Mittels einer Hochfrequenzspannung wird ein Mikrowellenplasma des Argongases gebildet. Durch den Beschuss der Materialplatte mit hochenergetischen Argonionen werden Atome des abzuschneidenden Materials gelöst und schlagen sich auf der Probenoberfläche nieder.

Sowohl in der Elektronenstrahlverdampfung als auch in der Kathodenzerstäubung ist das reaktive Abscheiden von Schichten mittels Plasmaunterstützung möglich. Zu diesem Zweck wird das Argongas Ar durch ein Gasgemisch aus Argon und dem entsprechenden Reaktionsgas wie beispielsweise Stickstoff N₂ ersetzt. Die Ionisation des Reaktionsgases erlaubt eine Bindung seiner Ionen mit den gelösten Atomen des Abscheidematerials. In dieser Arbeit wurde die reaktive Abscheidung von Siliziumnitrid SiN_x sowie Titannitrid TiN durch eine Kathodenzerstäubung durchgeführt, die Charakterisierung solcher abgeschiedenen Schichten finden sich in den Abschnitten 3.3.3 bzw. 4.2.

Die in dieser Arbeit verwendete Elektronenstrahlverdampfungsanlage bestand aus einzelnen Laborkomponenten verschiedener Hersteller. Als Kathodenstrahlanlage wurde ein Modell der Bezeich-

nung *ATC Orion 5 UHV* des Herstellers *AJA International, Inc.* verwendet.

2.3.3 Thermische Behandlung

Titan-Siliziumnitrid-Schichten werden zur Kontaktbildung einer thermischen Behandlung unterzogen. Das zu diesem Zweck verwendete Verfahren besteht aus einer schnellen Erhitzung einer Probe durch eine Beleuchtung mit Halogenlampen (auch: RTP, aus dem Englischen: *rapid thermal processing*). In der RTP Anlage wird Energie von mehreren strahlenden Wärmequellen auf die Probe übertragen, die thermische Behandlung findet dadurch vorwiegend durch Wärmestrahlung auf die Probe statt. Wärmeströmung (Konvektion) und Wärmeleitung (Konduktion) haben einen geringen Einfluss auf die Wärmeeinkopplung in die Probe.

Wärmestrahlung beschreibt die Energieübertragung durch Emission bzw. Absorption von elektromagnetischer Strahlung. Die Strahlungsleistung P eines strahlenden Körpers ist über das Stefan-Boltzmann-Gesetz abhängig von der Temperatur T des Körpers über

$$P = \epsilon \sigma A T^4 \quad (2.14)$$

mit der Oberfläche A des strahlenden Körpers und der Stefan-Boltzmann-Konstante σ

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15h^3 c^2}. \quad (2.15)$$

Der Emissionsgrad ϵ beschreibt, zu welchem Anteil die Strahlungsleistung des beschriebenen Körpers der eines Schwarzkörperstrahlers entspricht. Der Emissionsgrad nimmt dabei Werte zwischen

$$0 < \epsilon < 1 \quad (2.16)$$

an, wobei $\epsilon = 1$ den idealisierten Fall eines strahlenden Schwarzen Körpers beschreibt. Der Emissionsgrad ϵ ist in der Regel richtungsabhängig durch den Polarwinkel θ und den Azimutwinkel ϕ , abhängig vom Strahlungsspektrum durch die Wellenlänge λ sowie der Temperatur T des strahlenden Körpers

$$\epsilon = \epsilon(\theta, \phi, \lambda, T). \quad (2.17)$$

Abbildung 2.3 stellt die Temperaturprofile der Heizstrahler, der Probe und den eingestellten Regelwert der Anlage dar.

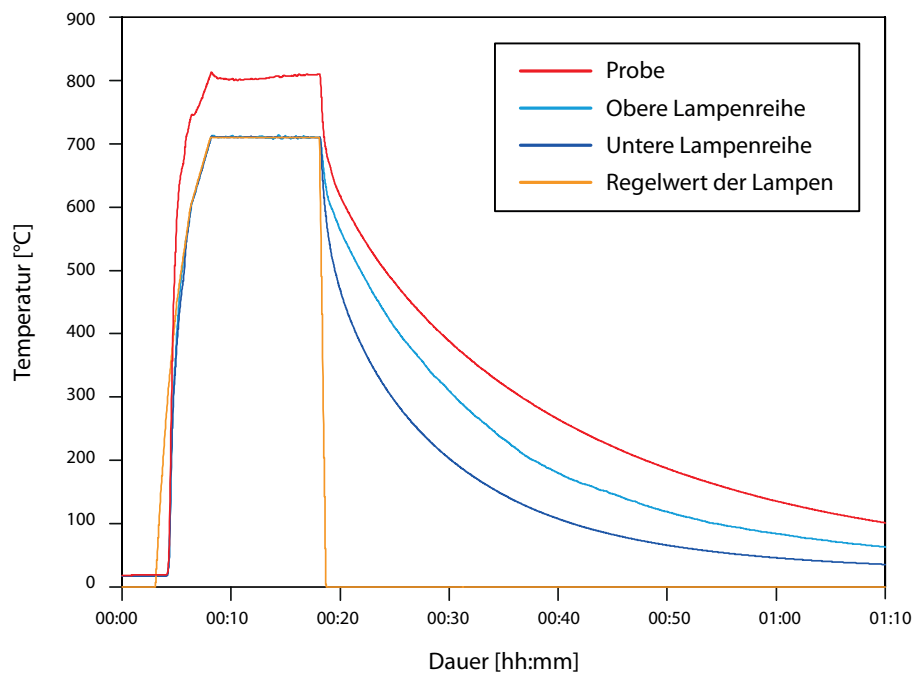


Abbildung 2.3 – Temperaturprofile der oberen und unteren Halogenlampenreihen, der Probe sowie des Regelwertes in der verwendeten RTP Anlage. Die Temperatur der Probe wird innerhalb weniger Sekunden auf über $T > 700^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt, anschließend auf $T = 800^{\circ}$ eingestellt und für $t = 10$ min gehalten, bis die Beleuchtung abgeschaltet wird und das System abkühlt.

Die Prozesskammer der RTP Anlage besteht aus Quarzglas und wird durch zwei Halogenlampenreihen beleuchtet, die jeweils oberhalb und unterhalb der Kammer angebracht sind. Eine Probe wird auf einem Quarzglaträger horizontal in die Probenkammer eingeführt, wird horizontal beidseitig beleuchtet und koppelt dadurch die Wärmestrahlung beider Lampenreihen ein. Mit einem Thermometer, dessen Thermofühler durch den Prozesskammerverschluss geschleust ist, wird die Temperatur der Probenunterseite gemessen. Über die Lampenleistung wird die Lampentemperatur auf den Regelwert der Lampen eingestellt. Die Prozesskammer wird vor der thermischen Behandlung zunächst abgepumpt, anschließend mit Stickstoffgas N_2 geflutet und erneut auf einen Betriebsdruck von $p < 10^{-5}$ mbar evakuiert. Wie in Abbildung 2.3 dargestellt wird die Probe innerhalb weniger Sekunden auf über $T > 700^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt, anschließend wird die Temperatur der Probe auf $T \approx 800^{\circ}\text{C}$ eingestellt und für $t = 10$ min gehalten, bis die Beleuchtung abgeschaltet wird und das System abkühlt.

In dieser Arbeit wurden verschiedene RTP Anlagen zur thermischen Behandlung der Proben verwendet. Das Temperaturprofil aus Abbildung 2.3 wurde in einer Anlage des Modells *XREACT* des Herstellers *Xerion* aufgenommen.

Kapitel 3

Oxidation thermisch behandelte Titanschichten

Der n -Typ Emitter einer konventionellen kristallinen Siliziumsolarzelle wird während des Herstellungsprozesses vollflächig mit einer elektrisch isolierenden Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ beschichtet. Zur Bildung eines elektrischen Kontaktes zum n -Typ Emitter des Siliziumsubstrates muss daher zunächst die Siliziumnitridschicht durchdrungen werden. In dieser Arbeit wurden zu diesem Zweck Titanschichten auf die Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ abgeschieden und die Probe thermisch behandelt. Das Ziel ist es, mittels einer Interdiffusion zwischen einer Titanschicht und der elektrisch isolierenden Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ diese Materialien in neue, elektrisch leitfähige Phasen umzuwandeln. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der thermischen Behandlung eines solchen Schichtsystems vorgestellt. Es wird gezeigt, wie die Oxidation der Titanschicht während der thermischen Behandlung die elektrische Kontaktbildung verhindert. Schließlich werden die untersuchten Methoden vorgestellt, wie sich diese Oxidation verringern und ein elektrischer Kontakt erzeugen lässt.

3.1 Thermisch behandelte Titanschichten

Es wurde der Einfluss einer thermischen Behandlung auf die Eigenschaften einer dünnen Titanschicht untersucht. Zu diesem Zweck wurde Probenmaterial nach Abschnitt 2.3.1 mit Siliziumnitrid $\text{SiN}_x\text{:H}$ der Dicke $d = 75$ nm aus einer PECVD Anlage und anschließend mit Titan der Dicke $d > 100$ nm aus einer Elektronenstrahlverdampfung beschichtet. Der Sauerstoffgehalt der auf diese Weise behandelten Probe wurde an der Probenoberfläche mittels einer EDX Analyse zu $[\text{O}] = 5 \pm 1$ m% bestimmt.

Der Schichtwiderstand der Probenoberfläche betrug $R_{sh} = 300 \Omega/\text{sq}$.

Die Probe wurde anschließend in einer RTP Anlage thermisch behandelt. Die Behandlung erfolgte für $t = 10 \text{ min}$ bei einer Temperatur von $T = 800^\circ\text{C}$ bei stetigem Volumenstrom aus Stickstoff N_2 als Schutzgas bei Betrieb einer Vakuumanlage unter effektivem Normaldruck in der Prozesskammer. Die Abbildung 3.1 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines präparierten Querschnitts der Probe nach der thermischen Behandlung.

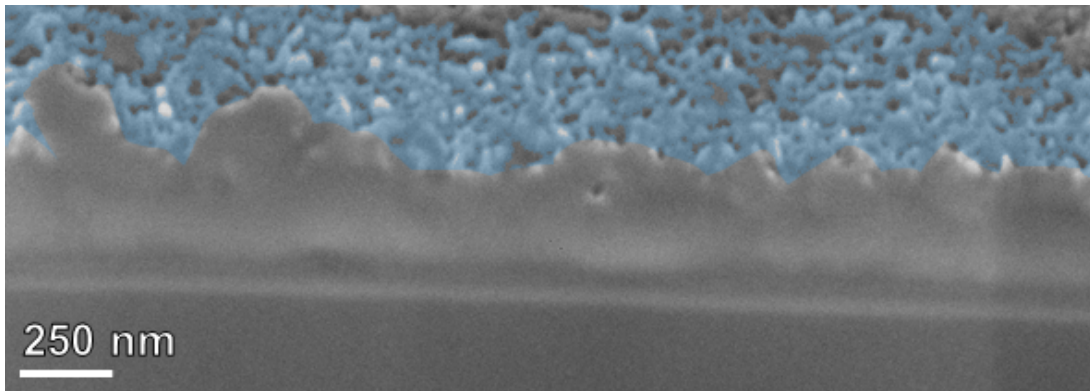


Abbildung 3.1 – REM Aufnahme des Schichtsystems $\text{SiN}_x\text{:H}$ (PECVD) $d = 75 \text{ nm}$, $\text{Ti } d > 100 \text{ nm}$. Die Probe wurde thermisch behandelt für $t = 10 \text{ min}$ bei einer Temperatur von $T = 800^\circ\text{C}$ bei stetigem Volumenstrom aus Stickstoff N_2 als Schutzgas bei Betrieb einer Vakuumanlage unter effektivem Normaldruck in der Prozesskammer. Die Oberflächenstruktur der Probe zeigt eine hohe Rauigkeit und Porosität. Die Probenoberfläche ist zur Veranschaulichung in blauer Färbung gekennzeichnet.

Aus der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme lässt sich eine hohe Rauigkeit und Porosität der behandelten Probenoberfläche erkennen. Die Analyse der Probenoberfläche mittels EDX zeigt nach der thermischen Behandlung einen Anstieg auf $[\text{O}] = 11 \pm 4 \text{ m\%}$. Der Schichtwiderstand beträgt nach der thermischen Behandlung über $R_{sh} > 5 \text{ M}\Omega/\text{sq}$. Misst man über eine lithografisch hergestellte Teststruktur mittels einer Zweipunktmessung den Kontaktwiderstand R_c zum Siliziumsubstrat beträgt dieser $R_c > 10^8 \Omega$.

Eine Oxidation der Titanschicht findet bereits vor der thermischen Behandlung statt. Durch die thermische Behandlung steigt der Sauerstoffgehalt innerhalb der Titanschicht an und das Material wird elektrisch isolierend. Ein elektrischer Kontakt zwischen dem n-Typ Emitter des Siliziumsubstrates und der Titanschicht durch die Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ kann nicht nachgewiesen werden.

Durch eine Reaktion zwischen Titan und Sauerstoff und der Bildung von Titanoxidverbindungen verändern sich die elektrischen Eigenschaften des Materials. Bei Raumtemperatur $T = 20^\circ\text{C}$ beträgt der spezifische Widerstand des elektrisch leitfähigen Titans $\rho_b \approx 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ [79, 80]. Titandioxid

TiO₂ zeigt in seiner Anatas-Phase einen spezifischen Widerstand von $\rho_b = 10^{12} \Omega \text{ cm}$ und eine Bandlücke von $E_g = 3,06 \text{ eV}$ und funktioniert damit als elektrischer Isolator [79, 80]. Titandioxid TiO₂ gilt als das Gängigste der Titanoxide mit einer Vielzahl unterschiedlicher Kristallstrukturen, wie beispielsweise den tetragonal angeordneten Mineralen der Rutil- oder Anatas-Phase oder der orthorhombischen Anordnung der Brookit-Phase [79]. Das Titan(III)-oxid Ti₂O₃ hingegen durchläuft als Volumenmaterial bei einer Temperatur von etwa $T = 175^\circ\text{C}$ einen Phasenübergang, bei welchem es bei niedrigeren Temperaturen als Halbleiter mit einer Bandlücke von $E_g = 0,2 \text{ eV}$ und höheren Temperaturen als metallischer Leiter mit einem spezifischen Widerstand $\rho_b = 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ funktioniert [81]. Zur Übersicht der unterschiedlichen Titanoxidphasen ist das Titan-Sauerstoff-Phasendiagramm in Abbildung 3.2 dargestellt.

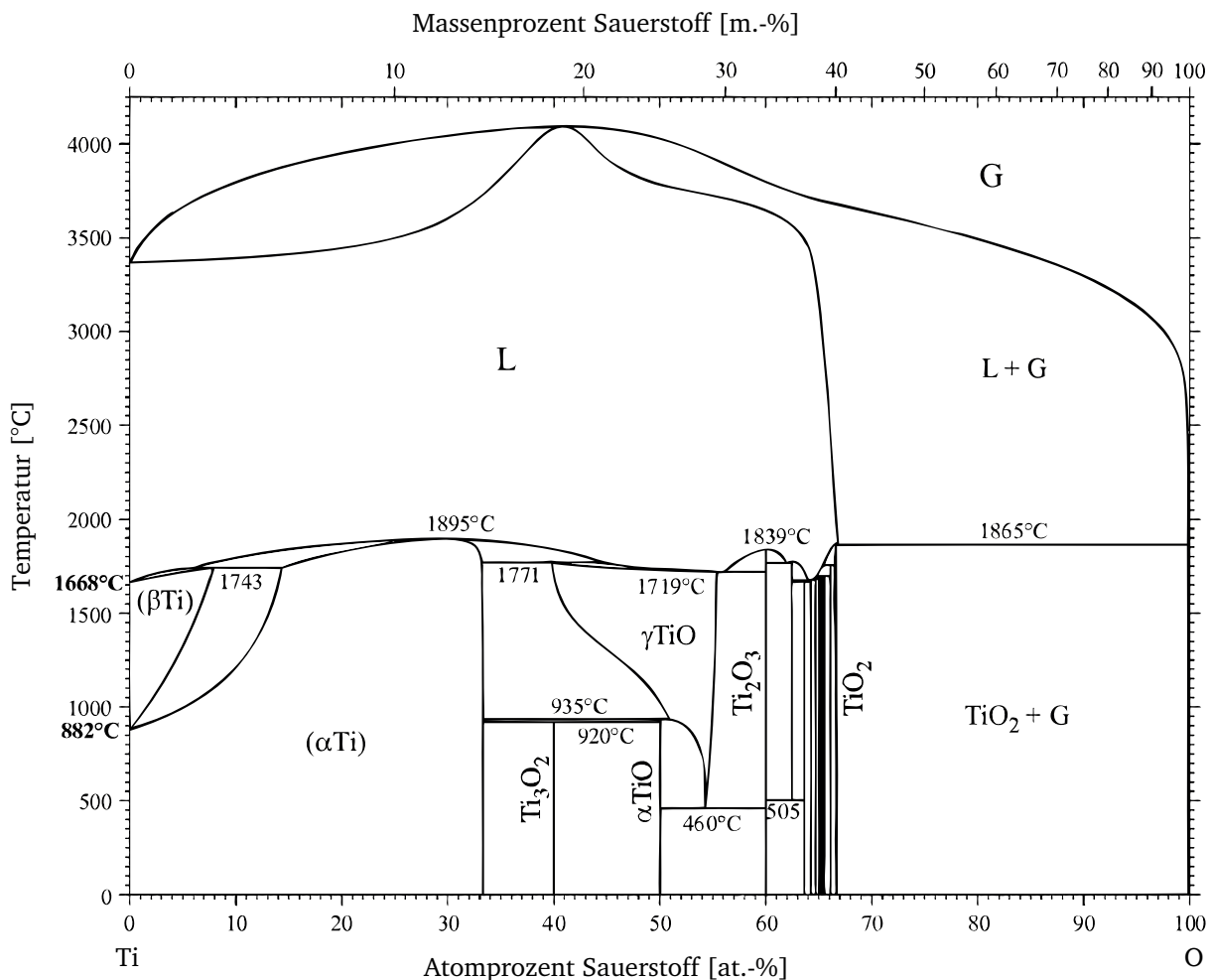


Abbildung 3.2 – Binäres Phasendiagramm zwischen Titan und Sauerstoff. [82]

Titan bildet durch seine reaktiven Eigenschaften bereits bei Raumtemperatur eine Oxidschicht

auf seiner Materialoberfläche, wenn es einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre ausgesetzt wird. Diese native Titandioxidschicht TiO_2 erreicht eine typische Dicke von 8 nm [83], die Oxidation findet spontan statt. Der Bildungsmechanismus dieser nativen Schicht ist bestimmt durch Adsorption und anschließende Dissoziation von Sauerstoffmolekülen O_2 zu Sauerstoffionen an der Substratoberfläche [84, 85]. Die Dissoziation der Sauerstoffmoleküle findet statt, indem freie Elektronen aus dem Metall das adsorbierte Sauerstoffmolekül zu Sauerstoffionen O^{2-} ionisieren. Es bildet sich eine elektrisch geladene Oberfläche und damit ein elektrisches Feld. Das Wachstum von Titandioxid TiO_2 in tieferen Materialschichten wird durch die Oxidationskinetik im Titan bestimmt und ist abhängig von der gesamten Titanschichtdicke und der Kristallstruktur [86]. Nach dem Cabrera-Mott-Modell für dünne Oxidschichten der Dicke $d < 20$ nm treibt der ionische Driftstrom durch die Bildung eines elektrischen Feldes zwischen der positiv geladenen Metall-Oxid-Grenzfläche und der negativ geladenen Gas-Oxid-Grenzfläche die Oxidation an [87]. Bei dickeren Oxidschichten ist die weitere Oxidation des Materials nach dem Wagner-Modell bestimmt über die Diffusion von Sauerstoff durch die Metalloxidschicht zur Metall-Oxid-Grenzfläche [88].

Die thermische Behandlung der Titanschicht unter Stickstofffluss als Schutzgas bei unterstützendem Betrieb einer Vakuumanlage ist keine ausreichende Maßnahme, um ihre Oxidation zu verhindern. Vergleichbare Experimente unter a) Stickstofffluss ohne Vakuumbetrieb und b) Vakuumbetrieb bei einem Betriebsdruck von $p < 10^{-5}$ mbar nach Abschnitt 2.3.3 zeigten ähnliche Ergebnisse, bei denen die behandelten Schichten als elektrische Isolatoren funktionierten.

Es ist nicht eindeutig zu belegen, aus welcher Quelle der zur Oxidation führende Sauerstoff stammt. Es ist nicht auszuschließen, dass aufgrund der Bauweise der Anlage durch das Fördern der Vakuumpumpe über Undichtigkeiten der Prozesskammer ein kontinuierlicher Luftstrom aus der Umgebungsluft in die Kammer erzeugt wird, wodurch ausreichend Sauerstoff bis zur vollständigen Oxidation der Probe vorhanden sein kann. Des Weiteren ist die Titanoberfläche der Probe zwischen den Prozessschritten des Aufdampfens bis zur thermischen Behandlung Raumluft ausgesetzt. Während dieser Zeit findet bereits eine Adsorption von Luftsauerstoff statt. Obwohl die Menge an adsorbiertem Sauerstoff sehr gering ist, steht diese Menge zur Oxidation tieferer Bereiche der Titanschicht während der thermischen Behandlung zur Verfügung.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung bilden die Grundlage für die im Folgenden vorgestellten Verfahren zur thermischen Behandlung der Titanschichten, aus welchen sich eine möglichst geringe Oxidation und damit ein möglichst geringer spezifischer Widerstand des Materials ergeben soll.

3.2 Thermisch in-situ behandelte Titanschichten

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass abgeschiedene Titanschichten bei einer Aussetzung an Raumluft Sauerstoff binden. Dadurch wird die elektrische Leitfähigkeit der Schichten beeinträchtigt. Mittels einer thermischen Behandlung dieser Titanschichten konnte kein elektrischer Kontakt zwischen dem n -Typ Emitter des Siliziumsubstrates und der Titanschicht durch die Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ hindurch gebildet werden. Zur erfolgreichen elektrischen Kontaktierung des Siliziumsubstrates soll daher eine Oxidation der Titanschichten verhindert werden. Zu diesem Zweck wurde die thermische in-situ Behandlung von Titanschichten untersucht. In diesem Verfahren wird die thermische Behandlung der Proben in der selben Anlagenkammer wie die Abscheidung der Titanschicht durchgeführt, es ist keine mechanische Manipulation der Probe notwendig. Die Titanschicht wird somit zwischen dem Abscheideschritt und der thermischen Behandlung keinem Luftsauerstoff ausgesetzt. In diesem Abschnitt werden die entsprechenden Ergebnisse vorgestellt.

Es wurde auf Proben nach Abschnitt 2.3.1 eine Siliziumnitridschicht der Dicke $d = 75 \text{ nm}$ $\text{SiN}_x\text{:H}$ aus einer PECVD Anlage gebildet und diese anschließend in einer Kathodenerstäubungsanlage mit Titan Ti der Dicke $d > 100 \text{ nm}$ beschichtet. Nach der Beschichtung wurde der Argongasfluss der Anlage abgestellt und die Kammer auf einen Betriebsdruck von $p < 10^{-5} \text{ mbar}$ evakuiert. Die in der Beschichtungskammer vorhandene Heizvorrichtung wurde auf eine Einstelltemperatur von $T = 800^\circ\text{C}$ hochgeheizt. Die Temperatur wurde für $t = 10 \text{ min}$ gehalten, anschließend kühlte das System aus. Die auf diese Weise behandelte Probe wurde mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie untersucht. Die Messprofile der Silizium-, Titan-, Stickstoff- und Sauerstoff-Caesium⁺ Moleküle als Intensität über die interpolierte Probentiefe sind in Abbildung 3.3 dargestellt.

Die Intensitätsprofile der einzelnen Elemente zeigen jeweils deutliche Merkmale. Bis zu einer Tiefe von etwa $d \approx 100 \text{ nm}$ bleibt die Intensität für Titan konstant hoch und fällt in einem Bereich zwischen $d \approx 120 \text{ nm}$ und $d \approx 150 \text{ nm}$ vollständig ab. Die Intensität für Silizium und Stickstoff ist in dem Bereich zwischen der Probenoberfläche bis zu einer Tiefe von etwa $d \approx 100 \text{ nm}$ sehr gering und steigt anschließend um mehrere Größenordnungen an. Die Intensität für Stickstoff fällt anschließend bis zu einer Tiefe von $d \approx 175 \text{ nm}$ vollständig ab. Die Intensität für Sauerstoff zeigt ihre höchsten Werte an der Probenoberfläche bis zu einer Tiefe von $d \approx 25 \text{ nm}$, verhält sich anschließend konstant, nimmt im Bereich zwischen $d \approx 100 \text{ nm}$ und $d \approx 150 \text{ nm}$ flach ab und fällt anschließend innerhalb einer geringen Tiefe vollständig ab. Einige Profilverkmale sind typisch für das Auftreten des Matrix-Effektes, siehe Abschnitt 2.2.3. Dazu gehören die erhöhte Intensität aller Elemente an der

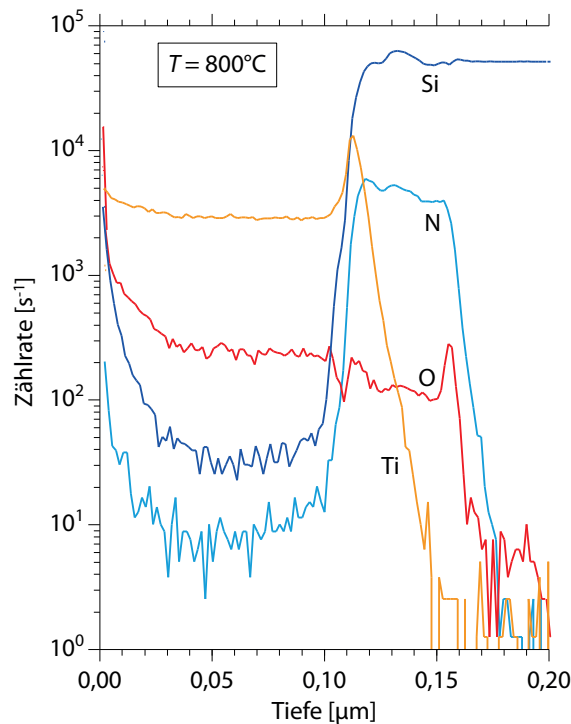


Abbildung 3.3 – Ergebnisse aus SIMS Messungen für eine thermisch in-situ behandelten Probe eines ursprünglichen Schichtsystems aus (in der Darstellung von links nach rechts) Ti - SiN_x:H auf Siliziumsubstrat bei einer Temperatur von $T = 800^{\circ}\text{C}$ für $t = 10$ min.

Probenoberfläche (im der Darstellung links), die erhöhte Intensität für Titan an den Grenzbereichen zwischen Titan und Siliziumnitrid SiN_x:H bei einer Tiefe von etwa $d \approx 120$ nm sowie die erhöhte Intensität für Sauerstoff zwischen Siliziumnitrid und dem Siliziumsubstrat bei einer Tiefe von etwa $d \approx 150$ nm. Die Überschneidung der Intensitätsprofile für Titan sowie Stickstoff und Silizium in dem Bereich zwischen $d \approx 100$ nm und $d \approx 150$ nm zeigt erste Hinweise für die Interdiffusion der ursprünglichen Titanschicht und Siliziumnitridschicht SiN_x:H.

Der Schichtwiderstand der Probenoberfläche beträgt $R_{\text{sh}} > 5 \text{ M}\Omega/\text{sq}$. Das Schichtsystem gilt damit als elektrisch isolierend. Durch die in der SIMS Messung gefundene hohe Sauerstoffintensität in der ursprünglichen Titanschicht ist es damit nicht auszuschließen, dass die Titanschicht ebenfalls zu elektrisch isolierendem Titandioxid TiO₂ oxidiert ist.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Untersuchungen zur thermischen in-situ Behandlung von Titanschichten können nicht zeigen, dass das Verfahren zur Bildung von elektrischen Kontakten geeignet ist. Insbesondere der hohe Schichtwiderstand einer solchen Schicht verhindert die elektrische Kontaktierung. Dennoch konnten durch die Intensitätsprofile der SIMS Messungen bereits erste Ergebnisse für eine Reaktion zwischen einer Titanschicht und einer Siliziumnitridschicht gefunden

werden. Zur erfolgreichen Bildung von elektrischen Kontakten durch eine Reaktion zwischen Titan und Siliziumnitrid wird im folgenden Abschnitt ein alternatives Verfahren vorgestellt.

3.3 Deckschichten zum Schutz vor Oxidation

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wurde vorgestellt, wie durch eine thermische Behandlung ab-
geschiedener Titanschichten ihr Sauerstoffgehalt steigt und die Schichten dadurch elektrisch isolie-
rend werden. Im vorherigen Abschnitt konnte nicht gezeigt werden, dass eine thermische in-situ
Behandlung der Titanschicht ausreicht, um durch eine Reaktion zwischen der Titanschicht und der
Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ einen elektrischen Kontakt zum n -Typ Emitter des Siliziumsubstrates zu
bilden. Auch in der thermischen in-situ Behandlung spielte der Sauerstoffanteil in der Titanschicht
eine wesentliche Rolle zur Beeinträchtigung der elektrischen Leitfähigkeit. Da die thermische Be-
handlung mit möglichst geringer Oxidation durchzuführen ist, wurden Deckschichten zum Schutz
der Titanschicht vor Oxidation untersucht.

Der Schutz durch eine Deckschicht wird durch die Abscheidung eines oxidationsresistenten Ma-
terials realisiert. Dabei soll die Probe nach der Titanabscheidung aus der sauerstofffreien Umgebung
der Abscheideanlage entnommen und in eine gesonderte thermische Anlage transportiert werden
können, ohne dass die Probe an Raumluft Sauerstoff bindet. Eine grundlegende Voraussetzung ist
dabei, dass eine solche Deckschicht sich in der selben Abscheidekammer wie die Titanschicht auf-
bringen lässt. Idealerweise findet die Abscheidung der Deckschicht direkt im Anschluss an die Ti-
tanabscheidung statt. Da die Deckschicht auch während und nach der Synthese auf der Titanschicht
verbleiben soll, ist neben der Oxidationsresistenz an Raumluft außerdem eine hohe elektrische Leit-
fähigkeit nach der Synthese vorausgesetzt. In diesem Abschnitt werden verschiedene Materialien auf
ihre oxidationsresistenten Eigenschaften als Deckschicht von Titanschichten vorgestellt.

In der industriell konventionellen Herstellung von Siliziumsolarzellen spielen die Metalle Silber
und Aluminium eine wesentliche Rolle. Wie in Abschnitt 1.4 beschrieben, finden beide Materialien
Anwendung als Metallisierungspasten, dabei bilden für p -Typ Solarzellen Silberpasten die Vorder-
seitenmetallisierung zum n -Typ Emitter, sowie Aluminiumpasten die Rückseitenmetallisierung zur
 p -Typ Basis. Der Metallisierungsprozess findet durch Auftrag mittels Siebdruck mit anschließendem
Feuerschritt in Luftatmosphäre unter Maximaltemperaturen von bis zu $T = 860^\circ\text{C}$ statt. Das Ma-
terial ist der Maximaltemperatur für eine Dauer von einigen wenigen Sekunden ausgesetzt. Beide
Metalle sind während dieser thermischen Behandlung gegenüber Oxidation ausreichend resistent,

um elektrische Kontakte und elektrisch leitfähige Strukturen zu bilden. Es gilt zu untersuchen, ob die Eigenschaften von Silber und Aluminium geeignet sind, um im Deckschichtverfahren die Oxidation von Titanschichten zu verhindern. In den Abschnitten 3.3.1 und 3.3.2 werden entsprechende Untersuchungen vorgestellt.

Bisher wurde das Material Siliziumnitrid vor allem in seiner Funktion als oberflächenpassivierende Antireflexschicht für Siliziumsolarzellen behandelt. Zur erfolgreichen Kontaktierung des *n*-Typ Emitters muss diese elektrisch isolierende Siliziumnitridschicht durchdrungen werden. Siliziumnitrid zeigt als keramischer Stoff hervorragende oxidationsresistente Eigenschaften und lässt sich z.B. durch Plasmaunterstützung sowohl in chemischen als auch in physikalischen Abscheidungen aus der Gasphase herstellen [89, 90]. Während eine Deckschicht aus Siliziumnitrid SiN_x direkt nach der Abscheidung zwar noch als elektrischer Isolator funktioniert, kann durch den anschließenden Hochtemperaturprozess nicht nur eine Reaktion zwischen der Titanschicht und der unterliegenden Antireflexschicht aus Siliziumnitrid $\text{SiN}_x\text{:H}$ sondern gleichzeitig auch eine Reaktion zwischen der Titanschicht und der vor Oxidation schützenden Deckschicht aus Siliziumnitrid SiN_x angestrebt werden. Dieses Mehrschichtverfahren nutzt damit zielgerichtet die Synergie zwischen den vorhandenen Materialien und ihrer jeweiligen Aufgaben im Metallisierungskonzept aus. In Abschnitt 3.3.3 werden dazu Ergebnisse aus den Untersuchungen zur reaktiven Bildung einer Siliziumnitridschicht SiN_x aus einer Kathodenzerstäubungsanlage und ihrer Anwendung als Deckschicht vorgestellt.

3.3.1 Silber (Ag) als Deckschicht

Probenmaterial nach Abschnitt 2.3.1 wurde mit einer Siliziumnitridbeschichtung $\text{SiN}_x\text{:H}$ aus einer PECVD Anlage der Dicke $d = 75$ nm und anschließend mit Titan Ti der Dicke $d > 75$ nm sowie Silber Ag der Dicke $d > 100$ nm im Deckschichtverfahren aus einer Elektronenstrahlverdampfungsanlage beschichtet. Die thermische Behandlung der Probe erfolgte für $t = 10$ min bei einer Temperatur von $T = 800^\circ\text{C}$ bei stetigem Volumenstrom aus Stickstoff N_2 als Schutzgas bei Betrieb einer Vakuumanlage unter effektivem Normaldruck in der Prozesskammer. Die Abbildungen 3.4 sowie 3.5 zeigen Querschnitte der Proben nach der thermischen Behandlung in rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

In der REM Aufnahme der gefeuerten Probe im Deckschichtverfahren mit Silber liegt eine raue Probenoberfläche vor, diese ist in der Darstellung durch eine blaue Schraffur gekennzeichnet. Darunter sind in hellem Kontrast deutliche kolumnare Strukturen orthogonal zur Probenoberfläche zu

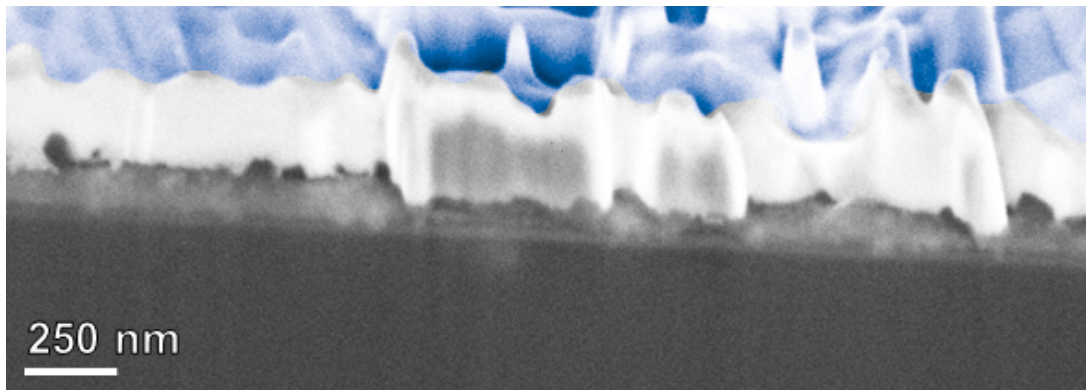


Abbildung 3.4 – REM Aufnahme des Schichtsystems Siliziumnitrid $\text{SiN}_x\text{:H}$ (PECVD) $d = 75 \text{ nm}$, Titan Ti $d > 75 \text{ nm}$ und Silber Ag $d > 100 \text{ nm}$. Die Probe wurde thermisch behandelt für $t = 10 \text{ min}$ bei einer Temperatur von $T = 800^\circ\text{C}$ bei stetigem Volumenstrom aus Stickstoff N_2 als Schutzgas bei Betrieb einer Vakuumanlage unter effektivem Normaldruck in der Prozesskammer. Die Probenoberfläche ist zur Veranschaulichung in blauer Färbung gekennzeichnet. Das in hellem Kontrast dargestellte Silbermaterial zeigt eine kolumnare Struktur orthogonal zur Probenfläche.

erkennen. Die Fähigkeit des Silbers sich in kolumnaren Strukturen anzuordnen ist bekannt und wird in anderen Bereichen ausgenutzt, um kontrolliert Nanostrukturen wachsen zu lassen [91–93]. Der Übergang zwischen diesem und dem nächsten Bereich im dunkleren Kontrast hat eine ähnliche Rauigkeit wie die Probenoberfläche. Durch die Abscheidereihenfolge lassen sich der kolumnare helle Bereich der Silberschicht, der darunterliegende dunklere Bereich mit rauem Grenzübergang zum hellen Bereich als Titanschicht sowie darunterliegend nur schwach als zwei parallele plane Grenzen erkennbar die Siliziumnitridschicht zuordnen. In der Abbildung ist unten als dunkelster Bereich das Siliziumsubstrat mit planer Oberfläche zu sehen.

Die Analyse der Probenoberfläche mittels EDX zeigt neben den erwarteten Elementen Silizium, Silber und Titan einen geringen aber signifikanten Anteil an Sauerstoff mit $[\text{O}] = 4 \pm 2 \text{ m\%}$. Der Kontaktwiderstand beträgt auf lithographisch hergestellten Teststrukturen $R_c < 10 \Omega$ und weist damit einen elektrischen Kontakt zwischen den Kontaktflächen nach. Eine genauere rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Probenquerschliffe zeigt pyramidenartige Eindrücke in das Siliziumsubstrat nach der thermischen Behandlung, siehe Abbildung 3.5.

Eine EDX Analyse dieser Eindrücke weist das Vorkommen von Silber nach. Es lässt sich kein Titan nachweisen. Die Bildung dieser Silbereindrücke in den n -Typ Emitterbereich einer Siliziumsubstratoberfläche ist ein wesentlicher Bestandteil der elektrischen Kontaktbildung beim Siebdruck von Silberpasten auf Siliziumsolarzellen, beschrieben in Abschnitt 1.5.1.

