

HYDRA

Schlussbericht

Förderkennzeichen: 03EE1052D

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Danksagung

Das Forschungsprojekt HYDRA wurde in der Zeit vom 01.03.2020 bis zum 30.11.2023 durch den Projektträger Jülich (PTJ) unter dem Förderkennzeichen 03EE1052D betreut. Die Finanzierung erfolgte aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (zum Laufzeitbeginn noch Bundesministerium für Wirtschaft und Energie), wofür wir uns herzlich bedanken.

Das Vorhaben wurde als Verbundprojekt vom Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, Freiburg, und den Verbundpartnern Universität Freiburg, Universität Konstanz und centrotherm international AG gemeinsam durchgeführt. Dieser Bericht beinhaltet eine Beschreibung der Arbeiten und Ergebnisse des Verbundpartners Fraunhofer ISE im Teilprojekt 03EE1052D. Für die Arbeiten in den angeschlossenen Teilprojekten werden separate Abschlussberichte (Fkz.: 03EE1052A/B/C) von Seiten der Verbundpartner eingereicht.

HYDRA

Wasserstoff in Silizium für Solarzellen – Fluch und Segen

Teilvorhaben TP 2

„Einfluss von Wasserstoff auf Volumen- und Schichteigenschaften bei der
Solarzellenprozessierung“

Dr. Martin Schubert, Dr. Florian Schindler

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE
in Freiburg

Förderkennzeichen: 03EE1052D

Berichtszeitraum: 01.03.2020 – 30.11.2023

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Inhalt

1. Ausgangssituation des Vorhabens	5
1.1 Aufgabenstellung.....	5
Gesamtziel des Verbundprojekts	5
Gesamtziel des Teilprojekts.....	6
Wissenschaftliche/technische Arbeitsziele des Verbundprojekts	6
Wissenschaftliche/technische Arbeitsziele des Teilprojekts.....	7
1.2 Voraussetzungen	7
1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens	7
1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand	10
1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	13
2. Ablauf und Ergebnisse des Vorhabens	14
2.1 Verwendung der Zuwendung und Ergebnisse	14
2.1.1 AP 1: Wasserstoff in kristallinem Silizium	15
2.1.2 AP 2: Wasserstoff in funktionalen Schichtsystemen und am Interface zum kristallinen Silizium.....	43
2.1.3 AP 3: Entwicklung von Optimierungsstrategien.....	48
2.2 Zahlenmäßiger Nachweis	66
2.3 Notwendigkeit der Arbeit.....	66
2.4 Verwertbarkeit der Ergebnisse.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
2.5 Relevante Ergebnisse von dritter Seite	67
2.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen	67
3. Anlage.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
3.1 Erfolgskontrollbericht.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
3.2 Berichtsblatt	Fehler! Textmarke nicht definiert.

1. Ausgangssituation des Vorhabens

1.1 Aufgabenstellung

Gesamtziel des Verbundprojekts

Wasserstoff zeigt sowohl positive als auch negative Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften von Silizium. In diesem Projekt wurden die physikalischen Ursachen hierfür analysiert und Strategien entwickelt, Wasserstoff in einem für die Zellperformance förderlichen Zustand im Silizium vorliegen zu haben.

Zu Beginn des Vorhabens wusste man, dass eingebrachter H nachweislich in der Lage ist, extrinsische und intrinsische Defekte sowohl im Silizium-Volumen als auch an der Oberfläche zu passivieren. So konnte gezeigt werden, dass H eine entscheidende Rolle bei einigen der wichtigsten Materialverbesserungen spielt: (i) der Regeneration des Bor-Sauerstoff (BO) korrelierten Defekts, (ii) der Passivierung von schädlichen Korngrenzen und anderen Kristalldefekten in multikristallinem Si, (iii) der Verbesserung der Oberflächenpassivierung durch H-haltige dielektrische Schichten sowie (iv) bei passivierenden Kontaktsystemen wie z. B. TOPCon (tunnel oxide passivated contacts). Andererseits hatten aktuellere Untersuchungen darauf hingedeutet, dass H in bestimmten Konfigurationen selbst einen schädlichen Defekt bilden oder dessen Bildung unterstützen kann und für die LeTID (light and elevated temperature induced degradation) - Degradation verantwortlich ist. Dieses Projekt setzte sich daher zum Ziel, die bislang unbekannten Wirkmechanismen und die Kinetik von H in Si qualitativ und quantitativ zu verstehen, um darauf aufbauend Optimierungsstrategien und geeignete, industriell einsetzbare Schichtsysteme zum Umgang mit H für unterschiedlichste Fragestellungen im Bereich der kristallinen Si-Photovoltaik zu entwickeln. Der Fokus lag auf der Erarbeitung und Bereitstellung von notwendigem Wissen zum Einfluss von H auf auftretende Degradationsphänomene für weitere Projekte mit dem Ziel, unter Arbeitsbedingungen langzeitstabile Hocheffizienz-Solarzellen und -module zu erhalten. Gegebenenfalls sollten Anpassungen der existierenden Anlagen für die industrielle Massenfertigung hinsichtlich einer optimalen Prozessführung durchgeführt werden, wobei darauf geachtet werden musste, dass bei der Optimierung des H-Haushalts nicht parallel andere gewünschte Eigenschaften der dielektrischen Schichtsysteme negativ beeinflusst wurden. Die Ergebnisse waren daher für alle laufenden und zukünftigen Zellentwicklungsprojekte für aktuell in der Industrie implementierte und insbesondere für zukünftige Hocheffizienz-Solarzellkonzepte auf Si-Basis von zentraler Bedeutung. Da es sich um teilweise sehr grundlegende Fragestellungen und Experimente handelte, konnten diese Punkte nicht im erforderlichen Umfang in den Zellentwicklungsprojekten durchgeführt werden, obwohl sie für die weitere erfolgreiche Entwicklung der Hocheffizienz-Solarzellenkonzepte von entscheidender Bedeutung sind.

Im Rahmen des Projekts HYDRA sollte das benötigte Grundlagenverständnis von H in Si geschaffen werden, um daraus abgeleitet Optimierungsstrategien und industriell umsetzbare dielektrische Schichtsysteme für Si-Solarzellen (weiter)entwickeln zu können (siehe Abbildung 1). Insbesondere sollte dabei untersucht werden, wie die Bildung von H-korrelierten Defekten, wie beispielsweise LeTID, vermieden, der BO-Defekt trotzdem passiviert und die langzeitstabile Passivierung sowohl von Materialdefekten im Volumen als auch von Oberflächen verbessert werden können. Voraussetzung hierfür ist die Kenntnis der Antworten zu folgenden Fragen:

- Wieviel Wasserstoff wird im kristallinen Silizium(c-Si) Volumen benötigt, ab wann ist es zu viel?
- Wie liegt der Wasserstoff im c-Si Volumen vor?
- Wie homogen verteilt sich Wasserstoff im c-Si Volumen?
- Wie gelangt der Wasserstoff aus den Schichtsystemen ins c-Si Volumen?
- Wie bewegt sich der Wasserstoff im Schichtsystem und im c-Si Volumen?
- Welche Rolle spielen dabei Grenzflächen?
- Wie kann eine Schicht mit ausreichend Wasserstoff präpariert werden?
- Können Barriere-Schichten ggfs. die Ein- und Ausdiffusion von Wasserstoff steuern?
- Welchen Einfluss spielt die Anwesenheit von (Überschuss-)Ladungsträgern, bzw. wie lassen sich die Ladungszustände von Defekten und Wasserstoff damit manipulieren?