Auf pyramidisch texturierten Siliziumoberflächen bilden sich nach einer Siebdruckmetallisierung

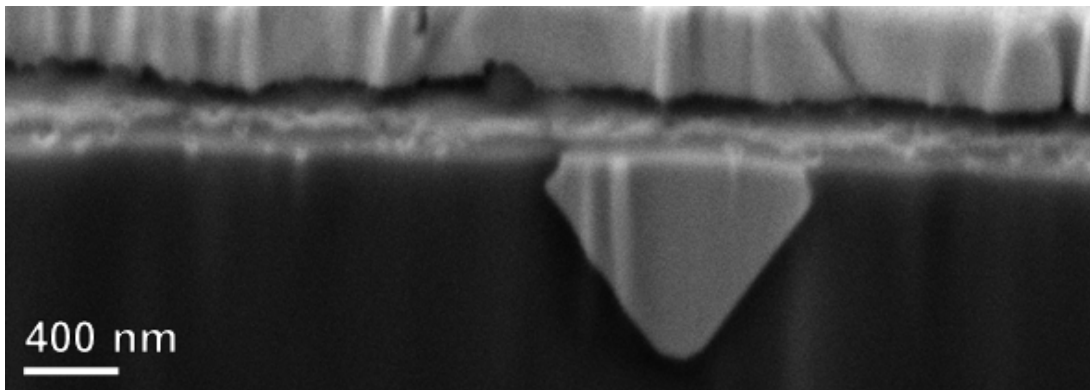


Abbildung 3.5 – REM Aufnahme des Schichtsystems Siliziumnitrid $\text{SiN}_x\text{:H}$ (PECVD) $d = 75$ nm, Titan Ti $d > 75$ nm und Silber Ag $d > 100$ nm. Die Probe wurde thermisch behandelt für $t = 10$ min bei einer Temperatur von $T = 800^\circ\text{C}$ bei stetigem Volumenstrom aus Stickstoff N_2 als Schutzgas bei Betrieb einer Vakuumanlage unter effektivem Normaldruck in der Prozesskammer. Im Siliziumsubstrat ist deutlich ein umgekehrt trigonaler Eindruck in hellem Kontrast zu erkennen. Eine EDX Analyse weist in diesem Bereich das Vorkommen von Silber jedoch nicht von Titan nach. Eindrücke dieser Art sind bekannt aus der Siebdruckmetallisierung mit Silberpasten [94–97].

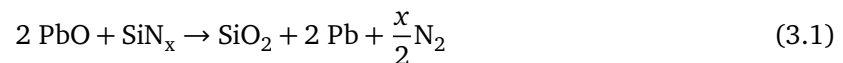
durch eine Silberpaste Silberkristallite an den Pyramidenspitzen aus, während Untersuchungen mit aufwändigen Ätzverfahren darauf hinweisen, dass diese Silberkristallite den größten Anteil zum elektrischen Stromtransport zum Kontaktfinger der Solarzelle beitragen [95]. Sowohl die Dichte als auch die Größe der Silberkristallite in einer gegebenen Substratoberfläche nimmt mit der Konzentration des inaktiven Phosphors im Silizium aus der POCl_3 Diffusion zu, wodurch der elektrische Kontaktwiderstand zwischen Emitter und Metallisierung sinkt. Silberkristallite dieser Art werden auch bei der Metallisierung von p^+ Emittern von n -Typ Solarzellen gefunden [98, 99]. Auch in undotierten Siliziumproben findet eine Silberkristallitbildung statt, wenn auch mit deutlich geringerer Kristallitgröße. Während elektrisch inaktive Defekte im Siliziumsubstrat, wie Korngrenzen oder Versetzungen im Gitter, die Keimbildung für solche Silberkristallite fördern, wachsen diese Keime nicht weiter [96].

Während im Silbersiebdruck jedoch die Metallisierungspaste eine Glasfritte enthält, deren Aufgabe es ist, die Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ zu öffnen, um einen elektrischen Kontakt zum darunterliegenden Emitter zu bilden, wurden in den obigen Untersuchungen zur titanbasierten Metallisierung mit Silber im Deckschichtverfahren keine zusätzlichen Ätzmittel verwendet. Dennoch zeigt die Bildung von Silberkristalliten wie aus Abbildung 3.5 ersichtlich einen Transport von Silber aus der Deckschicht durch die darunterliegende Titan- sowie Siliziumnitridschicht bis zur Siliziumsubstratoberfläche. Aus den oben vorgestellten Erfahrungen aus der Silbersiebdruckmetallisierung liegt die Vermutung nahe, dass die Bildung des elektrischen Kontakt in der vorgestellten Untersuchung silberbasiert durch die Bildung der Kristallite an der Emitteroberfläche stattfindet. Es können keine

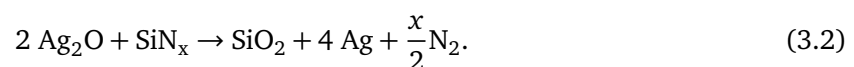
Hinweise auf eine titanbasierte Transformation der Siliziumnitridschicht gefunden werden. Es bleibt die Frage, auf welche Art und Weise Silber aus der Deckschicht die Titanschicht sowie insbesondere die Siliziumnitridschicht durchdringen kann, um im darunterliegenden Substrat auskristallisieren zu können.

Die Diffusion von Silber in die Titanschicht wird durch den Konzentrationsunterschied der Elemente in den beiden Schichten bestimmt. Die Mobilität von Silber in Titan ist abhängig von der vorliegenden Titankristallphase. Für die Diffusion von Silber in Titan der α -Phase (vgl. Phasendiagramm in Abbildung 3.2) zeigt die Arrheniusgleichung der Diffusionskonstante lineares Verhalten mit typischen Parametern der maximalen Diffusionskonstante D_0 und der Aktivierungsenergie E_A für substitutionelle Diffusion [100, 101]. Die Diffusion von Silber in Titan wird daher als langsame Diffusion bezeichnet [102].

In Abschnitt 1.5.1 wurde ein Modell zur elektrischen Kontaktbildung im Silbersiebdruck vorgestellt. Es existieren weitgehende Untersuchungen zur Öffnung der Siliziumnitridschicht im Silbersiebdruckverfahren, aus welchen verschiedene Modelle zum Prozess diskutiert werden. Die Oxidation des Siliziumnitrids zu Siliziumdioxid ist dabei der bestimmende Mechanismus, allerdings beschreiben die unterschiedlichen Modelle die Reaktion einerseits durch eine Reduktion der Bleiglasfritte [103, 104] durch



und andererseits durch eine Reduktion von Silberoxid [105, 106], welches durch Lösung in der Bleiglasfritte mit einer Konzentration von bis zu 5 m.% vorliegt [107, 108]:



Reines Silberoxid Ag_2O zersetzt sich zwar unter thermischer Behandlung, kann jedoch in Glaslösung auch bei höheren Temperaturen thermisch stabil vorliegen. Dadurch sind beide Reaktionsmechanismen für die Oxidation der Siliziumnitridschicht thermodynamisch geeignet, auch wenn Modelluntersuchungen ergeben haben, dass in einem Silberpastenverfahren die Reaktion unter der Reduktion von Bleioxid der dominierende Mechanismus ist (vgl. Abschnitt 1.5.1) [33].

Die vorgestellten Erkenntnisse sind nicht ausreichend, um ein zusammenhängendes Modell zur Kontaktbildung der durchgeführten Untersuchung zu bilden. Dennoch geben sie Hinweise auf Me-

chanismen, die aus anderen Vorgängen bekannt sind. Im Folgenden wird ein erstes Modellkonzept vorgestellt:

1. Das Silber der Deckschicht oxidiert vor (z.B. durch Adsorption, siehe Abschnitt 3.1) bzw. während der thermischen Behandlung und bildet Silberoxid Ag_2O .
2. Das Silberoxid Ag_2O bleibt thermisch erhalten, wenn es in kristallinem Titan gelöst ist, wodurch das Silber ionisiert als Ag^+ vorliegt.
3. Der Transport von ionisiertem Sauerstoff O^{2-} und Silber Ag^+ findet bis an die Siliziumnitridoberfläche statt.
4. Die Öffnung des Siliziumnitrids sowie die Keim- und Kristallitbildung des Silbers im Siliziumsubstrat finden durch Reduktion des Silberoxids statt (Gl. 3.2 und 1.9).

Einige Argumente unterstreichen den vorgestellten Kontaktbildungsmechanismus. Der Oxidationsvorgang von Silber bei Raumtemperatur und unter thermischer Behandlung ist ausreichend untersucht und verstanden [109–111]. Die Transportmechanismen von Sauerstoff in Titan wurden in Abschnitt 3.1 vorgestellt [100, 101]. Die Diffusion zwischen Titan und Silber ist aus Untersuchungen zur Bildung von Legierungen bekannt [102, 112]. Die silberoxidbasierten Reduktionsmechanismen zur Reaktion mit Silizium und Siliziumnitrid wurden im obigen Abschnitt diskutiert und stimmen mit der Messung eines sauerstofffreien Silberkristalliten im Siliziumsubstrat überein [105–107].

Gleichzeitig bleiben jedoch einige Zusammenhänge ungeklärt. Die thermische Stabilität von Silberoxid Ag_2O bei hohen Temperaturen wurde zwar in Glaslösung beobachtet, jedoch liegen keine Untersuchungen zur thermischen Stabilität von Silberoxid Ag_2O in Titanlösung vor. Silberoxid Ag_2O verhält sich in Titandioxidlösung TiO_2 instabil [113]. Des Weiteren besitzt Silber im Vergleich zu Titan unter Standardbedingungen ein höheres Standardelektrodenpotential, was ein Indikator für eine bevorzugte Bildung von Titan-Sauerstoffbindungen und eine Rekombination von Silberionen Ag^+ sein kann. Da zur Oxidation von Siliziumnitrid und Silizium in beiden Fällen Silberionen notwendig sind, ist die Verfügbarkeit der Silberionen für beide Reaktionen durch die Beweglichkeit des Silbers in Titan beschränkt, welche auf die Diffusionsgeschwindigkeit der Selbstdiffusion des Titans limitiert ist. Schließlich ist das Diffusionsverhalten zwischen Titan und ionisiertem Silber Ag^+ nicht notwendigerweise identisch mit der vorgestellten Diffusion zwischen Titan und Silber.

Basierend auf den in dieser Arbeit gefundenen Erkenntnissen könnten weitere Untersuchungen dabei helfen, ein besseres Verständnis zum Kontaktbildungsmechanismus unter der Wechselwirkung zwischen Silber und Titan zur Siliziumsolarzellenoberfläche zu gewinnen. Durch Austausch des Schutzgases mit sauerstoffhaltiger Raumluft während der thermischen Behandlung lässt sich der Einfluss der Oxidation auf den Mechanismus beobachten, da auch der thermische Prozess zur Kontaktbildung von Silberpasten auf Siliziumsolarzellen an Raumluft stattfinden muss. Verringert man die Titanschichtdicke des Schichtsystems, verringert man den Transportweg des Silbers zur Siliziumnitrid- bzw. Siliziumoberfläche und kann neue Einschätzungen zur Rolle des Titans bei der Kontaktbildung gewinnen.

Durch ein tieferes Verständnis für den Kontaktbildungsmechanismus im System Silber und Titan zur Siliziumsolarzelle lässt sich potentiell ein zuverlässiges Metallisierungskonzept entwickeln. Diese Zuverlässigkeit erlaubt die Bestimmung von beispielsweise spezifischen Kontaktwiderständen, Einflüssen auf die Siliziummaterialqualität nach einer Kontaktbildung und den thermischen Anforderungen. Schlussendlich kann ein Metallisierungskonzept, das auf einer bleifreien Kontaktbildung von Silberpasten basiert, den industriellen Standard der bleihaltigen Silberpasten ablösen.

3.3.2 Aluminium (Al) als Deckschicht

Das Schichtsystem im Deckschichtverfahren aus Aluminium besteht aus einer Siliziumnitridbeschichtung $\text{SiN}_x\text{:H}$ aus einer PECVD Anlage der Dicke $d = 75$ nm und einer anschließenden Beschichtung mit Titan der Dicke $d > 75$ nm sowie Aluminium der Dicke $d > 100$ nm. Die Behandlung der Probe erfolgte bei stetigem Volumenstrom aus Stickstoff N_2 als Schutzgas bei Betrieb einer Vakuumanlage unter effektivem Normaldruck in der Prozesskammer, die Dauer und Temperatur der Behandlung sind jeweils angegeben. Die Abbildungen 3.6 a) - d) zeigen Querschnitte der Proben nach der thermischen Behandlung in rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

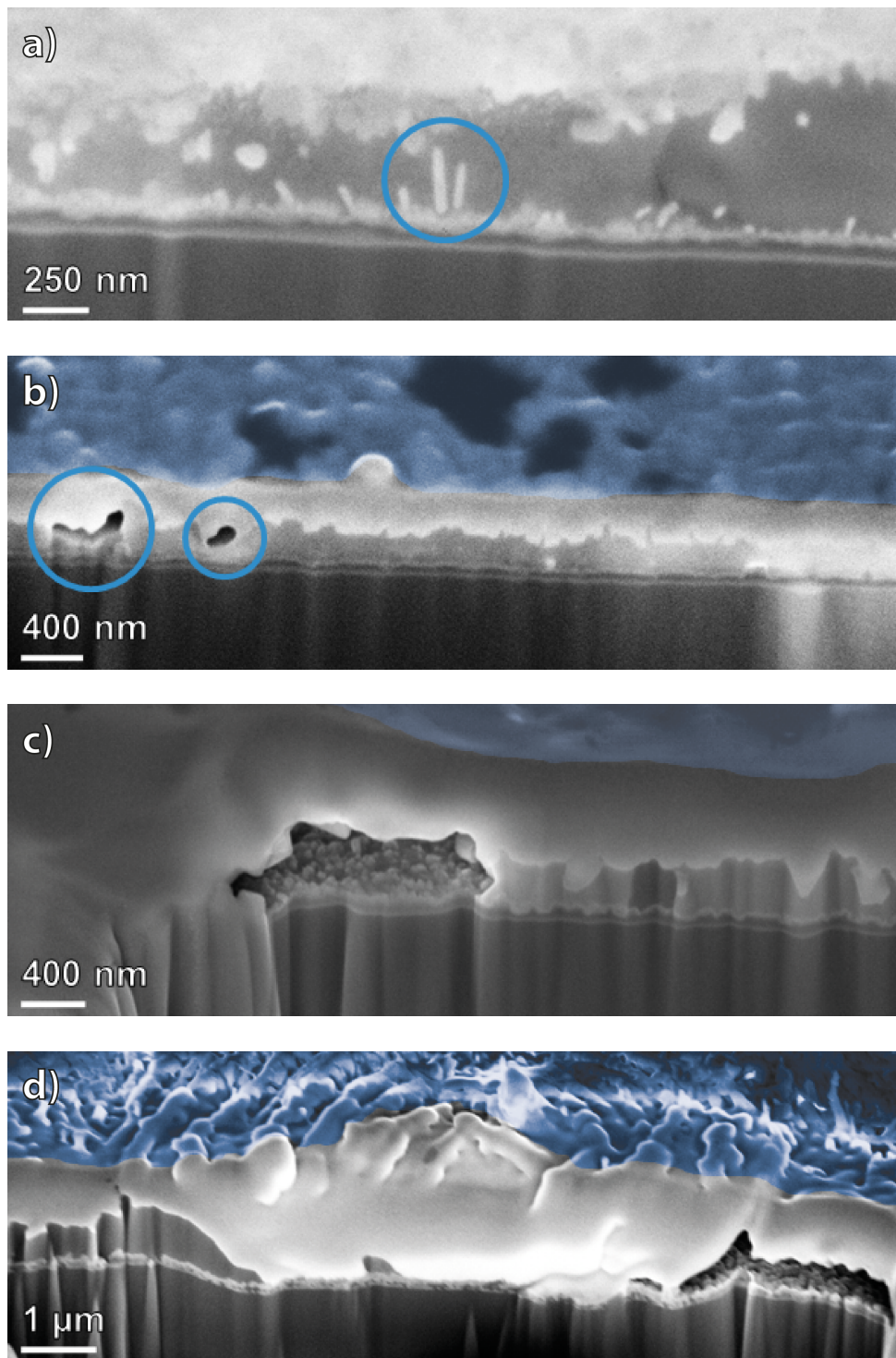


Abbildung 3.6 – REM Aufnahmen verschiedener Proben des Schichtsystems Siliziumnitrid $\text{SiN}_x\text{:H}$ (PECVD) $d = 75 \text{ nm}$, Titan Ti $d > 75 \text{ nm}$ und Aluminium Al $d > 100 \text{ nm}$. Die Probenoberfläche ist zur Veranschaulichung in blauer Färbung gekennzeichnet. Die Proben wurden bei stetigem Volumenstrom aus Stickstoff N_2 als Schutzgas bei Betrieb einer Vakuumanlage unter effektivem Normaldruck in der Prozesskammer thermisch behandelt für unterschiedliche Dauern und Temperaturen. Von oben: a) $t = 10 \text{ min}$ von $T = 800^\circ\text{C}$, b) $t = 30 \text{ min}$ von $T = 800^\circ\text{C}$, c) $t = 30 \text{ min}$ von $T = 900^\circ\text{C}$, d) $t = 30 \text{ min}$ von $T = 1000^\circ\text{C}$. Mit zunehmender Dauer und Temperatur ändert sich die Morphologie des Schichtsystems deutlich.

Aus den Aufnahmen wird deutlich, wie sich die morphologische Struktur des Schichtsystems bei zunehmender Dauer und Temperatur der thermischen Behandlung verändert. Bei allen durchgeführten Parametern wird der Schmelzpunkt von Aluminium bei $T = 660^\circ\text{C}$ überschritten, wodurch Aluminium zumindest teilweise in flüssiger Form vorliegt und die Bildung von Titan-Aluminiden wie beispielsweise TiAl_3 , TiAl oder Ti_3Al begünstigt wird [114, 115].

Bereits unter den Parametern a) $t = 10$ min und $T = 800^\circ\text{C}$ sind die Grenzflächen zwischen der Antireflexschicht, Titan und Aluminium zerklüftet und rau. Durch die Hell-Dunkel-Kontraste sind Einschlüsse in der mittleren Schicht zu erkennen (im Kreis markiert). Eine EDX Analyse weist in diesem Bereich eine elementare Zusammensetzung nach Tabelle 3.1 nach.

Tabelle 3.1 – Elementare Zusammensetzung des im Kreis markierten Bereiches aus Abbildung 3.6 a).

Element	m%	σ (m%)
Al	54	9
Ti	31	10
O	10	2
C	5	1

Der Sauerstoffgehalt liegt laut der EDX Analyse bei etwa 10 ± 2 m%. Unter einer lithographischen Teststruktur konnte kein elektrischer Kontakt nachgewiesen werden ($R_c > 10^8 \Omega$). Die entsprechenden Parameter sind daher nicht für das Deckschichtverfahren zur titanbasierten Kontaktierung geeignet.

Erhöht man jedoch die Dauer und Temperatur der Behandlung, folgen interessante Beobachtungen. Ab einer Dauer von b) $t = 30$ min bei $T = 800^\circ\text{C}$ bilden sich im Schichtsystem Kavitäten zwischen den unterschiedlich kontrastierten Bereichen, diese sind in der Abbildung 3.6 b) mit blauen Kreisen gekennzeichnet. Der Sauerstoffgehalt steigt auf bis zu 18 ± 1 m% an. Durch Teststrukturen lässt sich ein elektrischer Kontaktwiderstand nachweisen ($R_c < 10^5 \Omega$). Durch weiteres Erhöhen der Temperatur auf c) $t = 30$ min bei $T = 900^\circ\text{C}$ sowie d) $t = 30$ min bei $T = 800^\circ\text{C}$ nimmt die Größe der Kavitäten zu, gleichermaßen steigt die Rauigkeit und Zerklüftung der Schichtoberflächen und Grenzflächen. Der elektrische Kontaktwiderstand bleibt weiterhin nachweisbar. In Abbildung 3.6 d) sind im durchgehend hellen Bereich oberhalb des Substrates mittels EDX Anteile von 49 ± 2 m% Sauerstoff sowie 46 ± 2 m% Aluminium nachweisbar.

Es ist in dieser Arbeit nicht nachzuweisen, auf welche Art und Weise der elektrische Kontakt sich bei der vorgestellten Versuchsreihe mit Aluminium als Deckschicht bildet. Die zur Kontaktbildung

erforderlichen hohen Temperaturen bewirken außerdem außerordentliche strukturelle Veränderungen wie Zerklüftungen und Kavitätbildungen im Schichtsystem, wodurch im Anwendungsfall der Solarzelle eine Beschädigung des Substrates nicht auszuschließen ist. Weitere Untersuchungen im vorgestellten Schichtsystem Aluminium und Titan können jedoch dabei helfen, ein größeres Verständnis zwischen der Legierungsbildung der beiden Stoffe zu gewinnen [116].

3.3.3 Siliziumnitrid (SiN_x) als Deckschicht

Ein Siliziumsubstrat nach Abschnitt 2.3.1 wurde in einer Kathodenerstäubungsanlage mit einer Siliziumnitridschicht SiN_x aus einer reaktiven Abscheidung beschichtet. Die Schichtdicke betrug etwa $d > 500$ nm. Als Ausgangsmaterial für die Zerstäubung wurde eine Siliziumplatte verwendet, die Zerstäubung fand unter Argongasfluss mit Beimischung von Stickstoffgas zur reaktiven Bildung von Silizium-Stickstoff-Bindungen statt. Abbildungen 3.7 sowie 3.8 stellen die Ergebnisse aus fourier-transformierter Infrarotspektroskopie der Siliziumnitridschichten dar.

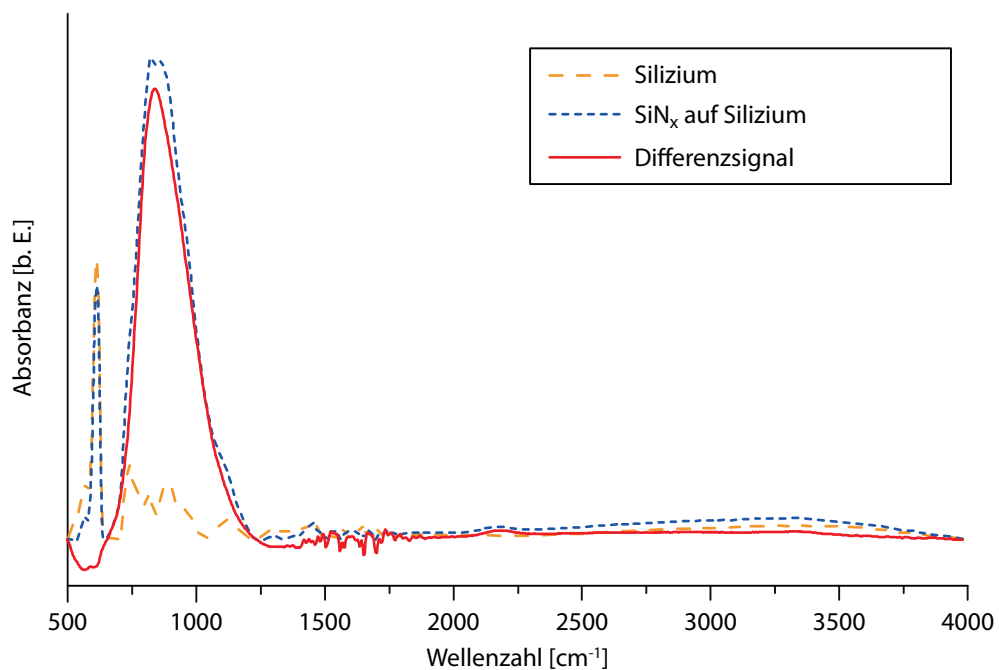


Abbildung 3.7 – FTIR-Spektrogramm zu reaktiv abgeschiedenem Siliziumnitrid aus einer HF-Kathodenerstäubung auf Siliziumsubstrat. Die Absorbanz ist in logarithmischer Skalierung dargestellt. Die Spektroskopiedaten sind normiert durch die Differenz einer Messung des Siliziumsubstrates. Das Absorbanzsignal bei 860 cm^{-1} der asymmetrischen Si-N Streckschwingung ist deutlich zu erkennen. [117, 118]

Das Ergebnis der FTIR Spektroskopie wird durch eine Differenz aus den Messsignalen zweier Proben erzeugt. Das Messergebnis einer Substratmessung wird zur Normierung vom Ergebnis

der Probenmessung abgezogen. Es ergibt sich eine Grundlinienkorrektur im Differenzsignal, wodurch nicht relevante Messsignale wie beispielsweise das Absorbanzsignal der Si-Si Bindung bei etwa 610 cm^{-1} [119] sowie Reflexionen im Kammerinneren ausgeblendet sind. Das Differenzsignal ist in Abbildung 3.7 für eine vereinfachte Visualisierung in einer durchgehend roten Linie dargestellt. Das Absorbanzsignal bei 860 cm^{-1} der asymmetrischen Si-N Streckschwingung ist deutlich zu erkennen [117, 118]. Die hohe Halbwertsbreite der Si-N Schwingung kommt durch die typischerweise amorphe Struktur von Siliziumnitridschichten zustande, in welchen übliche Konfigurationen von Siliziumatomen in Bindung mit bis zu vier Stickstoffatomen in einer nicht exakten tetraedrischen Geometrie vorliegen [120]. Bestimmende Parameter für die Abscheidung einer Siliziumnitridschicht aus einer Hochfrequenzkathodenzerstäubung (auch: HF-Kathodenzerstäubung) sind die Hochfrequenzleistung, der Druck in der Abscheidekammer sowie die sich daraus ergebende Abscheiderate. Die morphologische Stabilität von dünnen Siliziumnitridschichten aus einer HF-Kathodenzerstäubung nimmt durch geringere innere Verspannungen bei größeren Schichtdicken zu [121, 122]. Siliziumnitridschichten mit einer hohen Dichte zeigen Resistenz gegenüber einer Eindiffusion von Sauerstoff und dienen damit als effektive Sauerstoffbarrieren [123, 124]. Sowohl die Härte als auch die Dichte einer Siliziumnitridschicht steigen mit zunehmendem Stickstoffgehalt N der Schicht, bis zu einem Maximalwert der Dichte von $\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 3,2\text{ g/cm}^3$ bei der stöchiometrischen Zusammensetzung Si_3N_4 [125]. Mit steigendem Siliziumanteil nimmt die Oberflächenoxidation der Siliziumnitridschichten zu [126, 127]. Dies wird auf die höhere Stabilität der Si-N Bindungen im Vergleich zu Si-Si Bindungen zurückgeführt. Durch eine Auswertung der Si-H und N-H Absorbanzsignale einer FTIR-Analyse lässt sich das Verhältnis von Silizium zu Stickstoff in einer Siliziumnitridschicht bestimmen. In Abbildung 3.8 ist der entsprechende Bereich der obigen Messung dargestellt.

In dieser Darstellung sind deutliche Absorbanzsignale bei 2160 cm^{-1} sowie bei 3350 cm^{-1} zu erkennen, diese lassen sich der Si-H Streckschwingung bzw. der N-H Streckschwingung von Siliziumnitrid zuordnen [117, 128]. Obwohl während der Abscheidung keine Beimischung von Wasserstoff als Reaktivgas erfolgte, bilden sich die Signale der Silizium-Wasserstoff bzw. Stickstoff-Wasserstoff Bindungen im FTIR-Spektrum aus.

Über die Signalfächen der Si-H und N-H Bindungen lässt sich nach Lanford et al. das atomare Verhältnis von Silizium zu Stickstoff in der abgeschiedenen SiN_x Schicht abschätzen [117, 129, 130]:

$$\frac{1}{x} = \frac{\text{Si}}{\text{N}} = 0,084 \frac{[\text{Si-H}]}{[\text{N-H}]} + 0,70 = 0,77 \pm 0,04. \quad (3.3)$$

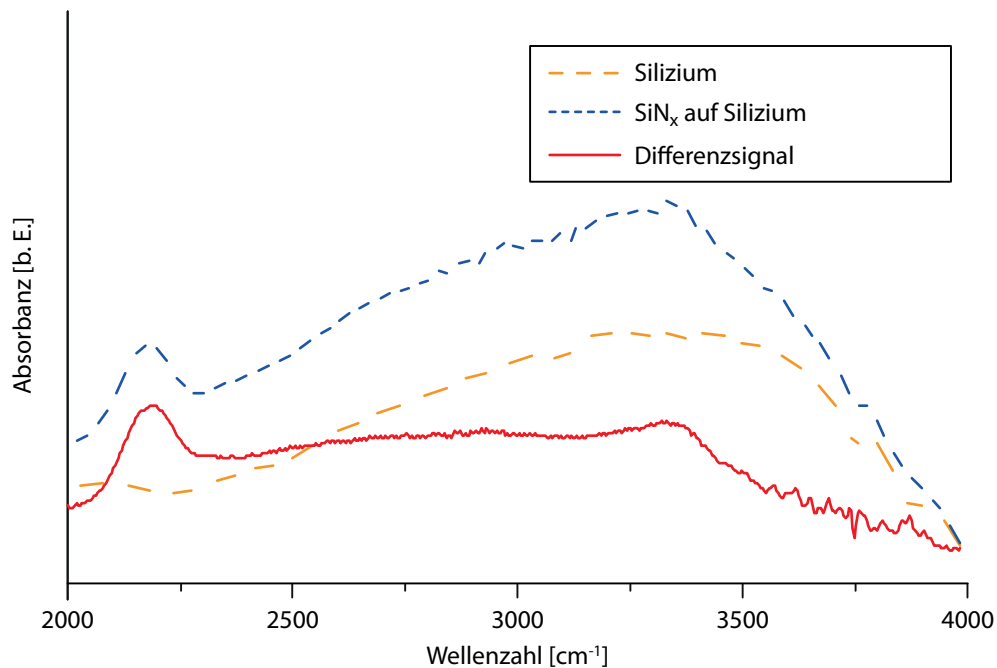


Abbildung 3.8 – FTIR-Spektrogramm zu reaktiv abgeschiedenem Siliziumnitrid aus einer HF-Kathodenzerstäubung auf Siliziumsubstrat. Die Absorbanz ist in logarithmischer Skalierung dargestellt. Die Spektroskopiedaten sind normiert durch die Differenz einer Messung des Siliziumsubstrates. Dargestellt ist die selbe Messung wie unter Abbildung 3.7 bei einer höheren Auflösung der Absorbanz (in beliebigen Einheiten). In dieser Darstellung sind die Absorbanzsignale der Si-H Bindung bei 2160 cm^{-1} sowie der N-H Bindung bei 3350 cm^{-1} zu erkennen [117].

Im Vergleich zu stöchiometrischem Siliziumnitrid Si_3N_4 liegt somit durch die Abscheidung eine etwas siliziumreichere Schicht $\text{SiN}_{0,77} = \text{Si}_{3,1}\text{N}_4$ vor. Eine zusätzliche EDX Analyse zeigt das Vorkommen von Sauerstoff in der abgeschiedenen Siliziumnitridschicht, siehe Tabelle 3.2.

Tabelle 3.2 – EDX Messung zu reaktiv abgeschiedenem Siliziumnitrid aus einer HF-Kathodenzerstäubung auf Siliziumsubstrat.

Element	m%	σ (m%)
Si	66	1
N	32	1
O	2	1

Durch die FTIR-Spektrogramme lassen sich Wasserstoffbindungen in der abgeschiedenen Siliziumnitridschicht nachweisen. Die EDX-Analyse weist einen geringen Massenteil von $[\text{O}] = 2 \pm 1\text{ m\%}$ an Sauerstoff in der Siliziumnitridschicht nach. Obwohl während der Abscheidung weder Sauerstoff noch Wasserstoff als Gase oder in gebundener Form beigemischt wurden, lassen sich ihre Elemente in der Abscheidung wiederfinden.

Die Abscheidung von Silizium-Sauerstoff-Stickstoff-Schichten, sogenannten Siliziumoxynitriden, ist weitläufig bekannt und wird durch die zusätzliche Beimischung von O_2 oder NO_2 als Reaktivgas zur Siliziumnitridbeschichtung kontrolliert [131]. In dieser Arbeit ist die wahrscheinlichste Quelle für die Aufnahme von Sauerstoff und Wasserstoff in die abgeschiedene Schicht anlagenbedingter Restwasserdampf, welcher in der Abscheidekammer, dem Abscheidematerial sowie an den Kühlleitungen adsorbiert vorliegen kann [132]. Selbst die Durchführung von oben genannten Vorkehrungsmaßnahmen wie dem Vorheizen des System vor der Abscheidung oder einer Vorabscheidung bei geschlossenem Verschluss zum Ausgangsmaterial kann dieser Kontamination nur bedingt entgegenwirken.

Eine Optimierung der durch reaktive Kathodenzerstäubung abgeschiedenen Siliziumnitridschicht SiN_x kann durch unterschiedliche Parameter angestrebt werden. Durch eine gezielte Beimischung von Wasserstoff als zusätzliches Reaktionsgas lässt sich die Silizium-Wasserstoff sowie Silizium-Stickstoff Bindung im Siliziumnitrid kontrollieren. Desweiteren lässt sich statt einem Ausgangsmaterial aus reinem Silizium ein Ausgangsmaterial aus Siliziumnitrid Si_3N_4 verwenden, dabei beeinflusst ein zusätzlicher Stickstofffluss als Reaktionsgas die chemische Stabilität der Schicht positiv [133]. Geeignete Ziele zur Optimierung der Siliziumnitridabscheidung sind unter anderem eine Absenkung des Sauerstoffgehalts im gesamten Schichtsystem sowie die Verbesserung der Kontakteigenschaften von Titan-Siliziumnitrid-Kontakten (siehe Abschnitt 4.4).

Um die Eignung einer Siliziumnitridschicht SiN_x als Deckschicht für Titanschichten zu untersuchen, wurden Titan-Siliziumnitrid-Schichten hergestellt und einer thermischen Behandlung unterzogen. Hierfür wurde ein Siliziumsubstrat nach Abschnitt 2.3.1 mit einer vorab abgeschiedenen $d = 75$ nm dicken $SiN_x:H$ Schicht aus einer PECVD Anlage in einer Kathodenstrahlanlage mit einer Titanschicht Ti der Dicke $d > 75$ nm und anschließend mit Siliziumnitrid SiN_x der Dicke $d > 25$ nm beschichtet. Die thermische Behandlung erfolgte in einer gesonderten Heizkammer bei einer Proben-temperatur von $T = 800^\circ C$ für $t = 10$ min nach Abschnitt 2.3.3. Tabelle 3.3 zeigt das Ergebnis der energiedispersiven Röntgenspektroskopie zum Nachweis des Sauerstoffgehaltes des Schichtsystems vor und nach der thermischen Behandlung.

Vor der thermischen Behandlung ist kein signifikanter Anteil Sauerstoff in der Probe zu erkennen, nach der thermischen Behandlung steigt der Anteil auf $[O] = 4 \pm 1m\%$ an. Der Schichtwiderstand der Probenoberfläche beträgt nach der thermischen Behandlung $R_{sh} \approx 11 \Omega/sq$. Durch eine lithographisch hergestellte Teststruktur wird mittels einer Zweipunktmessung der Kontaktwi-

Tabelle 3.3 – EDX Messungen Titan-Siliziumnitrid-Schichten. Das Titan ist durch eine Siliziumnitridschicht SiN_x vor Oxidation geschützt. Die Werte sind für vergleichbare Proben vor und nach einer thermischen Behandlung bei $T = 800^\circ\text{C}$ für $t = 10$ min nach Abschnitt 2.3.3 angegeben.

	vor therm. Behandlung	nach therm. Behandlung
Element	$m\% \pm \sigma(m\%)$	
Si	69 ± 1	67 ± 1
Ti	21 ± 1	20 ± 1
N	10 ± 1	9 ± 1
O	-	4 ± 1

derstand R_c bestimmt. Dieser beträgt vor der thermischen Behandlung $R_c > 10^8 \Omega$, dadurch gelten die Kontaktpunkte als voneinander elektrisch isoliert. Nach der thermischen Behandlung senkt sich der Kontaktwiderstand auf $R_c < 1800 \Omega$ ab.

Obwohl sich nach der thermischen Behandlung ein deutlicher Anteil an Sauerstoff in der Probe nachweisen lässt, zeigt die Untersuchung einen elektrischen Kontakt zum n -Typ Emitter des Siliziumsubstrates. Dieses Ergebnis veranlasst weiterführende Untersuchungen thermisch behandelte Titan-Siliziumnitrid-Schichten. Diese werden in Kapitel 4 vorgestellt.

3.3.4 Titannitrid (TiN) als Deckschicht

Im vorherigen Abschnitt wurden die Eigenschaften einer mit Siliziumnitrid SiN_x geschützten Titanschicht nach einer thermischen Behandlung vorgestellt. Es konnte gezeigt werden, dass in einem solchen Schichtsystem eine geringere Einlagerung von Sauerstoff stattfindet als im Vergleich zu einer ungeschützten Titanschicht. Außerdem konnte anhand einer Zweipunktmessung ein elektrischer Kontakt durch ein solches Schichtsystem zur n -Typ Emitterschicht eines Siliziumsubstrats nachgewiesen werden. Als Alternative zu Siliziumnitrid als Deckschicht wurden Untersuchungen mit reaktiv abgeschiedenem Titannitrid aus einer Kathodenzerstäubung als Deckschicht durchgeführt.

Ein Siliziumsubstrat nach Abschnitt 2.3.1 mit einer vorab abgeschiedenen $d = 75$ nm dicken $\text{SiN}_x\text{:H}$ Schicht aus einer PECVD Anlage wurde in einer Kathodenstrahlanlage mit einer Titanschicht Ti der Dicke $d > 75$ nm und anschließend mit Titannitrid TiN der Dicke $d > 25$ nm beschichtet. Die thermische Behandlung erfolgte in einer gesonderten Heizkammer bei einer Proben temperatur von $T = 800^\circ\text{C}$ für $t = 10$ min nach Abschnitt 2.3.3.

Vor der thermischen Behandlung betrug der Kontaktwiderstand aus einer Zweipunktmessung $R_c > 10^8 \Omega$, der Schichtwiderstand $R_{sh} \approx 16 \Omega/\text{sq}$ sowie die Sauerstoffkonzentration aus einer EDX

Messung $[O] = 2 \pm 1 \text{ m\%}$. Nach der thermischen Behandlung fiel der Kontaktwiderstand ab auf $R_c \approx 1100 \Omega$, der Schichtwiderstand blieb unverändert bei etwa $R_{sh} \approx 16 \Omega/\text{sq}$ und die Sauerstoffkonzentration aus der EDX Messung stieg an auf $[O] = 5 \pm 1 \text{ m\%}$. Die Ergebnisse zeigen, dass auch reaktiv abgeschiedenes Titanitrid sich als Deckschicht zur Kontaktbildung eignet. Die Verwendung von Titanitrid als Deckschicht wird im Ausblick in Abschnitt 5.4 genauer diskutiert. Für die weiteren Untersuchungen dieser Arbeit wurde Siliziumnitrid als Deckschicht gewählt, da bereits vorhandenes Titanitrid die Bestimmung der Interdiffusion und insbesondere der neu gebildeten Phasen nach einer thermischen Behandlung stört.

3.4 Weitere thermisch behandelte Metallschichten

In den vorherigen Abschnitten wurden Untersuchungen zur Bildung von elektrischen Kontakten durch eine Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ hindurch zum n -Typ Emitter des Siliziumsubstrates durch eine thermische Behandlung von Titanschichten vorgestellt. Es wurde gezeigt, dass aufgrund der Oxidation von Titan eine einfache thermische Behandlung nicht ausreicht, um solche Kontakte zu bilden und besondere Verfahren angewendet werden müssen, um eine solche Oxidation zu verhindern. Es ist daher sinnvoll, alternative Metalle auf ihr Verhalten auf einer Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ nach einer thermischen Behandlung zu untersuchen und zu prüfen, ob sich Materialien finden lassen, bei denen eine einfache thermische Behandlung zur Bildung von elektrischen Kontakt ausreicht. Die folgende Untersuchung weiterer Materialien gibt Aufschluss über ihre elektrischen Eigenschaften.

Probenmaterial nach 2.3.1 wurde durch eine PECVD Anlage mit einer Siliziumnitridbeschichtung $\text{SiN}_x\text{:H}$ der Dicke $d = 75 \text{ nm}$ beschichtet. Jede Probe wurde in einer Kathodenzerstäubungsanlage mit einer Metallschicht der Dicke $d > 100 \text{ nm}$ unter Verwendung einer Lithographiemaske mit einer TLM Struktur nach Abschnitt 2.1.1 beschichtet. Die Proben wurden anschließend bei Temperaturen zwischen $T = 400 - 700^\circ\text{C}$ für $t = 10 \text{ min}$ bei $p < 10^{-5} \text{ mbar}$ in einer RTP Anlage thermisch behandelt. Abschließend wurden die Proben im TLM Verfahren auf ihren spezifischen Kontaktwiderstand ρ_c untersucht.

Die Auswahl der Metalle erfolgte durch eine Abschätzung der Bildungstemperaturen entsprechender elektrisch leitfähiger Metallsilizide bzw. Metallnitride. Die Temperatur der jeweiligen thermischen Behandlung wurde durch entsprechende Quellen abgeschätzt [134–137].

Eine dünne Zinkschicht zeigt nach einer thermischen Behandlung bei einer Temperatur von $T = 400^\circ\text{C}$ keine elektrische Schichtleitfähigkeit. Ein Kontaktwiderstand kann nicht ermittelt wer-

den.

Eine dünne Schicht aus Nickel bildet nach einer thermischen Behandlung bei $T = 500^\circ\text{C}$ keinen elektrischen Kontakt zum Siliziumsubstrat, bleibt jedoch elektrisch leitfähig mit einem Schichtwiderstand von $R_{\text{sh}} = 3,6 \pm 0,2 \Omega/\text{sq}$.

Die thermische Behandlung einer dünnen Schicht aus Tantal bei einer Temperatur von $T = 700^\circ\text{C}$ bildet einen elektrischen Kontakt durch die Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ hindurch zum n -Typ Emitter des Siliziumsubstrates. Abhängig vom Stromfluss liegt dabei ein Ohm'scher Kontakt oder ein Schottky-Kontakt vor, wodurch die Bestimmung eines spezifischen Kontaktwiderstandes über die TLM Methode nicht möglich ist. In Abbildung 3.9 sind die Strom-Spannungs-Kurven der thermisch behandelten Tantalschichten dargestellt.

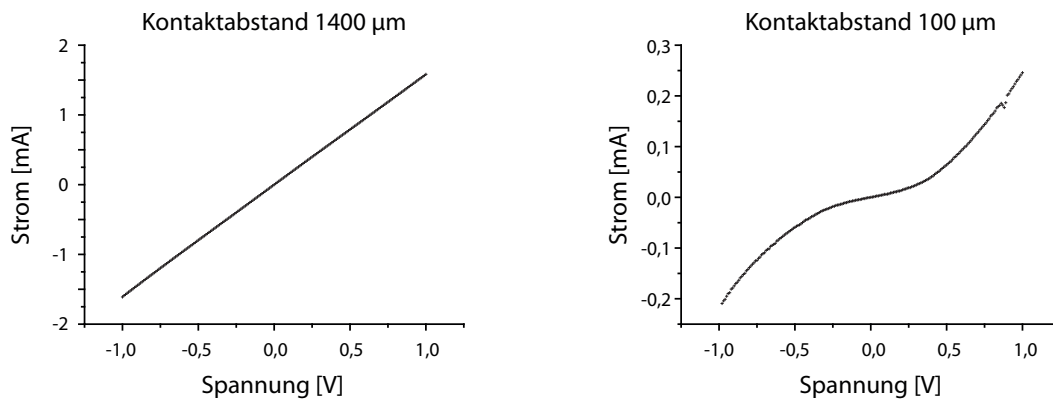


Abbildung 3.9 – Die Strom-Spannungs-Kurven thermisch behandelte Tantalkontakte bei unterschiedlichem Kontaktabstand.

Die Strom-Spannungs-Kurven in Abbildung 3.9 stellen die unterschiedlichen Charakteristika der thermisch behandelte Tantalkontakte bei unterschiedlichem Kontaktabstand dar. Bei einem Kontaktabstand von $s = 1400 \mu\text{m}$ zeigt die Charakteristik Ohm'sches Verhalten, dargestellt in der Abbildung links. Bei einem geringeren Kontaktabstand von $s = 100 \mu\text{m}$ verhält sich das Kontaktsystem wie ein Schottky-Kontakt. Durch die in Abhängigkeit der Kontaktabstände generierten Stromstärken wird aus den Diagrammen deutlich, dass das Schottky-Verhalten der Kontakte vor allem bei geringen Stromstärken auftritt und bei größeren Stromstärken durchbrochen wird. Abhängig von der Stromstärke treten hier demnach unterschiedliche Transportmechanismen der Ladungsträger als dominante Mechanismen auf.

Durch die Strom-Spannungs-Kurven kann gezeigt werden, dass im Vergleich zu thermisch behandelte Titanschichten ein elektrischer Kontakt mittels thermisch behandelte Tantalschichten mög-

lich ist. Des Weiteren wurde das gleichrichtende Verhalten solcher thermisch behandelte Tantalkontakte nachgewiesen.

3.5 Vergleich der Ergebnisse

In diesem Kapitel wurden Methoden vorgestellt, die zur Verhinderung der Oxidation von thermisch behandelten Titanschichten untersucht wurden. Dabei soll die thermische Behandlung der Titanschicht einen elektrischen Kontakt durch eine Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ hindurch zum n -Typ Emitter des Siliziumsubstrates bilden. Im in-situ Verfahren wird die thermische Behandlung direkt in der Prozesskammer der Titanabscheidung durchgeführt, um eine vollständige Synthese der Titanschicht zu erzielen. Es konnten erste Hinweise auf eine Interdiffusion zwischen der Titanschicht und der Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ gefunden, jedoch keine elektrisch leitfähigen Schichten gebildet werden. Im Deckschichtverfahren wird auf die Titanschicht in der selben Prozesskammer eine oxidationsresistente Schutzschicht aufgebracht, die die Titanschicht bei thermischer Behandlung in einer zweiten Anlage vor Kontakt mit Sauerstoff schützen soll. Es wurden Silber und Aluminium als Deckschichten für eine Titanschicht untersucht. Es konnte für beide Metalle nicht gezeigt werden, dass sie sich im Deckschichtverfahren zum Schutz vor Oxidation thermisch behandelte Titanschichten eignen. Jedoch gelingt unter entsprechenden Prozessparametern die Bildung von elektrischen Kontakten zum n -Typ Emitter des Siliziumsubstrates. Dabei wird die Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ durchdrungen. In Proben mit Silberbedeckung wurden nach dem thermischen Prozess elektrische Kontakte zum Substrat festgestellt und Silberkristallite im Silizium nachgewiesen. Ein erstes Modell für den Kontaktbildungsmechanismus und ein Ausblick für weitere Untersuchungen wurden vorgestellt. Die Verwendung von Aluminium resultiert in starken morphologischen Veränderungen des Schichtsystems. Erst bei sehr hohen Temperaturen kann ein elektrischer Kontakt nachgewiesen werden. Neben den reinen Metallen wurden auch reaktiv abgeschiedenes Siliziumnitrid SiN_x sowie reaktiv abgeschiedenes Titanitrid TiN als Deckschicht für Titanschichten untersucht. Das gebildete Siliziumnitrid liegt siliziumreicher als stöchiometrisches Si_3N_4 vor. Im Deckschichtverfahren mittels Siliziumnitrid und Titanitrid wurde in beiden Fällen ein elektrischer Kontakt zum Siliziumsubstrat hergestellt und auf lithographischen Teststrukturen nachgewiesen. Siliziumnitrid SiN_x eignet sich dadurch als Deckschicht zur Bildung von elektrischen Kontakten mittels Titanschichten durch eine Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ hindurch zum n -Typ Emitter des Siliziumsubstrates. Im folgenden Kapitel werden solche thermisch behandelte Titan-Siliziumnitrid-Schichten genauer untersucht.

Kapitel 4

Thermisch behandelte Titan-Siliziumnitrid-Schichten

Eine elektrisch leitfähige dünne Titanschicht bildet unter der Präsenz von Sauerstoff durch ihre hohe Affinität zur Oxidation elektrisch isolierendes Titanoxid. Schützt man die Titanschicht durch eine Deckschicht aus Siliziumnitrid vor Oxidation, bleibt das Schichtsystem auch nach einer thermischen Behandlung elektrisch leitfähig. In diesem Kapitel werden weitere physikalische und chemische Eigenschaften einer solchen thermisch behandelten Titan-Siliziumnitrid-Schicht im Schichtsystem aus Siliziumnitrid-Titan-Siliziumnitrid vorgestellt.

4.1 Bestimmung der Interdiffusion

Während der thermischen Behandlung erhöht sich die Beweglichkeit der Atome im Schichtsystem über die temperaturabhängige Diffusivität D

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (4.1)$$

mit Diffusionskoeffizienten D_0 und der Aktivierungsenergie E_A . Konzentrationsunterschiede treiben die Bewegung der jeweiligen Atome in die Bereiche mit niedrigerer Konzentration an. Diese Bewegung von Titanatomen in die Siliziumnitridschicht und entsprechende Bewegung von Silizium- und Stickstoffatomen in die Titanschicht wird als Interdiffusion bezeichnet. Die Interdiffusion wird

formal durch das zweite Fick'sche Gesetz beschrieben als

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\tilde{D}(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right] = \tilde{D}(C) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{d\tilde{D}(C)}{dC} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)^2 \quad (4.2)$$

mit der eindimensionalen Ortskoordinate x , die orthogonal zur Grenzflächenebene zwischen der ursprünglichen Titan- bzw. Siliziumnitridschicht steht, der Konzentration C der jeweiligen Elemente und der konzentrationsabhängigen Diffusivität $\tilde{D}(C)$ [138]. Gegenstand der in diesem Abschnitt vorgestellten Untersuchungen ist die Konzentrationsänderung der Elemente im Schichtsystem nach der durch die thermische Behandlung angetriebenen Interdiffusion.

Zur experimentellen Untersuchung der Interdiffusion in thermisch behandelten Titan-Siliziumnitrid-Schichten wurde auf Proben nach Abschnitt 2.3.1 eine Siliziumnitridschicht der Dicke $d = 75$ nm $\text{SiN}_x\text{:H}$ aus einer PECVD Anlage gebildet und anschließend in einer Kathodenzerstäubungsanlage mit Titan Ti der Dicke $d \approx 75$ nm sowie mit Siliziumnitrid SiN_x der Dicke $d \approx 25$ nm als Deckschicht beschichtet. Zwei Proben wurden bei jeweils $T = 600^\circ\text{C}$ und $T = 800^\circ\text{C}$ für $t = 10$ min bei $p < 10^{-5}$ mbar in einer RTP Anlage thermisch behandelt. Abschließend wurden die Proben mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie durch einen Cs^+ Primärionenstrahl bei 5.5 keV untersucht. Das Massenspektrometer wurde im MCs^+ -Modus betrieben. Die Endtiefe des Zerstäubungskraters wurde mittels Profilometrie gemessen und über die Messdauer linear interpoliert.

Der Vergleich der beiden Messungen unter verschiedenen Temperaturen hilft dabei, ein besseres Verständnis der Vorgänge durch die thermische Behandlung zu gewinnen. Das Ziel der Untersuchung ist es, über die Bestimmung der Interdiffusion der ursprünglichen Schichten Erkenntnisse über die elementare Zusammensetzung in den Schichtiefen zu gewinnen. Da die Messmethode eine Quantifizierung des Messsignals zu einer Atom- bzw. Massenkonzentration nicht erlaubt, können keine direkten Vergleiche der Messraten durchgeführt werden (siehe dazu die Grundlagen der Sekundärionen-Massenspektrometrie, vorgestellt in Abschnitt 2.2.3). Es ist daher nicht möglich, a) Messraten verschiedener Elemente zueinander innerhalb einer Probe oder b) die Messraten der selben Elemente zwischen mehreren Proben zu vergleichen. In der Auswertung wird daher die Messrate jeweils eines Elements innerhalb einer Probe über die interpolierte Tiefe verglichen. Die Messprofile der Silizium-, Titan-, Stickstoff- und Sauerstoff-Caesium⁺ Moleküle als Intensität über die interpolierte Probentiefe sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Zur besseren Zuordnung der beiden Messungen wurde die Tiefe der Profile durch römische Zahlen in Bereiche unterteilt (Tabelle 4.1). Lateinische Buchstaben markieren besondere Profilverkmale wie lokale Maxima oder Minima (Tabelle 4.2).

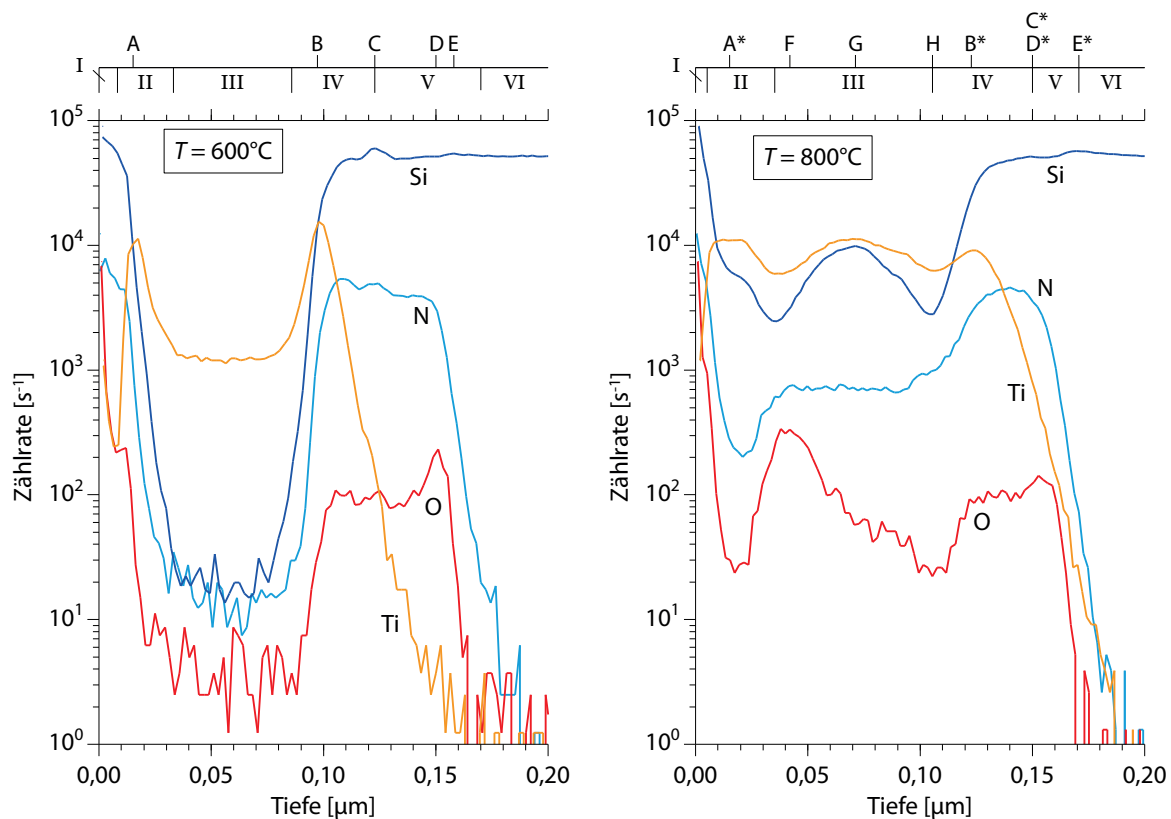


Abbildung 4.1 – Ergebnisse aus SIMS Messungen für thermisch behandelte Proben eines ursprünglichen Schichtsystems aus (in jeder Darstellung jeweils von links nach rechts) SiN_x - Ti - $\text{SiN}_x\text{:H}$ auf Siliziumsubstrat bei Temperaturen von $T = 600^\circ\text{C}$ (links) und $T = 800^\circ\text{C}$ (rechts). Die dargestellten Elemente bezeichnen die detektierte Spezies im MCs^+ -Betrieb. Zur Interpretation der Daten beziehen sich römische Ziffern auf Bereiche und Übergangsbereiche innerhalb der Proben und sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Lateinische Buchstaben bezeichnen besondere Merkmale innerhalb dieser Bereiche und sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Die Profilmerkmale (A) bis (E) lassen sich in beiden Proben wiederfinden. Diese sind zur Unterscheidung in der Diskussion beider Proben unterschiedlich gekennzeichnet. In der Probe, die bei einer Temperatur von $T = 800^\circ\text{C}$ behandelt wurde, sind sie jeweils mit einem Asterisk markiert als (A*) bis (E*).

Tabelle 4.1 – Übersicht der Bereiche und Übergangsbereiche aus SIMS Messungen der Proben dargestellt in Abbildung 4.1.

I	Oberflächennahe silizium- und stickstoffreiche Schicht, ursprüngliche SiN_x Deckschicht
II	Grenzbereich, in welchem die oberflächennahe Silizium- und Stickstoffkonzentration abfällt und die Titankonzentration zunimmt
III	Ursprüngliche Titanschicht
IV	Grenzbereich, in welchem die Silizium- und Stickstoffkonzentration zunimmt und die Titankonzentration abfällt
V	Titanfreie, silizium- und stickstoffreiche Schicht, ursprüngliche $\text{SiN}_x\text{:H}$ Antireflexschicht
VI	Siliziumsubstrat

Tabelle 4.2 – Übersicht der lokalen Profilmerkmale aus SIMS Messungen der Proben dargestellt in Abbildung 4.1. Die Profilmerkmale (A) bis (E) lassen sich in beiden Proben wiederfinden. Diese sind zur Unterscheidung in der Diskussion beider Proben unterschiedlich gekennzeichnet. In der Probe, die bei einer Temperatur von $T = 800^\circ\text{C}$ behandelt wurde, sind sie jeweils mit einem Asterisk markiert als (A*) bis (E*).

A	Ti Maximum im Grenzbereich zwischen der ursprünglichen SiN_x / Ti Schicht
B	Ti Maximum im Grenzbereich zwischen der ursprünglichen $\text{SiN}_x\text{:H}$ / Ti Schicht
C	Si & N Maximum innerhalb der ursprünglichen $\text{SiN}_x\text{:H}$ Schicht
D	O Maximum innerhalb der ursprünglichen $\text{SiN}_x\text{:H}$ Schicht
E	Si Maximum im Grenzbereich zwischen der ursprünglichen $\text{SiN}_x\text{:H}$ Schicht / Si Substrat
F	Si & Ti Minimum, O Maximum innerhalb der ursprünglichen Ti Schicht
G	Si & Ti Maximum innerhalb der ursprünglichen Ti Schicht
H	Si, Ti & O Minimum innerhalb der ursprünglichen Ti Schicht

In beiden Messungen beschreibt der Bereich (VI) das Siliziumsubstrat, in welchem nur noch geringe bzw. keine Intensitäten der übrigen drei Elemente nachgewiesen werden. Die Bereiche (I), (III) und (V) beschreiben die ursprünglichen Schichten aus Siliziumnitrid SiN_x als Deckschicht, Titan bzw. Siliziumnitrid $\text{SiN}_x\text{:H}$ als Antireflexschicht mit den Übergangsbereichen (II) und (III).

In der Messung nach einer Behandlung bei $T = 600^\circ\text{C}$ wird das jeweils höchste Messsignal für Stickstoff und Sauerstoff in den Bereichen (I) und (V) nachgewiesen. Beide Signale sind im Bereich (III) deutlich geringer. Die Zählrate für Stickstoff fällt um zwei Größenordnungen auf $f \approx 15 \text{ s}^{-1}$, für Sauerstoff um eine Größenordnung auf $f \approx 10 \text{ s}^{-1}$ ab. Silizium wird durch die Probe hinweg mit einer hohen Intensität nachgewiesen, ausgenommen für den Bereich (III), in welchem die Zählrate um etwa drei Größenordnungen auf $f \approx 15 \text{ s}^{-1}$ abfällt. Im Bereich (III) lässt sich eine hohe Zählrate für Titan nachweisen, diese fällt in die Bereiche (I) und (V) ab und bildet lokale Maxima (A) und (B) in den Übergangsbereichen (II) und (IV).

Silizium und Stickstoff zeigen jeweils ein leichtes Maximum (C) in der ursprünglichen Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$. An derselben Stelle zeigt sich eine leichte Schulter im abfallenden Titanprofil. Am Übergang zum Substrat befindet sich ein leichtes Maximum (E) für Silizium, an dieser Position beginnt die Zählrate für Stickstoff abzufallen. Der Übergang zum Substrat ist durch den Abfall der Zählrate für Stickstoff gekennzeichnet. Sauerstoff ist vor allem in den Siliziumnitridschichten ursprünglich aus SiN_x (I) bzw. $\text{SiN}_x\text{:H}$ (IV) vorhanden, mit einem ausgeprägten Maximum (D) nahe dem Grenzübergang zum Siliziumsubstrat (VI). Das leichte Maximum (C) für Silizium und Stickstoff fällt mit dem Abfall der Zählrate für Titan zusammen und trennt die ursprünglich homogene Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ in einen titanreichen Bereich (IV) und einen titanarmen Bereich (V). In

den Grenzbereichen (II) und (IV) verhalten sich die Zählraten der verschiedenen Elemente abfallend oder ansteigend.

In den Messungen der zweiten Probe, welche bei einer Temperatur von $T = 800^\circ\text{C}$ behandelt wurde, lassen sich die lokalen Profilvermerkmale (A) bis (E) wiederfinden an den Positionen (A*) bis (E*). Der Unterschied der Zählrate für die Elemente Silizium, Stickstoff und Sauerstoff im Bereich (III) ist im Verhältnis zu den angrenzenden Bereichen (I & II) bzw. (IV & V) wesentlich geringer als in der vorherigen Probe. Des Weiteren bilden sich neue Profilvermerkmale vor allem im Bereich (III) wie beispielsweise lokale Maxima, Minima oder Plateaus aus.

Das Signal für Titan und Silizium zeigt im Bereich (III) ein breites Maximum (G). Die Maxima (A* & B*) für Titan sind im Vergleich zur vorherigen Probe deutlich verbreitert. Ebenfalls an der Position (A*) bildet sich ein lokales Minimum für Stickstoff sowie ein Plateau für Silizium aus, während sich das Maximum für Titan (B*) tiefer in den Bereich (IV) verschoben hat. Die Tiefe der titanfreien Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ (V) ist im Vergleich zur vorhergehenden Probe deutlich verringert. Die Tiefen der Grenzbereiche (II) und (IV) sowie der Bereich der ursprünglichen Titanschicht (III) sind deutlich verbreitert. Die Tiefenposition des Beginns des Substratbereiches (VI) bleibt unverändert.

Im untersuchten Schichtsystem liegen durch die ursprünglichen Titan- und Siliziumnitridschichten unterschiedliche Kristalle als Wirtsgitter vor. Vor allem nach der Interdiffusion durch die thermische Behandlung entstehen an den Übergangsbereichen möglicherweise Mischkristalle aus mehreren Elementen zwischen Titan, Silizium, Stickstoff oder Sauerstoff. Solche Mischkristalle bilden neue Wirtsgitter. Die Zerstäubungsrate variiert für unterschiedliche Wirtsgitter stark. Die lineare Interpolation der Proben-tiefe über die Messung der Kraterendtiefe ist somit fehlerbehaftet, da keine konstante Zerstäubungsrate angenommen werden kann. Dies gilt vor insbesondere für die Übergangsbereiche.

Die Veränderung der Zerstäubungsrate beeinflusst außerdem die Vergleichbarkeit der Profilitensität, da die Sekundärionenintensität direkt von der Zerstäubungsrate abhängig ist (siehe Gleichung 2.11). Auch wenn durch den Betrieb im MCs^+ -Modus der Matrix-Effekt verringert wird, kann aufgrund der Bildung der Mischphasen und unterschiedlichen Wirtsgitter im Schichtsystem nicht ausgeschlossen werden, dass es sich bei den prominenten lokalen Maxima und Minima insbesondere an den Übergangsbereichen um messmethodenbedingte Artefakte handelt. Aus den lokalen Maxima und lokalen Minima im Intensitätsprofil der einzelnen Elemente lässt sich daher auf keine einfache Weise auf die elementare Zusammensetzung an den jeweiligen Stellen oder die relative Stoffmenge für das jeweilige Element im Verhältnis zu seinen angrenzenden Bereichen schließen.

Jedoch weisen die Ergebnisse der SIMS Messungen einen deutlichen Materialtransport des Titans in die ursprüngliche Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ nach. Der Nachweis gelingt bereits mit den Messungen der Probe, welche bei einer Temperatur von $T = 600^\circ\text{C}$ behandelt wurde. Außerdem lassen sich geringe Mengen von Silizium und Stickstoff in der ursprünglichen Titanschicht nachweisen. Nach einer Behandlung bei $T = 800^\circ\text{C}$ ist das Titan wesentlich tiefer in die ursprüngliche Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ eingedrungen. Die Dicke des titanfreien Bereichs der ursprünglichen Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ ist nach der thermischen Behandlung bei der höheren Temperatur deutlich geringer. Gleichermaßen sind Silizium und Stickstoff aus der ursprünglichen Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ in die ursprüngliche Titanschicht eindiffundiert. Durch die thermische Behandlung hat eine deutliche Verbreiterung des Übergangsbereichs zwischen Titan und der Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ stattgefunden. Die ursprüngliche Titanschicht und die ursprüngliche Deckschicht SiN_x verhalten sich analog.

Im folgenden Abschnitt werden Untersuchungen und Ergebnisse zur Bildung neuer Phasen nach der thermischen Behandlung von Titan-Siliziumnitrid-Schichten vorgestellt.

4.2 Bestimmung neu gebildeter Phasen

Die Untersuchungen aus Abschnitt 4.1 haben gezeigt, dass durch die thermische Behandlung der Titan-Siliziumnitrid-Schichten eine Interdiffusion der einzelnen Elemente in die jeweils angrenzenden ursprünglichen Titan- bzw. Siliziumnitridschichten stattfindet. Durch den Ausgleich der Konzentrationsunterschiede befinden sich nach der thermischen Behandlung neue Konzentrationsverhältnisse im Schichtsystem, sodass sich während des Abkühlvorgangs der thermischen Behandlung neue kristalline Phasen bilden können, die vor der thermischen Behandlung nicht auftraten. Im folgenden Abschnitt werden zunächst Raman-spektroskopische und anschließend Röntgen-diffraktometrische Ergebnisse über die Bildung neuer Phasen und der kristallinen Zusammensetzung des Schichtsystems nach der thermischen Behandlung vorgestellt.

Auf Proben nach Abschnitt 2.3.1 wurde eine Siliziumnitridschicht der Dicke $d = 75 \text{ nm}$ $\text{SiN}_x\text{:H}$ aus einer PECVD Anlage gebildet und anschließend in einer Kathodenzerstäubungsanlage mit Titan Ti der Dicke $d \approx 75 \text{ nm}$ sowie mit Siliziumnitrid SiN_x der Dicke $d \approx 25 \text{ nm}$ als Deckschicht beschichtet. Eine der beiden Proben wurde bei $T = 800^\circ\text{C}$ für $t = 10 \text{ min}$ bei $p < 10^{-5} \text{ mbar}$ thermisch behandelt, die thermisch unbehandelte Probe diente als erste Referenzprobe. Auf einem weiteren Siliziumsubstrat wurde eine dritte Probe durch eine Beschichtung mit Titanitrid TiN einer Dicke von

$d > 200$ nm aus einer reaktiven Kathodenerstäubung bei Beschuss einer Titanplatte mit Argon- und Stickstoffionen hergestellt. Die Probenoberflächen wurden anschließend mittels eines Raman-Spektrometers untersucht und miteinander verglichen.

Der Vergleich zwischen der thermisch behandelten Probe und der thermisch unbehandelten Probe soll zeigen, welche neuen Raman-Signale sich durch die Behandlung bilden und welche Signale unabhängig von der thermischen Behandlung vorliegen. Der Vergleich zwischen der thermisch behandelten Probe und der Titannitrid TiN Referenzprobe soll zeigen, inwiefern sich durch die thermische Behandlung Signale zuordnen lassen, die einer bekannten Phase entsprechen. Abbildungen 4.2 sowie 4.3 stellen die Ergebnisse der Messungen dar.

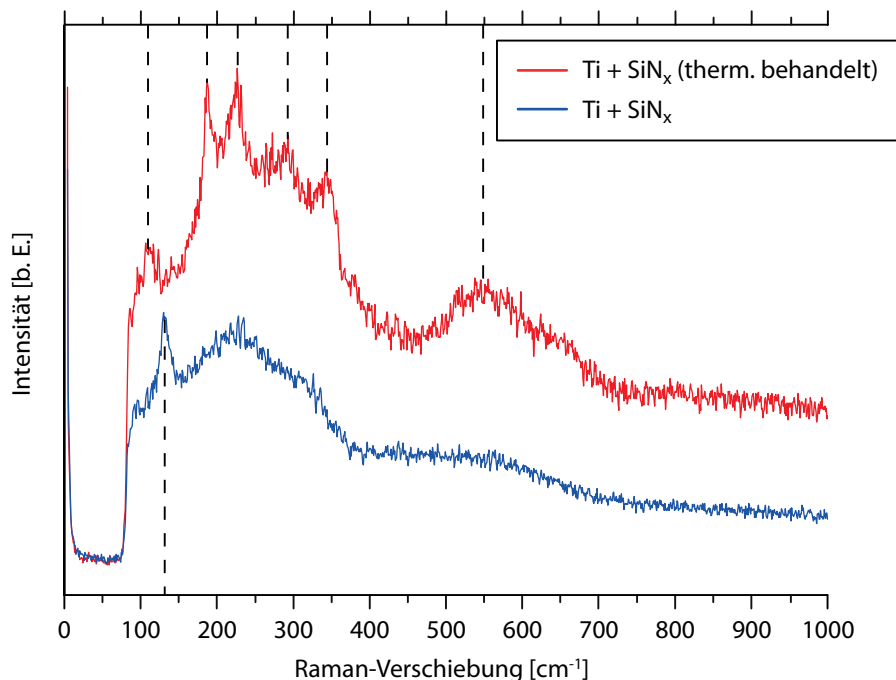


Abbildung 4.2 – Raman-Spektren von Proben des Schichtsystems $d = 75$ nm $\text{SiN}_x\text{:H}$ (PECVD) + $d \approx 75$ nm Ti + $d \approx 25$ nm SiN_x im Vergleich. Blau (unten): Thermisch unbehandelte Probe (ungefeuert). Rot (oben): Thermisch behandelte Probe (gefeuert).

Abbildung 4.2 zeigt die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie der thermisch unbehandelten Probe (im Diagramm unten in blauer Farbe) sowie der thermisch behandelten Probe (im Diagramm oben in roter Farbe). Im Spektrum der thermisch unbehandelten Proben befinden sich ein schmales Signal bei etwa $\Delta \tilde{\nu}_{\text{notherm},1} \approx 135$ cm⁻¹, ein breites Signal zwischen $\Delta \tilde{\nu}_{\text{notherm},2} \approx 90$ cm⁻¹ – 375 cm⁻¹ sowie ein anschließendes Plateau von $\Delta \tilde{\nu}_{\text{notherm},3} \approx 375$ cm⁻¹ – 700 cm⁻¹.

Im Spektrum der thermisch behandelten Probe sind mehrere Überlagerungen schmalere und

breiter Signale zu erkennen. Ein gering intensives schmales Resonanzsignal befindet sich bei etwa $\Delta \tilde{\nu}_{\text{therm},1} \approx 110 \text{ cm}^{-1}$. Eine breite Resonanzmode befindet sich bei $\Delta \tilde{\nu}_{\text{therm},6} \approx 550 \text{ cm}^{-1}$. Innerhalb des Bereiches zwischen $\Delta \tilde{\nu} \approx 150 \text{ cm}^{-1} - 350 \text{ cm}^{-1}$ befindet sich ein breites Resonanzsignal überlagert von schmalen Signalen bei etwa $\Delta \tilde{\nu}_{\text{therm},2-5} \approx 180 \text{ cm}^{-1}$, 220 cm^{-1} , 290 cm^{-1} sowie bei 340 cm^{-1} . Aus anderen Untersuchungen finden sich ähnliche Signale in diesem Bereich für verschiedene Titanoxide, insbesondere das Titan(III)-oxid Ti_2O_3 zeigt eine ähnliche Signalform von vier schmalen Resonanzsignalen bei $\Delta \tilde{\nu}_{\text{Ti}_2\text{O}_3,1-4} \approx 213 \text{ cm}^{-1}$, 263 cm^{-1} , 300 cm^{-1} sowie 341 cm^{-1} [139–141]. Eine Verschiebung dieser Resonanzmoden kann dabei mit einer Deformation des stöchiometrischen Titanoxidgitters zusammenhängen [142]. Bereits in Abschnitt 4.1 zur Sekundärionen-Massenspektroskopie sowie aus den Ergebnissen der energiedispersiven Röntgen-Spektroskopie in Abschnitt 3.3.3 zur Untersuchung von Siliziumnitrid als Deckschicht wurde gezeigt, dass sich nach der thermischen Behandlung des Schichtsystems ein signifikanter Anteil an Sauerstoff innerhalb der Probe nachweisen lässt. In weiteren Raman-spektroskopischen Untersuchungen wurde ebenfalls kristallines Ti_2O_3 identifiziert, das sich nach einer thermischen Behandlung von dünnen Titanschichten auf Siliziumsubstrat gebildet hat [143].

Im Vergleich zwischen der thermisch behandelten und unbehandelten Probe finden sich keine eindeutigen gemeinsamen Resonanzsignale. Vergleicht man das breite Signal $\Delta \tilde{\nu}_{\text{notherm},2}$ der unbehandelten Probe mit dem breiten Signal der behandelten Probe zwischen $\Delta \tilde{\nu}_{\text{therm},2-5}$, so ist zweites zu höheren $\Delta \tilde{\nu}$ verschoben.

Andere Raman-spektroskopische Untersuchungen von Titanoxiden finden für Titandioxid TiO_2 der Anatas-Phase unter anderem ein prominentes Resonanzsignal bei etwa $\Delta \tilde{\nu}_{\text{TiO}_2, E_g(1)} = 143 \text{ cm}^{-1}$ [144]. In der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchung existiert bei der thermisch unbehandelten Probe ein Signal bei $\Delta \tilde{\nu}_{\text{no-therm},1} \approx 135 \text{ cm}^{-1}$, bei der thermisch behandelten Probe ein Signal bei $\Delta \tilde{\nu}_{\text{therm},1} \approx 110 \text{ cm}^{-1}$. Da eine Vielzahl von verschiedenen Gittereffekten in einem Material Verschiebungen von Resonanzmoden hervorrufen können [145], kann nicht ausgeschlossen werden, dass diese drei Resonanzsignale einen gemeinsamen Ursprung haben. Eine eindeutige Identifikation dieser Moden ist allerdings über die vorgestellten Spektren nicht möglich.

Abbildung 4.3 zeigt die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie der thermisch behandelten Probe (im Diagramm unten in roter Farbe) sowie der Referenzprobe aus reaktiv abgeschiedenem Titanitrid TiN (im Diagramm oben in orangener Farbe). In der Referenzprobe aus Titanitrid sind drei deutliche breite Signale bei etwa $\Delta \tilde{\nu}_{\text{TiN},1} \approx 200 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta \tilde{\nu}_{\text{TiN},2} \approx 300 \text{ cm}^{-1}$ sowie $\Delta \tilde{\nu}_{\text{TiN},3} \approx 550 \text{ cm}^{-1}$

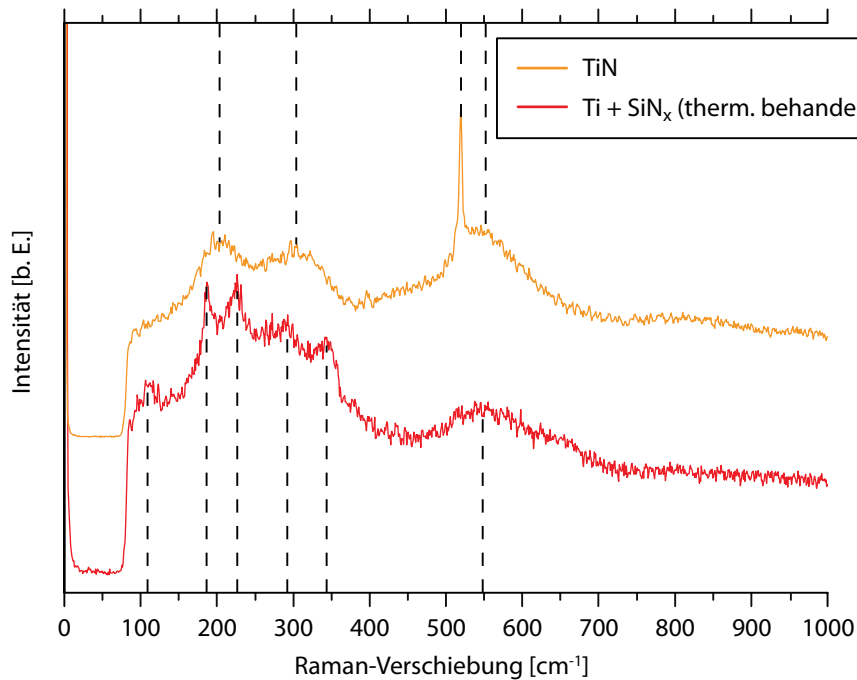


Abbildung 4.3 – Raman-Spektren im Vergleich. Orange (oben): Reaktiv abgeschiedene Titannitridschicht TiN $d > 200$ nm als Referenzprobe. Rot (unten): Thermisch behandelte Probe des Schichtsystems $d \approx 75$ nm SiN_x:H (PECVD) + $d \approx 75$ nm Ti + $d \approx 25$ nm SiN_x (gefeuert).

zu sehen. Entsprechende Signale finden sich aus anderen Untersuchungen der Resonanzmoden von abgeschiedenem Titannitrid TiN zwischen $\Delta \tilde{\nu}_{\text{TiN,TA}} \approx 225 \text{ cm}^{-1}$ als transversal akustische Mode und $\Delta \tilde{\nu}_{\text{TiN,LA}} \approx 310 \text{ cm}^{-1}$ als longitudinal akustische Mode und bilden das akustische Signalband, sowie um etwa $\Delta \tilde{\nu}_{\text{TiN,TO}} \approx 540 \text{ cm}^{-1}$ als transversal optische Mode im optischen Signalband [146, 147]. Ein schmales Signal befindet sich bei $\Delta \tilde{\nu}_{\text{TiN,A}} \approx 520 \text{ cm}^{-1}$ und entspricht der transversal optischen Mode von Silizium bei $\Delta \tilde{\nu}_{\text{Si,TO}} \approx 521 \text{ cm}^{-1}$ [148, 149].