- Gibt es zeitliche Veränderungen?

Auf Basis der Beantwortung dieser Fragen sollte geklärt werden:

- Lassen sich die aus den Antworten auf die oben formulierten Fragen abgeleiteten Optimierungsstrategien im industriellen Maßstab umsetzen?
- Welche Restriktionen ergeben sich bei einer industriellen Umsetzung unter Berücksichtigung der Multifunktionalität des dielektrischen Schichtsystems und der Einzelprozessschritte sowie der Wirtschaftlichkeit?

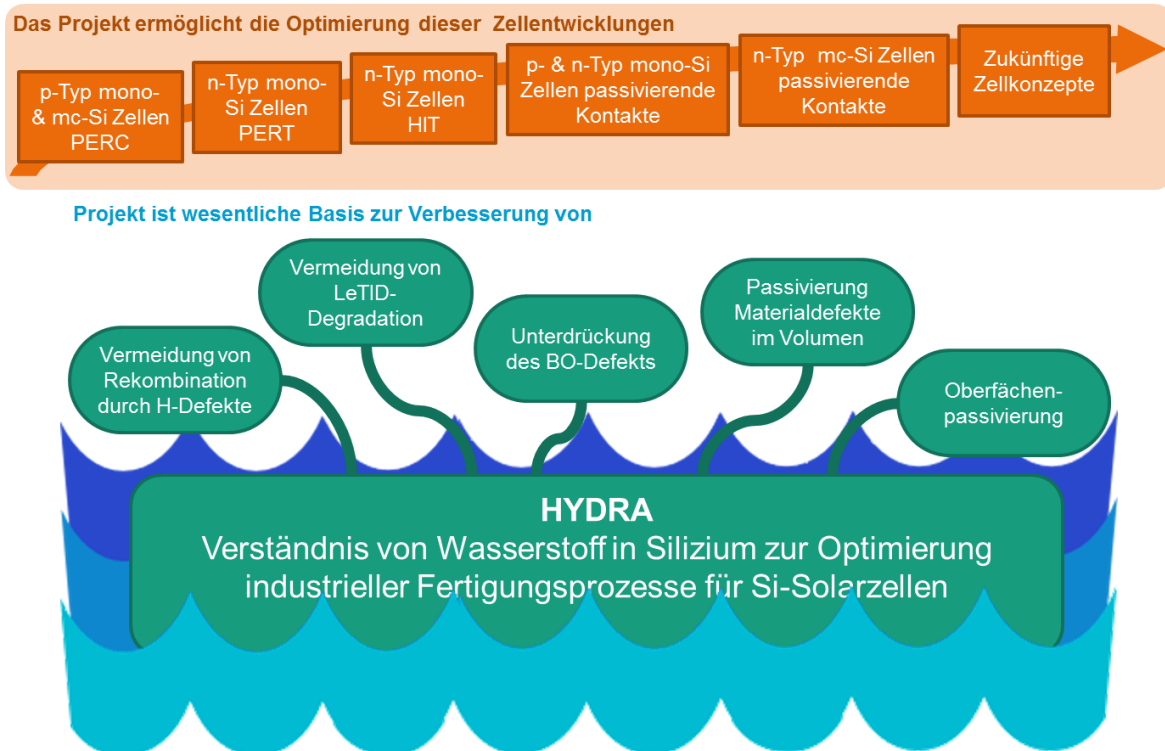


Abbildung 1: Schematische Beschreibung des Projekts HYDRA

Gesamtziel des Teilprojekts

Die Arbeiten am Fraunhofer ISE fokussierten sich vor allem auf das Zusammenspiel zwischen grundlegenden physikalischen Mechanismen und die technologische Umsetzung: Die enge Verzahnung von Charakterisierungs- und Technologieabteilung boten dabei ideale Voraussetzungen, die grundlegenden physikalischen Erkenntnisse hinsichtlich technologischer Realisierbarkeit zu überprüfen und Prozessparameter in einer Feedbackschleife aus Probenherstellung mit angepassten Parametern und nachfolgender Probencharakterisierung zu optimieren.

Wissenschaftliche/technische Arbeitsziele des Verbundprojekts

Aus den oben genannten Fragestellungen ergaben sich die folgenden wissenschaftlichen Arbeitsziele:

- Bestimmung der Diffusivität in Abhängigkeit von Beleuchtung und Temperatur zur Bestimmung der Kinetik von Wasserstoff in c-Si und Passivierungsschichten
- Experimente mit Deuterium für den quantitativen Nachweis eindiffundierten (schweren) Wasserstoffs
- Untersuchung der Wasserstoffdiffusion und -anlagerung in Schichtsystemen und passivierenden Kontakten (u. a. TOPCon, amorphes Silizium (a-Si))
- Modellbildung und quantitative numerische Analyse der Wasserstoffdiffusion und Reaktionskinetik

- Quantitative Bestimmung des Wasserstoffeinflusses auf die Materialdegradation und -regeneration unter Arbeitsbedingungen bzw. Vermeidungsstrategien
- Aufzeigen des Verbesserungspotentials und Entwicklung von Optimierungsstrategien für unterschiedliche Si-Materialien und Solarzellkonzepte
- Anpassung der existierenden Abscheide- und Prozesstechnologien und -anlagen, um die aufgezeigten Optimierungsstrategien unter industriellen Einsatzbedingungen und Aspekten der Wirtschaftlichkeit umsetzen zu können

Wissenschaftliche/technische Arbeitsziele des Teilprojekts

Im Teilprojekt des Fraunhofer ISE sollten davon folgende wissenschaftlichen Arbeitsziele erreicht werden:

- Entwicklung von Messmethoden zur Detektion von Wasserstoffkomplexen
- Erarbeitung des Verständnisses des Zusammenspiels aus grundlegenden physikalischen Mechanismen und technologischer Umsetzung
- Überprüfung der technologischen Realisierbarkeit von notwendigen Prozessanpassungen
- Analyse von Hydrogenierungsprozessen auf die Rekombination am Interface
- Probenherstellung mit angepassten Parametern
- Probencharakterisierung hinsichtlich Veränderung des Degradationsverhaltens
- Optimierung von Prozessparametern in einer Feedbackschleife aus Probenherstellung und Charakterisierung