Stöchiometrisches Titannitrid bildet flächenzentrierte kubische Kristallgitter mit Leerstellen von Titan- und Stickstoffatomen, durch welche Raman-Streuung der ersten Ordnung unter Berücksichtigung der Auswahlregeln möglich wird [150]. Die akustischen Moden der Raman-Streuung entstehen durch Anregung der schweren Titanatome, deren Raman-Aktivität durch Stickstoffleerstellen im Gitter entstehen; entsprechend umgekehrt ermöglichen Titanleerstellen im Gitter die Raman-Aktivität der leichteren Stickstoffatome, durch welche sich die Moden im optischen Signalband bilden [151]. Sowohl die Verschiebung der einzelnen Signalpositionen als auch die relative Signalintensität sind dadurch von der jeweiligen Leerstellenkonzentration im Titannitridgitter abhängig [152]. Als semi-quantitatives Verfahren eignet sich dadurch der Vergleich der Signalintensität im optischen Band im Verhältnis zum akustischen Band als Indikator für die Leerstellenkonzentration zwischen den vor-

liegenden Titanleerstellen im Verhältnis zu den vorhandenen Stickstoffleerstellen [147]. Somit liegt durch die nahezu identische Signalintensität der beiden Signalbänder in der Referenzprobe aus reaktiv abgeschiedenem Titannitrid ein in etwa vergleichbares Verhältnis der Leerstellenkonzentration der beiden Gitterelemente vor.

In beiden Messungen finden sich deutliche, breite Signale in den Bereichen der akustischen und optischen Moden für Titannitrid. Obwohl in dem Spektrum der thermisch behandelten Probe im Signalband der akustischen Moden weitere schmale Signale als Überlagerung auftreten, ist das breite Signalband im selben Bereich zu erkennen. Des Weiteren lässt sich das deutliche schmale Signal der transversal optischen Mode von Silizium bei $\Delta \tilde{\nu}_{\text{Si,TO}} \approx 521 \text{ cm}^{-1}$ in der thermisch behandelten Probe nicht wiederfinden, obwohl das selbe Probensubstrat verwendet wurde. Dies weist darauf hin, dass die Eindringtiefe des verwendeten Lasers in dem Mehrschichtsystem der thermisch behandelten Probe nicht bis ins Substrat reicht.

Die Bildung beider breiten Signalbänder im Spektrum der thermisch behandelten Probe, welche sich an den selben Positionen wie in der TiN Referenzprobe bilden, ist ein Indikator für die Bildung von Titannitrid TiN als eine der möglichen neuen Phasen aus der Interdiffusion zwischen der Titanschicht und den Siliziumnitridschichten der ursprünglichen Probe. Im Vergleich zwischen der relativ hohen Intensität des akustischen Signalbandes und der relativ niedrigen Intensität des optischen Signalbandes für Titannitrid liegt in diesem Fall eine höhere Konzentration an Stickstoffleerstellen als an Titanleerstellen im Titannitrid vor.

Zur weiteren kristallographischen Bestimmung wurden fünf verschiedene Proben A - E Röntgendiffraktometrisch untersucht und miteinander verglichen. Alle Proben bestehen aus Schichten oder Mehrschichtsystemen, die auf Substraten nach Abschnitt 2.3.1 abgeschieden wurden. Probe A entspricht einem Mehrschichtsystem aus $d \approx 75 \text{ nm}$ Siliziumnitrid $\text{SiN}_x\text{:H}$ (PECVD), einer anschließenden $d \approx 75 \text{ nm}$ Titan Ti und $d \approx 25 \text{ nm}$ Siliziumnitrid SiN_x Beschichtung aus einer Kathodenzerstäubungsanlage und einer abschließenden thermischen Behandlung bei $T = 800^\circ\text{C}$ für $t = 10 \text{ min}$ bei $p < 10^{-5} \text{ mbar}$ nach Abschnitt 2.3.3. Auf Proben B und C wurde jeweils eine Siliziumnitridschicht SiN_x nach Abschnitt 3.3.3 aus einer reaktiven Kathodenzerstäubung abgeschieden, wobei Probe C anschließend nach Abschnitt 2.3.3 thermisch behandelt wurde. Auf Probe D wurde eine Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ (PECVD) abgeschieden. Auf Probe E wurde eine Titannitridschicht TiN aus einer reaktiven Kathodenzerstäubung abgeschieden. Abbildung 4.4 stellt die Röntgen-Diffraktogramme im Vergleich dar.

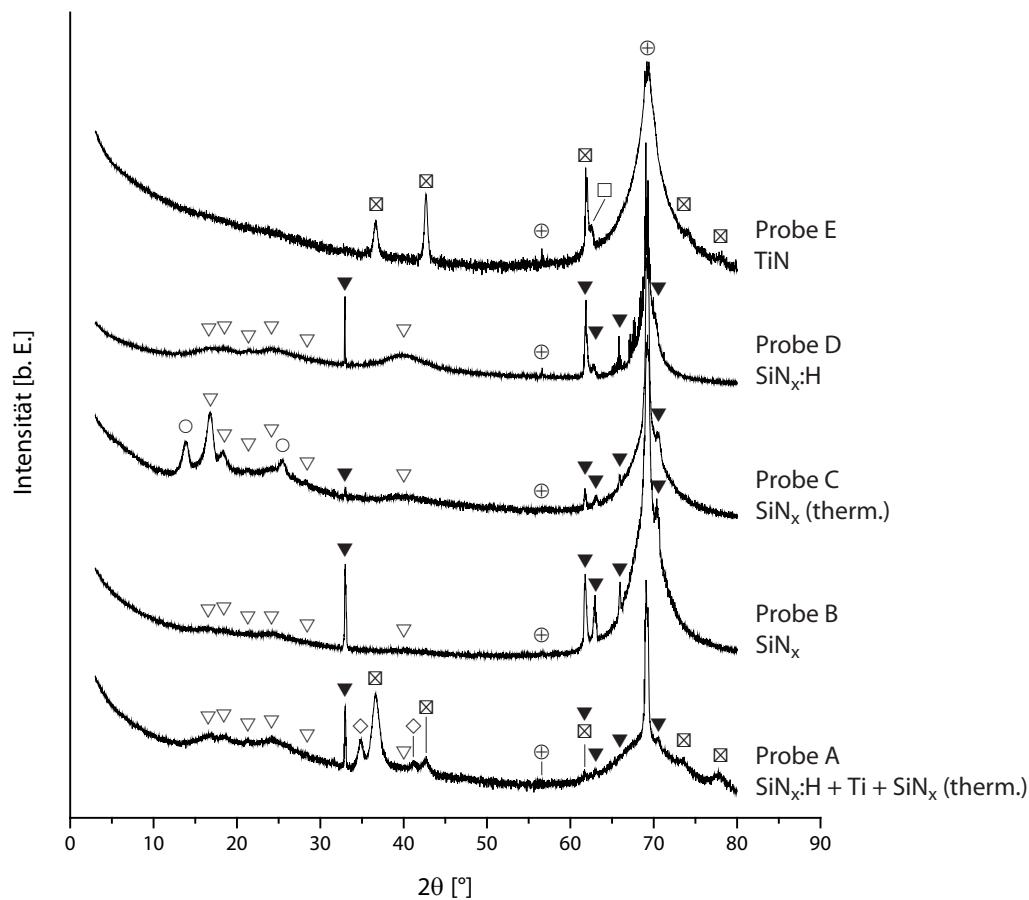


Abbildung 4.4 – Röntgen-Diffraktogramme im Vergleich. Die Diffraktogramme sind mit den jeweiligen Probenbezeichnungen gekennzeichnet. Die Symbole kennzeichnen Signale jeweils im darunterliegenden Diffraktogramm. Signale, die in den Diffraktogrammen unterschiedlicher Proben gefunden wurden, sind mit den selben Symbolen gekennzeichnet.

In den Diffraktogrammen aus Abbildung 4.4 sind die gefundenen Signale mit Symbolen gekennzeichnet. Anhand der Symbole können Gemeinsamkeiten oder Unterschiede im Vergleich der Diffraktogramme der unterschiedlichen Proben gefunden wurden.

⊕ – Alle Proben. Das prominente Signal bei $2\theta = 69,7^\circ$ entspricht dem Beugungssignal der Ebenen (400) des Siliziumsubstrates, das schwache Signal bei $2\theta = 56,1^\circ$ entspricht dem Beugungssignal der Ebenen (311) des Siliziumsubstrates [153]. Die Ebenen stehen in einem Winkel von $\varphi = 25,24^\circ$ zueinander und sind somit beide über die (100) orientierte Oberfläche des Siliziumsubstrates bei dem verwendeten Messbereich von 2θ auflösbar.

⊠ – Proben A und E. Probe E enthält ausschließlich Titanitrid TiN, Probe A enthielt ursprünglich Titan und Siliziumnitrid SiN_x und $\text{SiN}_x\text{:H}$ und wurde thermisch behandelt. Aus den Ergebnissen der Raman-Spektroskopie in Abschnitt 4.2 wurden bereits Gemeinsamkeiten in den Raman-Spektren

beider Proben identifiziert. Alle fünf Signale dieser Markierung wurden bereits in anderen Untersuchungen eindeutig Titanitrid TiN zugeordnet [153]. In Probe E liegt eine bevorzugte (100) Orientierung des kubischen Titanitridkristalls vor, in Probe A ist die Orientierung (111) bevorzugt. In der Kathodenzerstäubung ist die bevorzugte Wachstumsrichtung des Titanitrids TiN zwischen diesen beiden Orientierungen in Abhängigkeit der Abscheidparameter wie beispielsweise dem Gasverhältnis Stickstoff zu Argon N_2/Ar , der angelegten Vorspannung oder der Abscheidetemperatur bekannt [154].

◇ – nur Probe A. Diese beiden Signale entsprechen der (100) und (101) Orientierung der hexagonalen α -Titan Phase. Die Phase liegt aus dem Vergleich der Signale im Diffraktogramm bevorzugt in der (100) Orientierung vor. Diese bevorzugte Wachstumsorientierung aus einer Kathodenzerstäubung wurde auch in anderen Quellen beobachtet [155, 156]. Das Auftreten dieser Signale zeigt, dass nach der thermischen Behandlung weiterhin kristallines Titan vorhanden bleibt und dieses nicht vollständig umgewandelt wurde.

□ – nur Probe E. Die Position dieses Signals bei $2\theta = 63,0^\circ$ stimmt mit der (110) orientierten Ebene der hexagonalen α -Titan Phase überein [153]. Auffällig ist dabei, dass im Diffraktogramm keine weiteren Signale zum Nachweis von kristallinem Titan in der Titanitridprobe TiN beitragen.

▽ & ▼ – Proben A bis D. Alle diese Proben wurden mit Siliziumnitrid aus verschiedenen Quellen (PECVD bzw. reaktive Kathodenzerstäubung) beschichtet. Das Siliziumnitrid dieser Proben enthält außerdem einen signifikanten Anteil an Sauerstoff $[O] = 2 \pm 1 \text{ m\%}$ (Abschnitt 3.3.3, [126]). Proben B bis D enthalten kein Titan. Die Signale werden in der Probe E mit einer Titanitridbeschichtung nicht gefunden. Dadurch ist die Bildung dieser Signale auf Phasen aus der Kombination der Elemente Silizium Si, Stickstoff N und Sauerstoff O beschränkt. Die Signale aus den Diffraktogrammen dieser Gruppen sind dennoch nicht eindeutig den bekannten Kristallphasen von α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 , SiO_2 oder Si_2N_2O zuzuordnen [157–160]. In Diffraktogrammen der thermisch unbehandelten Proben B und D ist die Intensität der Signale mit der Kennzeichnung ▼ im Verhältnis höher als die der Signale mit der Kennzeichnung ▽. In den thermisch behandelten Proben A und C ist das Verhältnis der Intensitäten dieser Signale umgekehrt. Außerdem treten in der Probe C Signale der Kennzeichnung ○ auf, die vor der thermischen Behandlung nicht gefunden wurden. Diese Signale sind auch in den anderen Proben nicht zu finden. Die Signale der Kennzeichnung ▼ sind in den Diffraktogrammen relativ schmal im Verhältnis zu den relativ breiten Signalen der Kennzeichnung ▽. Sofern alle Signale der Kennzeichnungen ▽ und ▼ zur jeweils selben Phase angehören, spricht dies für zwei voneinander

unterschiedliche Phasen für die beiden Signalgruppen. In diesem Fall kennzeichnet die Signalgruppe der Kennzeichnung ▼ eine Phase mit einem höheren Kristallinitätsgrad als dem der Phase mit der Signalkennzeichnung ∇. Da diese Signale in mehreren unterschiedlichen Proben gefunden werden, legt dies eine Transformation zwischen den beiden Phasen durch die thermische Behandlung der Proben nahe.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse von thermisch behandelten Titan-Siliziumnitrid-Schichten im Vergleich mit Referenzmaterialien erlauben eine Identifikation neuer gebildeter Phasen. Mit beiden verwendeten Messmethoden konnte gezeigt werden, dass nach der thermischen Behandlung kristallines Titanitrid TiN vorliegt. Titanitrid konnte vor der thermischen Behandlung nicht gefunden werden und ist demnach ein Ergebnis der Interdiffusion des Schichtsystems aus Titan und Siliziumnitrid. Der Nachweis von kristallinem α -Titan nach der thermischen Behandlung zeigt, dass die ursprüngliche Titanschicht nicht vollständig in eine andere Phase wie beispielsweise Titanitrid kristallisiert ist. Des Weiteren konnten alle gefundenen Signale des Röntgen-Diffraktogramms einer thermisch behandelten Titan-Siliziumnitrid-Schichten zu Referenzmaterialien oder Literaturwerten zugeordnet werden. Trotz der hohen Siliziumdiffusion in die ursprüngliche Titanschicht, die im vorherigen Abschnitt gefunden war, war keine eindeutige Zuordnung zur Bildung neuer siliziumhaltiger Phasen möglich. Während die Raman-spektroskopischen Untersuchungen bedingte Hinweise auf die Bildung von Titanoxiden liefern, lassen sich entsprechende Hinweise Röntgen-diffraktometrisch nicht belegen.

Durch die in diesem Abschnitt gezeigte Änderung der kristallinen Zusammensetzung des Schichtsystems ist eine Veränderung der chemischen Eigenschaften zu erwarten. Im folgenden Abschnitt wird dazu die Wirkung verschiedener nasschemischer Ätzverfahren auf thermisch behandelte Titan-Siliziumnitrid-Schichten vorgestellt.

4.3 Verhalten unter nasschemischem Ätzen

Die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie und die der Röntgen-Diffraktometrie aus Abschnitt 4.2 zeigen, dass sich nach der thermischen Behandlung der Titan-Siliziumnitrid-Schichten neue Phasen aus den Elementen Titan Ti, Silizium Si, Stickstoff N und Sauerstoff O bilden, mindestens jedoch Titanitrid TiN. Die Ergebnisse der Röntgen-Diffraktometrie zeigen, dass nach der thermischen Behandlung weiterhin kristallines α -Titan vorliegt. Die Ergebnisse der Sekundärionenspektrometrie aus Abschnitt 4.1 lassen vermuten, dass nach der thermischen Behandlung in Abhängigkeit der Tem-

peratur T eine dünne Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ auf der Siliziumsubstratoberfläche zurückbleibt. Durch den bekannten Einfluss unterschiedlicher nasschemischer Ätzlösungen auf diese unterschiedlichen Materialien wurde untersucht, wie die thermisch behandelten Titan-Siliziumnitrid-Schichten auf eine Behandlung durch verschiedene nasschemische Ätzverfahren reagieren. Im folgenden Abschnitt sind die Ergebnisse aus den Untersuchungen der gefundenen nasschemischen Ätzverfahren und ihre Wirkung auf die thermisch behandelten Titan-Siliziumnitrid-Schichten vorgestellt. Tabelle 4.3 zeigt eine Übersicht der verwendeten Ätzmittel, ihrer jeweiligen Zusammensetzung und des durch das Ätzmittel zu lösenden Materials.

Tabelle 4.3 – Übersicht zum Ätzen von Titanverbindungen mit verschiedenen Ätzmitteln bei einer Temperatur von $T = 20^\circ\text{C}$.

Ätzmittel	Alternativname (falls vorhanden)	Mischverhältnis (Vol.)	Material	Quelle
$\text{HCl} : \text{HNO}_3$	Aqua Regia, Königswasser	1 : 3	“Titanlegierungen”	[161]
$\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$	Piranha-Lösung	1 : 3	Ti, TiO_2 ; TiN	[162]; [163]
$\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$		1 : 2 : 1	TiO_2	[164]
		1 : 1 : 0	TiN	[165]
		1 : 1 : 5	TiSi_2	[166]
$\text{HF} : \text{H}_2\text{O}$		1 : 1	Ti, TiO_2 , TiSi_2	[161]

Probenmaterial nach Abschnitt 2.3.1 wurde in einer PECVD Anlage mit Siliziumnitrid $\text{SiN}_x\text{:H}$ der Dicke $d = 90$ nm und anschließend in einer Kathodenstrahlanlage mit Titan Ti der Dicke $d \approx 75$ nm sowie mit Siliziumnitrid SiN_x der Dicke $d \approx 25$ nm als Deckschicht beschichtet. Die Probe wurde bei $T = 800^\circ\text{C}$ für $t = 10$ min bei $p < 10^{-5}$ mbar thermisch in einer RTP Anlage nach Abschnitt 2.3.3 behandelt und in einzelne Teilproben mit einer Oberfläche von $A = 5 \times 5$ cm² getrennt. Die Probe zeigte nach der Behandlung unter senkrechtem Blickwinkel eine metallisch spiegelnde Oberfläche und nahm eine für Titannitrid typische goldgelbe Farbe an [167]. Die Proben wurden den Ätzlösungen bei einer Temperatur von $T = 20^\circ\text{C}$ für einen maximalen Zeitraum von $t = 72$ h ausgesetzt, sofern nicht anders angegeben. Die Analyse der Proben nach dem Ätzvorgang fand über energiedispersive Röntgen-spektroskopische Analyse (EDX) sowie einen farblichen Vergleich der Probenoberfläche unter senkrechtem Blickwinkel mit der unbehandelten Referenzprobe statt. Die Ergebnisse der EDX Analyse sind in Tabelle 4.4 dargestellt.

Tabelle 4.4 – Energiedispersive Röntgen-spektroskopische Analyseresultate (EDX) der Proben nach einer Behandlung in den jeweils angegebenen Ätzlösungen.

Ätzlösung	$m\% \pm \delta m\%$ aus EDX Analyse nach Behandlung in Ätzlösung			
	Silizium [Si]	Titan [Ti]	Stickstoff [N]	Sauerstoff [O]
HCl : HNO ₃	79 ± 2	10 ± 1	11 ± 2	-
H ₂ SO ₄ : H ₂ O ₂	92 ± 1	-	8 ± 1	-
NH ₄ OH : H ₂ O ₂ : H ₂ O	95 ± 1	-	5 ± 1	-
HF : H ₂ O	100 ± 0	-	-	-

Königswasser

Königswasser (auch: *aqua regia*) wird in einem Verhältnis 3 : 1 von HCl : HNO₃ verwendet und löst gemäß Literaturangaben nicht näher spezifizierte Titanlegierungen (“Ti alloys”), während reines Titan als unlöslich angegeben wird [161]. Nach einer Dauer von $t = 72$ h weist die Ätzlösung eine dunkelrote Färbung auf. Die Probenoberfläche ist nach der nasschemischen Behandlung metallisch spiegelnd und gelblich. Die EDX Messung weist auf der Probenoberfläche weiterhin Titan und Stickstoff nach, jedoch keinen Sauerstoff. Die Analyse mittels EDX zeigt, dass eine Behandlung der Probenoberfläche mit Königswasser Sauerstoffverbindungen an der Probe wie Oxide oder Oxynitride löst, während Verbindungen aus Titan wie Titanitride, Titansilizide oder entsprechende Dreiphasenverbindungen bestehen bleiben. Das Verfahren eignet sich nicht, um die Syntheseprodukte aus Titan und Silizium vollständig zu entfernen, bietet allerdings das Potential, die Probe nach einer Behandlung von oberflächennahem gebundenem Sauerstoff zu befreien.

Oxidierende Schwefelsäure

Peroxomonoschwefelsäure (auch: Piranha-Lösung) wird im Verhältnis 1 : 3 von H₂SO₄ : H₂O₂ verwendet zur Lösung von reinem Titan sowie Titanoxid TiO₂ und Titanitrid TiN [162, 163]. Sofort nach Eintauchen der Probe in die Ätzlösung findet eine Blasenbildung an der Probenoberfläche statt, was dem typischen Verhalten von oxidierender Schwefelsäure in Reaktion entspricht. Nach der nasschemischen Behandlung ist die Probenoberfläche nichtspiegelnd in einem dunkelblauen / violetten Farbton. Die EDX Messung weist auf der Probenoberfläche ausschließlich Silizium und Stickstoff nach, während Rückstände von Titan und Sauerstoff fehlen. Das Spektrometriegergebnis weist auf den Rückstand von Silizium und Stickstoff hin, welches vor der Behandlung als Siliziumnitrid vorlag. Die Probenfarbe deutet darauf hin, dass nach der Behandlung die ursprüngliche SiN_x:H (PECVD)

Schicht zurückbleibt. Bei einer ursprünglich abgeschiedenen Schichtdicke von $\text{SiN}_x\text{:H}$ (PECVD) mit $d = 90$ nm tritt eine stahlblaue Farbe der Probenoberfläche auf [168]. Der dunkelblaue bis violette Farbton der thermisch und anschließend chemisch behandelten Probe weist über die lineare Abhängigkeit der konstruktiven Interferenzbedingung $d \propto \lambda$ auf eine dünnere Schichtdicke des Siliziumnitrids $\text{SiN}_x\text{:H}$ (PECVD) mit $d < 90$ nm hin [168]. Unter Berücksichtigung der chemischen Resistenz von Siliziumnitrid $\text{SiN}_x\text{:H}$ (PECVD) gegenüber einer Lösung in oxidierender Schwefelsäure [169] ist dieses Ergebnis in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Sekundärionen-Massenspektrometrie in Abschnitt 4.1. Die Behandlung der Probe in oxidierender Schwefelsäure eignet sich dazu, das reagierte Titanmaterial zu entfernen, während die nach der Synthese verbleibende Siliziumnitridschicht zurückbleibt. Dadurch eignet sich dieses Verfahren dazu, Analysen über die Veränderung der ursprünglichen Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ (PECVD) nach der thermischen Behandlung zur Kontaktbildung durchzuführen.

Oxidierende Ammoniaklösung

Eine oxidierende Ammoniaklösung in einem Verhältnis 1 : 1 : 5 von $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ ätzt das Titansilizid TiSi_2 sowie in anderen Mischungsverhältnissen das Titanoxid TiO_2 und Titanitrid TiN [164–166]. Nach der nasschemischen Behandlung verbleibt eine nichtspiegelnde bräunliche Farbe auf der Probenoberfläche. Durch die EDX Messung werden auf der Probenfläche erneut ausschließlich Silizium und Stickstoff nachgewiesen. Titan und Sauerstoff sind nicht nachzuweisen. Die nachgewiesene Titanmenge ist geringer als die Titanmenge der vorherigen Untersuchung bei Verwendung von oxidierender Schwefelsäure. Ähnlich zur Behandlung in oxidierender Schwefelsäure eignet sich die Behandlung in oxidierender Ammoniaklösung dazu, Titan und Titanverbindungen aus der Probe in Lösung zu bringen. Das Ergebnis der EDX Analyse weist im Vergleich zur vorherigen Lösung einen geringeren Stickstoffanteil auf. Die bräunliche Farbe der Probenoberfläche entspricht einer Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ (PECVD) der Dicke $d \ll 90$ nm [168]. Durch die Löslichkeit von Siliziumnitrid Si_xN_y in oxidierender Ammoniaklösung ist somit davon auszugehen, dass sich zusätzlich zu den Verbindungen aus Titan mit Silizium und / oder Stickstoff ein Teil der Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ (PECVD), der während der thermischen Behandlung keine Synthese mit Titan eingegangen ist, in Lösung gegangen ist [170].

Flusssäure

Flusssäure (50%) im Verhältnis 1 : 1 von HF : H₂O ätzt reines Titan, das Titanoxid TiO₂ sowie das Titansilizid TiSi₂ [161]. Des Weiteren löst Flusssäure Siliziumnitride Si₃N₄ bzw. das hier verwendete amorphe SiN_x:H (PECVD). Bereits nach einer kurzen Dauer von $t < 2$ min löst sich die metallische Schicht in der Lösung als dünner Folienfilm vom Substrat in die Flüssigkeit ab. Die Probenoberfläche ist anschließend silbern spiegelnd und entspricht der Farbe des polierten Siliziumsubstrats. Die abgeschiedenen Elemente Titan, Stickstoff und Sauerstoff sind nach der Behandlung durch die EDX Analyse nicht mehr nachweisbar. Durch die Behandlung in Flusssäure werden die metallischen Verbindungen als zusammenhängender Film von der Probe abgelöst, indem das nach der thermischen Prozessierung verbleibende dünne Siliziumnitrid SiN_x:H (PECVD) in Lösung geht. Das Siliziumnitrid ist dabei der Ätzlösung mindestens durch die Seitenränder der Probe ausgesetzt. Dieses Verfahren, in welchem eine Schicht unterätzt und abgehoben wird, wird auch als Lift-Off Verfahren bezeichnet. Als Ergebnis der Behandlung bleibt eine unbeschichtete Oberfläche des Siliziumsubstrats zurück. Dieses Verfahren eignet sich dazu, das gesamte Schichtsystem vom Siliziumsubstrat zu entfernen. Durch die verhältnismäßig schnelle Reaktion zur Lösung des Siliziumnitrids in Flusssäure bleibt eine wenig beschadete Siliziumoberfläche des Substrats zurück. Im Anschluss können Untersuchungen über die Eigenschaften des Substrats und der Substratoberfläche nach der thermischen Behandlung und der Metallisierung durchgeführt werden. In Abschnitt 5.1 wird dieses Verfahren verwendet, um Untersuchungen an der Ladungsträgerlebensdauer im Volumen des Siliziumsubstrates durch den Metallisierungsprozess durchzuführen.

Ergebnisübersicht

Die in diesem Abschnitt vorgestellten nasschemischen Ätzverfahren erlauben eine unterschiedliche Behandlung thermisch behandelter Titan-Siliziumnitrid-Schichten. Durch die Behandlung in Königswasser wurden sauerstoffhaltige Verbindungen aus dem Syntheseprodukt entfernt. Die Behandlung in oxidierender Schwefelsäure und oxidierender Ammoniaklösung versetzen das vorhandene Titan vollständig in Lösung, während erstere Lösung die unterliegende Siliziumnitridschicht nicht angreift wohingegen letztere auch das Siliziumnitrid in Lösung bringt. Die Behandlung in Flusssäure eignet sich als Lift-Off Verfahren und hebt alle abgeschiedenen und reagierten Schichten vom Substrat, wobei das Substrat zurückbleibt. Die Verfahren eignen sich dazu, die Proben für verschiedene weitere Untersuchungen vorzubereiten. Insbesondere die Behandlung in oxidierender Schwefelsäure erlaubt

eine genauere Untersuchung der verbleibenden Siliziumnitridschicht, während das Lift-Off Verfahren der Flusssäure eine Untersuchung des Siliziumsubstrats erlaubt.

Während der farbliche Vergleich der Probenoberfläche alleine nur eine höchst ungenaue Analyse der Resultate liefern kann, eignet sie sich in Kombination mit dem elementbasierten Nachweis der energiedispersiven Röntgen-Spektroskopie dazu, Vergleiche zwischen den unterschiedlichen Behandlungsmethoden zu ziehen. Insbesondere der Vergleich zwischen der Behandlung in oxidierender Schwefelsäure sowie oxidierender Ammoniaklösung basiert auf der Farbgebung durch die Interferenz an dünnen Schichten. Durch eine ellipsometrische Untersuchung der Probenoberfläche kann eine Analyse der Schichtdicke bei diesen Proben angestrebt werden.

Die kristallographischen und verfahrenstechnischen Ergebnisse der vorherigen Abschnitte zeigen, wie sich die chemischen Eigenschaften der Titan-Siliziumnitrid-Schichten nach einer thermischen Behandlung verändert haben. Im folgenden Abschnitt werden die elektrischen Eigenschaften des behandelten Schichtsystems vorgestellt.

4.4 Elektrische Eigenschaften

Die Ergebnisse der Sekundärionen-Massenspektrometrie des Abschnitts 4.1 zeigten eine Interdiffusion der elementaren Bestandteile der Titan-Siliziumnitrid-Schichten nach einer thermischen Behandlung. Durch die Phasenanalyse aus der Raman-Spektroskopie und Röntgen-Diffraktometrie aus Abschnitt 4.2 konnte mindestens Titanitrid TiN als eine neu gebildete Phase nach der thermischen Behandlung identifiziert werden. Mit einem sehr niedrigen spezifischen Widerstand zwischen $\rho_b = (1-3) \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ ist Titanitrid TiN elektrisch leitfähig [171]. Der spezifische Widerstand von Titanitrid TiN befindet sich damit in etwa in der selben Größenordnung wie der von kristallinem Titan Ti, siehe Abschnitt 3.1. Die elektrische Leitfähigkeit thermisch behandelter Titan-Siliziumnitrid-Schichten wurde bereits in Abschnitt 3.3.3 qualitativ nachgewiesen. In diesem Abschnitt wird über den spezifischen Kontaktwiderstand von thermisch behandelten Titan-Siliziumnitrid-Schichten zur *n*-Typ Emitterschicht eines Siliziumsubstrates ein quantitatives Ergebnis vorgestellt. In Abbildung 4.5 ist das Prozessflussdiagramm zur Untersuchung dargestellt.

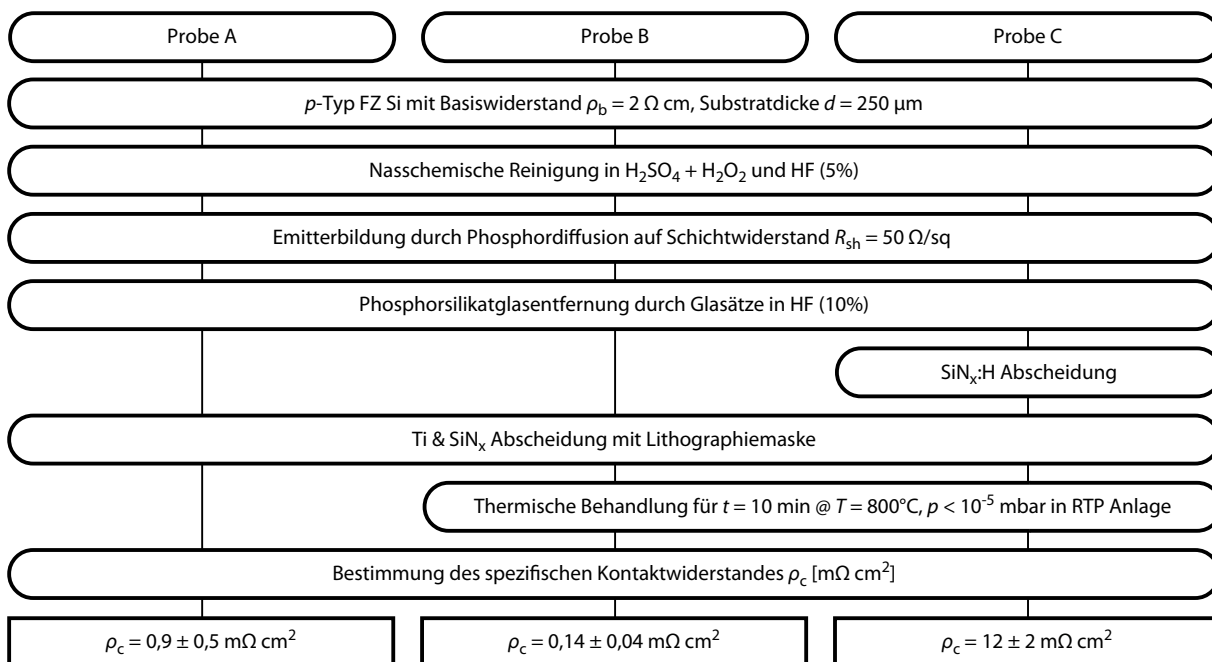


Abbildung 4.5 – Prozessflussdiagramm zur Untersuchung der spezifischen Kontaktwiderstände thermisch behandelte Titan-Siliziumnitrid-Schichten, repräsentiert durch Probe C. Proben A und B stellen idealisierte Kontakte durch das Fehlen der Siliziumnitridschicht SiN_x:H dar und dienen als Referenz.

Probenmaterial nach Abschnitt 2.3.1 wurde in Kategorien A bis C unterteilt. Probe C wurde durch eine PECVD Anlage mit einer Siliziumnitridbeschichtung SiN_x:H der Dicke $d = 75 \text{ nm}$ beschichtet. Alle Proben A bis C wurden in einer Kathodenzerstäubungsanlage mit Titan Ti der Dicke $d \approx 75 \text{ nm}$ und Siliziumnitrid SiN_x der Dicke $d \approx 25 \text{ nm}$ im Deckschichtverfahren unter Verwendung einer Lithographiemaske mit einer TLM Struktur nach Abschnitt 2.1.1 beschichtet. Proben B und C wurden anschließend bei einer Temperatur von $T = 800^\circ\text{C}$ für $t = 10 \text{ min}$ bei $p < 10^{-5} \text{ mbar}$ in einer RTP Anlage nach Abschnitt 2.3.3 thermisch behandelt. Die Proben wurden im TLM Verfahren auf ihren spezifischen Kontaktwiderstand ρ_c untersucht. Probe C entspricht dem in dieser Arbeit entwickelten Verfahren von thermisch behandelten Titan-Siliziumnitrid-Kontakten zum Siliziumsubstrat durch die Antireflexschicht aus Siliziumnitrid SiN_x:H. Auf Proben A und B wurde direkt auf den n-Typ Emitter des Siliziumsubstrats eine Titanschicht Ti mit der Deckschicht aus Siliziumnitrid SiN_x abgeschieden. Diese Proben enthalten keine Antireflexschicht aus Siliziumnitrid SiN_x:H, die abgeschiedene Titanschicht befindet sich dadurch direkt im Kontakt mit dem Siliziumsubstrat. Durch die thermische Behandlung von Probe B wird somit ein idealisierter Minimalwert des spezifischen Kontaktwiderstandes von thermisch behandelten Titan-Siliziumnitrid-Kontakten erreicht. Die Ergebnisse aller Messungen sind in Abbildung 4.6 dargestellt.

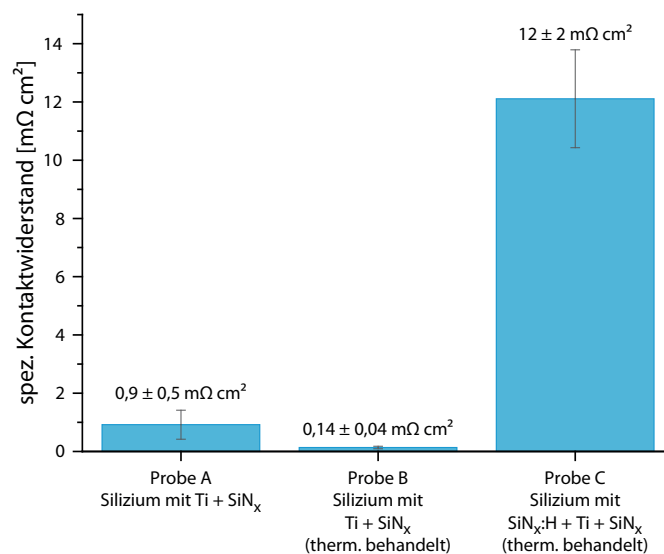


Abbildung 4.6 – Ergebnisse zur Untersuchung des spezifischen Kontaktwiderstandes ρ_c von Titan-Siliziumnitrid-Schichten zu einem Siliziumsubstrat mit einem n -Typ Phosphoremitter von $R_{\text{sh}} = 50 \Omega/\text{sq}$. Auf Proben A und B wurde auf einem Siliziumsubstrat direkt Titan mit einer Deckschicht aus Siliziumnitrid SiN_x abgeschieden. Auf Probe C wurde auf einem Siliziumsubstrat eine Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ und anschließend Titan mit einer Deckschicht aus Siliziumnitrid SiN_x abgeschieden. Proben B und C wurden thermisch behandelt. Der spezifische Kontaktwiderstand der Probe C liegt zwischen einer und zwei Größenordnungen über den minimal erreichbaren Werten der idealisierten Kontakte aus Probe A bzw. B.

Mit einem Wert von $\rho_c = 0,14 \pm 0,04 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bildet der thermisch behandelte Kontakt aus Probe B einen idealisierten Minimalwert der Titan-Siliziumnitrid-Kontakte. Ein solcher thermisch un behandelter Kontakt aus Probe A liegt mit einem Wert von $\rho_c = 0,9 \pm 0,5 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ etwa eine Größenordnung über dem idealisierten Wert aus Probe B. Das Ergebnis aus dem realen Fall der Probe C liegt mit einem Wert von $\rho_c = 12 \pm 2 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ etwa zwei Größenordnungen über dem idealisierten Wert aus Probe B. Aus den Untersuchungen der Zweipunktmessungen in Abschnitt 3.3.3 wurde bereits gezeigt, dass die Kontakte einer Probe nach Probe C vor der thermischen Behandlung voneinander elektrisch isoliert sind.

Zum weiteren Vergleich der Ergebnisse aus dieser Untersuchung wurden Silberkontakte aus dem Siebdruckverfahren auf nasschemisch texturierten Siliziumoberflächen mit einem n -Typ Phosphoremitter von $R_{\text{sh}} = 45 \Omega/\text{sq}$ hergestellt. Die Proben erreichen abhängig von der Temperatur der thermischen Behandlung zur Kontaktbildung in der Feuerofenanlage spezifische Kontaktwiderstände zwischen $\rho_c = 0,2 - 5 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass durch das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren eine Bildung von elektrischen Kontakten zu Siliziumsubstraten, wie sie in der Herstellung von Siliziumsolarzellen verwendet werden, möglich ist. Mit einem Wert von $\rho_c = 12 \pm 2 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ gilt

der spezifische Kontaktwiderstand als niedrig, erreicht jedoch nicht die deutlich geringeren Werte eines idealisierten Kontaktes oder des momentanen industriellen Standards. Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse dieser Untersuchung zu den elektrischen Eigenschaften thermisch behandelte Titan-Siliziumnitrid-Schichten im Zusammenhang mit den weiteren Ergebnissen dieses Kapitels betrachtet.

4.5 Zusammenführende Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel wurden thermisch behandelte Titan-Siliziumnitrid-Schichten auf ihre Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse zur Interdiffusion der Schichten haben gezeigt, dass sich die Grenzen der ursprünglichen Schichten aus Titan und der Siliziumnitride SiN_x und $\text{SiN}_x\text{:H}$ zueinander verschoben haben. Es konnte gezeigt werden, wie Titan in die ursprünglichen Siliziumnitridschichten bzw. Silizium und Stickstoff in die ursprüngliche Titanschicht eindiffundiert ist. Die Intensitätsprofile aus der Sekundärionen-Massenspektrometrie und die Ergebnisse der nasschemischen Behandlung der thermisch behandelten Schichten zeigen, dass die Eindiffusion von Titan in die Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ auf dem Siliziumsubstrat unter den verwendeten Parametern nicht die gesamte Schichtdicke von $d = 75$ nm durchdringt und eine dünne titanfreie Restschicht auf der Siliziumsubstratoberfläche zurückbleibt.

Es wurde gezeigt, dass nach der thermischen Behandlung weiterhin kristallines Titan im Schichtsystem vorliegt. Durch die thermische Behandlung bildet sich außerdem Titannitrid TiN , welches vor der thermischen Behandlung nicht zu finden ist. Durch die Kristallisation dieses Materials steht Stickstoff, welches die Titannitridbindung eingeht und ursprünglich im Siliziumnitrid gebunden vorlag, nicht mehr zur Bindung mit Silizium zur Verfügung. Nach der thermischen Behandlung enthält das Schichtsystem somit eine geringere Stoffmenge an elektrisch isolierendem Siliziumnitrid zu Gunsten des elektrisch leitfähigen Titannitrids. Die Untersuchungen zu den elektrischen Eigenschaften thermisch behandelte Titan-Siliziumnitrid-Schichten bestätigen, dass ein elektrischer Kontakt zur n -Typ Emitterschicht eines Siliziumsubstrats durch die ursprüngliche Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ möglich ist. Der Wert des spezifischen Kontaktwiderstandes solcher elektrischen Kontakte liegt dabei im Bereich von zwei Größenordnungen über dem Wert von idealisierten thermisch behandelten direkten Kontakten zwischen Titanschichten und der n -Typ Emitterschicht eines Siliziumsubstrats. Diese Ergebnisse erlauben es, die Eigenschaften thermisch behandelte Titan-Siliziumnitrid-Kontakte im Kontext der Solarzelle zu betrachten. Diese werden in Kapitel 5 vorgestellt.

Kapitel 5

Titan-Siliziumnitrid-Kontakte zur kristallinen Siliziumsolarzelle

Durch die thermische Behandlung von Titan-Siliziumnitrid-Schichten findet eine Interdiffusion der ursprünglichen Schichten statt. Es bilden sich neue chemische Phasen und ein elektrischer Kontakt zur n -Typ Emitterschicht eines Siliziumsubstrats durch die ursprüngliche Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ hindurch. Der spezifische Kontaktwiderstand eines solchen Kontaktes beträgt $\rho_c = 12 \pm 2 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Dieser Wert erlaubt eine erstmalige Umsetzung von Titan-Siliziumnitrid-Kontakten in den Kontext der kristallinen Siliziumsolarzelle. Im folgenden Kapitel werden die wesentlichen Eigenschaften der neu entwickelten kristallinen Siliziumsolarzelle mit Titan-Siliziumnitrid-Kontakten vorgestellt. Der erste Abschnitt behandelt die Einflüsse der Bildung von Titan-Siliziumnitrid-Kontakten auf die Materialqualität des Siliziumsubstrates. Der zweite Abschnitt befasst sich mit dem Einfluss der Titan-Siliziumnitrid-Kontakte auf die Ladungsträgerrekombination in der Emitterregion. Im dritten Abschnitt wird ein Prozessfluss zur Erstellung einer kristallinen Siliziumsolarzelle mit Titan-Siliziumnitrid-Kontakten und ihre Strom-Spannungs-Charakteristik vorgestellt. Abschließend folgt ein Ausblick auf zukünftige Entwicklungen.

5.1 Einfluss auf die Materialqualität des Siliziumsubstrats

Die thermische Behandlung von Titan-Siliziumnitrid-Schichten bildet die Grundlage zur Bildung von elektrischen Kontakten zum Siliziumsubstrat, allerdings findet durch die Behandlung auch eine thermische Belastung des Substrats statt.

Bei hohen Temperaturen werden die Bildung von Kristalldefekten und ihre Diffusion im Siliziumkristall gefördert [83, 172]. Die Bildung von Defektclustern aus Dotieratomen im Siliziumsubstrat ist unter thermischer Behandlung ebenfalls begünstigt [173]. Wie in Abschnitt 4.1 gezeigt wurde, resultiert die thermische Behandlung der Titan-Siliziumnitrid-Schichten in einer Interdiffusion der einzelnen Schichten. Durchdringen während dieses Diffusionsprozesses Titanatome die Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ auf der Siliziumsubstratoberfläche, können diese auch in das Siliziumsubstrat eindiffundieren. Durch die Bildung von Defektenergieniveaus in der Bandlücke von Silizium bei $E_V + 0,30 \text{ eV}$ und bei $E_L - 0,27 \text{ eV}$ wird der negative Einfluss von Titan im Siliziumsubstrat oberhalb einer Konzentration von $[\text{Ti}] > 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ auf die Leistung einer Siliziumsolarzelle deutlich messbar [174]. Alle diese vorgestellten Mechanismen resultieren in einer potentiellen Schädigung der Kristallstruktur und der Bildung von Rekombinationszentren, durch welche die Ladungsträgerlebensdauer negativ beeinträchtigt wird.

Einige Untersuchungen der letzten Jahre zur thermischen Behandlung von *p*-Typ basisdotierten FZ-Siliziumsubstraten, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, zeigten jedoch auch positive Einflüsse auf die effektive Ladungsträgerlebensdauer [175–179]. Dabei beeinflusst eine thermische Behandlung Kristalldefekte, welche sich bereits bei der Kristallherstellung bildeten (sogenannte *grown-in defects*, übersetzt: eingewachsene Defekte). Es wurde beobachtet, wie eine thermische Behandlung bei Temperaturen zwischen $T = 450 - 700^\circ\text{C}$ die Bildung von Rekombinationszentren begünstigte, diese jedoch bei einer anschließenden Behandlung bei $T = 800 - 1050^\circ\text{C}$ wieder vernichtet wurden [175]. In anderen Untersuchungen wurden Temperaturen von $T = 880^\circ\text{C}$ für die Degradation sowie von $T = 250 - 400^\circ\text{C}$ für die Vernichtung der Defekte gefunden [176].

Die folgende Untersuchung zeigt daher den Einfluss der Bildung von thermisch behandelten Titan-Siliziumnitrid-Kontakten zur kristallinen Siliziumsolarzelle auf die Materialqualität des Siliziumsubstrates. Die Materialqualität wird über eine Messung der effektiven Minoritätsladungsträgerlebensdauer τ_{eff} bestimmt. Abbildung 5.1 zeigt das Prozessflussdiagramm zur Probenpräparation für die Bestimmung der effektiven Minoritätsladungsträgerlebensdauer und die Ergebnisse aus der Bestimmung ihrer Photoleitfähigkeit nach Abschnitt 2.1.2.

Probenmaterial nach 2.3.1 wurde durch eine PECVD Anlage beidseitig mit einer Siliziumnitridbeschichtung $\text{SiN}_x\text{:H}$ der Dicke $d = 75 \text{ nm}$ beschichtet. Die Proben wurden in Kategorien A bis C unterteilt und in unterschiedlicher Reihenfolge mit Titan Ti der Dicke $d \approx 75 \text{ nm}$ und Siliziumnitrid SiN_x der Dicke $d \approx 25 \text{ nm}$ im Deckschichtverfahren aus einer Kathodenzerstäubungsanlage auf

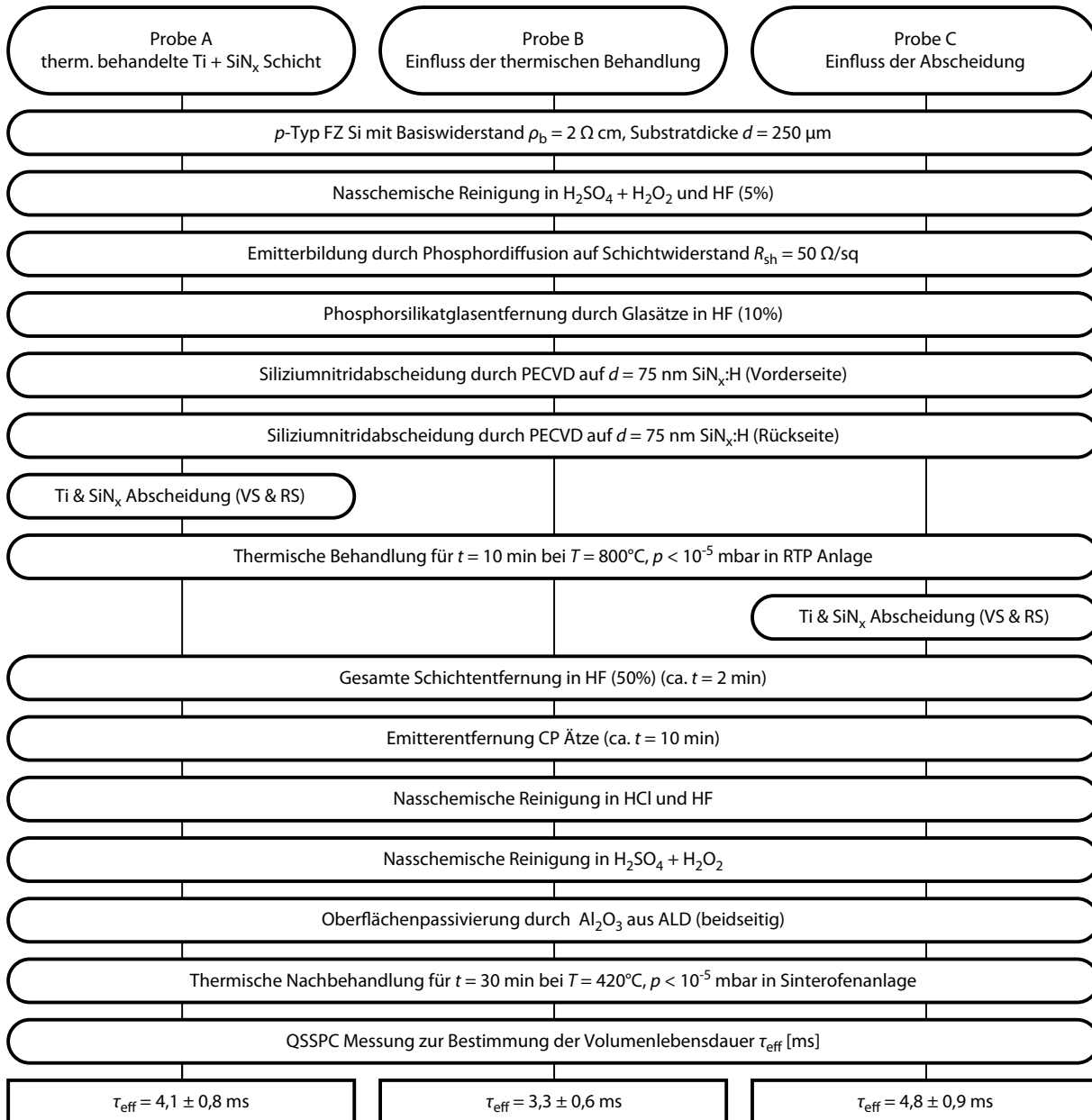


Abbildung 5.1 – Prozessflussdiagramm der Probenherstellung zur Bestimmung der effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauern τ_{eff} im Siliziumsubstrat nach der Bildung von thermisch behandelten Titan-Siliziumnitrid-Schichten.

ihrer Vorder- und Rückseite beschichtet und anschließend bei einer Temperatur von $T = 800^\circ\text{C}$ für $t = 10$ min bei $p < 10^{-5}$ mbar in einer RTP Anlage thermisch behandelt nach Abschnitt 2.3.3. Probe A bildet den Metallisierungsprozess nach und wurde zuerst beschichtet und anschließend thermisch behandelt. Probe B soll den Einfluss der thermischen Behandlung zeigen und wurde nicht beschichtet jedoch thermisch behandelt. Probe C soll den Einfluss der Abscheidung zeigen und wurde zuerst thermisch behandelt und anschließend beschichtet.

Nach den Ergebnissen aus den Ätzverfahren thermisch behandelte Titan-Siliziumnitrid-Schichten aus Abschnitt 4.3 wurden die Proben im Lift-Off Verfahren durch eine Behandlung in konzentrierter Flusssäure HF (50%) mit einer Dauer von etwa $t = 2$ min vollständig von den Oberflächenschichten befreit und in deionisiertem Wasser DI-H₂O gespült. Der Phosphoremitter der Siliziumsubstrate wurde durch Ätzen bei einer Dauer von $t = 10$ min in einem Gemisch aus Salpetersäure HNO₃, Flusssäure HF und Essigsäure CH₃COOH entfernt und in deionisiertem Wasser DI-H₂O gespült. Die Proben wurden anschließend nasschemisch in verdünnter Salzsäure HCl, verdünnter Flusssäure HF, in einem $T = 60^\circ\text{C}$ heißen Gemisch aus Schwefelsäure H₂SO₄ und Wasserstoffperoxid H₂O₂ und einer erneuten Behandlung in verdünnter Flusssäure HF gereinigt. Die Proben wurden zwischen jedem Reinigungsschritt und abschließend in deionisiertem Wasser DI-H₂O gespült.

Die Proben wurden in einer Atomlagenabscheidungsanlage (auch: ALD, aus dem Englischen: *atomic layer deposition*) beidseitig zur Oberflächenpassivierung mit Aluminiumoxid Al₂O₃ beschichtet und bei einer Temperatur von $T = 420^\circ\text{C}$ für $t = 30$ min bei $p < 10^{-2}$ mbar in einer Rohrofenanlage nachbehandelt. Die auf diese Weise präparierten Proben wurden auf ihre effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauer τ_{eff} untersucht. Die Charakterisierung der Proben erfolgte aus der Bestimmung der Photoleitfähigkeit nach Abschnitt 2.1.2, in welchem die effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauer τ_{eff} vorgestellt wurde über

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{b}}} + \frac{1}{\tau_{\text{s}}} = \frac{1}{\tau_{\text{b}}} + \frac{2S}{d}. \quad (5.1)$$

Durch die Entfernung des Emitters ist mittels der Photoleitfähigkeitsmessung ein Rückschluss auf die Lebensdauereigenschaften im verbleibenden Volumenmaterial möglich. Durch die hohe Passivierungsqualität der Al₂O₃ Aluminiumoxidschichtpassivierung überwiegt der Einfluss der Volumenladungsträgerlebensdauer τ_{b} deutlich gegenüber der Rekombination an der Probenoberfläche [60, 180]. Zur Abschätzung zwischen $\tau_{\text{eff}} \approx \tau_{\text{b}}$ wurde die Unsicherheit von τ_{eff} zu einem Maximalwert von 10% der Messergebnisse abgeschätzt [181, 182]. Die Probendicke wurde nach der Emitterentfernung durch

eine Massenbestimmung über die Siliziumdichte bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen sind in dem Prozessdiagramm in Abbildung 5.1 sowie in der Abbildung 5.2 dargestellt.

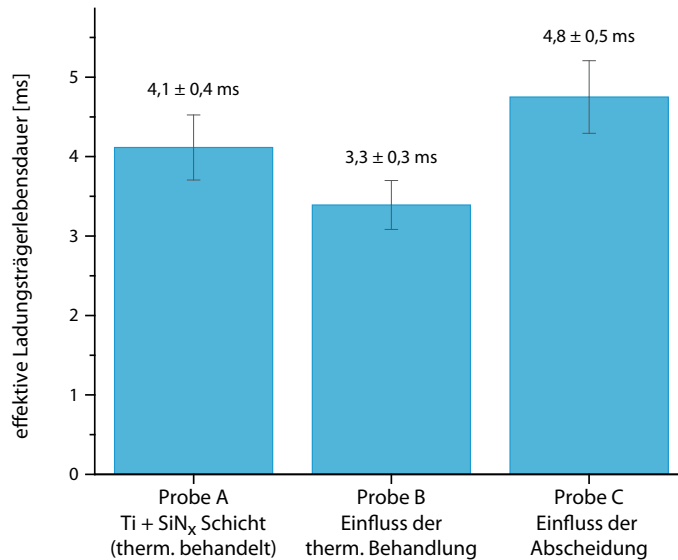


Abbildung 5.2 – Ergebnisse aus der Bestimmung der effektiven Minoritätsladungsträgerlebensdauern τ_{eff} .

Die effektiven Lebensdauern τ_{eff} der verschiedenen Proben unterscheidet sich voneinander, liegen jedoch alle innerhalb der selben Größenordnung. Die effektive Lebensdauer eines Siliziumsubstrates nach einer thermischen Behandlung der aufgebrachteten Titan-Siliziumnitrid-Schichten beträgt $\tau_{\text{eff}} = 4,1 \pm 0,4$ ms. Die effektive Lebensdauer der thermisch behandelten aber unbeschichteten Probe B ist geringer, wohingegen der Wert der zuerst thermisch behandelten Probe und anschließend beschichteten Probe C höher als der Wert der Probe A ausfällt.

Die ermittelte effektive Lebensdauer $\tau_{\text{eff}} > 3$ ms liegt für alle drei Proben in der Größenordnung von undegradiertem *p*-Typ basiertem FZ-Silizium der vergleichbaren Basisdotierkonzentration [177]. Dabei sind die Unterschiede in der effektiven Lebensdauer zwischen den einzelnen Proben A, B und C nicht signifikant. In den Untersuchungen zur Degradation von eingewachsenen Defekten von *p*-Typ basiertem FZ-Silizium liegen die Unterschiede mit einem Abfall von $\tau_b \approx 0,3$ ms auf $\tau_b \approx 0,003$ ms bei mehreren Größenordnungen [178].

Diese Untersuchung zeigt, dass die Materialqualität eines *p*-Typ basierten FZ-Siliziumsubstrates durch die Bildung von Titan-Siliziumnitrid-Kontakten nicht signifikant abnimmt. Während Unterschiede in den effektiven Lebensdauern zwischen den einzelnen Proben A, B und C ermittelt wurden, sind diese nicht eindeutig auf Effekte während der Bildung oder thermischen Behandlung der Kon-

takte zurückzuführen. Die Unterschiede können mit der Varianz der eingewachsenen Probenqualität zusammenhängen. Eine weitere Einflussquelle auf die Berechnung der effektiven Lebensdauer ist die ermittelte Probendicke. Ihre Genauigkeit setzt einen besonders homogenen Abtrag der Oberfläche während der nasschemischen Entfernung des Emitters voraus.

5.2 Rekombination im metallisierten Emitterbereich

Aus den Ergebnissen der Sekundärionenmassen-Spektrometrie in Abschnitt 4.1 konnte gezeigt werden, dass durch die thermische Behandlung von Titan-Siliziumnitrid-Schichten zur Bildung von elektrischen Kontakten eine Interdiffusion der ursprünglichen Schichten stattfindet. Nach der Eindiffusion von Titan in die ursprüngliche Passivierschicht aus Siliziumnitrid $\text{SiN}_x\text{:H}$ wird ihre Schichtdicke zwar verringert, es verbleibt jedoch ein ausgedünnter titanfreier Bereich an der Siliziumsubstratoberfläche im Tiefenprofil der Spektrometrie erkennbar. Die Ergebnisse aus der Röntgen-Diffraktometrie in Abschnitt 4.2 zeigen, dass nach der thermischen Behandlung der Titan-Siliziumnitrid-Schichten weiterhin charakteristische Signale gefunden werden können, die auch in thermisch behandelten und unbehandelten Referenzproben aus Siliziumnitrid $\text{SiN}_x\text{:H}$ identifiziert werden. Diese Ergebnisse geben Grund zur Annahme, dass nach der Bildung der Titan-Siliziumnitrid-Kontakte zumindest ein gewisser Anteil der Passivierschicht aus Siliziumnitrid $\text{SiN}_x\text{:H}$ an der Substratoberfläche verbleibt.

Oberflächenpassivierende Eigenschaften von Siliziumnitrid $\text{SiN}_x\text{:H}$ gegenüber der Minoritätsladungsträgerrekombination in n -Typ dotiertem Silizium basieren auf der Absättigung offener Bindungen und der damit verbundenen Reduzierung der Defektzustände in der Siliziumbandlücke sowie dem elektrischen Feldeffekt, durch welche sich ein für Minoritätsladungsträger (Löcher in n -Typ dotiertem Silizium) abstoßendes Potential bildet [183]. In diesem Abschnitt werden daher Ergebnisse zu den passivierenden Eigenschaften der verbleibenden Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ nach der Bildung von Titan-Siliziumnitrid-Kontakten vorgestellt. Zu diesem Zweck wird eine Probe mit Titan-Siliziumnitrid-Kontakten metallisiert und mit entsprechenden Referenzproben verglichen. Die Vergleiche basieren auf der Bestimmung der Photoleitfähigkeit der Proben nach Abschnitt 2.1.2 und der Ermittlung der Sättigungsstromdichte j_{0s} . In Abbildung 5.3 ist das Prozessflussdiagramm der Untersuchung dargestellt.

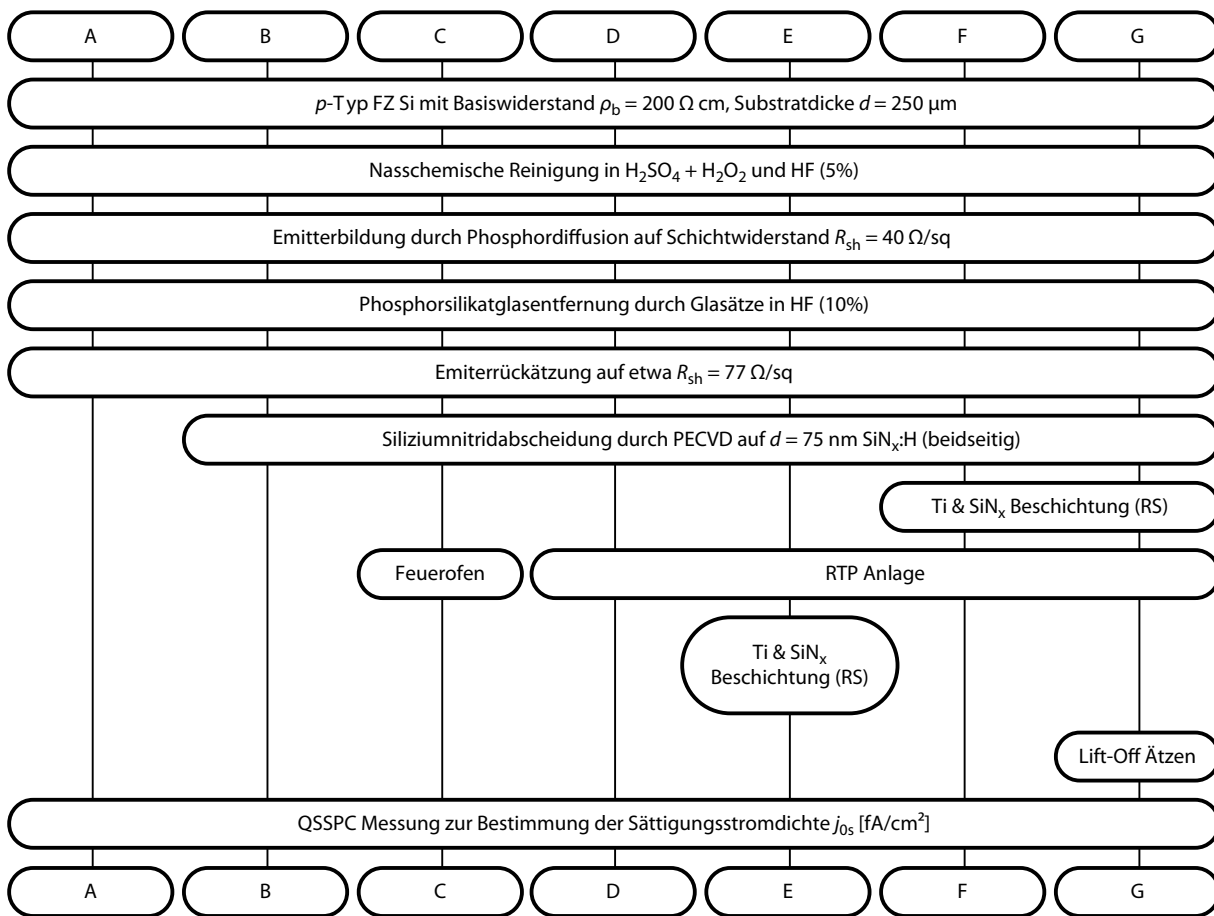


Abbildung 5.3 – Prozessflussdiagramm der Probenherstellung zur Bestimmung der Sättigungsstromdichte j_{0s} nach der Bildung von thermisch behandelten Titan-Siliziumnitrid-Schichten.

Es wurde Probenmaterial nach Abschnitt 2.3.1 mit einigen Abweichungen verwendet. Der Volumenwiderstand der Siliziumsubstrate dieser Untersuchung betrug $\rho_b = 200 \Omega \text{ cm}$. Der Schichtwiderstand des durch die Phosphordiffusion gebildeten Emitters betrug $R_{\text{sh}} = 40 \Omega/\text{sq}$ und wurde anschließend durch eine Behandlung der Proben in einer Rückätzlösung auf einen Wert von $R_{\text{sh}} = 77 \Omega/\text{sq}$ eingestellt [184].

Die Proben wurden in Kategorien A bis G unterteilt. Proben B bis G wurden durch eine PECVD Anlage beidseitig mit einer Siliziumnitridbeschichtung $\text{SiN}_x\text{:H}$ der Dicke $d = 75 \text{ nm}$ beschichtet. Proben F und G wurden anschließend rückseitig mit Titan Ti der Dicke $d \approx 75 \text{ nm}$ und Siliziumnitrid SiN_x der Dicke $d \approx 25 \text{ nm}$ im Deckschichtverfahren aus einer Kathodenzerstäubungsanlage beschichtet. Probe C wurde in einer Feuerofenanlage nach Abschnitt 1.5.1 nach Standardparametern der Behandlung einer konventionellen kristallinen Siliziumsolarzelle mit einer Maximaltemperatur von $T_{\text{max}} = 850^\circ\text{C}$ thermisch behandelt, Proben D bis G wurden hingegen in einer RTP Anlage bei

einer Temperatur von $T = 800^\circ\text{C}$ für $t = 10$ min bei $p < 10^{-5}$ mbar thermisch behandelt nach Abschnitt 2.3.3. Probe E wurde nach der thermischen Behandlung rückseitig mit Titan Ti der Dicke $d \approx 75$ nm und Siliziumnitrid SiN_x der Dicke $d \approx 25$ nm im Deckschichtverfahren aus einer Kathodenzerstäubungsanlage beschichtet. Die thermisch behandelten Titan-Siliziumnitrid-Schichten der Probe G wurden nach den Ergebnissen aus den Ätzverfahren aus Abschnitt 4.3 im Lift-Off Verfahren durch eine Behandlung in konzentrierter Flusssäure HF (50%) mit einer Dauer von etwa $t = 2$ min vollständig von den Oberflächenschichten befreit und in deionisiertem Wasser DI- H_2O gespült. Die auf diese Weise präparierten Proben wurden über ihre Vorderseite auf ihre Sättigungsstromdichte j_{0s} untersucht.

Über den Vergleich der Sättigungsstromdichte der Proben in den verschiedenen Kategorien lässt sich der Einfluss der unterschiedlichen Prozessschritte bestimmen. Probe A gilt dabei als unpassivier- und thermisch nicht behandelte Referenzprobe. Durch die Oberflächenpassivierung der Probe B zeigt sich der Einfluss einer thermisch nicht behandelten Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x:\text{H}$ im Vergleich zwischen Proben A und B. In Probe C wurde durch die Passivierung und anschließende thermische Behandlung in einer Feuerofenanlage der industrielle Standardprozess nachgebildet. Der Vergleich zwischen Proben A und C soll den Einfluss des Standardverfahrens zeigen, im Vergleich zwischen Probe B und C zeigt sich der Einfluss einer standardmäßigen thermischen Behandlung auf die Passivierqualität der Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x:\text{H}$. Probe D zeigt durch die thermische Behandlung in der RTP Anlage im Vergleich zu Probe C den unterschiedlichen Einfluss der thermischen Behandlungsverfahren. Durch die Beschichtung der Probe E im Anschluss an die thermische Behandlung wird die Probe der Kathodenzerstäubungsanlage ausgesetzt, dadurch zeigt sich im Vergleich der Proben D und E der Einfluss des Beschichtungsverfahrens. Probe F entspricht dem in dieser Arbeit entwickelten Bildungsverfahren von elektrischen Titan-Siliziumnitrid-Kontakten und zeigt damit die Eigenschaften des gegenwärtigen Verfahrens. Durch das Entfernen aller Oberflächenschichten in Probe G wird im Vergleich zu Probe A der gesamte Einfluss des Bildungsverfahrens auf das Siliziumsubstrat deutlich.

Der hohe Basiswiderstand der verwendeten Proben mit $\rho_b = 200 \Omega \text{ cm}$ entspricht einer Dotierkonzentration von etwa $N_A = 2 - 8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ [14]. Die Messungen der Photoleitfähigkeit erfüllen dadurch den Betrieb unter Hochinjektion, d.h. mit einem wesentlichen Überschuss der Minoritätsträgerkonzentration Δn gegenüber der Basisdotierkonzentration N_A über $\Delta n \gg N_A$. Unter Hochinjektion überwiegt die Rekombination im Emitter gegenüber der Rekombination in der Basis,

wodurch die Bestimmung der effektiven Lebensdauer τ_{eff} über

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} \approx \frac{2j_{0e}}{qdn_i^2} \Delta n \quad (5.2)$$

den Anteil der Emittersättigungsstromdichte j_{0e} für symmetrische Proben ergibt [58–60]. Die Bestimmung der Sättigungsstromdichte j_{0s} erlaubt somit eine Abschätzung der Emittersättigungsstromdichte j_{0e} über $j_{0s} \approx 2j_{0e}$.

In der vorgestellten Untersuchung sind die Proben A bis D symmetrisch, d.h. beide Oberflächen wurden auf die selbe Art behandelt. Zur Auswertung der Emittersättigungsstromdichte j_{0e} wurde daher der Wert der Sättigungsstromdichte j_{0s} für die Proben A bis D halbiert. Proben E bis F sind unsymmetrisch, bei diesen Proben wurde die Abscheidung der Titan-Siliziumnitrid-Schichten ausschließlich einseitig durchgeführt, um eine optische Anregung zur Photoleitfähigkeitsmessung über die ausschließlich mit Siliziumnitrid $\text{SiN}_x\text{:H}$ beschichtete Seite zu erlauben. Für Proben E und F wurde aufgrund ihrer Asymmetrie der halbe Wert j_{0s} der Probe D abgezogen, welcher einer Behandlung der mit Siliziumnitrid $\text{SiN}_x\text{:H}$ beschichteten Seite in einer RTP Anlage entspricht. Der Wert der ebenfalls asymmetrischen Probe G wurde halbiert, das Ergebnis für die Emittersättigungsstromdichte j_{0e} der Probe G wird dadurch unterschätzt.

Die Bestimmung der Rekombinationseigenschaften der Proben geschieht über eine Messung der Veränderung der Leitfähigkeit $\Delta\sigma(t)$ nach einer optischen Anregung des Halbleitermaterials. Da in Proben E und F eine metallische Schicht vorliegt, dessen Leitfähigkeit ebenfalls durch die Induktionsmessung aufgenommen wird, wird für die Ergebnisse ihrer Messungen davon ausgegangen, dass sich die Leitfähigkeit der metallischen Schichten während der Photoleitfähigkeitsbestimmung nicht ändert. Durch die Dünne der gesamten Schichtdicke aus Titan und Siliziumnitrid $d < 200$ nm ist außerdem der Beitrag ihrer intrinsischen Leitfähigkeit ausreichend gering im Vergleich zur Probendicke und erlaubt die Messung einer Änderung der Photoleitfähigkeit $\Delta\sigma(t)$ im Halbleitermaterial, ohne diese zu überlagern.

Die Ergebnisse der Emittersättigungsstromdichten j_{0e} sind in dem Diagramm in Abbildung 5.4 dargestellt.

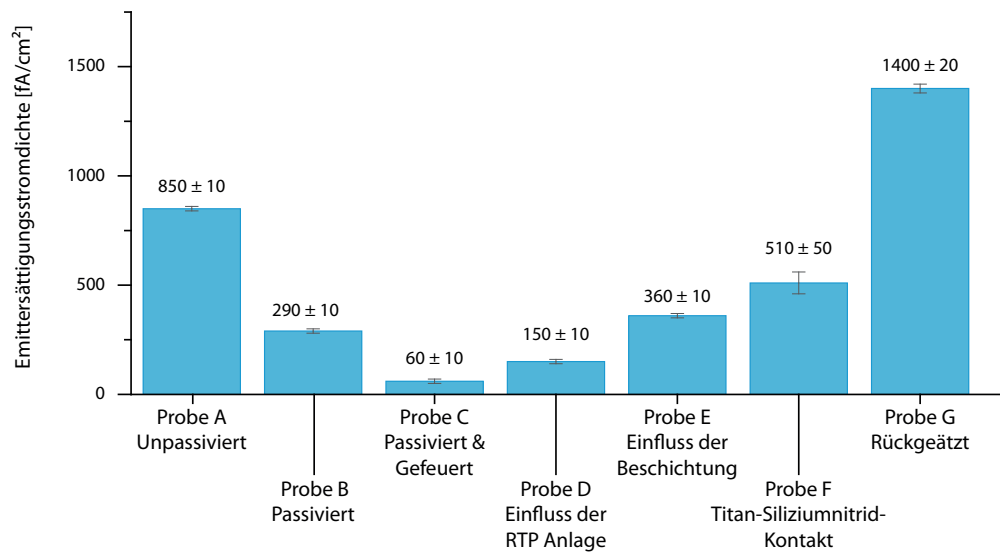


Abbildung 5.4 – Ergebnisse der Sättigungsstromdichtebestimmungen. Bzgl. der Probenlegende siehe Abbildung 5.3.

Die Emittersättigungsstromdichte der Proben A, B und C zeigen die Passivierqualität der verwendeten Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ und den Einfluss der thermischen Behandlung in einer Feuerofenanlage, wie sie auch im Betrieb zur Herstellung einer konventionellen p -Typ basierten Silizium-solarzelle verwendet wird. Der Wert der Sättigungsstromdichte der Proben C entspricht dabei dem Minimalwert, der bei einer konventionellen Silbersiebdruckmetallisierung unter Verwendung des hier genutzten Probenmaterials an dem unmetallisierten Bereich des passivierten Emitters erreicht werden kann.

Ein Vergleich zwischen den Ergebnissen der thermisch behandelten Proben C und D zeigt den Einfluss der Behandlung in unterschiedlichen thermischen Anlagen. Die Emittersättigungsstromdichte der Probe ist nach einer thermischen Behandlung in einer RTP Anlage unter gegebenen Parametern geringer als nach einer Behandlung in einer Feuerofenanlage. Dieses Ergebnis lässt auf die thermische Stabilität der verwendeten Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ zurückzuführen. Während eine kurze Dauer der thermischen Behandlung die Passivierqualität der Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ erhöht, wird diese durch eine lange andauernde thermische Behandlungen beeinträchtigt [185, 186]. Im Allgemeinen wird diese Beeinträchtigung zum Teil auf eine Wasserstoffausdiffusion während der thermischen Behandlung zurückgeführt, wodurch zuvor passivierte Bindungen im Volumen und an den Grenzflächen wieder ungesättigt zurückbleiben [187].

Im Vergleich zur Probe D wurde Probe E nach einer thermischen Behandlung in einer RTP Anlage zusätzlich in einer Kathodenerstäubungsanlage mit Titan und Siliziumnitrid SiN_x beschichtet.

Durch den Unterschied in der Emittersättigungsstromdichte der Proben zeigt sich die Schädigung durch die Kathodenzerstäubung. Der schädigende Einfluss einer Kathodenzerstäubung auf kristallines Silizium, amorphe Siliziumschichten und ihre Grenzflächen wurde in den letzten Jahren anhand der Passivereigenschaften bei der Abscheidung von Indiumzinnoxid-Schichten bei der Herstellung von Heteroübergangs-Solarzellen gefunden und untersucht [188–191]. Im Allgemeinen wird die Beeinträchtigung der Passivierqualität auf die Schädigung der passivierenden Si-H Bindungen und der Bildung von unabgesättigten Bindungen zurückgeführt. In diesen Untersuchungen war oftmals eine Ausheilung dieses Kathodenzerstäubungsschadens durch eine thermische Behandlung der Proben bei Temperaturen um etwa $T < 200^\circ\text{C}$ unter der Präsenz von Wasserstoff möglich. Allerdings lässt sich in diesen Proben der Einfluss von höheren Temperaturen auf die Ausheilung nicht untersuchen, da bei diesen eine Rekristallisation der amorphen Siliziumschichten erfolgt.