1.2 Voraussetzungen

Die gesamte Bandbreite der für das Forschungsprojekt notwendigen Kompetenzen und Forschungsinhalte wurde durch die an diesem Verbundprojekt beteiligten Partner abgedeckt. Jede Einrichtung hatte ihre eigenen Schwerpunkte und brachte die Expertise auf diesen Arbeitsgebieten in das Forschungsprojekt mit ein. Die dadurch entstehenden inhaltlichen Schnittmengen ermöglichten es, dass mehrere Projektpartner eine spezielle Fragestellung gemeinsam bearbeiten und aufgrund der Synergieeffekte schneller zu erfolgreichen Ansätzen und Ergebnissen gelangen konnten.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Verbundprojekt HYDRA war ein Zusammenschluss von drei deutschen Forschungsinstituten und zwei deutschen Industriepartnern, deren gemeinsames Ziel in der Erforschung der Wasserstoffeigenschaften, seiner Komplexe und Reaktionen in Silizium für Solarzellen bestand. Die Mitglieder des Forschungsverbunds HYDRA hatten schon in mehreren früheren Projekten zusammengearbeitet. Die Besonderheit des HYDRA-Konsortiums machte daher aus, dass die Forschungspartner in der Vergangenheit eine sehr effiziente Zusammenarbeit entwickelt haben, die vielfältige Synergien freisetzt und auf die im Projekt HYDRA aufgebaut werden konnte.

Der Forschungscluster umfasste die folgenden vier Teilprojekte:

03EE1052A

„Kinetik und Defektreaktionen von Wasserstoff in kristallinem Silizium und funktionalen Schichten“

Universität Konstanz - Mathematisch- Naturwissenschaftliche Sektion - Fachbereich Physik - Abt.

Photovoltaik

Teilprojektleiter: Prof. Dr. Giso Hahn

03EE1052B

„Grundlegende Eigenschaften von Wasserstoff - Experimente und Modellierung“

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg - Technische Fakultät - Institut für Nachhaltige Technische Systeme (INATECH) - Professur für Photovoltaische Energiekonversion

Teilprojektleiter: Prof. Dr. Stefan Glunz

03EE1052C

„Wasserstoff in Silizium für Solarzellen“

centrotherm international AG

Teilprojektleiter: Dr. Thomas Pernau

03EE1052D

„Einfluss von Wasserstoff auf Volumen- und Schichteigenschaften bei der Solarzellenprozessierung“

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE)

Teilprojektleiter: Dr. Martin Schubert

Eine Übersicht über die vier Arbeitsschwerpunkte ist in *Abbildung 2* zu sehen.

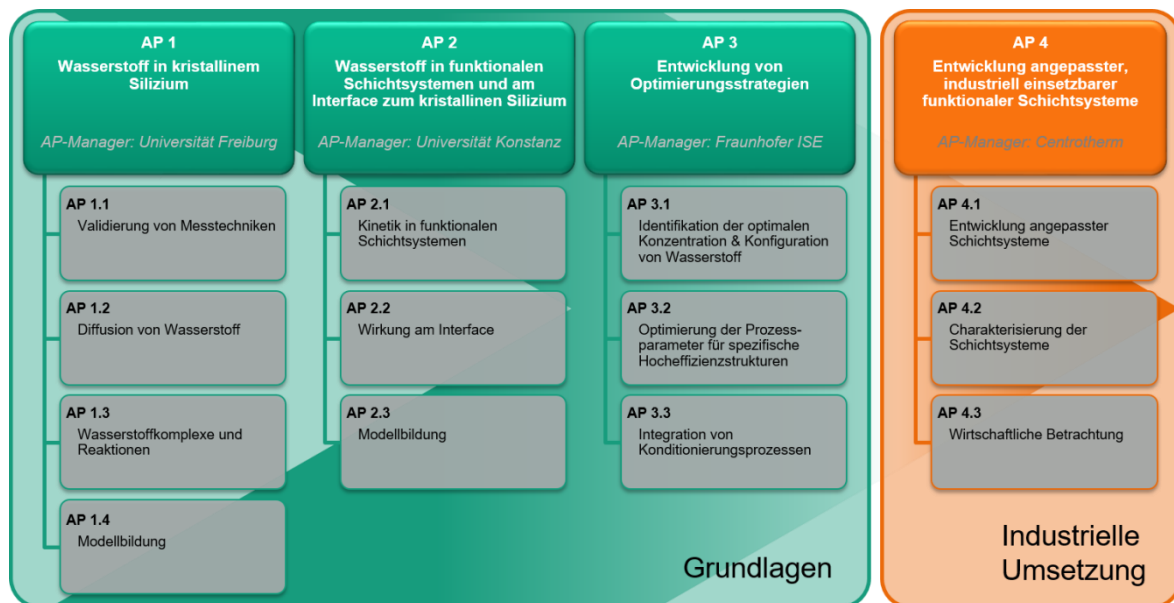


Abbildung 2: Schematische Beschreibung der Arbeitspakete

Die durchgeführten Arbeiten umfassten eine Vielzahl von Material- und Prozesskombinationen sowie umfangreiche Analysen zum Verhalten von H in c-Si bzw. in funktionalen Schichten sowie an der Grenzfläche zum c-Si. Dazu kamen Langzeitmessungen, zum Teil über Wochen und Monate, um den Einfluss von H auf Degradations- und Regenerationsphänomene zu untersuchen. All diese Untersuchungen konnten in der notwendigen Tiefe und Umfang nicht von einem einzelnen Institut oder Industriepartner allein geleistet werden können. Zur effektiven Bearbeitung der Fragestellungen war daher eine Aufteilung der Arbeiten auf die Projektteilnehmer unerlässlich.

Um die erforderlichen Untersuchungen abzudecken und die für eine Modellbildung notwendigen Datensätze zeitnah zu erzeugen, erfolgte eine große Anzahl der zeitaufwendigen Charakterisierungs- und Degradationsuntersuchungen parallel in den Teilprojekten der Institutspartner. Zu Beginn des Projekts wurde in Absprache zwischen den Institutspartnern eine Versuchsmatrix der Material- und Prozesskombinationen erstellt, anhand der die zu priorisierenden Untersuchungen durch die Projektpartner festgelegt und auf die Kapazitäten der Institutspartner aufgeteilt wurden. Die Arbeiten wurden dabei so verteilt, dass die Spezialisierungen der einzelnen Institute hinsichtlich der Probenprozessierung und zur Verfügung stehenden Charakterisierungsmethoden ideal ausgenutzt wurden. Zwischen UKN, ISE und UFR wurden die durchgeführten Untersuchungen eng abgesprochen, um Doppelarbeit zu vermeiden und Synergieeffekte durch frühzeitige Zusammenführung der Einzelergebnisse bestmöglich zu nutzen.