Der Wert des Emittersättigungsstroms der Probe F beschreibt den Wert unterhalb der Titan-Siliziumnitrid-Kontakte und wird dadurch auf als $j_{0,\text{met}}$ bezeichnet. Im Vergleich zur Probe E zeigt sich durch die umgekehrte Reihenfolge der thermischen Behandlung und der Abscheidung der Einfluss der Kontaktbildung durch die Interdiffusion der ursprünglichen Schichten. In der Abschätzung des Kathodenzerstäubungsschadens zwischen den Proben D, E und F ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Abscheidung durch die Kathodenzerstäubung auf Probe E auf einer thermisch behandelten Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ stattfand, während die Abscheidung durch die Kathodenzerstäubung auf Probe F zur Kontaktbildung auf thermisch unbehandeltem Siliziumnitrid $\text{SiN}_x\text{:H}$ stattfand. Im Vergleich zwischen den Proben E und F ist damit ein unterschiedliches Verhalten für die Wasserstoffausdiffusion zu erwarten, da Wasserstoff in Probe E die Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ frei verlassen kann, während es in Probe F erst die Titanschicht sowie die Siliziumnitridschicht SiN_x durchdringen muss. Wie bereits weiter oben diskutiert, ist der Wasserstoffverlust in der Probe beeinträchtigend für die Passiviereigenschaften im Emitterbereich.

Zur Bestimmung des Emittersättigungsstroms der Probe G wurden alle Schichtsysteme inklusive der ursprünglich passivierenden Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ auf dem Substrat entfernt. Im Vergleich zur Probe A zeigt sich hier der Einfluss der gesamten Kontaktbildungsprozesse auf die Substratoberfläche sowie den Emitter im Siliziumsubstrat. Vergleicht man Proben F und G zeigt sich die Passivierqualität der thermisch behandelten Kontakte im Vergleich zur behandelten aber unpassivierten Emitteroberfläche.

Die Emittersättigungsstromdichte eines im Siebdruckverfahren mittels einer Silberpaste metal-

lisierten n -Typ Emitters mit einem Schichtwiderstand von etwa $R_{\text{sh}} \approx 74 \text{ } \Omega/\text{sq}$ beträgt in Abhängigkeit der Spitztemperatur T_{max} der thermischen Behandlung in der Feuerofenanlage zwischen $j_{0,\text{met}} \approx 400 - 750 \text{ fA/cm}^2$ [192]. Die Emittersättigungsstromdichte $j_{0,\text{met}}$ nimmt dabei für höhere Spitztemperaturen T_{max} ebenfalls höhere Werte an.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen die passivierenden Eigenschaften der Titan-Siliziumnitrid-Kontakte gegenüber der Ladungsträgerrekombination im Emitterbereich unterhalb des Kontaktes. Die Emittersättigungsstromdichte unterhalb der Titan-Siliziumnitrid-Kontakte nimmt gegenüber der konventionellen Silbermetallisierung im Siebdruckverfahren bei einer Spitztemperatur von $T_{\text{max}} = 860 - 880^\circ\text{C}$ vergleichbare Werte von $j_{0\text{e}} = 510 \pm 50 \text{ fA/cm}^2$ an. Des Weiteren zeigt diese Untersuchung durch die Aufschlüsselung der einzelnen Prozessschritte zur Bildung der Titan-Siliziumnitrid-Kontakte und ihren jeweiligen Einfluss auf die Emittersättigungsstromdichte das Potential, das durch die Anpassung der Prozessschritte zur Erhöhung der Passivierqualität durch eine Verringerung der Emittersättigungsstromdichte $j_{0\text{e}}$ erreicht werden. Der Wert der mit einer $\text{SiN}_x\text{:H}$ Siliziumnitridschicht passivierten, unter optimal thermischen Bedingungen behandelten und unmetallisierten Probe C stellt den in dieser Untersuchung idealen Minimalwert von $j_{0\text{e}} = 60 \pm 10 \text{ fA/cm}^2$ dar. Aus den Ergebnissen der vorgestellten Untersuchung lassen sich nächste Schritte zur Verbesserung der passivierenden Eigenschaften von Titan-Siliziumnitrid-Kontakten formulieren.

Eine Anpassung der thermischen Behandlung erlaubt aus dem Unterschied der Emittersättigungsstromdichten zwischen Probe C und D eine Aussetzung an eine höhere Temperatur T bei einer kürzeren Behandlungsdauer t . Durch die thermische Behandlung bildet sich erst nach einer ausreichend langen Dauer t bei gegebener Temperatur T der elektrische Kontakt zum Emitterbereich des Siliziumsubstrates, gleichzeitig ist zur Erzielung der höchstmöglichen Passivierqualität mittels $\text{SiN}_x\text{:H}$ Siliziumnitridschichten bei der thermischen Behandlung eine kurze Behandlungsdauer t zu wählen [185]. Bei der Wahl der optimalen Parameter für die Temperatur T und die Behandlungsdauer t ist daher die gleichzeitige Kontrolle eines möglichst geringen spezifischen Kontaktwiderstandes ρ_c als Indikator für die elektrische Kontaktqualität sowie die Kontrolle einer möglichst geringen Emittersättigungsstromdichte $j_{0\text{e}}$ als Indikator für die Passivierqualität erforderlich.

Das Abscheideverfahren der Kathodenzerstäubung erlaubt eine Bildung von Titanschichten und schützenden Siliziumnitridschichten SiN_x . Im Unterschied zwischen der Emittersättigungsstromdichte der Proben D und E wird jedoch deutlich, dass bereits die Abscheidung der Schichten in der Kathodenzerstäubungsanlage einen schädigenden Einfluss auf die Passivierqualität im Emitterbereich

ausübt. Es können alternative Abscheideverfahren in Betracht gezogen werden, welche schonend im Vergleich zur Kathodenzerstäubung auf die Probe wirken. Gleichermaßen ist die Kontaktbildung zwischen Titan und der Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ nicht auf die Bildung von dünnen Schichten aus Titan limitiert. So lange Titan in einer beliebigen Form auf das Siliziumnitrid $\text{SiN}_x\text{:H}$ aufgetragen und thermisch behandelt werden kann, wodurch die in dieser Arbeit gefundenen Diffusionsprozesse und Phasenbildungen erzeugt werden können, ist die Bildung von elektrischen Kontakten denkbar. Alternativen zu den hier untersuchten Titanschichten mit einer Deckschicht aus Siliziumnitrid SiN_x aus einer Kathodenzerstäubung werden im Ausblick dieser Arbeit in Abschnitt 5.4 diskutiert.

Die Vorgänge der Interdiffusion und die Bildung neuer Phasen beeinträchtigen bei gegebenen Parametern die Passivierqualität im Emitterbereich. Dies ergibt sich aus dem Vergleich der Emittersättigungsstromdichten der Proben E und F, welche beide mit den gleichen Prozessschritten jedoch in unterschiedlicher Reihenfolge behandelt worden sind. Diese Vorgänge sind abhängig von den Parametern der Temperatur T und der Behandlungsdauer t der thermischen Behandlung und maßgeblich für die Kontaktbildung. Es ist dadurch zu erwarten, dass eine Veränderung der Parameter der thermischen Behandlung durch eine Änderung der Kontaktbildungsvorgänge sich auf die Emittersättigungsstromdichte auswirkt.

Die vorgestellten Ergebnisse und Diskussionen zeigen das Potential der Passivierqualität von Titan-Siliziumnitrid-Kontakten. Durch eine genauere Kontrolle der hier vorgestellten Prozesse zur elektrischen Kontaktbildung kann in folgenden Untersuchungen angestrebt werden, eine Minimierung der Emittersättigungsstromdichte j_{0e} und damit über die Erhöhung der offenen Klemmenspannung V_{oc} eine höhere Solarzelleneffizienz η zu erreichen.

5.3 Umsetzung in der kristallinen Siliziumsolarzelle

Aus den bisher diskutierten Ergebnissen zu Titan-Siliziumnitrid-Kontakten können insbesondere Erkenntnisse über ihre Bildung, ihre Eigenschaften und ihren Einfluss auf das ihnen zugrunde liegende Siliziumsubstrat gewonnen werden. In diesem Abschnitt wird das Ergebnis ihrer Umsetzung in einer p -Typ basierten Siliziumsolarzelle mit Titan-Siliziumnitrid-Kontakten auf dem n -Typ Emitter der Solarzellenvorderseite vorgestellt. Anhand des in Abbildung 5.5 dargestellten Prozessflussdiagramms sowie der Kennlinie und charakteristischen Werte aus der Strom-Spannungs-Messung der Solarzelle werden die Besonderheiten ihrer Herstellung und ihre Eigenschaften diskutiert.

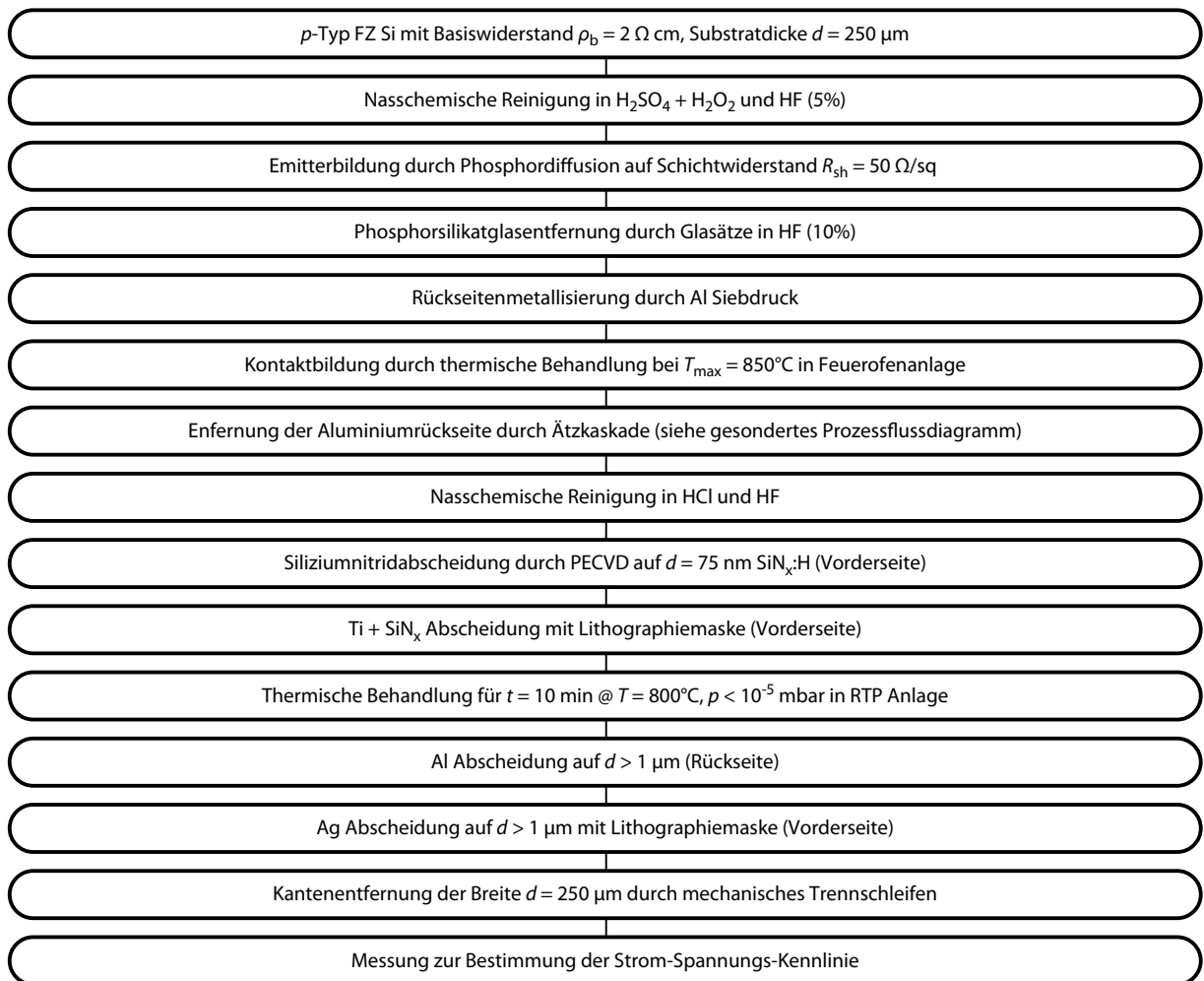


Abbildung 5.5 – Prozessflussdiagramm der Herstellung einer p -Typ basierten Siliziumsolarzelle mit Titan-Siliziumnitrid-Kontakten auf dem n -Typ Emitter der Solarzellenvorderseite.

Es wurde Probenmaterial nach 2.3.1 in der Größe $A = 5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ verwendet. Die Probe wurde auf ihrer Rückseite im Siebdruckverfahren mit einer Aluminiumpaste bedruckt und anschließend in einer Feuerofenanlage nach Abschnitt 1.5.1 bei einer Maximaltemperatur von $T_{\text{max}} = 850^\circ\text{C}$ thermisch behandelt. Das Aluminium auf der Rückseite der Probe wurde durch eine nasschemische Behandlung in verdünnter Salzsäure HCl (37%) und verdünnter Flusssäure HF (2%) mit dazwischen befindlichen Reinigungsschritten in deionisiertem Wasser DI- H_2O entfernt, siehe dazu auch das Flussdiagramm in Abbildung 5.6. Die Vorderseite der Probe wurde durch eine PECVD Anlage mit einer Siliziumnitridbeschichtung $\text{SiN}_x\text{:H}$ der Dicke $d = 75 \text{ nm}$ beschichtet. Mittels einer Lithographiemaske nach Abschnitt 2.1.1 wurde ein Kontaktgitter auf der Vorderseite der Probe durch eine Beschichtung mit Titan Ti der Dicke $d \approx 75 \text{ nm}$ und Siliziumnitrid SiN_x der Dicke $d \approx 25 \text{ nm}$ im Deckschichtverfah-

ren aus einer Kathodenzerstäubungsanlage gebildet. Die Probe wurde anschließend bei einer Temperatur von $T = 800^\circ\text{C}$ für $t = 10$ min bei $p < 10^{-5}$ mbar in einer RTP Anlage thermisch behandelt nach Abschnitt 2.3.3. In einer Kathodenzerstäubungsanlage wurde die Rückseite der Probe vollflächig mit einer Aluminiumschicht der Dicke $d > 1 \mu\text{m}$ beschichtet. Die Kontaktfinger der Vorderseite wurden durch eine Beschichtung mit Silber der Dicke $d > 1 \mu\text{m}$ aus einer Kathodenzerstäubungsanlage unter Verwendung der vorherigen Lithographiemaske verdickt. Die vier Kantenränder der Probe wurden abschließend durch mechanisches Trennschleifen mit einer Breite von $d = 250 \mu\text{m}$ entfernt. Die auf diese Weise hergestellte Probe wurde auf ihre Strom-Spannungs-Kennlinie untersucht.

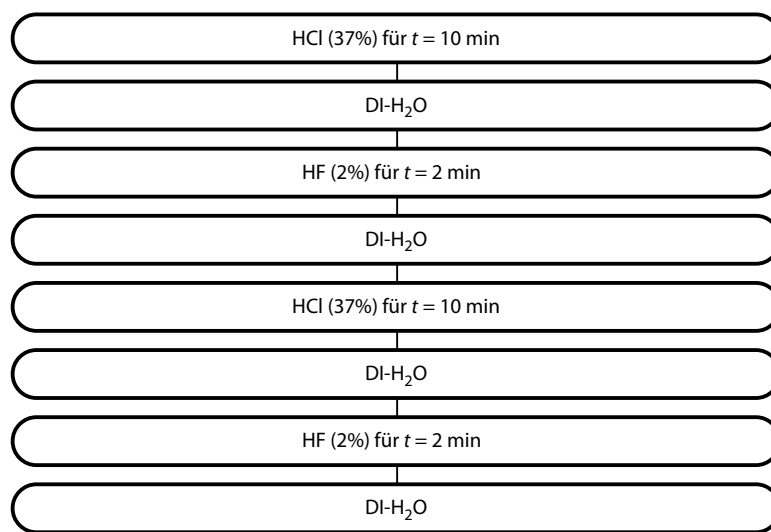


Abbildung 5.6 – Prozessflussdiagramm zur Entfernung der getrockneten Aluminiumpaste auf der Solarzellenrückseite. Jeder Reinigungsschritt wurde in einem separaten Becken durchgeführt mit insgesamt 8 einzelnen Reinigungsbehältern.

Das verwendete Probenmaterial zur Herstellung der Solarzelle ist identisch zu dem Material der kristallographischen Untersuchungen vorgestellt in Kapitel 4, da auf diesen bereits erfolgreich elektrische Kontakte durch die thermische Behandlung von Titan-Siliziumnitrid-Schichten gebildet werden konnten. Die beidseitige Phosphordotierung des Siliziumsubstrates wird durch die Bildung des Aluminiumkontaktes auf der Rückseite einseitig kompensiert. Durch die thermische Behandlung der Aluminiumpaste in der Feuerofenanlage bildet sich ein Rückseitenfeld (auch: BSF, aus dem Englischen: *back-surface field*) an der Solarzellenrückseite, welches einen Ohm'schen Kontakt zur Solarzellenbasis und eine moderate Oberflächenpassivierung der Solarzellenrückseite erzeugt [30, 31]. Der aufwändige Reinigungsschritt nach der Kontaktbildung wurde durchgeführt, um eine Abscheidung der Antireflexschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ ohne eine Metallkontamination der Abscheideanlagen zu

ermöglichen. Die anschließende Abscheidung zur Bildung des Fingergitters der Vorderseite wurde unter der Verwendung von Lithographiemasken durchgeführt, welche ausgehend von einem zentralen Sammelleiter mehrere orthogonale Kontaktfinger über die Solarzellenoberfläche spannen. In der Herstellung von Hocheffizienz solarzellen wird die Geometrie des Kontaktgitters zur Verringerung der optischen Verluste durch die Abschattung sowie einer optimalen Ausnutzung der begrenzten Leitfähigkeit des Fingermaterials optimiert [27, 193]. In dieser Arbeit wurde zur Studie der Umsetzbarkeit kein Schwerpunkt auf eine optimierte Geometrie des Kontaktgitters gelegt. Im Anschluss an die thermische Behandlung der Solarzelle wurden die Kontakte auf der Rückseite und Vorderseite durch eine abschließende Beschichtung mit Aluminium bzw. Silber verdickt, um eine ausreichende Querleitfähigkeit zu gewährleisten. Die Isolation der Kanten durch mechanisches Trennschleifen dient zur Entfernung von Kurzschlusskontakten, welche durch umgreifende Metallschichten nach der Abscheidung entstanden sein könnten.

In einem alternativen Prozessfluss wurde die Rückseitenmetallisierung und ihre thermische Behandlung in der Feuerofenanlage an den Schluss des Prozessablaufs gestellt. Durch diese Variation sollte auf die nasschemische Entfernung der Aluminiumrückseite und auf die rückseitige Aluminiumabscheidung zur Verbesserung des Rückseitenkontaktes verzichtet werden. Es wurden demnach zunächst die Titan-Siliziumnitrid-Kontakte auf der Vorderseite durch die thermische Behandlung in der RTP Anlage und erst anschließend die Rückseitenkontakte durch die thermische Behandlung in der Feuerofenanlage gebildet. Nach der Behandlung in der Feuerofenanlage zeigte eine Messung der Schichtwiderstände auf dem Sammelleiter der Titan-Siliziumnitrid-Kontakte der Vorderseite jedoch isolierendes Verhalten der Vorderseitenkontakte. Aus der in Kapitel 3 vorgestellten thermischen Stabilität von Titan- sowie Titan-Siliziumnitrid-Schichten gegenüber Oxidation lässt sich daher vermuten, dass bereits behandelte Titan-Siliziumnitrid-Schichten gegenüber einer Oxidation unter weiterer thermischer Behandlung in Raumluft nicht ausreichend stabil sind. Der in Abbildung 5.5 vorgestellte Prozessfluss umgeht diese Oxidation der Kontakte, indem die Bildung der Titan-Siliziumnitrid-Kontakte als letzter thermische Behandlungsvorgang an das Ende des Prozessablaufs gestellt wird.

Die Ergebnisse der Strom-Spannungs-Kennlinienbestimmung zur Solarzelle hergestellt nach dem Prozessflussdiagramm aus Abbildung 5.5 sind in Abbildung 5.7 sowie in Tabelle 5.1 dargestellt.

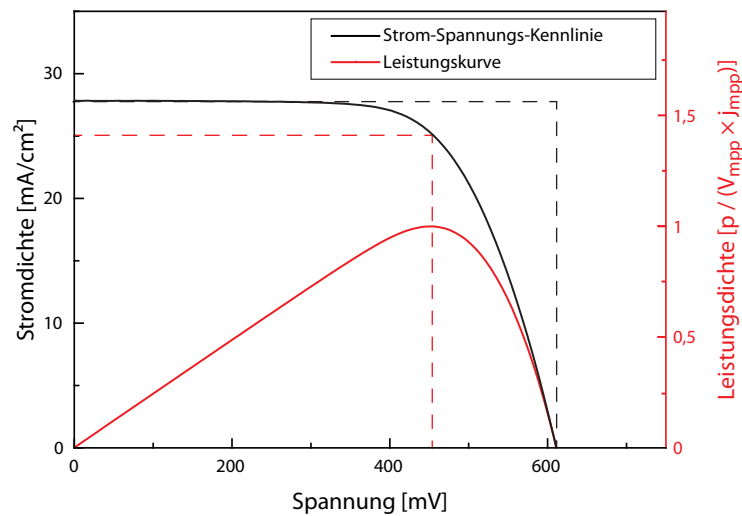


Abbildung 5.7 – Strom-Spannungs-Kennlinie der Solarzelle mit Titan-Siliziumnitrid-Kontakten auf dem n-Typ-Emitter der Solarzellenvorderseite. Auf der rechten Skala in Rot ist die normierte Leistungsdichte dargestellt. Die gestrichelten Flächen markieren das Produkt der offenen Klemmenspannung V_{oc} und der Kurzschlussstromdichte j_{sc} sowie den Punkt der maximalen Leistungsdichte p_{mpp} .

Tabelle 5.1 – Kennwerte zur Strom-Spannungs-Kennlinie der Solarzelle 5.7. Die Werte des Serienwiderstands R_S sowie des Parallelwiderstands R_P wurden aus einer Ausgleichsrechnung über das Zwei-Dioden-Modell ermittelt [194, 195].

η	V_{oc}	j_{sc}	FF	R_S	R_P
11,3%	611,2 mV	27,7 mA/cm ²	67,2%	2,4 Ω cm ²	$2 \times 10^5 \Omega$ cm ²

Die vorgestellten Charakteristika der Strom-Spannungs-Kurve zeigen das Resultat einer erfolgreichen Umsetzung der Titan-Siliziumnitrid-Kontakte in eine funktionierende Silizium-Solarzelle. Die Kennwerte der Effizienz η , offenen Klemmenspannung V_{oc} , Kurzschlussstromdichte j_{sc} und des Füllfaktors FF wurden direkt aus den Messwerten entnommen. Die Werte des Serienwiderstands R_S sowie des Parallelwiderstands R_P wurden aus einer Ausgleichsrechnung über das Zwei-Dioden-Modell ermittelt und stellen eine Abschätzung dar [194, 195]. Anhand der Kennwerte können die limitierenden Einflüsse abgeschätzt werden. Diese Abschätzung soll zeigen, durch welche Optimierungsschritte die Solarzelleneffizienz weiter erhöht werden kann.

Die Kurzschlussstromdichte j_{sc} kann in der vorgestellten Solarzelle durch eine Verbesserung der optischen Einkopplung verbessert werden. Die Oberfläche der hier vorgestellten Solarzelle ist planar und untexturiert. Durch eine Texturierung des Siliziumsubstrates vor der Emitterbildung wird die

Reflexion an der Solarzellenoberfläche durch verbesserten Lichteinfall verringert und im Gegenzug ein größerer Anteil des einfallenden Lichtes in das Halbleitermaterial eingekoppelt [196]. Führt man eine Optimierung der Dicke und des Brechungsindizes der Antireflexschicht aus $\text{SiN}_x\text{:H}$ in Abhängigkeit der maximalen Absorptionseigenschaften im gewünschten Wellenlängenbereich durch, führt dies zu einer weiteren Verbesserung der lichtabsorbierenden Eigenschaften [197]. Schließlich verringert eine verbesserte Geometrie des Kontaktgitters mit geringeren Breiten der Kontaktfinger und des Sammelleiters auf der Solarzellenvorderseite die Abschattung der Solarzellenoberfläche, wodurch Reflexionen an den Kontakten verringert und entsprechende Anteile absorbiert werden [193].

Die offene Klemmenspannung V_{oc} ist besonders abhängig von der Rekombination an den Vorder- und Rückseitenkontakten der Solarzelle, da die Aufspaltung der quasi-Fermi Energieniveaus der Majoritätsladungsträger von der jeweiligen Konzentration in der Basis und im Emitter der Solarzelle abhängt [198]. Im vorherigen Abschnitt 5.2 wurde gezeigt, welchen Einfluss die einzelnen Prozessschritte zur Bildung von Titan-Siliziumnitrid-Kontakten auf die Emittersättigungsstromdichte j_{0e} als Indikator für die Rekombination in metallisierten und unmetallisierten Emitterbereichen auswirken. Insbesondere die schädigende Wirkung durch die Kathodenzerstäubung und eine thermische Behandlung in unterschiedlichen Anlagen wurde diskutiert. Es wurde gezeigt, dass eine Passivierschicht aus Siliziumnitrid $\text{SiN}_x\text{:H}$ nach einer thermischen Behandlung in der RTP Anlage geringere Passiviereigenschaften zeigt als nach einer Behandlung in der Rohrofenanlage. Dies bedeutet, dass die Passivierqualität der Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ der vorgestellten Solarzelle weiterhin verbessertbar ist. In dem vorgestellten Prozessfluss der Solarzelle wurden außerdem aufgrund der Komplexität des Aufbaus drei verschiedene Abscheidungen in einer Kathodenzerstäubungsanlage sowie zwei unterschiedliche thermische Behandlungsprozesse durchgeführt. Diese wiederholte Belastung der Probe erhöht nach den Ergebnissen des vorherigen Abschnitts die Emittersättigungsstromdichte j_{0e} und senkt damit die offene Klemmenspannung V_{oc} . Findet die Beeinträchtigung der Emittersättigungsstromdichte jedoch ausschließlich durch die Ausdiffusion von Wasserstoff und nicht zusätzlich durch eine strukturelle Veränderung statt, ist eine maximale Degradation denkbar. In dem Fall ist der maximale Verlust der Emittersättigungsstromdichte mittels der in Abschnitt 5.2 vorgestellten Methoden zu untersuchen.

Der aus der Ausgleichsrechnung bestimmte Parallelwiderstand R_p beträgt $R_p = 2 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$. Da für eine optimale Zelleffizienz ein hoher Parallelwiderstand angestrebt wird, ist dieser Wert ausreichend hoch und zeigt damit nur geringe Verluste durch Kurzschlussströme über die Raumladungs-

zone.

Der Serienwiderstand R_S wurde ebenfalls aus einer Ausgleichsrechnung bestimmt, der Wert beträgt $R_S = 2,4 \Omega \text{ cm}^2$. Für eine möglichst hohe Zelleffizienz wird ein möglichst geringer Serienwiderstand angestrebt. Eine typische Größe einer konventionellen p -Typ basierten Siliziumsolarzelle beträgt $R_S = 0,5 \Omega \text{ cm}^2$ [18, 21]. Der Serienwiderstand der hier vorgestellten Solarzelle mit Titan-Siliziumnitrid-Kontakten gilt als verhältnismäßig hoch. Insbesondere im Kurvenverlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie und unter Berücksichtigung des geringen Füllfaktors von $FF = 67,2\%$ zeigen sich die hohen Ohm'schen Verluste an der Solarzelle. In der vorgestellten Solarzelle limitieren vor allem drei Beiträge durch ihren hohen Widerstand einen möglichst geringen Serienwiderstand. Zum Ersten ist der spezifische Kontaktwiderstand der Titan-Siliziumnitrid-Kontakte mit einem Wert von $\rho_c = 12 \pm 2 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ ausreichend gering, um eine elektrische Kontaktierung zu ermöglichen, jedoch nicht für die verwendete Kontaktfläche optimiert. Typische Größen des spezifischen Kontaktwiderstandes betragen für Vorderseitenkontakte aus der Silbermetallisierung zwischen $\rho_c = 0,2 - 5 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ und sind damit deutlich geringer. Zum Zweiten ist der Widerstand an der Grenzfläche zwischen den Titan-Siliziumnitrid-Kontakten und den Kontaktfingern aus einer Silberabscheidung eine Störstelle für den elektronischen Transport. Zum Dritten kann die unbehandelte Grenzfläche zwischen dem eindiffundierten Aluminiumrückseitenfeld aus der Aluminiumpastenmetallisierung an der Solarzellenrückseite und der gesonderten Aluminiumabscheidung zur Kontaktierung eine ähnliche unbehandelte Störstelle für Ohm'sche Verluste darstellen.

Zur Verringerung der vorgestellten Verlustquellen wurde die vorgestellte Solarzelle einer thermischen Behandlung in einer mikrowellenunterstützter Plasmaatmosphäre aus Wasserstoff unterzogen. Durch die Eindiffusion von ionisiertem Wasserstoff wurde eine Ausheilung des Schadens aus der Kathodenzerstäubung und damit eine Erhöhung der offenen Klemmenspannung angestrebt. Die thermische Behandlung sollte die Kontakte an den Grenzflächen versintern und damit den Serienwiderstand senken. Eine solche Behandlung der Solarzelle resultierte jedoch in der Ablösung der Silber- und Aluminiumschichten an der Vorder- und Rückseite aufgrund einer zu geringen Adhäsion der abgedruckten Dünnschichten. Es ist daher in dem vorgestellten Solarzellenkonzept notwendig, die Adhäsion der Metallschichten zu den jeweiligen Substraten zu verbessern, ehe eine Ausheilung durch eine abschließende thermische Behandlung in Wasserstoffplasmaatmosphäre durchgeführt werden kann.

Der in diesem Abschnitt vorgestellte Prozessfluss zeigt ein erfolgreiches Verfahren, den n -Typ

Emitter einer p -Typ basierten Solarzelle durch die ursprüngliche Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ hindurch mit Titan-Siliziumnitrid-Schichten elektrisch zu kontaktieren. Anhand der Strom-Spannungs-Charakteristik und ihrer Kennwerte wurden die Einflüsse des Prozessflusses auf die Eigenschaften der entwickelten Solarzelle im Detail diskutiert. Durch die gelungene Umsetzung von Titan-Siliziumnitrid-Kontakten in ein funktionierendes Solarzellenkonzept wurde in dieser Arbeit eine Alternative für die konventionelle Metallisierung von Siliziumsolarzellen aufgezeigt. In dem folgenden Abschnitt werden abschließend die Ergebnisse dieses Kapitels zusammengeführt und zukünftige Entwicklungen zur Metallisierung von Siliziumsolarzellen mit Titan-Siliziumnitrid-Kontakten diskutiert.

5.4 Weiterführende Entwicklungen und Ausblick

In diesem Kapitel wurde die Umsetzung von Titan-Siliziumnitrid-Kontakten zur elektrischen Kontaktierung des n -Typ Emitters einer p -Typ basierten Solarzelle durch die ursprüngliche Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ vorgestellt. Die Ergebnisse dieses Kapitels zeigen, dass Titan-Siliziumnitrid-Kontakte sich zur elektrischen Kontaktierung von kristallinen Siliziumsolarzellen eignen. Dieses neuartige Metallisierungsverfahren nutzt die Festkörpereigenschaften der Antireflexschicht aus Siliziumnitrid $\text{SiN}_x\text{:H}$ und des Metalls Titan zur Diffusion und Rekristallisation, um ein elektrisch isolierendes Material durch die Bildung neuer Phasen in einen elektrisch leitfähigen Kontakt umzuwandeln. Der elektrische Kontakt zum Substrat wird durch den spezifischen Widerstand ρ_c charakterisiert. Der Einfluss der Kontakte auf die Rekombination unterhalb der Kontaktbereiche wird über die lokale Emittersättigungsstromdichte j_{0e} beschrieben. Idealerweise sind beide Werte zu minimieren. Zu ihrer Einstellung eignet sich eine Kontrolle der Temperatur T und der Dauer t der thermischen Behandlung der Titan-Siliziumnitrid-Schichten. Dabei bestimmen die Parameter der Temperatur T und Dauer t insbesondere die Diffusivität D und die Konzentration C der jeweiligen Spezies nach einer Behandlungsdauer t in der Tiefe der eindiffundierten Schicht.

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen zur Rekombination im metallischen Emitterbereich in Abschnitt 5.2 haben gezeigt, dass Titan-Siliziumnitrid-Kontakte teilweise die passivierenden Eigenschaften der Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ erhalten können. Außerdem wurde im selben Abschnitt diskutiert, durch welche Methoden eine Optimierung der Passiviereigenschaften von Titan-Siliziumnitrid-Kontakten angestrebt werden kann. Vor allem in den letzten Jahren hat sich ein steigendes Interesse an ladungsträgerselektiven Kontakten und ihren passivierenden Eigenschaften entwickelt [48–54, 199–203]. Die daraus entstandenen Solarzellenkonzepte zur Integration von ladungsträgerselekti-

ven Kontakten sind vielseitig und meist mit einer komplexen Solarzellenarchitektur verbunden. Bei der Integration von Konzepten zu ladungsträgerselektiven Kontakten in die industrielle Solarzellenherstellung ist zwischen der Komplexität bzw. den Anforderungen der Herstellung solcher passivierenden Kontakte, der daraus resultierenden Effizienzgewinnung sowie der Einfachheit der Eingliederung in bestehende industrielle Prozessabläufe abzuwägen. Die in dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse ebnen den Weg für eine Entwicklung einer Solarzellenmetallisierung, die durch ihre verhältnismäßig einfache Umsetzung das Potential bietet, sich innerhalb kürzester Zeit in die industrielle Solarzellenherstellung eingliedern zu können. Im Folgenden werden dazu weitere Schritte zur Entwicklung von Titan-Siliziumnitrid-Kontakten vorgestellt.

Die in Kapitel 3 vorgestellten Untersuchungen zur thermischen Behandlung von Titanschichten haben gezeigt, dass ein Schutz des Titans gegenüber Oxidation notwendig ist. Die in dieser Arbeit vorgestellte Methode zum Schutz vor Oxidation ist eine im Deckschichtverfahren auf die Titanschicht abgeschiedene Siliziumnitridschicht SiN_x . Es wurde außerdem gezeigt, dass sich eine Deckschicht aus Titanitrid ebenfalls zum Schutz der Titanschicht eignet. Die in dieser Arbeit abgeschiedene Titanitridschicht wurde aus einer Kathodenzerstäubung in einem reaktiven Plasmagas aus einem Gemisch aus Stickstoff und Argon gebildet. Zur Abscheidung von Titanitrid eignet sich auch eine Titanitridplatte als direktes Zerstäubungsziel, in diesem Verfahren ist kein reaktives Stickstoffgas erforderlich. Alternativ zur Abscheidung einer Titanitridschicht lässt sich die Oberfläche der Titanschicht unter einer thermischen Behandlung unter Stickstoff- oder Ammoniakgas NH_3 einer Nitridierung unterziehen. Eine solche Behandlung erfordert keine weitere Abscheidung und wandelt oberflächennahe Atomlagen der Titanschicht ähnlich einer Oxidation in Titanitrid TiN um [204–206].

In dieser Arbeit wurden Titan- und Siliziumnitrid- bzw. Titanitridschichten aus einer Kathodenzerstäubung abgeschieden. Mittels einer plasmaunterstützten chemischen Abscheidung aus einer Gasphase lassen sich ebenfalls Titanschichten bilden. Dieses Verfahren ist für die Bildung von dünnen Titanschichten besonders interessant, da auch die Siliziumnitridschicht $\text{SiN}_x\text{:H}$ der konventionellen Siliziumsolarzelle durch sie gebildet wird. Als Reaktivgas für die chemische Titanabscheidung aus einer Gasphase lässt sich unter anderem das Titan-tetrachlorid TiCl_4 verwenden. Es bedarf dabei einer genauen Kontrolle des Chlor- und Sauerstoffgehalts in den chemisch abgeschiedenen Schichten über die Abscheidetemperatur und Gasflüsse, um eine elektrische Leitfähigkeit der Titanschichten zu gewährleisten [207–210]. Des Weiteren lassen sich durch die Zugabe von Stickstoff N_2 als Reaktionsgas während der plasmaunterstützten chemischen Abscheidung aus einer TiCl_4 Gasphase dünne

Schichten aus Titanitrid TiN bilden [208, 211]. Die plasmaunterstützte chemische Abscheidung bietet damit die Gelegenheit, die Abscheidung der Antireflexschicht aus Siliziumnitrid, die Metallisierungsschicht aus Titan sowie die Deckschicht aus wahlweise Titanitrid oder Siliziumnitrid in einer Anlage durchzuführen. Dabei gilt es mehrere Herausforderungen zu überwinden. Zum einen muss die Antireflexschicht die Abscheidung trotz der Aggressivität der Chlorgase aus der Titan-tetrachloridgasphase gegenüber dem Siliziumnitrid unbeschadet überstehen [212, 213]. Zum anderen muss eine Strukturierung des Kontaktgitters bei einer Vorderseitenmetallisierung nach der Antireflexschichtabscheidung und vor bzw. während der Metallierungsabscheidung durchgeführt werden. Allerdings wird eine Strukturierung hinfällig, wenn der Titan-Siliziumnitrid-Kontakt vollflächig auf der Rückseite einer *n*-Typ basierten kristallinen Siliziumsolarzelle angewendet wird. Es ist in jedem Fall erstrebenswert, die Herstellung von Titan-Siliziumnitrid-Kontakten mittels plasmaunterstützter chemischer Abscheidungen tiefergehend zu untersuchen.