Die Arbeiten in den APs 1-3 dienten u. a. zur Entwicklung industriell umsetzbarer Schichtsysteme bzw. Einzelprozessschritte, die in AP 4 untersucht werden sollten. Das vierte Arbeitspaket wurde maßgeblich durch die Firma centrotherm international AG übernommen. Indem centrotherm im HYDRA-Verbund in

einem Teilprojekt eigene Arbeiten verfolgen konnte, war es möglich, die aus den an den Instituten erzielten Erkenntnissen gewonnenen Schlussfolgerungen in eine industrielle Umgebung zu transferieren. Bei der Entwicklung dieser Schichtsysteme bzw. Einzelprozessschritte konnte auf die gesamte Bandbreite der in AP 1-3 aufgebauten Expertise und experimentellen Ergebnisse der in diesen APs tätigen Projektpartner zurückgegriffen werden.

Die Firma Wacker Chemie AG war als assoziierter Partner aktiv in das Projektkonsortium eingebunden.

Die ursprüngliche Planung der am Fraunhofer ISE durchgeführten Arbeiten sind im folgenden Balkenplan gezeigt:

Tabelle 1: Balkenplan der am ISE durchgeführten Arbeiten

			Projektjahr 1												Projektjahr 2												Projektjahr 3																							
			Q1				Q2				Q3				Q4				Q5				Q6				Q7				Q8				Q9				Q10				Q11				Q12			
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36												
AP 1	Wasserstoff in kristallinem Silizium																																																	
	UAP 1.1	Validierung der Messtechniken																																																
	UAP 1.2	Diffusion von Wasserstoff																																																
	UAP 1.3	Wasserstoffkomplexe und Reaktionen																																																
	UAP 1.4	Modellbildung																																																
AP 2	Wasserstoff in funktionalen Schichtsystemen und am Interface zum kristallinen Silizium																																																	
	UAP 2.1	Kinetik in funktionalen Schichtsystemen																																																
	UAP 2.2	Wirkung am Interface																																																
	UAP 2.3	Modellbildung																																																
AP 3	Entwicklung von Optimierungsstrategien																																																	
	UAP 3.1	Identifikation der optimalen Konzentration und Konfiguration von Wasserstoff																																																
	UAP 3.2	Optimierung der Prozessparameter für spezifische Hocheffizienzstrukturen																																																
	UAP 3.3	Integration von Konditionierungsprozessen																																																
AP 4	Entwicklung angepasster, industriell einsetzbarer funktionaler Schichtsysteme																																																	
	UAP 4.1	Entwicklung angepasster Schichtsysteme																																																
	UAP 4.2	Charakterisierung der Schichtsysteme																																																
	UAP 4.3	Wirtschaftliche Betrachtung																																																

Eine optimale und zielführende Bearbeitung der aufgelisteten Fragestellungen im Forschungsverbund wurde durch einen zuvor erarbeiteten Ablaufplan und die Festlegung von Meilensteinen gewährleistet und durch die Teilprojektleiter und die Koordination laufend überprüft.

Im Folgenden findet sich eine Liste der Meilensteine, an denen das Fraunhofer ISE beteiligt war, mit den ursprünglich angepeilten Zeitpunkten des Erreichens. Durch die Projektverlängerungen konnten die für den Gesamterfolg des Projekts relevanten Arbeiten nachgeholt und alle Meilensteine final erreicht werden. Eine ausführliche Erläuterung zu den Meilensteinen findet sich in Abschnitt 2.1.

- MS1.1a (M6) Die unterschiedlichen Methoden zum indirekten oder direkten Nachweis von Wasserstoff in kristallinem Silizium bzw. funktionalen Schichten wurden evaluiert und auf ihre Eignung für die geplanten Untersuchungen hin validiert. (UKN/ISE/UFR)
- MS1.3a (M24) Die dominierenden Komplexe bzw. Zustände von H in Si-Solarzellenvorläufern und Solarzellen sind identifiziert. (UKN/ISE/UFR)
- MS1.3b (M30) Die für Si-Solarzellenvorläufer und Solarzellen wichtigsten Reaktionspfade und ihre Dynamik (Kinetik) sind experimentell bestimmt. (UKN/ISE/UFR)
- MS2.2a (M18) Der Einfluss verschiedener Hydrogenierungsprozesse auf die Rekombination am Interface wurde untersucht. (UKN/ISE)
- MS2.3a (M12) Ein vorläufiges Modell zur Dynamik von Wasserstoff in funktionalen Schichten und an der Grenzschicht zu kristallinem Silizium liegt vor. (UKN/ISE/UFR)
- MS2.3b (M36) Ein detailliertes Modell zur Dynamik von Wasserstoff in funktionalen Schichten und an der Grenzschicht zu kristallinem Silizium liegt vor. (UKN/ISE/UFR)
- MS3.2a (M36) Es ist bekannt, ob durch angepasste Prozessparameter eine möglichst optimale Wasserstoffverteilung erreicht werden kann. (ISE)
- MS3.3a (M18) Es ist bekannt, ob Konditionierungsprozesse zu langfristig stabilen Lebensdauern der Minoritätsladungsträger auf hohem Niveau führen. (ISE/UKN)

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Die Interaktion von H mit Kristalldefekten in Si spielt eine Schlüsselrolle in allen Solarzelltechnologien auf Basis von c-Si. Die positiven Effekte, nämlich die Passivierung von Volumen- und Oberflächendefekten, sind grundsätzlich phänomenologisch bekannt und führten mithilfe eines besonders effektiven Passivierungsverfahrens kürzlich zu Rekordwerten der Offenklemmspannung [1]. Zusätzlich wurde eine wesentliche Rolle von H beim Regenerationsprozess des BO-Defekts nachgewiesen [2–5]. Auf der anderen Seite steht eine zu hohe H-Konzentration im Verdacht, einen weiteren schwerwiegenden Degradationsmechanismus (LeTID, light and elevated temperature induced degradation) zu verursachen [6–11].

Um sowohl den positiven Einfluss von H auf die Materialqualität zu garantieren und gleichzeitig Degradationseffekte im Feld zu vermeiden, ist die genaue Kontrolle, und damit ein präzises Verständnis des Verhaltens von H in c-Si entscheidend. Je nach Ladungszustand scheint sich sowohl die Diffusionskinetik von H als auch dessen Fähigkeit (geladene) Defekte zu passivieren erheblich zu ändern [12,13], wobei die zu Grunde liegenden physikalischen Effekte noch zu großen Teilen unverstanden sind. Zur Kinetik von (geladenem) H in c-Si gibt es eine Vielzahl von Arbeiten (z. B. [14–18]), die jedoch zu keinem einheitlichen Ergebnis kommen, da die experimentellen Bedingungen teils erheblich variieren, aber einen entscheidenden Einfluss auf die beobachtete Kinetik haben. Dies liegt höchstwahrscheinlich darin begründet, dass einerseits die Lage des Fermi-Niveaus (beeinflussbar z. B. durch Dotierung, Temperatur und Beleuchtung) entscheidenden Einfluss auf den Ladungszustand des Wasserstoffs hat, andererseits die im c-Si vorhandene Defektstruktur sowie die Bindungsart, in der H im Si vorliegt, die freie Diffusion von H in Abhängigkeit des Ladungszustandes verlangsamt („Trapping“). *Abbildung 3* zeigt eine Zusammenstellung der in unterschiedlichen Experimenten bestimmten effektiven Diffusionskoeffizienten (d. h. in Überlagerung der verschiedenen Ladungszustände und unter dem Einfluss von Trapping) von H in c-Si, die um viele Größenordnungen differieren. Eine möglichst genaue Kenntnis des effektiven Diffusionskoeffizienten, genauer des Diffusionsverhaltens in unterschiedlichen Ladungszuständen, ist jedoch notwendig, um die Kinetik der auftretenden Degradations- bzw. Regenerationsphänomene besser verstehen und optimieren zu können.

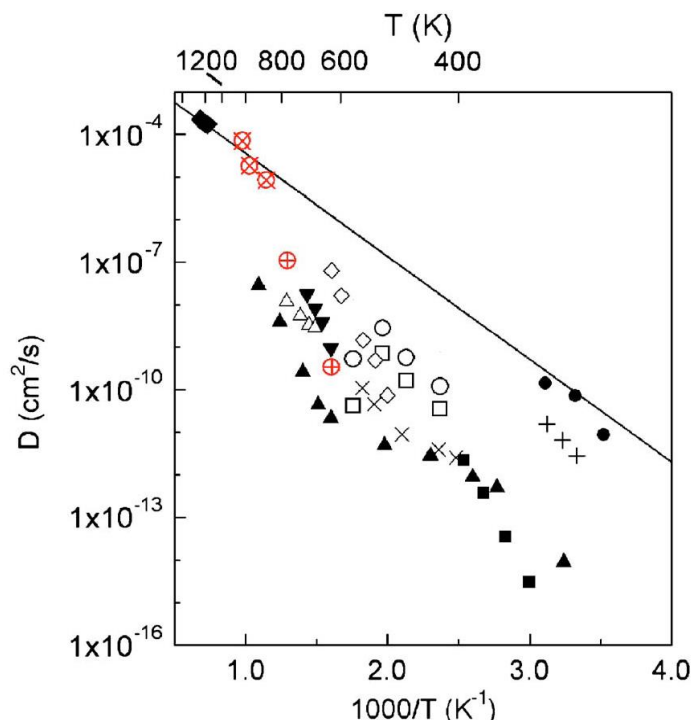


Abbildung 3: Aus unterschiedlichen Experimenten bestimmte Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in c-Si (aus [16]).

Als Quelle für H dienen in der Regel H-haltige dielektrische Schichten bzw. Schichtsysteme, die H bei hohen Temperaturen freisetzen können (z. B. in einem Feuerschritt). Daher ist auch die Kenntnis der Kinetik von H in diesen Schichtsystemen bei unterschiedlichen Temperaturen von entscheidender Bedeutung, um einerseits die in einem (Hochtemperatur-)Prozessschritt freigesetzte Menge an H und andererseits auch den Verlust durch Wiedereinlagerung in die Schicht bzw. eine Ausdiffusion durch die Schicht bei niedriger Temperatur (nach Versiegen der Freisetzung) dosieren zu können. H soll hierbei nicht nur in das Si-Volumen abgegeben werden, sondern gleichzeitig an der Grenzfläche zwischen c-Si und dielektrischer Schicht für eine möglichst gute Passivierung der c-Si Oberfläche sorgen. Es hat sich dabei gezeigt, dass die Kinetik sogar innerhalb eines Schichtsystems (z. B. $\text{SiN}_x\text{:H}$) je nach Abscheidungsparameter und -art stark variieren kann und die Dichte der dielektrischen Schicht dabei eventuell eine entscheidende Rolle spielt [19–21]. Quantitative Messungen oder Ergebnisse zur Kinetik von H in der Schicht selbst bezüglich der Abgabe in das c-Si liegen jedoch nicht vor.

Ein Beispiel für die essentielle Rolle, die H für die Passivierung der Oberfläche spielt, ist die Qualität des TOPCon-Schichtsystems [22], das aus einem Grenzflächenoxid und einer dotierten poly-Si-Schicht besteht. Aufgrund der Analogie zur Mikroelektronik wird vermutet, dass atomarer H zur Si/SiO_2 Grenzfläche diffundiert, dort „Dangling Bonds“ absättigt und somit die Grenzflächenzustandsdichte erheblich reduziert [23]. Allerdings ist bisher nicht bekannt, wie diese Hydrogenierung der Grenzfläche im Detail funktioniert und wie stabil sie ist. Zudem ist noch nicht bekannt, wie der H-Eintrag durch eine hochdotierte poly-Si Schicht in das Si-Volumen abläuft und ob er mit klassischen Regenerationsprozessen vereinbar ist.

Im abgelaufenen BMWi-geförderten Projekt SolarLIFE (FKZ 0325763) konnte gezeigt werden, dass auch die Oberflächenpassivierung unter Arbeitsbedingungen der Solarzelle degradieren (und wieder regenerieren) kann [24]. Auch für dieses erst kürzlich beobachtete Phänomen scheint H eine entscheidende Rolle zu spielen, wobei hierzu noch keine weiterführenden Kenntnisse vorliegen. Darüber hinaus konnten in SolarLIFE wichtige phänomenologische Ergebnisse zur Klärung der Ursache des LeTID-Phänomens erzielt werden, das zuerst in multikristallinem Material beobachtet wurde [25]. Insbesondere wurde als Bedingung für das Auftreten der Degradation das Vorhandensein von H-haltigen Schichten während des Feuerschritts festgestellt [10]. Desweiteren konnte gefolgert werden, dass für das Auftreten von LeTID die Anwesenheit von H im c-Si notwendig scheint, wobei nach dieser Deutung mehr H zu einer verstärkten Degradation führt. Die Dosierung der in c-Si vorhandenen Menge an H am Ende des Herstellungsprozesses der Solarzelle ist daher ein äußerst kritischer Parameter, der für die einzelnen Zellkonzepte getrennt optimiert werden muss. Hierfür ist jedoch nicht nur die möglichst genaue Kenntnis des H-Gehalts am Ende des Prozesses notwendig, sondern auch die Kenntnis darüber, in welcher Bindungsform H schädlich ist und vorliegt. Hierzu sind noch keine Erkenntnisse vorhanden.