Das Siliziumnitrid $\text{SiN}_x\text{:H}$ wird in der Herstellung einer kristallinen Siliziumsolarzelle als dünne Schicht zur Verringerung der optischen Reflexion als Antireflexschicht abgeschieden. Die Auftragung des Siliziumnitrids $\text{SiN}_x\text{:H}$ als Dünnschicht ist aufgrund der zu erzielenden optischen Eigenschaften sinnvoll. Während das in dieser Arbeit auf die Siliziumnitridschicht aufgetragene Titan ebenfalls als dünne Schicht abgeschieden wurde, sind andere Methoden der Titanauftragung denkbar. Die Vorteile alternativer Auftragungsmethoden sind eine möglicherweise einfachere Strukturierbarkeit oder eine geringere Materialschädigung durch schonendere bzw. thermisch weniger belastende Verfahren. Dabei sind einige Anforderungen durch die Auftragungsmethode zur erfolgreichen Kontaktbildung zu erfüllen. Zum einen ist eine direkte Auftragung auf die Siliziumnitridschicht nötig, um eine Interdiffusion der beiden Materialien unter thermischer Behandlung zu erlauben. Außerdem ist das aufgetragene Titan vor Oxidation zu schützen, wenn das in dieser Arbeit vorgestellte Deckschichtverfahren sich nicht mehr anwenden lässt. Zwei mögliche Verfahren zur Umsetzung einer alternativen Titanauftragung bilden zum einen die in der konventionellen Solarzellenherstellung geläufige Dickfilmmetallisierung mittels Metallpasten im Siebdruckverfahren und zum anderen die Dosierspendetechnologie (aus dem Englischen: *dispensing technology*), in welcher eine Dickfilmpaste mittels eines verfahrenbaren Druckkopfes auf der Probenoberfläche aufgetragen wird [214–216]. Die in diesen Verfahren verwendeten Pasten enthalten Metallpartikel, die durch eine anschließende thermische Behandlung die elektrische Kontaktierung erlauben und die Leitfähigkeit der Dickfilme gewährleisten. Es existieren verschiedene Verfahren zur Bildung von Titanpartikeln, aus welchen die Entwicklung

einer Titanpaste angestrebt werden kann. Dazu gehören neben metallurgischen Herstellungsmethoden von Titanpulvern außerdem die Bildung von Mikro- und Nanopartikeln aus unterschiedlichen Syntheseverfahren [217–223]. Im Vergleich zur konventionellen Silberpaste der Siebdruckmetallisierung des *n*-Typ Emitters einer *p*-Typ basierten Solarzelle kommt eine solche Dickfilmpaste ohne eine ätzende Bleiglasfritte aus und ist dieser damit aufgrund ihrer Konformität gegenüber der EU-Richtlinie 2011/65/EU (RoHS 2) durch ihre gesundheitlichen und ökologischen Vorteile interessant [34]. Gleichzeitig lässt sich in der industriellen Herstellung eine solche Paste sehr einfach in den Prozessablauf integrieren, da keine weiteren Prozessanlagen erforderlich und lediglich die als Verbrauchsmaterial verwendeten Pasten und Siebe auszutauschen sind. Die besondere Herausforderung bei der Bildung von Titan-Siliziumnitrid-Kontakten aus Dickfilmpasten liegt in der Gewährleistung der Oxidationsresistenz der Titanpartikel. Eine mögliche Umsetzung könnte in der Ummantelung von Titanpartikeln mit Titannitrid aus einer Nitridierung erstrebt werden. Die dünne Deckschicht aus Titannitrid ummantelt dabei den kristallinen Titankern der Partikel, sodass im Diffusionsprozess der thermischen Behandlung durch den Konzentrationsausgleich die Titannitridschicht ausgedünnt wird und eine Diffusion zwischen dem Titan der Partikel und dem Siliziumnitrid $\text{SiN}_x\text{:H}$ beginnen kann. Im Anschluss sind insbesondere die passivierenden Eigenschaften einer solchen Dickfilmmetallisierung zu untersuchen. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse bilden die Grundlagen für eine solche Entwicklung.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neues Metallisierungsverfahren zur elektrischen Kontaktierung von kristallinen Siliziumsolarzellen entwickelt. Dazu wurde die dielektrische Antireflexschicht aus Siliziumnitrid lokal mit einer vor Oxidation geschützten Titanschicht versehen und thermisch behandelt. Durch die Interdiffusion der Schichtbestandteile wurde die Siliziumnitridschicht ausgedünnt. Es bildeten sich neue Phasen, insbesondere das elektrisch leitfähige Titanitrid. An einer realen Solarzelle wurde die prinzipielle Umsetzbarkeit von Titan-Siliziumnitrid-Kontakten im Solarzellenherstellungsprozess erwiesen. Es konnte gezeigt werden, dass solche Titan-Siliziumnitrid-Kontakte teilweise die passivierenden Eigenschaften der ursprünglichen Siliziumnitridschicht erhalten.

Zur Entwicklung einer neuartigen Solarzelle wurden die Herstellungsmethoden und der Bildungsmechanismus von Titan-Siliziumnitrid-Kontakten untersucht. Zunächst wurden Titanschichten auf Siliziumnitridschichten abgeschieden und thermisch behandelt. Ungeschützte Titanschichten werden durch eine thermische Behandlung aufgrund ihrer Oxidation elektrisch isolierend und bilden keine elektrischen Kontakte. Zum Schutz der Titanschicht vor Oxidation wurden zwei Verfahren entwickelt. Im in-situ Verfahren wurde die thermische Behandlung der Titanschicht in derselben Anlagenkammer wie ihre Abscheidung durchgeführt. Nach diesem Verfahren ist weiterhin ein deutlicher Anteil an Sauerstoff in der Probe zu finden. Ein elektrischer Kontakt ist nicht nachweisbar. Im zweiten Verfahren wurde im Anschluss an die Titanabscheidung in der selben Anlage eine vor Oxidation schützende Deckschicht aus verschiedenen Materialien abgeschieden. Aluminium als Deckschicht eignet sich nicht zum Schutz vor Oxidation. Deckschichten aus Siliziumnitrid und Titanitrid eignen sich dazu, die Titanschicht vor Oxidation zu schützen. Dies zeigt sich durch den Nachweis elektrischer Kontakte zum Siliziumsubstrat der Probe. Die Verwendung von Silber als Deckschicht verhindert die Oxidation nicht, allerdings bilden solche Schichten ebenfalls einen elektrischen Kontakt zum Siliziumsubstrat. Dieser Kontakt entsteht durch die Bildung von Silberkristalliteindrücken in Form von inversen Pyramiden in die Siliziumoberfläche. Es wurde ein Modell vorgestellt, welches

den Kontaktbildungsmechanismus beschreibt.

Zum besseren Verständnis für den Bildungsmechanismus der Titan-Siliziumnitrid-Kontakte wurden diese ausführlich charakterisiert. Dazu wurde Siliziumnitrid als Deckschicht verwendet und die Kontakte in einer RTP Anlage unter dünner Stickstoffatmosphäre $p < 10^{-5}$ mbar bei einer Temperatur von $T = 800^\circ\text{C}$ für $t = 10$ min gebildet. Dies bewirkt eine Diffusion von Titan in die ursprüngliche Siliziumnitridschicht und eine umgekehrte Diffusion von Silizium und Stickstoff in die ursprüngliche Titanschicht. Durch diesen Prozess wird die Siliziumnitridschicht ausgedünnt. Der Verbleib einer Restschicht aus Siliziumnitrid zeigt sich durch eine chemische Behandlung der Schichten in oxidierender Schwefelsäure. Es wurde außerdem eine Methode entwickelt, unter Verwendung von Flusssäure das Siliziumsubstrat von thermisch behandelten Titan-Siliziumnitrid-Schichten zu befreien. Nach der thermischen Behandlung von Titan-Siliziumnitrid-Schichten bilden sich neue kristallographische Phasen. Insbesondere die Bildung des elektrisch leitfähigen Titannitrids wurde bestätigt. Der spezifische Kontaktwiderstand solcher Kontakte beträgt $\rho_c = 12 \pm 2 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei einem elektrischen Kontakt zu einem n -Typ Emitter mit einem Schichtwiderstand von $R_{\text{sh}} = 50 \Omega/\text{sq}$. Ein solcher spezifischer Kontaktwiderstand ist ausreichend, um eine kristalline Siliziumsolarzelle zu metallisieren, erreicht jedoch nicht die deutlich geringeren Werte des momentanen industriellen Standards.

Zur Umsetzung von Titan-Siliziumnitrid-Kontakten in die reale Solarzelle wurde der konventionelle Solarzellenherstellungsprozess abgewandelt. Dazu wurde nach der Emitterbildung zunächst das Rückseitenfeld der p -Typ Solarzelle im Siebdruckverfahren mit einer Aluminiumpaste gebildet und die getrocknete Aluminiumpaste anschließend entfernt. Im Anschluss wurde die Vorderseite mit einer Antireflexschicht aus Siliziumnitrid vollflächig beschichtet. Der Vorderseitenkontakt aus Titan-Siliziumnitrid-Kontakten wurde mit Hilfe von Lithographiemasken aus Stahl strukturiert und anschließend durch eine thermische Behandlung gebildet. Abschließend wurden die Kontakte der Vorder- und Rückseite der Solarzelle durch eine Silber- bzw. Aluminiumabscheidung verdickt. Zur besseren Vergleichbarkeit mit den vorherigen Untersuchungen wurde auf eine Optimierung der Zelleffizienz verzichtet. Bspw. ist das verwendete Siliziumsubstrat untexturiert und das Vorderseitengitter wurde nicht auf eine optimale Gittergeometrie angepasst.

Die Kennwerte der Solarzelle zeigen bei einer Effizienz von $\eta = 11,3\%$ eine offene Klemmenspannung von $V_{\text{oc}} = 611,2 \text{ mV}$, eine Kurzschlussstromdichte von $j_{\text{sc}} = 27,7 \text{ mA/cm}^2$ und einen Füllfaktor von $FF = 67,2\%$. Der Serienwiderstand von $R_s = 2,4 \Omega \text{ cm}^2$ sowie der Parallelwiderstand von $R_p = 2 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$ wurden aus einer Ausgleichsrechnung bestimmt. Die geringe Kurzschluss-

stromdichte wurde auf die optischen Verluste durch die unoptimierte Gittergeometrie und fehlende Texturierung zurückgeführt. Es wurde diskutiert, wie mehrere thermische Behandlungen und mehrfache Abscheidungen in einer Kathodenzerstäubungsanlage die Solarzelle thermisch belasten und die offene Klemmenspannung beeinträchtigen können. Anhand des geringen Füllfaktors und des hohen Serienwiderstands wurden die Titan-Siliziumnitrid-Kontakte sowie die verdickten Vorderseiten- bzw. Rückseitenkontakte als limitierende Widerstandseinflüsse auf die Solarzelle identifiziert.

Es wurde gezeigt, dass durch die Bildung von Titan-Siliziumnitrid-Kontakten keine Schädigung des Siliziumsubstrats stattfindet. Des Weiteren erhalten Titan-Siliziumnitrid-Kontakte teilweise die gegenüber Ladungsträgerrekombination passivierenden Eigenschaften der ursprünglichen Siliziumnitridschicht. Dazu wurde der Emittersättigungsstrom unterhalb des metallisierten Bereichs bestimmt, dieser beträgt $j_{0e} = 510 \pm 50 \text{ fA/cm}^2$ auf einem *n*-Typ Emitter mit einem Schichtwiderstand von $R_{sh} = 77 \text{ } \Omega/\text{sq}$. Dieser Wert ist vergleichbar zu dem einer konventionellen Silbermetallisierung im Siebdruckverfahren. Die passivierenden Eigenschaften wurden auf den Verbleib einer Restschicht aus Siliziumnitrid während des Bildungsprozesses der Titan-Siliziumnitrid-Kontakte zurückgeführt. Durch ein schonenderes Abscheidungsverfahren können Werte von etwa $j_{0e} = 360 \pm 10 \text{ fA/cm}^2$ angestrebt werden. Eine Optimierung der thermischen Behandlung kann diesen Wert weiter senken.

Die erreichbare Effizienz einer mit Titan-Siliziumnitrid-Kontakten metallisierten Solarzelle lässt sich weiter optimieren. Es können die typischen Verbesserungsschritte einer konventionellen Siliziumsolarzelle wie die Oberflächentextur, Optimierung der Fingergeometrie oder Emitteroptimierung angewendet werden. Zur Verbesserung der Titan-Siliziumnitrid-Kontakte eignet sich eine Kontrolle der Temperatur und Dauer der thermischen Behandlung. Dabei sind sowohl der spezifische Kontaktwiderstand sowie der Emittersättigungsstrom des metallisierten Bereiches zu minimieren.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen einen Weg für die Modernisierung der konventionellen Siebdruckmetallisierung von kristallinen Siliziumsolarzellen auf ökonomische und ökologische Weise. Durch das Potential der passivierenden Eigenschaften von Titan-Siliziumnitrid-Kontakten lässt sich die Rekombination an den Vorderseitenkontakten der Solarzelle verringern und damit ihre offene Klemmenspannung und schließlich ihre Effizienz steigern. Gleichzeitig ist das hier entwickelte Metallisierungsverfahren im Gegensatz zum industriellen Standard der Silbersiebdruckmetallisierung bleifrei und kann dabei helfen, die Umweltbelastung zu verringern. Es sind jedoch weitere Entwicklungen an Titan-Siliziumnitrid-Kontakten erforderlich, um diese Ziele zu erreichen.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
a-Si	amorphes Silizium
α_M	Ionisierungswahrscheinlichkeit
A	Fläche
A_{IR}	Absorbanz
A_{op}	Absorption
Ag	Silber
Ag_2O	Silber(I)-oxid
Al	Aluminium
BSF	Rückseitenfeld
c	Lichtgeschwindigkeit
C_M	atomare Konzentration
Cs^+	Caesiumion
d	Dicke
d_N	Netzebenenabstand
D	Diffusivität
D_0	Diffusionskoeffizient
DI-H ₂ O	deionisiertes Wasser
$\Delta n(t), \Delta p(t)$	Ladungsträgerüberschusskonzentration (Elektronen, Löcher)
$\Delta \tilde{\nu}$	Raman-Verschiebung
$\Delta \sigma(t)$	Änderung der elektrischen Leitfähigkeit
e	Eulersche Zahl
ϵ	Emissionsgrad
E_A	Aktivierungsenergie
E_F	Fermi-Energieniveau
E_g	Bandlückenenergie
E_L	Energieniveau der Leitungsbandunterkante
E_{ph}	Photonenergie

$E_{qF,n}, E_{qF,p}$	quasi-Fermi-Energieniveau im n -Gebiet bzw. im p -Gebiet
E_V	Energieniveau der Valenzbandoberkante
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
f	Zählrate
ϕ	Azimutwinkel
FF	Füllfaktor
FIB	Feinionenstrahl
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie
FZ	Zonenschmelzverfahren
Φ	Austrittsarbeit
$G(t)$	Generationsrate
h	Planck-Konstante
H	Wasserstoff
H ₂	Wasserstoffgas
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
HCl	Salzsäure
HF	Flusssäure
HNO ₃	Salpetersäure
η	Effizienz
I	elektrischer Strom
j	Stromdichte
j_0	Sättigungsstromdichte
j_{01}	Sättigungsstromdichte des Diffusionsstroms
j_{02}	Sättigungsstromdichte des Rekombinationsstroms
j_{0e}	Emittersättigungsstromdichte
$j_{0,met}$	Sättigungsstromdichte an den elektrischen Kontakten
j_{0s}	Sättigungsstromdichte an der Oberfläche
j_{ph}	Photostromdichte
j_{sc}	Kurzschlussstromdichte
k	Wellenzahl
k_B	Boltzmann-Konstante
$K_{\alpha 1}$	charakteristische Linie des Röntgenspektrums
λ	Wellenlänge
L	Länge
L_T	Transferlänge
m	Masse
μ_n, μ_p	Ladungsträgermobilität (Elektronen, Löcher)
MCs ⁺	Verbindung eines Atoms M und eines Caesiumions

MoO_x	nicht-stöchiometrisches Molybdäniumoxid
mpp	maximaler Leistungspunkt
ν	Frequenz
n_i	intrinsische Ladungsträgerdichte
n_{op}	Brechungsindex
n	Idealitätsfaktor in der Shockley-Gleichung
n_1	Idealitätsfaktor im Diffusionsstrom der Zwei-Dioden-Gleichung
n_2	Idealitätsfaktor im Rekombinationsstrom der Zwei-Dioden-Gleichung
N	Stickstoff
N	Ganzzahlige Vielfache
N_2	Stickstoffgas
N_A	Akzeptordotierkonzentration
NH_3	Ammoniakgas
NH_4OH	Ammoniaklösung
[N]	Stickstoffmassenkonzentration
O	Sauerstoff
O_2	Sauerstoffgas
[O]	Sauerstoffmassenkonzentration
p	Druck
poly-Si	polykristallines Silizium
π	Kreiszahl
p	Leistungsdichte
P	Leistung
Pb	Blei
PbO	Blei(II)-oxid
PC1D	Simulationsprogramm [21]
PECVD	plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung
POCl_3	Phosphoroxychlorid
q	Elementarladung
ρ_b	spezifischer Volumenwiderstand
ρ_c	spezifischer Kontaktwiderstand
$\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4}$	Dichte von stöchiometrischem Siliziumnitrid
R	allgemeine Gaskonstante
$R(t)$	Rekombinationsrate
R_c	Kontaktwiderstand
R_G	Gesamtwiderstand
R_N	Widerstand
R_{op}	Reflexion
R_p	Parallelwiderstand

R_S	Serienwiderstand
R_{sh}	Schichtwiderstand
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RoHS 2	Richtlinie der Europäischen Union [34]
RTP	schneller Hochtemperaturprozess unter Halogenlampenbeleuchtung
s	Strecke
σ_n, σ_p	Ladungsträgerleitfähigkeit für Elektronen bzw. Löcher
S	Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit
S_M	Sekundärionenausbeute
Si	Silizium
Si_3N_4	Siliziumnitrid (stöchiometrisch)
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
SiN_x	Siliziumnitrid (aus einer Kathodenerstäubung)
$SiN_x:H$	Siliziumnitrid (aus einer PECVD)
SiO_2	Siliziumdioxid
$SiO_2:P$	Phosphorsilikatglas
SiO_x	nicht-stöchiometrisches Siliziumoxid
SRH	Shockley-Read-Hall Rekombinationsmechanismus
[Si]	Siliziummassenkonzentration
t	Dauer
τ	Ladungsträgerlebensdauer
τ_b	Ladungsträgerlebensdauer im Volumen
τ_{eff}	effektive Ladungsträgerlebensdauer
T	Temperatur
T_{op}	Transmission
Ti	Titan
TiN	Titannitrid
TiO_2	Titandioxid
TiO_x	nicht-stöchiometrisches Titanoxid
Ti_2O_3	Titan(III)-oxid
TLM	Transferlängenmethode
[Ti]	Titanmassenkonzentration
θ	Polarwinkel
V	elektrische Spannung
V_{oc}	offene Klemmenspannung
x	eindimensionale Ortskoordinate
XRD	Röntgendiffraktometrie
Y_{tot}	Gesamtzerstäubungsrate

Literaturverzeichnis

- [1] J. Cook, D. Nuccitelli, S. A. Green, M. Richardson, B. Winkler, R. Painting, R. Way, P. Jacobs & A. Skuce, „Quantifying the consensus on anthropogenic global warming in the scientific literature“, *Environmental Research Letters*, Ausg. 8 Nr. 2, IOP publishing, 2013, S. 024 024.
- [2] D. A. Lashof & D. R. Ahuja, „Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming“, *Nature*, Ausg. 344 Nr. 6266, Nature Publishing Group, 1990, S. 529.
- [3] International Energy Agency, *Global Energy and CO₂ Status Report 2018*, Paris (Frankreich), 2019.
- [4] Intergovernmental Panel on Climate Change, *Special Report on Global Warming of 1.5°C*, Genf (Schweiz), 2018.
- [5] N. L. Panwar, S. C. Kaushik & S. Kothari, „Role of renewable energy sources in environmental protection: A review“, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Ausg. 15 Nr. 3, Elsevier, 2011, S. 1513–1524.
- [6] M. Holdo, „Sincerity as strategy: Green movements and the problem of reconciling deliberative and instrumental action“, *Environmental Politics*, Ausg. 28 Nr. 4, Taylor & Francis, 2019, S. 595–614.
- [7] G. Hagedorn, P. Kalmus, M. Mann, S. Vicca, J. Van den Berge, J.-P. van Ypersele, D. Bourg, J. Rotmans, R. Kaaronen, S. Rahmstorf u. a., „Concerns of young protesters are justified“, *Science*, Ausg. 364, American Association for the Advancement of Science, 2019, S. 139–140.
- [8] S. Jenner, G. Chan, R. Frankenberger, M. Gabel u. a., „What drives states to support renewable energy?“, *The Energy Journal*, Ausg. 33 Nr. 2, International Association for Energy Economics, 2012, S. 1–12.

- [9] D. Evensen, „The rhetorical limitations of the #FridaysForFuture movement“, *Nature Climate Change*, Ausg. 9, Nature Publishing Group, 2019, S. 428–430.
- [10] G. C. Cheek, R. P. Mertens, R. Van Overstraeten & L. Frisson, „Thick-film metallization for solar cell applications“, *IEEE Transactions on Electron Devices*, Ausg. 31 Nr. 5, IEEE, 1984, S. 602–609.
- [11] M. A. Green, *Silicon solar cells: Advanced principles & practice*, Buch, University of New South Wales, 1995.
- [12] A. Goetzberger, B. Voß & J. Knobloch, *Sonnenenergie: Photovoltaik, Physik und Technologie der Solarzelle*, Buch, Teubner Verlag, 1997.
- [13] M. A. Green, *Solar cells: Operating principles, technology and system application*, Buch, University of New South Wales, 1998.
- [14] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*, Buch, John Wiley & Sons, 2006.
- [15] S. Sze & K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, Buch, John Wiley & Sons, 2007.
- [16] S. R. Wenham, M. A. Green, M. E. Watt, R. Corkish & A. Sproul, *Applied photovoltaics*, Buch, Routledge, 2013.
- [17] G. Hahn & S. Joos, „State-of-the-art industrial crystalline silicon solar cells“, in *Advances in photovoltaics: part 3, Semiconductors and Semimetals*, Ausg. 90, Herausgeber: G. P. Willeke & E. R. Weber, Elsevier, 2014, S. 1–72.
- [18] S. W. Glunz, R. Preu & D. Biro, „Crystalline silicon solar cells: State-of-the-art and future developments“, in *Comprehensive renewable energy*, Herausgeber: A. Sayigh, Elsevier, 2012, S. 353–387.
- [19] P. Würfel & U. Würfel, *Physics of solar cells: from basic principles to advanced concepts*, Buch, John Wiley & Sons, 2016.
- [20] F. Feldmann, M. Bivour, C. Reichel, M. Hermle & S. W. Glunz, „A passivated rear contact for high-efficiency n-type silicon solar cells enabling high Vocs and FF > 82%“, Tagungsband: *28th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Paris (Frankreich), 2013, S. 988–992.

- [21] D. A. Clugston & P. A. Basore, „PC1D version 5: 32-bit solar cell modeling on personal computers“, Tagungsband: 26th *IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Anaheim (USA), 1997, S. 207–210.
- [22] C. Battaglia, A. Cuevas & S. De Wolf, „High-efficiency crystalline silicon solar cells: Status and perspectives“, *Energy & Environmental Science*, Ausg. 9 Nr. 5, Royal Society of Chemistry, 2016, S. 1552–1576.
- [23] J. Schmidt & M. Kerr, „Highest-quality surface passivation of low-resistivity p-type silicon using stoichiometric PECVD silicon nitride“, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Ausg. 65 Nr. 1, Elsevier, 2001, S. 585–591.
- [24] H. Nagel, A. G. Aberle & R. Hezel, „Optimised antireflection coatings for planar silicon solar cells using remote PECVD silicon nitride and porous silicon dioxide“, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Ausg. 7 Nr. 4, John Wiley & Sons, 1999, S. 245–260.
- [25] M. J. Kerr, J. Schmidt, A. Cuevas & J. H. Bultman, „Surface recombination velocity of phosphorus-diffused silicon solar cell emitters passivated with plasma enhanced chemical vapor deposited silicon nitride and thermal silicon oxide“, *Journal of Applied Physics*, Ausg. 89 Nr. 7, American Institute of Physics, 2001, S. 3821–3826.
- [26] Y. Yang, P. P. Altermatt, W. Zhu, X. Liang & H. Shen, „Analysis of industrial c-Si solar cell’s front metallization by advanced numerical simulation“, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Ausg. 20 Nr. 4, John Wiley & Sons, 2012, S. 490–500.
- [27] H. Hannebauer, T. Dullweber, T. Falcon & R. Brendel, „Fineline printing options for high efficiencies and low Ag paste consumption“, *Energy Procedia*, Ausg. 38, Elsevier, 2013, S. 725–731.
- [28] Y. Chen, Y. Yang, W. Deng, A. Ali, P. J. Verlinden & P. P. Altermatt, „Front metal finger inhomogeneity: Its influence on optimization and on the cell efficiency distribution in production lines“, *Energy Procedia*, Ausg. 98, Elsevier, 2016, S. 30–39.
- [29] M. Fischer, G. Erfurt, C.-C. Li, P. Ni, M. Woodhouse, P. Li, A. Metz, J. Trube, I. Saha, R. Chen, Q. Wang u. a., „International technology roadmap for photovoltaics (ITRPV) 2018 Results“, Ausg. 10, VDMA Photovoltaic Equipment, 2019.

- [30] S. Gatz, K. Bothe, J. Müller, T. Dullweber & R. Brendel, „Analysis of local Al-doped back surface fields for high efficiency screen-printed solar cells“, *Energy Procedia*, Ausg. 8, Elsevier, 2011, S. 318–323.
- [31] S. Narasimha, A. Rohatgi & A. Weeber, „An optimized rapid aluminum back surface field technique for silicon solar cells“, *IEEE Transactions on Electron Devices*, Ausg. 46 Nr. 7, IEEE Electron Devices Society, 1999, S. 1363–1370.
- [32] K. Alberi, M. B. Nardelli, A. Zakutayev, L. Mitas, S. Curtarolo, A. Jain, M. Fornari, N. Marzari, I. Takeuchi, M. L. Green u. a., „The 2019 materials by design roadmap“, *Journal of Physics D*, Ausg. 52 Nr. 1, IOP Publishing, 2018, S. 013 001.
- [33] J. D. Fields, M. I. Ahmad, V. L. Pool, J. Yu, D. G. V. Campen, P. A. Parilla, M. F. Toney & M. F. A. M. van Hest, „The formation mechanism for printed silver-contacts for silicon solar cells“, *Nature Communications*, Ausg. 7, Nature Publishing Group, 2016.
- [34] European Parliament & Council of the European Union, *Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment Text with EEA relevance*, <http://data.europa.eu/eli/dir/2011/65/oj>, Abrufdatum: 23.02.2019, European Union, 2011.
- [35] J. Hoornstra, G. Schubert, C. LePrince, G. Wahl, K. Broek, F. Granek, B. Lenkeit & J. Horzel, „Lead free metallization for silicon solar cells: results the EC2Contact project“, Tagungsband: 20th *European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Barcelona (Spanien), 2005, S. 651–654.
- [36] P. VerNooy, C. Torardi, Z. Li, M. Lewittes, R. Getty, K. Mikeska, A. Ionkin, L. Cheng, A. Wu, B. Laughlin & G. Laudisio, „High-efficiency lead-free silver pastes for crystalline silicon solar cells“, Tagungsband: 38th *IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Austin (USA), 2012, S. 002 271–002 273.
- [37] J. Engelhardt, S. Fritz, E. Emre & G. Hahn, „Contact formation on p-doped Si by screen-printing pure Ag pastes for bifacial n-type Si solar cells“, Tagungsband: 32nd *European Photovoltaic Solar Energy Conference*, München (Deutschland), 2016, S. 647–650.

- [38] Q. Ma, S. Ma, J. Bai & H. Wang, „Influence of lead-free glass frit in the front contact paste on the conversion efficiency of polycrystalline silicon solar cells“, *RSC Advances*, Ausg. 7 Nr. 75, The Royal Society of Chemistry, 2017, S. 47 500–47 506.
- [39] M. Kurahashi, N. Shindo, K. Nishimura, K. Shirasawa & H. Takato, „Investigation of the reaction mechanisms of lead-free and bismuth-free tellurite glass in front silver paste for c-Si solar cells“, Tagungsband: 7th *IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Waikoloa (USA), 2018, S. 1033–1036.
- [40] J. Barbour, A. Kuiper, M. Willemsen & A. Reader, „Thin-film reaction between Ti and Si₃N₄“, *Applied Physics Letters*, Ausg. 50 Nr. 15, American Institute of Physics, 1987, S. 953–955.
- [41] A. E. Morgan, E. K. Broadbent, K. N. Ritz, D. K. Sadana & B. J. Burrow, „Interactions of thin Ti films with Si, SiO₂, Si₃N₄, and SiO_xN_y under rapid thermal annealing“, *Journal of Applied Physics*, Ausg. 64 Nr. 1, American Institute of Physics, 1988, S. 344–353.
- [42] M. Paulasto, F. J. J. Van Loo & J. K. Kivilahti, „Stability and formation kinetics of TiN and silicides in the Ti/Si₃N₄ diffusion couple“, *Journal de Physique*, Ausg. 3 Nr. C7, EDP Sciences, 1993, S. C7–1069.
- [43] M. Paulasto, J. Kivilahti & F. Van Loo, „Interfacial reactions in Ti/Si₃N₄ and TiN/Si diffusion couples“, *Journal of Applied Physics*, Ausg. 77 Nr. 9, American Institute of Physics, 1995, S. 4412–4416.
- [44] H. QiLiang, C. Juan, P. Wei, C. Jian & L. Jie, „In situ processing of TiN/Si₃N₄ composites by Ti-Si₃N₄ solid state reaction“, *Materials Letters*, Ausg. 31 Nr. 3-6, Elsevier, 1997, S. 221–225.
- [45] S.-L. Zhang & M. Östling, „Metal silicides in CMOS technology: Past, present, and future trends“, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, Ausg. 28 Nr. 1, Taylor & Francis, 2003, S. 1–129.
- [46] X. Yang, Q. Bi, H. Ali, K. Davis, W. V. Schoenfeld & K. Weber, „High-performance TiO₂-based electron-selective contacts for crystalline silicon solar cells“, *Advanced Materials*, Ausg. 28 Nr. 28, John Wiley & Sons, 2016, S. 5891–5897.

- [47] J. Cui, T. Allen, Y. Wan, J. Mckeon, C. Samundsett, D. Yan, X. Zhang, Y. Cui, Y. Chen, P. Verlinden u. a., „Titanium oxide: A re-emerging optical and passivating material for silicon solar cells“, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Ausg. 158, Elsevier, 2016, S. 115–121.
- [48] M. Bivour, J. Temmler, H. Steinkemper & M. Hermle, „Molybdenum and tungsten oxide: High work function wide band gap contact materials for hole selective contacts of silicon solar cells“, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Ausg. 142, Elsevier, 2015, S. 34–41.
- [49] L. G. Gerling, S. Mahato, A. Morales-Vilches, G. Masmitja, P. Ortega, C. Voz, R. Alcubilla & J. Puigdollers, „Transition metal oxides as hole-selective contacts in silicon heterojunctions solar cells“, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Ausg. 145, Elsevier, 2016, S. 109–115.
- [50] M. Schaper, J. Schmidt, H. Plagwitz & R. Brendel, „20.1%-efficient crystalline silicon solar cell with amorphous silicon rear-surface passivation“, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Ausg. 13 Nr. 5, John Wiley & Sons, 2005, S. 381–386.
- [51] F. Feldmann, M. Simon, M. Bivour, C. Reichel, M. Hermle & S. W. Glunz, „Carrier-selective contacts for Si solar cells“, *Applied Physics Letters*, Ausg. 104 Nr. 18, American Institute of Physics, 2014, S. 181 105.
- [52] M. Rienäcker, A. Merkle, U. Römer, H. Kohlenberg, J. Krügener, R. Brendel & R. Peibst, „Recombination behavior of photolithography-free back junction back contact solar cells with carrier-selective polysilicon on oxide junctions for both polarities“, *Energy Procedia*, Ausg. 92, Elsevier, 2016, S. 412–418.
- [53] J. Melskens, B. W. H. van de Loo, B. Macco, M. F. Vos, J. Palmans, S. Smit & W. M. M. Kessels, „Concepts and prospects of passivating contacts for crystalline silicon solar cells“, Tagungsband: *42nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, New Orleans (USA), 2015, S. 1–6.
- [54] J. Melskens, B. W. van de Loo, B. Macco, L. E. Black, S. Smit & W. Kessels, „Passivating contacts for crystalline silicon solar cells: From concepts and materials to prospects“, *IEEE Journal of Photovoltaics*, Ausg. 8 Nr. 2, IEEE, 2018, S. 373–388.
- [55] R. A. Sinton, A. Cuevas & M. Stuckings, „Quasi-steady-state photoconductance, a new method for solar cell material and device characterization“, Tagungsband: *25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Washington, D.C. (USA), 1996, S. 457–460.

- [56] A. Kimmerle, P. Rothhardt, A. Wolf & R. A. Sinton, „Increased reliability for J0-analysis by QSSPC“, *Energy Procedia*, Ausg. 55, Elsevier, 2014, S. 101–106.
- [57] G. J. Janssen, Y. Wu, K. C. Tool, I. G. Romijn & A. Fell, „Extraction of recombination properties from lifetime data“, *Energy Procedia*, Ausg. 92, Elsevier, 2016, S. 88–95.
- [58] A. Cuevas, „The effect of emitter recombination on the effective lifetime of silicon wafers“, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Ausg. 57 Nr. 3, Elsevier, 1999, S. 277–290.
- [59] D. E. Kane & R. M. Swanson, „Measurement of the emitter saturation current by a contactless photoconductivity decay method“, Tagungsband: *18th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Las Vegas (USA), 1985, S. 578–583.
- [60] A. Cuevas & D. Macdonald, „Measuring and interpreting the lifetime of silicon wafers“, *Solar Energy*, Ausg. 76 Nr. 1-3, Elsevier, 2004, S. 255–262.
- [61] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott & D. C. Joy, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, Buch, Springer, 2017.
- [62] C. Barshick, D. Duckworth & D. Smith, *Inorganic mass spectrometry: Fundamentals and applications*, Buch, CRC Press, 2000.
- [63] V. Deline, W. Katz, E. Jr. C.A. & P. Williams, „Mechanism of the SIMS matrix effect“, *Applied Physics Letters*, Ausg. 33, American Institute of Physics, 1978, S. 832–835.
- [64] G. Gillen, J. M. Phelps, R. W. Nelson, P. Williams & S. M. Hues, „Secondary ion yield matrix effects in SIMS depth profiles of Si/Ge multilayers“, *Surface and Interface Analysis*, Ausg. 14 Nr. 11, John Wiley & Sons, 1989, S. 771–780.
- [65] H. Gnaser & H. Oechsner, „SIMS depth profile analysis using MCs⁺ molecular ions“, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, Ausg. 341 Nr. 1, Springer, 1991, S. 54–56.
- [66] K. Wittmaack, „Mechanism of MCs⁺ formation in Cs based secondary ion mass spectrometry“, *Surface Science*, Ausg. 606 Nr. 3, Elsevier, 2012, S. L18–L21.
- [67] P. Larkin, *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*, Buch, Elsevier, 2017.
- [68] M. Pelletier, *Analytical applications of Raman spectroscopy*, Buch, John Wiley & Sons, 1999.
- [69] Y. Waseda, E. Matsubara & K. Shinoda, *X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems*, Buch, Springer, 2011.

- [70] S. M. Rossnagel, R. Powell & A. Ulman, *PVD for microelectronics: Sputter desposition applied to semiconductor manufacturing*, Elsevier, 1998.
- [71] S. M. Rossnagel, „Sputter deposition for semiconductor manufacturing“, *IBM Journal of Research and Development*, Ausg. 43 Nr. 1.2, IBM, 1999, S. 163–179.
- [72] C. Leyens, M. Peters, P. E. Hovsepian, D. Lewis, Q. Luo & W.-D. Münz, „Novel coating systems produced by the combined cathodic arc/unbalanced magnetron sputtering for environmental protection of titanium alloys“, *Surface and Coatings Technology*, Ausg. 155 Nr. 2-3, Elsevier, 2002, S. 103–111.
- [73] V. L. Soethe, E. L. Nohara, L. C. Fontana & M. C. Rezende, „Radar absorbing materials based on titanium thin film obtained by sputtering technique“, *Journal of Aerospace Technology and Management*, Ausg. 3 Nr. 3, Scientific Electronic Library Online, 2011, S. 279–286.
- [74] A. Ewald, S. K. Glückermann, R. Thull & U. Gbureck, „Antimicrobial titanium/silver PVD coatings on titanium“, *BioMedical Engineering Online*, Ausg. 5 Nr. 1, BioMed Central, 2006, S. 22.
- [75] C. Lüdecke, J. Bossert, M. Roth & K. D. Jandt, „Physical vapor deposited titanium thin films for biomedical applications: Reproducibility of nanoscale surface roughness and microbial adhesion properties“, *Applied Surface Science*, Ausg. 280, Elsevier, 2013, S. 578–589.
- [76] Y. Jeyachandran, S. Narayandass, D. Mangalaraj, C. Bao & P. Martin, „The effect of surface composition of titanium films on bacterial adhesion“, *Biomedical Materials*, Ausg. 1, IOP Publishing, 2006, S. L1–5.
- [77] N. Arshi, J. Lu, C. G. Lee, J. H. Yoon, B. H. Koo & F. Ahmed, „Thickness effect on properties of titanium film deposited by d.c. magnetron sputtering and electron beam evaporation techniques“, *Bulletin of Materials Science*, Ausg. 36 Nr. 5, Springer, 2013, S. 807–812.
- [78] P. Bodö & J.-E. Sundgren, „Titanium deposition onto ion-bombarded and plasma-treated polydimethylsiloxane: Surface modification, interface and adhesion“, *Thin Solid Films*, Ausg. 136 Nr. 1, Elsevier, 1986, S. 147–159.
- [79] J. Nowotny, *Oxide semiconductors for solar energy conversion: titanium dioxide*, Buch, CRC Press, 2016.
- [80] E. A. Bel'skaya & E. Y. Kulyamina, „Electrical resistivity of a solid solution of α -titanium-oxygen“, *High Temperature*, Ausg. 49 Nr. 6, Springer, 2011, S. 849–855.