Alternativ zur Verwendung von H für die Reduzierung der Rekombinationsaktivität von Kristalldefekten könnten Si-Materialien verwendet werden, die sehr defektarm sind und eine äußerst geringe Defektdichte aufweisen. Ein Beispiel für eine solche Materialklasse sind einkristalline Wafer, die nach dem Floatzone (FZ) Verfahren hergestellt werden. Dieses Kristallisationsverfahren ist jedoch deutlich teurer als die momentan für die PV zum Einsatz kommenden Techniken (einkristalline Czochralski(Cz)-Kristallzucht bzw. multikristallines(mc) Blockgussverfahren). Daher wird FZ-Si momentan aus wirtschaftlichen Gründen für die Massenproduktion in der PV nicht eingesetzt. Zudem konnte kürzlich gezeigt werden, dass auch p-Typ FZ-Si nach der Anwendung von Solarzellschritten, wie sie typischerweise im Solarzellenprozess eingesetzt werden (beispielsweise der Abscheidung einer H-reichen dielektrischen Schicht mit anschließendem Feuerschritt), Volumen-Degradationseffekte zeigt, die eventuell die gleiche Ursache wie das LeTID-Phänomen haben [26–28].

Eine weitere Alternative ist die Verwendung von qualitativ hochwertigem einkristallinem n-Typ Cz-Si und der Verzicht auf Hochtemperaturschritte, in denen H bewusst aus dielektrischen Schichten in das Si-Volumen eindiffundieren kann. Dieser Ansatz wird in der HIT-Technologie (Heterojunction with Intrinsic Thin layer) verfolgt, die aufgrund der Verwendung von hydrogenierten amorphen Si (a-Si:H) Schichten auch gar keine Prozesstemperaturen $>300^\circ\text{C}$ erlaubt. Hier wird bei der Verwendung von n-Typ Si-Wafern entsprechend hoher Qualität H nicht im Si-Volumen benötigt, jedoch ist seine Anwesenheit an der Si-Grenzfläche am Übergang zur intrinsischen amorphen Si Schicht notwendig, um dort die Defektdichte zu reduzieren. Dadurch sind grundsätzlich auch in der HIT Technologie (Degradations-)Effekte zu erwarten, die mit der Bewegung von H in der Solarzelle (a-Si:H oder c-Si Bereich) ursächlich zusammenhängen. Zudem sind die Waferkosten für hochqualitatives n-Typ Si derzeit höher als für p-Typ Si, und es können

bei der HIT-Technologie keine Hochtemperatur-Getterschritte eingesetzt werden, die während des Solarzellprozesses die Materialqualität verbessern können.

Oftmals wird die Verwendung von n-Typ Si-Wafern für die PV damit begründet, dass keine Degradationseffekte hervorgerufen durch BO-Defekte oder LeTID auftreten. Aber auch für n-Typ Si-Wafer wurde nachgewiesen, dass Gettereffekte und die Eindiffusion von H die Rekombinationseigenschaften positiv beeinflussen können [29]. Daher ist auch für diese Materialklasse eine detaillierte Kenntnis der H-Kinetik dringend erforderlich, um neuartige Solarzellkonzepte basierend auf n-Typ Si-Wafern mit stabilen hohen Wirkungsgraden umsetzen zu können.

Referenzen:

- [1] D. Cheng, M. Kim, J. Shi, Z. Yu, A. Leilaoui, S. Liu, B. Stefani, R. Einhaus, S.R. Wenham, Z.C. Holman, B.J. Hallam, >700 mV open-circuit voltages on defect-engineered p-type silicon heterojunction solar cells on Czochralski and multicrystalline wafers, in: WCPEC, 2018.
- [2] A. Herguth, B. Hallam, A generalized model for boron-oxygen related light induced degradation in crystalline silicon, AIP Conf. Proc. 1999 (2018) 130006.
- [3] K.A. Münzer, Hydrogenated silicon nitride for regeneration of light induced degradation, in: 24th EUPVSEC, Hamburg, 2009, 1558–1561.
- [4] S. Wilking, S. Ebert, A. Herguth, G. Hahn, Influence of hydrogen effusion from hydrogenated silicon nitride layers on the regeneration of boron-oxygen related defects in crystalline silicon, J. Appl. Phys. 114 (2013) 194512.
- [5] S. Wilking, A. Herguth, G. Hahn, Influence of hydrogen on the regeneration of boron-oxygen related defects in crystalline silicon, J. Appl. Phys. 113 (2013) 194503.
- [6] R. Eberle, W. Kwapil, F. Schindler, M.C. Schubert, S.W. Glunz, Impact of the firing temperature profile on light induced degradation of multicrystalline silicon, Phys. Stat. Sol. RRL 10 (2016) 861–865.
- [7] T.H. Fung, M. Kim, D. Chen, C.E. Chan, B.J. Hallam, R. Chen, D.N.R. Payne, A. Ciesla, S.R. Wenham, M.D. Abbott, A four-state kinetic model for the carrier-induced degradation in multicrystalline silicon: Introducing the reservoir state, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 184 (2018) 48–56.
- [8] M.A. Jensen, A. Zuschlag, S. Wieghold, D. Skorka, A.E. Morishige, G. Hahn, T. Buonassisi, Evaluating root cause: the distinct roles of hydrogen and firing in activating light- and elevated temperature-induced degradation, J. Appl. Phys. 124 (2018) 85701.
- [9] K. Nakayashiki, J. Hofstetter, A.E. Morishige, T.-T.A. Li, D.B. Needleman, M.A. Jensen, T. Buonassisi, Engineering solutions and root-cause analysis for light-induced degradation in p-type multicrystalline silicon PERC modules, IEEE J. Photovolt. 6 (2016) 840–848.
- [10] T. Niewelt, F. Schindler, W. Kwapil, R. Eberle, J. Schön, M.C. Schubert, Understanding the light-induced degradation at elevated temperatures: Similarities between multicrystalline and floatzone p-type silicon, Prog. Photovolt. Res. Appl. 26 (2017) 533–542.
- [11] A. Zuschlag, D. Skorka, G. Hahn, Degradation and regeneration in mc-Si after different gettering steps, Progr. Photovolt. Res. Appl. 25 (2017) 545–552.
- [12] P. Hamer, B. Hallam, S. Wenham, M. Abbott, Manipulation of hydrogen charge states for passivation of p-type wafers in photovoltaics, IEEE J. Photovolt. 4 (2014) 1252–1260.
- [13] C. Sun, F.E. Rougier, D. Macdonald, A unified approach to modelling the charge state of monatomic hydrogen and other defects in crystalline silicon, J. Appl. Phys. 117 (2015) 45702.
- [14] C.P. Herrero, M. Stutzmann, A. Breitschwerdt, P.V. Santos, Trap-limited hydrogen diffusion in doped silicon, Phys. Rev. B 41 (1990) 1054–1058.
- [15] C. Herring, N.M. Johnson, C.G. van de Walle, Energy levels of isolated interstitial hydrogen in silicon, Phys. Rev. B 64 (2001) 125209.
- [16] S. Kleekajai, F. Jiang, M. Stavola, V. Yelundur, K. Nakayashiki, A. Rohatgi, G. Hahn, S. Seren, J. Kalejs, Concentration and penetration depth of H introduced into crystalline Si by hydrogenation methods used to fabricate solar cells, J. Appl. Phys. 100 (2006) 93517.
- [17] R. Rizk, P. de Mierry, D. Ballutaud, M. Aucouturier, D. Mathiot, Hydrogen diffusion and passivation processes in p- and n-type crystalline silicon, Phys. Rev. B 44 (1991) 6141–6151.
- [18] C. Seager, R. M. Anderson, Two-step debonding of hydrogen drift and diffusion in silicon, Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 1181–1183.
- [19] H.F.W. Dekkers, Study and optimization of dry process technologies for thin crystalline silicon solar cell manufacturing. Dissertation, Universität Leuven, 2008.
- [20] I. Romijn, H. Rieffe, A. Weeber, W. Soppe, Passivating mc-Si solar cells using SiN_x: H: how to tune to maximum efficiencies, in: 15th International PVSEC, 2005, 303–304.
- [21] A.W. Weeber, H.C. Rieffe, I.G. Romijn, W.C. Sinke, W.J. Soppe, The fundamental properties of SiN_x:H that determine its passivating qualities, in: 31st IEEE PVSC, 2005, 1043–1046.
- [22] F. Feldmann, M. Bivour, C. Reichel, H. Steinkemper, M. Hermle, S.W. Glunz, Tunnel oxide passivated contacts as an alternative to partial rear contacts, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 131 (2014) 46–50.
- [23] A. Stesmans, Dissociation kinetics of hydrogen-passivated P_b defects at the (111) Si/SiO₂ interface, Phys. Rev. B 61 (2000) 8393–8403.
- [24] D. Sperber, A. Heilemann, A. Herguth, G. Hahn, Temperature and light-induced changes in bulk and passivation quality of boron-doped float-zone silicon coated with SiN_x:H, IEEE J. Photovolt. 7 (2017) 463–470.

- [25] K. Ramspeck, S. Zimmermann, H. Nagel, A. Metz, Y. Gassenbauer, B. Birkmann, A. Seidl, Light induced degradation of rear passivated mc-Si solar cells. in: 27th EUPVSEC, 2012, 861–865.
- [26] D. Sperber, A. Heilemann, A. Herguth, G. Hahn, Temperature and light-induced changes in bulk and passivation quality of boron-doped float-zone silicon coated with SiNx:H, IEEE J. Photovoltaics 7(2) (2017) 463-470.
- [27] D. Sperber, A. Herguth, G. Hahn, A 3-state defect model for light-induced degradation in boron-doped float-zone silicon, Phys. Status Solidi RRL 11(3) (2017) 1600408.
- [28] T. Niewelt, M. Selinger, N.E. Grant, W. Kwapil, J.D. Murphy, M.C. Schubert, Light-induced activation and deactivation of bulk defects in boron-doped float-zone silicon, J. Appl. Phys. 121(18) (2017) 185702.
- [29] H.C. Sio, D. Macdonald, Direct comparison of the electrical properties of multicrystalline silicon materials for solar cells: conventional p-type, n-type and high performance p-type, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 144 (2016) 339-346.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Laufe des HYDRA-Projektes entstand in Zusammenarbeit mit der Uni Freiburg eine fruchtbare Kollaboration mit der Semiconductor Physics Group der Universität Oslo unter Prof. Eduard Monakhov, zusammen mit Nicole Aßmann. Diese Gruppe verfügt über sehr viel Expertise in der Messung von FTIR-Spektren bei LH-Temperaturen (~ 4 K). Somit wurde es uns möglich, mit geringstmöglichem Detektionslimit Wasserstoffkomplexe in Silizium, hauptsächlich H_2 und BH-Paare, nachzuweisen. Alle in diesem Bericht gezeigten FTIR-Messungen wurden an der Universität Oslo ausgeführt, die Probenpräparation fand am Fraunhofer ISE in Zusammenarbeit mit der Uni Freiburg statt.

2. Ablauf und Ergebnisse des Vorhabens

2.1 Verwendung der Zuwendung und Ergebnisse

Insgesamt konnten die im Projekt gesteckten Gesamtziele sehr gut erreicht werden und es steht nun ein grundlegendes Verständnis der Komplexe und Reaktionspfade von Wasserstoff in Silizium und deren Rolle in Bezug auf das Degradationsverhalten unter Beleuchtung und bei erhöhter Temperatur (LeTID) zur Verfügung. Dieses ist in den Zwischenberichten, in diesem Schlussbericht und in diesen Veröffentlichungen zusammengefasst:

W. Kwapil, J. Dalke, R. Post, and T. Niewelt, "Influence of Dopant Elements on Degradation Phenomena in B- and Ga-Doped Czochralski-Grown Silicon," *Sol. RRL*, p. 2100147, 2021, doi: 10.1002/solr.202100147.

J.-I. Polzin, B. Hammann, T. Niewelt, W. Kwapil, M. Hermle, and F. Feldmann, "Thermal activation of hydrogen for defect passivation in poly-Si based passivating contacts," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 230, p. 111267, 2021, doi: 10.1016/j.solmat.2021.111267.

B. Hammann, L. Rachdi, W. Kwapil, F. Schindler, and M. C. Schubert, "Identification of the LeTID defect formation as a hydrogen-related dissociation process," in *SiliconPV 2021, The 11th International Conference on Crystalline Silicon Photovoltaics*, Hamelin, Germany / Online, vol. 2487, 2022, p. 130004, doi: 10.1063/5.0089267.

B. Hammann, L. Rachdi, W. Kwapil, F. Schindler, and M. C. Schubert, "Insights into the Hydrogen-Related Mechanism behind Defect Formation during Light- and Elevated-Temperature-Induced Degradation," *Phys. Status Solidi RRL*, vol. 15, no. 6, p. 2000584, 2021. doi: 10.1002/pssr.202000584. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssr.202000584>

Y. Shi, M. E. Jones, M. S. Meier, M. Wright, J.-I. Polzin, W. Kwapil, C. Fischer, M. C. Schubert, C. Grovenor, M. Moody, and R. S. Bonilla, "Towards accurate atom scale characterisation of hydrogen passivation of interfaces in TOPCon architectures," *Sol. Energy Mater. Sol. Cell*, vol. 246, p. 111915, 2022.