- [81] N. F. Mott, „Metal-insulator transition in Ti_2O_3 “, *Journal de Physique*, Ausg. 42 Nr. 2, EDP Sciences, 1981, S. 277–281.
- [82] H. Okamoto, „O-Ti (oxygen-titanium)“, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Ausg. 32 Nr. 5, Springer, 2011, S. 473.
- [83] L. J. Munro & D. J. Wales, „Defect migration in crystalline silicon“, *Physical Review B*, Ausg. 59 Nr. 6, American Physical Society, 1999, S. 3969.
- [84] K. Ueda & A. Takano, „A study of oxygen adsorption on the titanium surface by means of T-O-F spectroscopy for electron stimulated desorption“, *Journal of the Vacuum Society of Japan*, Ausg. 32 Nr. 11, The Vacuum Society of Japan, 1989, S. 812–816.
- [85] G. Lu, S. L. Bernasek & J. Schwartz, „Oxidation of a polycrystalline titanium surface by oxygen and water“, *Surface Science*, Ausg. 458 Nr. 1, Elsevier, 2000, S. 80–90.
- [86] G. Salomonsen, N. Norman, O. Lønsjø & T. G. Finstad, „Kinetics and mechanism of oxide formation on titanium, vanadium and chromium thin films“, *Journal of the Less Common Metals*, Ausg. 158 Nr. 2, Elsevier, 1990, S. 251–265.
- [87] Z. Xu, K. M. Rosso & S. Bruemmer, „Metal oxidation kinetics and the transition from thin to thick films“, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Ausg. 14 Nr. 42, The Royal Society of Chemistry, 2012, S. 14 534–14 539.
- [88] K. Hauffe, *Oxidation of metals*, Buch, Springer, 1995.
- [89] A. Rendtel, H. Hübner, M. Herrmann & C. Schubert, „Silicon nitride/silicon carbide nanocomposite materials: II, hot strength, creep, and oxidation resistance“, *Journal of the American Ceramic Society*, Ausg. 81 Nr. 5, John Wiley & Sons, 1998, S. 1109–1120.
- [90] R. R. Wang, G. E. Welsch & O. Monteiro, „Silicon nitride coating on titanium to enable titanium-ceramic bonding“, *Journal of Biomedical Materials Research*, Ausg. 46 Nr. 2, John Wiley & Sons, 1999, S. 262–270.
- [91] A. Shalabney & I. Abdulhalim, „Sensitivity enhancement methods for surface plasmon sensors“, *Laser & Photonics Reviews*, Ausg. 5, John Wiley & Sons, 2011, S. 571–606.
- [92] R. De, Y.-S. Shin, C.-L. Lee & M.-K. Oh, „Long-standing stability of silver nanorod array substrates functionalized using a series of thiols for a SERS-based sensing application“, *Applied Spectroscopy*, Ausg. 70, Society for Applied Spectroscopy, 2016.

- [93] S. Prokes, O. Glembocki, J. E. Livenere, T. Tumkur, J. K. Kitur, G. Zhu, B. Wells, V. Podolskiy & M. A. Noginov, „Hyperbolic and plasmonic properties of Silicon/Ag aligned nanowire arrays“, *Optics Express*, Aug. 21, 2013, S. 14 962–14 974.
- [94] Z. Li, L. Liang & L. Cheng, „Electron microscopy study of front-side Ag contact in crystalline Si solar cells“, *Journal of Applied Physics*, Aug. 105 Nr. 6, American Institute of Physics, 2009, S. 066 102.
- [95] E. Cabrera, S. Olibet, J. Glatz-Reichenbach, R. Kopecek, D. Reinke & G. Schubert, „Experimental evidence of direct contact formation for the current transport in silver thick film metallized silicon emitters“, *Journal of Applied Physics*, Aug. 110 Nr. 11, American Institute of Physics, 2011, S. 114 511.
- [96] E. Cabrera Campos, *Screen printed silver contacting interface in industrial crystalline silicon solar cells*, Dissertation, Universität Konstanz, 2013.
- [97] E. Cabrera, S. Olibet, D. Rudolph, P. E. Vullum, R. Kopecek, D. Reinke, C. Herzog, D. Schwaderer & G. Schubert, „Impact of excess phosphorus doping and Si crystalline defects on Ag crystallite nucleation and growth in silver screen-printed Si solar cells“, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Aug. 23 Nr. 3, John Wiley & Sons, 2015, S. 367–375.
- [98] S. Xiong, Y. Li, C. Liu, X. Yuan, H. Tong, Y. Yang, X. Ye, X. Wang & L. Luo, „Rapid and accurate characterization of silver-paste metallization on crystalline silicon solar cells by contact-end voltage measurement“, *AIP Advances*, Aug. 8, American Institute of Physics, 2018, S. 095 225.
- [99] T. Aoyama, M. Aoki, I. Sumita, Y. Yoshino, Y. Ohshita & A. Ogura, „The electrical losses induced by silver paste in n-type silicon solar cells“, *Japanese Journal of Applied Physics*, Aug. 56, The Japan Society of Applied Physics, 2017, S. 102 302.
- [100] O. Taguchi & Y. Iijima, „Diffusion of copper, silver and gold in α -titanium“, *Philosophical Magazine A*, Aug. 72 Nr. 6, Taylor & Francis, 1995, S. 1649–1655.
- [101] L. Araujo & M. Behar, „Al and Ag diffusion study in α -titanium“, *Applied Physics A*, Aug. 71, Springer, 2000, S. 169–174.
- [102] U. M. Gösele, „Fast diffusion in semiconductors“, *Annual Review of Materials Science*, Aug. 18 Nr. 1, Annual Reviews, 1988, S. 257–282.

- [103] G. Schubert, B. Fischer & P. Fath, „Formation and nature of Ag thick film front contacts on crystalline silicon solar cells“, Tagungsband: *PV in Europe Conference*, Rom (Italien), 2002, S. 343–347.
- [104] M. Hörteis, T. Gutberlet, A. Reller & S. W. Glunz, „High-temperature contact formation on n-type silicon: basic reactions and contact model for seed-layer contacts“, *Advanced Functional Materials*, Ausg. 20 Nr. 3, John Wiley & Sons, 2010, S. 476–484.
- [105] B.-M. Chung, S.-B. Cho, J.-W. Chun, Y.-S. Kim, K. Okamoto & J.-Y. Huh, „Influence of oxygen on Ag ionization in molten lead borosilicate glass during screen-printed Ag contact formation for Si solar cells“, *Electrochimica Acta*, Ausg. 106, Elsevier, 2013, S. 333–341.
- [106] K.-K. Hong, S.-B. Cho, J. S. You, J.-W. Jeong, S.-M. Bea & J.-Y. Huh, „Mechanism for the formation of Ag crystallites in the Ag thick-film contacts of crystalline Si solar cells“, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Ausg. 93 Nr. 6, 17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Elsevier, 2009, S. 898–904.
- [107] S. Ueda, T. Kumagai & K. Yamaguchi, „Thermodynamic study on the Ag-Pb-O system at 1273 K“, *Materials Transactions*, Ausg. 46 Nr. 8, The Japan Institute of Metals, 2005, S. 1861–1864.
- [108] S. Ueda, T. Kumagai & K. Yamaguchi, „Activity coefficient of $\text{AgO}_{0.5}$ in the PbO-SiO₂ melt at 1273 K“, *Materials Transactions*, Ausg. 48, The Japan Institute of Metals, 2007, S. 1458–1462.
- [109] V. A. Lavrenko, A. I. Malyshevskaya, L. I. Kuznetsova, V. F. Litvinenko & V. N. Pavlikov, „Features of high-temperature oxidation in air of silver and alloy Ag-Cu, and adsorption of oxygen on silver“, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Ausg. 45 Nr. 9, Springer, 2006, S. 476–480.
- [110] M. L. Zheludkevich, A. G. Gusakov, A. G. Voropaev, A. A. Vecher, E. N. Kozyrski & S. A. Raspopov, „Oxidation of silver by atomic oxygen“, *Oxidation of Metals*, Ausg. 61 Nr. 1, Springer, 2004, S. 39–48.
- [111] A. de Rooij, „Oxidation of silver by atomic oxygen“, *ESA Journal*, Ausg. 13, John Wiley & Sons, 1989, S. 363–382.

- [112] S.-Y. Lee, Y. Iijima, O. Taguchi & K. Hirano, „Diffusion of copper and silver in β -titanium“, *Journal of the Japan Institute of Metals*, Ausg. 54, The Japan Institute of Metals, 1990, S. 502–508.
- [113] S. Akel, R. Dillert, N. Balayeva, R. Boughaled, J. Koch, M. El Azzouzi & D. Bahnemann, „Ag/Ag₂O as a co-catalyst in TiO₂ photocatalysis: Effect of the co-catalyst/photocatalyst mass ratio“, *Catalysts*, Ausg. 8 Nr. 12, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2018, S. 647.
- [114] J. C. Schuster & M. Palm, „Reassessment of the binary Aluminum-Titanium phase diagram“, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Ausg. 27 Nr. 3, Springer, 2006, S. 255–277.
- [115] H. Clemens, W. Smarsly, V. Güther & S. Mayer, „Advanced intermetallic titanium aluminides“, Tagungsband: *13th World Conference on Titanium*, San Diego (USA), 2016, Kap. 203, S. 1189–1200.
- [116] V. V. Kurbatkina, „Titanium aluminides“, in *Concise encyclopedia of self-propagating high-temperature synthesis*, Herausgeber: I. P. Borovinskaya, A. A. Gromov, E. A. Levashov, Y. M. Maksimov, A. S. Mukasyan & A. S. Rogachev, Elsevier, 2017, S. 392–393.
- [117] W. A. Lanford & M. J. Rand, „The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride“, *Journal of Applied Physics*, Ausg. 49 Nr. 4, American Institute of Physics, 1978, S. 2473–2477.
- [118] H. Charifi, A. Slaoui, J. P. Stoquert, H. Chaib & A. Hannour, „Opto-structural properties of silicon nitride thin films deposited by ECR-PECVD“, *World Journal of Condensed Matter Physics*, Ausg. 06, Scientific Research Publishing, 2016, S. 7–16.
- [119] M. Ismael, „The effect of silicon orientation on thickness and chemical bonding configuration of SiO_xN_y thin films“, *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, Ausg. 19, Scientific Research Publishing, 2013, S. 1–9.
- [120] G. N. Parsons, J. H. Souk & J. Batey, „Low hydrogen content stoichiometric silicon nitride films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition“, *Journal of Applied Physics*, Ausg. 70 Nr. 3, American Institute of Physics, 1991, S. 1553–1560.
- [121] L. Gray, M. Chisholm & T. Kaplan, „Morphological stability of thin films“, *Physical Review B*, Ausg. 54, American Physical Society, 1993.

- [122] V. Bhatt & S. Chandra, „Silicon nitride films deposited by RF sputtering for microstructure fabrication in MEMS“, *Journal of Electronic Materials*, Ausg. 38 Nr. 9, Springer, 2009, S. 1979–1989.
- [123] T. Serikawa & A. Okamoto, „Properties of magnetron-sputtered silicon nitride films“, *Journal of The Electrochemical Society*, Ausg. 131 Nr. 12, The Electrochemical Society, 1984, S. 2928–2933.
- [124] J. S. Lee, B. B. Sahu & J. G. Han, „Simple realization of efficient barrier performance of a single layer silicon nitride film via plasma chemistry“, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Ausg. 18 Nr. 47, The Royal Society of Chemistry, 2016, S. 32 198–32 209.
- [125] B. K. Yen, R. L. White, R. J. Waltman, Q. Dai, D. C. Miller, A. J. Kellock, B. Marchon, P. H. Kasai, M. F. Toney, B. R. York, H. Deng, Q.-F. Xiao & V. Raman, „Microstructure and properties of ultrathin amorphous silicon nitride protective coating“, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, Ausg. 21 Nr. 6, American Institute of Physics, 2003, S. 1895–1904.
- [126] M. Blech, A. Laades, C. Ronning, B. Schröter, C. Borschel, D. Rzesanke & A. Lawerenz, „Detailed study of PECVD silicon nitride and correlation of various characterization techniques“, Tagungsband: 24th *European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Hamburg (Deutschland), 2009, S. 507–511.
- [127] F. Martínez, R. Ruiz-Merino, A. Del Prado, E. San Andrés, I. Mártil, G. González-Díaz, C. Jeynes, N. Barradas, L. Wang & H. Reehal, „Bonding structure and hydrogen content in silicon nitride thin films deposited by the electron cyclotron resonance plasma method“, *Thin Solid Films*, Ausg. 459 Nr. 1-2, Elsevier, 2004, S. 203–207.
- [128] M. H. Brodsky, M. Cardona & J. J. Cuomo, „Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering“, *Physical Review B*, Ausg. 16 Nr. 8, American Physical Society, 1977, S. 3556–3571.
- [129] W. A. P. Claassen, W. G. J. N. Valkenburg, F. H. P. M. Habraken & Y. Tamminga, „Characterization of plasma silicon nitride layers“, *Journal of The Electrochemical Society*, Ausg. 130 Nr. 12, The Electrochemical Society, 1983, S. 2419–2423.
- [130] T. Grigaitis, A. Naujokaitis, S. Tumėnas, G. Juška & K. Arlauskas, „Characterization of silicon nitride layers deposited in three-electrode plasma-enhanced CVD chamber“, *Lithuanian Journal of Physics*, Ausg. 55, Lithuanian Academy of Sciences, 2015, S. 35–43.

- [131] F. Ay & A. Aydinli, „Comparative investigation of hydrogen bonding in silicon based PECVD grown dielectrics for optical waveguides“, *Optical Materials*, Ausg. 26 Nr. 1, Elsevier, 2004, S. 33–46.
- [132] Y. Abe, „Utilization of water vapor for sputter deposition of thin films“, *Journal of the Vacuum Society of Japan*, Ausg. 53 Nr. 9, The Vacuum Society of Japan, 2010, S. 515–520.
- [133] G. J. Kominiak, „Silicon nitride films by direct RF sputter deposition“, *Journal of The Electrochemical Society*, Ausg. 122 Nr. 9, The Electrochemical Society, 1975, S. 1271–1273.
- [134] M. Erola, „Nitrogen migration and nitride formation during low temperature reactive annealing of titanium“, *Thin Solid Films*, Ausg. 156 Nr. 1, Elsevier, 1988, S. 117–125.
- [135] C. Angelkort, A. Berendes, H. Lewalter, W. Bock & B. Kolbesen, „Formation of tantalum nitride films by rapid thermal processing“, *Thin Solid Films*, Ausg. 437 Nr. 1-2, Elsevier, 2003, S. 108–115.
- [136] A. Baiker & M. Maciejewski, „Formation and thermal stability of copper and nickel nitrides“, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, Ausg. 80 Nr. 8, Royal Society of Chemistry, 1984, S. 2331–2341.
- [137] M. Futsuhara, K. Yoshioka & O. Takai, „Structural, electrical and optical properties of zinc nitride thin films prepared by reactive rf magnetron sputtering“, *Thin Solid Films*, Ausg. 322 Nr. 1-2, Elsevier, 1998, S. 274–281.
- [138] H. Mehrer, *Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*, Buch, Springer, 2007.
- [139] P. Shvets, K. Maksimova, M. Demin, O. Dikaya & A. Goikhman, „Cathodic arc sputtering of functional titanium oxide thin films, demonstrating resistive switching“, *Physica B: Condensed Matter*, Ausg. 513, Elsevier, 2017, S. 15–20.
- [140] C. Ma & G. R. Rossman, „Tistarite, Ti_2O_3 , a new refractory mineral from the Allende meteorite“, *American Mineralogist*, Ausg. 94, Mineralogical Society of America, 2009, S. 841–844.
- [141] R. J. Nemanich, C. C. Tsai & G. A. N. Connell, „Interference-enhanced Raman scattering of very thin titanium and titanium oxide films“, *Physical Review Letters*, Ausg. 44 Nr. 4, American Physical Society, 1980, S. 273–276.

- [142] S. H. Shin, R. L. Aggarwal, B. Lax & J. M. Honig, „Raman scattering in Ti_2O_3 - V_2O_3 alloys“, *Physical Review B*, Ausg. 9 Nr. 2, American Physical Society, 1974, S. 583–590.
- [143] R. J. Nemanich, R. T. Fulks, B. L. Stafford & H. A. Vander Plas, „Reactions of thin-film titanium on silicon studied by Raman spectroscopy“, *Applied Physics Letters*, Ausg. 46 Nr. 7, American Institute of Physics, 1985, S. 670–672.
- [144] T. Ohsaka, F. Izumi & Y. Fujiki, „Raman spectrum of anatase, TiO_2 “, *Journal of Raman Spectroscopy*, Ausg. 7 Nr. 6, John Wiley & Sons, 1978, S. 321–324.
- [145] J. R. Ferraro, K. Nakamoto & C. W. Brown, *Introductory Raman spectroscopy*, Buch, Academic Press, 2003.
- [146] R. R. M. de Sousa, P. S. Sato, B. C. Viana, C. Alves Jr, A. Nishimoto & P. Nascente, „Cathodic cage plasma deposition of TiN and TiO_2 thin films on silicon substrates“, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, Ausg. 33, American Institute of Physics, 2015, S. 041 502.
- [147] N. Ponon, D. J.R. Appleby, E. Arac, P. King, S. Ganti, K. S.K. Kwa & A. O'Neill, „Effect of deposition conditions and post deposition anneal on reactively sputtered titanium nitride thin films“, *Thin Solid Films*, Ausg. 128, Elsevier, 2015.
- [148] K. Uchinokura, T. Sekine & E. Matsuura, „Raman scattering by silicon“, *Solid State Communications*, Ausg. 11 Nr. 1, Elsevier, 1972, S. 47–49.
- [149] Z. Q. Lu, T. Quinn & H. S. Reehal, „Polarization-dependent Raman spectra of thin crystalline silicon films“, *Journal of Applied Physics*, Ausg. 97 Nr. 3, American Institute of Physics, 2005, S. 033 512.
- [150] W. Spengler, R. Kaiser, A. N. Christensen & G. Müller-Vogt, „Raman scattering, superconductivity, and phonon density of states of stoichiometric and nonstoichiometric TiN“, *Phys. Rev. B*, Ausg. 17 Nr. 3, American Physical Society, 1978, S. 1095–1101.
- [151] H. C. Barshilia & K. Rajam, „Raman spectroscopy studies on the thermal stability of TiN, CrN, TiAlN coatings and nanolayered TiN/CrN, TiAlN/CrN multilayer coatings“, *Journal of Materials Research*, Ausg. 19 Nr. 11, Cambridge University Press, 2004, S. 3196–3205.
- [152] R. Chowdhury, R. D. Vispute, K. Jagannadham & J. Narayan, „Characteristics of titanium nitride films grown by pulsed laser deposition“, *Journal of Materials Research*, Ausg. 11 Nr. 6, Cambridge University Press, 1996, S. 1458–1469.

- [153] R. W. G. Wyckoff, *Crystal structures*, Buch, Interscience Publishers, 1963.
- [154] E. Alfonso, J. Olaya & G. Cubillos, „Thin film growth through sputtering technique and its applications“, in *Crystallization - Science and technology*, Herausgeber: M. R. B. Andreetta, 2012, S. 397–431.
- [155] Y. Hoshi, E. Suzuki & H. Shimizu, „Control of crystal orientation of Ti thin films by sputtering“, *Electrochimica Acta*, Ausg. 44 Nr. 21, Elsevier, 1999, S. 3945–3952.
- [156] V. Chawla, R. Jayaganthan, A. K. Chawla & R. Chandra, „Microstructural characterizations of magnetron sputtered Ti films on glass substrate“, *Journal of Materials Processing Technology*, Ausg. 209 Nr. 7, Elsevier, 2009, S. 3444–3451.
- [157] I. Kohatsu & J. W. McCauley, „Re-examination of the crystal structure of α - Si_3N_4 “, *Materials Research Bulletin*, Ausg. 9, Elsevier, 1974, S. 917–920.
- [158] P. Yang, H.-K. Fun, I. A. Rahman & M. I. Saleh, „Two phase refinements of the structures of α - Si_3N_4 and β - Si_3N_4 made from rice husk by Rietveld analysis“, *Ceramics International*, Ausg. 21, Elsevier, 1995, S. 137–142.
- [159] L. Levien, C. T. Prewitt & D. J. Weidner, „Structure and elastic properties of quartz at pressure“, *American Mineralogist*, Ausg. 65, Mineralogical Society of America, 1980, S. 920–930.
- [160] I. Idrestedt & C. Brosset, „Structure of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ “, *Acta Chemica Scandinavica*, Ausg. 18, Publishing Association Acta Chemica Scandinavica, 1964, S. 1879–1886.
- [161] T. R. Dulski, *A manual for the chemical analysis of metals*, Buch, ASTM International, 1996.
- [162] C. E. Suarez, *Light metals 2012*, Buch, Springer, 2016.
- [163] S. Chyou, H. Shih & T. Chen, „On the corrosion characterization of titanium nitride in sulfuric acid solution“, *Corrosion Science*, Ausg. 35, Elsevier, 1993, S. 337–347.
- [164] L. Edström, *Fundamental studies on peak shapes in liquid chromatography*, Lizentiatsarbeit, Universität Uppsala, 2010.
- [165] A. J. Dowling, M. Ghantasala, E. D. Doyle & E. Harvey, „Selective wet-etching of filtered-arc-deposited TiN films on Cr sacrificial layers“, Tagungsband: *SPIE: Device and Process Technologies for MEMS, Microelectronics and Photonics III*, Ausg. 5276, Perth (Australien), 2004.

- [166] R. A. Levy, *Reduced thermal processing for ULSI*, Buch, Springer, 1989.
- [167] A. Mumtaz & W. H. Class, „Color of titanium nitride prepared by reactive DC magnetron sputtering“, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, Ausg. 20 Nr. 3, American Institute of Physics, 1982, S. 345–348.
- [168] S. Roberts, A. Cole, K. C. Heasman, S. Devenport, M. D. Brown & T. M. Bruton, „Process development of coloured LGBC solar cells for BIPV applications“, Tagungsband: 22nd *European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Mailand (Italien), 2007.
- [169] R. Zorich, „Wafer cleaning techniques“, in *Handbook of quality integrated circuit manufacturing*, Herausgeber: K. Reinhardt & W. Kern, Academic Press, 1991, S. 161–199.
- [170] S. D. Hossain & M. F. Pas, „Heated SC1 solution for selective etching and resist particulate removal“, *Journal of The Electrochemical Society*, Ausg. 140 Nr. 12, The Electrochemical Society, 1993, S. 3604–3606.
- [171] H. O. Pierson, *Handbook of refractory carbides and nitrides: Properties, characteristics, processing and applications*, Buch, William Andrew, 1996.
- [172] T. Y. Tan & U. Gösele, „Point defects, diffusion processes, and swirl defect formation in silicon“, *Applied Physics A*, Ausg. 37 Nr. 1, Springer, 1985, S. 1–17.
- [173] P. J. Cousins & J. E. Cotter, „The influence of diffusion-induced dislocations on high efficiency silicon solar cells“, *IEEE Transactions on Electron Devices*, Ausg. 53 Nr. 3, IEEE, 2006, S. 457–464.
- [174] A. Rohatgi, J. R. Davis, R. H. Hopkins, P. Rai-Choudhury, P. G. McMullin & J. R. McCormick, „Effect of titanium, copper and iron on silicon solar cells“, *Solid-State Electronics*, Ausg. 23 Nr. 5, Elsevier, 1980, S. 415–422.
- [175] N. E. Grant, V. P. Markevich, J. Mullins, A. R. Peaker, F. Rougieux, D. Macdonald & J. D. Murphy, „Permanent annihilation of thermally activated defects which limit the lifetime of float-zone silicon“, *Physica Status Solidi (A)*, Ausg. 213 Nr. 11, John Wiley & Sons, 2016, S. 2844–2849.
- [176] N. E. Grant, F. E. Rougieux, D. Macdonald, J. Bullock & Y. Wan, „Grown-in defects limiting the bulk lifetime of p-type float-zone silicon wafers“, *Journal of Applied Physics*, Ausg. 117 Nr. 5, American Institute of Physics, 2015, S. 055 711.

- [177] T. Niewelt, A. Richter, T. C. Kho, N. E. Grant, R. S. Bonilla, B. Steinhauser, J.-I. Polzin, F. Feldmann, M. Hermle, J. D. Murphy u. a., „Taking monocrystalline silicon to the ultimate lifetime limit“, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Ausg. 185, Elsevier, 2018, S. 252–259.
- [178] N. E. Grant, V. P. Markevich, J. Mullins, A. R. Peaker, F. Rougieux & D. Macdonald, „Thermal activation and deactivation of grown-in defects limiting the lifetime of float-zone silicon“, *Physica Status Solidi (RRL)*, Ausg. 10 Nr. 6, John Wiley & Sons, 2016, S. 443–447.
- [179] D. Sperber, A. Herguth & G. Hahn, „Instability of dielectric surface passivation quality at elevated temperature and illumination“, *Energy Procedia*, Ausg. 92, Elsevier, 2016, S. 211–217.
- [180] J. Schmidt, F. Werner, B. Veith, D. Zielke, S. Steingrube, P. P. Altermatt, S. Gatz, T. Dullweber & R. Brendel, „Advances in the surface passivation of silicon solar cells“, *Energy Procedia*, Ausg. 15, Elsevier, 2012, S. 30–39.
- [181] J. Schmidt & A. G. Aberle, „Accurate method for the determination of bulk minority-carrier lifetimes of mono-and multicrystalline silicon wafers“, *Journal of Applied Physics*, Ausg. 81 Nr. 9, American Institute of Physics, 1997, S. 6186–6199.
- [182] K. R. McIntosh & R. A. Sinton, „Uncertainty in photoconductance lifetime measurements that use an inductive-coil detector“, Tagungsband: *23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Valencia (Spanien), 2008, S. 77–82.
- [183] A. Cuevas, M. J. Kerr & J. Schmidt, „Passivation of crystalline silicon using silicon nitride“, Tagungsband: *3rd IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, IEEE, Osaka (Japan), 2003, S. 913–918.
- [184] A. Dastgheib-Shirazi, H. Haverkamp, B. Raabe, F. Book & G. Hahn, „Selective emitter for industrial solar cell production: a wet chemical approach using a single side diffusion process“, Tagungsband: *23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Valencia (Spanien), 2008, S. 1197–1199.
- [185] J. Schmidt, M. Kerr & A. Cuevas, „Surface passivation of silicon solar cells using plasma-enhanced chemical-vapour-deposited SiN films and thin thermal SiO₂/plasma SiN stacks“, *Semiconductor Science and Technology*, Ausg. 16 Nr. 3, IOP Publishing, 2001, S. 164.

- [186] B. Lenkeit, S. Steckemetz, F. Artuso & 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 and Solar Cells*, Ausg. 65 Nr. 1, Elsevier, 2001, S. 317–323.
- [187] J. Schmidt, J. D. Moschner, J. Henze, S. Dauwe & R. Hezel, „Recent progress in the surface passivation of silicon solar cells using silicon nitride“, Tagungsband: *19th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Paris (Frankreich), 2004, S. 391–396.
- [188] S. Davidson, „Surface damage produced by sputtering of silicon“, *Journal of Materials Science*, Ausg. 7 Nr. 4, Springer, 1972, S. 473–474.
- [189] B. Demarex, S. De Wolf, A. Descoedres, Z. Charles Holman & C. Ballif, „Damage at hydrogenated amorphous/crystalline silicon interfaces by indium tin oxide overlayer sputtering“, *Applied Physics Letters*, Ausg. 101 Nr. 17, American Institute of Physics, 2012, S. 171 604.
- [190] D. Skorka, N. Brinkmann, A. Gorgulla, G. Hahn & B. Terheiden, „Changes in passivation quality of PECV-deposited hydrogenated amorphous silicon layers used in solar cells due to sputter deposition of TCOs“, Tagungsband: *28th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Paris (Frankreich), 2013, S. 1162–1165.
- [191] X. Zhang, A. Cuevas, B. Demarex & S. De Wolf, „Sputtered hydrogenated amorphous silicon for silicon heterojunction solar cell fabrication“, *Energy Procedia*, Ausg. 55, Elsevier, 2014, S. 865–872.
- [192] F. Book, *Hocheffiziente Industriesolarzellen mit selektiver Oberflächendotierung*, Dissertation, Universität Konstanz, 2014.
- [193] A. Mette, D. Pysch, G. Emanuel, D. Erath, R. Preu & S. W. Glunz, „Series resistance characterization of industrial silicon solar cells with screen-printed contacts using hotmelt paste“, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Ausg. 15 Nr. 6, John Wiley & Sons, 2007, S. 493–505.
- [194] S. Suckow, T. M. Pletzer & H. Kurz, „Fast and reliable calculation of the two-diode model without simplifications“, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Ausg. 22 Nr. 4, John Wiley & Sons, 2014, S. 494–501.

- [195] S. Rißland & O. Breitenstein, „Considering the distributed series resistance in a two-diode model“, *Energy Procedia*, Ausg. 38, Elsevier, 2013, S. 167–175.
- [196] P. Campbell & M. A. Green, „Light trapping properties of pyramidally textured surfaces“, *Journal of Applied Physics*, Ausg. 62 Nr. 1, American Institute of Physics, 1987, S. 243–249.
- [197] S. Joos, *Analyse der Grenzfläche zwischen kristallinem Silizium und dielektrischen Schichten zur Oberflächenpassivierung*, Dissertation, Universität Konstanz, 2014.
- [198] A. Cuevas, „Physical model of back line-contact front-junction solar cells“, *Journal of Applied Physics*, Ausg. 113 Nr. 16, American Institute of Physics, 2013, S. 164 502.
- [199] X. Loozen, J. B. Larsen, F. Dross, M. Aleman, T. Bearda, B. O’Sullivan, I. Gordon & J. Poortmans, „Passivation of a metal contact with a tunneling layer“, *Energy Procedia*, Ausg. 21, Elsevier, 2012, S. 75–83.
- [200] C. Battaglia, X. Yin, M. Zheng, I. D. Sharp, T. Chen, S. McDonnel, A. Azcatl, C. Carraro, B. Ma, R. Maboudian, R. M. Wallace & A. Javey, „Hole selective MoO_x contact for silicon solar cells“, *Nano Letters*, Ausg. 14, American Chemical Society, 2014, S. 967–971.
- [201] C. Battaglia, S. M. De Nicolas, S. De Wolf, X. Yin, M. Zheng, C. Ballif & A. Javey, „Silicon heterojunction solar cell with passivated hole selective MoO_x contact“, *Applied Physics Letters*, Ausg. 104 Nr. 11, American Institute of Physics, 2014, S. 113 902.
- [202] J. Bullock, M. Hettick, J. Geissbühler, A. J. Ong, T. Allen, C. M. Sutter-Fella, T. Chen, H. Ota, E. W. Schaler, S. De Wolf u. a., „Efficient silicon solar cells with dopant-free asymmetric heterocontacts“, *Nature Energy*, Ausg. 1 Nr. 3, Nature Publishing Group, 2016, S. 15 031.
- [203] A. Richter, J. Benick, F. Feldmann, A. Fell, M. Hermle & S. W. Glunz, „n-Type Si solar cells with passivating electron contact: Identifying sources for efficiency limitations by wafer thickness and resistivity variation“, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Ausg. 173, Elsevier, 2017, S. 96–105.
- [204] T. Hara, K. Tani, K. Inoue, S. Nakamura & T. Murai, „Formation of titanium nitride layers by the nitridation of titanium in high-pressure ammonium ambient“, *Applied Physics Letters*, Ausg. 57 Nr. 16, American Institute of Physics, 1990, S. 1660–1662.
- [205] A. Zhecheva, W. Sha, S. Malinov & A. Long, „Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods“, *Surface and Coatings Technology*, Ausg. 200 Nr. 7, Elsevier, 2005, S. 2192–2207.

- [206] I. Kovalev, K. Kuznetsov, V. Y. Zufman, A. Ogarkov, S. Shevtsov, S. Kannykin, A. Chernyavskii & K. Solntsev, „High-temperature titanium nitridation kinetics“, *Inorganic Materials*, Aug. 52 Nr. 12, Springer, 2016, S. 1230–1234.
- [207] H. S. Park, J. M. Lee, S. W. Lee, J. H. Seo, K. M. Koo, H. B. Lee, J. H. Jang, D. K. Park, I. S. Park, G. H. Choi, U. I. Chung & J. T. Moon, „Plasma-induced damage on sub-5 nm gate oxide by PECVD-Ti process“, Tagungsband: *8th International Symposium on Plasma- and Process-Induced Damage*, Corbeil-Essonnes (Frankreich), 2003, S. 24–27.
- [208] J. Hu, M. Ameen, G. Leusink, D. Webb & J. T. Hillman, „Electrical properties of Ti/TiN films prepared by chemical vapor deposition and their applications in submicron structures as contact and barrier materials“, *Thin Solid Films*, Aug. 308, Elsevier, 1997, S. 589–593.
- [209] W.-F. Wu, K.-L. Ou, C.-P. Chou & J.-L. Hsu, „PECVD Ti/TiN_x barrier with multilayered amorphous structure and high thermal stability for copper metallization“, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Aug. 6 Nr. 2, The Electrochemical Society, 2003, G27–G29.
- [210] T.-Y. Huang, W.-P. Liang, K.-H. Su, C.-R. Wu, Y.-C. Lin, W. Satoshi & J. P. Lin, „Effects of TiCl₄-based PECVD-Ti/CVD-TiN barrier layers on the BF₂-doped Si for contact plug technology“, *ECS Transactions*, Aug. 6 Nr. 12, The Electrochemical Society, 2007, S. 15–20.
- [211] J. C. Hu, T. C. Chang, L. J. Chen, Y. L. Yang, S. Y. Chen & C. Y. Chang, „Investigation on multilayered chemical vapor deposited Ti/TiN films as the diffusion barriers in Cu and Al metallization“, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, Aug. 17 Nr. 4, American Institute of Physics, 1999, S. 2389–2393.
- [212] D. R. Sparks, „Plasma etching of Si, SiO₂, Si₃N₄, and resist with fluorine, chlorine, and bromine compounds“, *Journal of The Electrochemical Society*, Aug. 139 Nr. 6, The Electrochemical Society, 1992, S. 1736–1741.
- [213] K.-H. Kwon, Y. Kim, A. Kfremov & K. Kim, „On the dry etch mechanisms of Y₂O₃, SiO₂, and Si₃N₄ in a Cl₂/BCl₃ inductively coupled plasma“, *Journal of The Korean Physical Society*, Aug. 58, Springer, 2011, S. 467–471.
- [214] M. Pospischil, K. Zengerle, J. Specht, G. Birkle, P. Koltay, R. Zengerle, A. Henning, M. Neidert, C. Mohr & F. Clement, „Investigations of thick-film-paste rheology for dispensing applications“, *Energy Procedia*, Aug. 8, Elsevier, 2011, S. 449–454.

- [215] M. Pospischil, M. Klawitter, M. Kuchler, J. Specht, H. Gentischer, R. Efinger, C. Kroner, M. Luegmair, M. König & M. Hörteis, „Process development for a high-throughput fine line metallization approach based on dispensing technology“, *Energy Procedia*, Ausg. 43, Elsevier, 2013, S. 111–116.
- [216] M. Pospischil, M. Kuchler, M. Klawitter, C. Rodriguez, M. Padilla, R. Efinger, M. Linse, A. Padilla, H. Gentischer & M. König, „Dispensing technology on the route to an industrial metallization process“, *Energy Procedia*, Ausg. 67, Elsevier, 2015, S. 138–146.
- [217] F. Froes, S. Mashl, J. Hebeisen, V. Moxson & V. Duz, „The technologies of titanium powder metallurgy“, *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, Ausg. 56 Nr. 11, Springer, 2004, S. 46–48.
- [218] M. Qian & F. H. Froes, *Titanium powder metallurgy: science, technology and applications*, Buch, Butterworth-Heinemann, 2015.
- [219] T. H. Okabe, T. Oda & Y. Mitsuda, „Titanium powder production by preform reduction process (PRP)“, *Journal of Alloys and Compounds*, Ausg. 364 Nr. 1-2, Elsevier, 2004, S. 156–163.
- [220] S. Kaskel, K. Schlichte, G. Chaplais & M. Khanna, „Synthesis and characterisation of titanium nitride based nanoparticles“, *Journal of Materials Chemistry*, Ausg. 13 Nr. 6, Royal Society of Chemistry, 2003, S. 1496–1499.
- [221] M. Drygas, C. Czosnek, R. T. Paine & J. F. Janik, „Two-stage aerosol synthesis of titanium nitride TiN and titanium oxynitride TiO_xN_y nanopowders of spherical particle morphology“, *Chemistry of Materials*, Ausg. 18 Nr. 13, American Chemical Society, 2006, S. 3122–3129.
- [222] A. Attar, M. Halali, M. Sobhani & R. T. Ghandehari, „Synthesis of titanium nano-particles via chemical vapor condensation processing“, *Journal of Alloys and Compounds*, Ausg. 509 Nr. 19, Elsevier, 2011, S. 5825–5828.
- [223] A. V. Mohammadi & M. Halali, „Synthesis and characterization of pure metallic titanium nanoparticles by an electromagnetic levitation melting gas condensation method“, *RSC Advances*, Ausg. 4 Nr. 14, Royal Society of Chemistry, 2014, S. 7104–7108.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist mit der Unterstützung einiger wichtiger Personen entstanden. Meine persönliche Wertschätzung gilt

Prof. Dr. Giso Hahn für die vertrauensvolle Vergabe der Forschungsaufgabe, seine stets offenen Türen und die Betreuung bei der Entstehung dieser Arbeit,

Prof. Dr. Johannes Boneberg für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens,

Stefanie Riegel und Axel Herguth für die Koordination des KONSENS Projektes, in dessen Rahmen Teile dieser Arbeit entstanden sind,

Dr. Markus König und Dr. Matthias Hörteis für die Zusammenarbeit im KONSENS Projekt,

Dr. Felix Book für die Betreuung bei dem Entwurf wesentlicher Untersuchungen dieser Arbeit,

Bärbel Rettenmaier, Lisa Mahlstaedt, Florian Mutter, Christian Gründler, Leonard Kraus und Matthias Hagner für die immer hilfsbereite technische Unterstützung in den Laboren am Sonnenbühl und Gießberg,

Annika Zuschlag, Stefanie Riegel, Dr. Susanne Fritz und Adnan Hammud für die Unterstützung am Rasterelektronenmikroskop,

Prof. Dr. Fonin, Prof. Dr. Polarz und Dr. Daniela Lehr für die freundliche Kooperation zur Arbeit an diversen Röntgen-Diffraktometern,

Dr. Philipp Blumhardt, Dr. Martin Großmann, Dr. Martin Winterhalder, Dr. Delia Brick und Axel Herguth für das Lektorat dieser Arbeit,

sowie allen Büro- und Arbeitskolleg*innen während meiner Zeit in der Arbeitsgruppe Photovoltaik.