B. Hammann, N. Assmann, P. M. Weiser, W. Kwapil, T. Niewelt, F. Schindler, R. Sonden, E. V. Monakhov, and M. C. Schubert, "The Impact of Different Hydrogen Configurations on Light- and Elevated-Temperature- Induced Degradation," *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 13, no. 2, pp. 224–235, 2023, doi: 10.1109/JPHOTOV.2023.3236185.

B. Hammann, B. Steinhauser, A. Fell, R. Post, T. Niewelt, W. Kwapil, A. Wolf, A. Richter, H. Höffler, and M. C. Schubert, "Quantifying Surface Recombination — Improvements in Determination and Simulation of the Surface Recombination Parameter J_0s ," *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 13, no. 4, pp. 535–546, 2023, doi: 10.1109/JPHOTOV.2023.3265859.

W. Kwapil and B. Hammann, "Hydrogen Reactions in c-Si:B During Illumination at Room Temperature," *Sol. RRL*, p. 2201107, 2023, doi: 10.1002/solr.202201107.

B. Hammann, N. Aßmann, J. Schön, W. Kwapil, F. Schindler, S. Roder, E. V. Monakhov, and M. C. Schubert, "Understanding the impact of the cooling ramp of the fast-firing process on light- and elevated-temperature-induced degradation," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 259, p. 112462, 2023. doi: 10.1016/j.solmat.2023.112462.

N. Aßmann, R. Søndena, B. Hammann, W. Kwapil, and E. Monakhov, "Reducing Time and Costs of FT-IR Studies of the Effect of SiNx, Dopants, and Emitter on Hydrogen Species in Si Wafers and Solar Cell Structures," *SiliconPV Conf Proc*, vol. 1, 2023, doi: 10.52825/siliconpv.v1i.840.

T. Niewelt, F. Maischner, W. Kwapil, E. Khorani, S. L. Pain, Y. Jung, E. Hopkins, M. Frosch, P. P. Altermatt, H. Guo, Y. C. Wang, N. E. Grant, and J. D. Murphy, "Stability of industrial gallium-doped Czochralski silicon PERC cells and wafers," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 266, p. 112645, 2024. doi: 10.1016/j.solmat.2023.112645.

2.1.1 AP 1: Wasserstoff in kristallinem Silizium

Dieses Arbeitspaket umfasst zum einen die Evaluation und Adaption von Messtechniken zur Quantifizierung von Wasserstoff bzw. Wasserstoff-Komplexen sowie dessen/deren statische und dynamische Eigenschaften in kristallinem Silizium. Zum anderen werden grundlegende Eigenschaften von Wasserstoff in kristallinem Silizium untersucht. Beginnend mit der qualitativen und quantitativen Untersuchung der Bewegung von Wasserstoff, sowie der Komplexbildung und möglichen Umwandlungsprozessen von Wasserstoff in kristallinem Silizium unter Berücksichtigung interner und externer Parameter (Dotierung, Temperatur, Injektion) mit dem Ziel, ein Modell zur Bewegung und Interaktion von Wasserstoff in kristallinem Silizium zu erstellen.

Tabelle 2: Meilensteine für AP 1

Ergebnis / Meilenstein Nr.	Erzieltes Ergebnis	Erreicht am
MS ISE-1.1a (nach 6 Monaten): Die unterschiedlichen Methoden zum indirekten oder direkten Nachweis von Wasserstoff in kristallinem Silizium bzw. funktionalen Schichten wurden evaluiert und auf ihre Eignung für die geplanten Untersuchungen hin validiert.	Siehe Zwischenberichte 1-4: Der vielversprechendste Ansatz umfasst eine Kombination aus Widerstandstracking während Dark Annealing und der initialen Bestimmung der Konzentrationen der dominanten H-Komplexe.	Projektmonat 12
MS ISE 1.3a (nach 24 Monaten): Die dominierenden Komplexe bzw. Zustände von H in Si-Solarzellenvorläufern und Solarzellen sind identifiziert.	Siehe Zwischenbericht 5: Die dominierenden Komplexe sind molekularer Wasserstoff, H ₂ , und Dotand-Wasserstoffpaare, z.B. BH Paare. Zusätzlich spielt atomarer Wasserstoff eine wichtige Rolle.	Projektmonat 24
MS ISE-1.3b (nach 30 Monaten): Die für Si-Solarzellenvorläufer und Solarzellen wichtigsten Reaktions-pfade und ihre Dynamik (Kinetik) sind experimentell bestimmt.	Siehe Zwischenbericht 6 und 7: Hier zeigten sich die Reaktion zwischen H ₂ und BH als besonders wichtig, die je nach Bedingung anders abliefen. Zusätzlich wurde die Wasserstoffausdiffusion als wichtiges Element identifiziert.	Projektmonat 30

AP 1.1: Validierung von Messtechniken

Wie bereits in der Vorhabenbeschreibung dargelegt, gibt es unterschiedliche Methoden zur Untersuchung von Wasserstoff in Silizium, die es in ihrer Gesamtheit ermöglichen, das Verhalten von Wasserstoff unter solarzellrelevanten Bedingungen zu bestimmen. Ein Großteil der Arbeit beschäftigte sich deswegen mit

der Frage, die Eignung der Messmethoden zu überprüfen, mögliche Probleme zu entdecken und Lösungsstrategien zu entwickeln. Die zur Verfügung stehenden Messmethoden können grob in drei größere Bereiche unterteilt werden, die im Folgenden näher beleuchtet werden.

a. Methoden zur globalen Bestimmung der Dotierung

Die Untersuchung der Dotierung von großer Bedeutung für dieses Projekt. Das Ziel solcher Untersuchungen ist meist immer das Verhalten von Wasserstoff (Diffusion und div. Reaktionen) darüber nachzuvollziehen, dass Veränderungen in der Dotierung (oder im Dotierprofil, siehe Abschnitt b.) gemessen werden. Veränderungen im Dotierprofil können oft auf sich gebildete oder aufgelöste H-B-Paare zurückgeführt werden, woraus dann Aussagen über das Verhalten von Wasserstoff gemacht werden können.

Am Fraunhofer ISE wurden zu Beginn des Projekts vor allem zwei Methoden zur Widerstandsmessung eingesetzt, woraus sich die Dotierung global bestimmen lässt: Die Messung des Widerstands via der 4-Spitzen-Methodik und die Messung des Widerstands über ein induktives Messverfahren.

Während die 4-Spitzen-Messung als standardisierte, weit verbreitete und vertrauenswürdige Messmethodik etabliert ist, hat sie jedoch den großen Nachteil, dass 1.) direkt auf dem Halbleiter gemessen werden muss, also nur Proben untersucht werden können, die keine Oberflächenpassivierschichten besitzen und 2.) diese Methode destruktiv ist in dem Sinne, dass bei der Messung kleine Oberflächenschäden entstehen können. Sie wird deswegen vor allem als Referenzmessung eingesetzt, während induktive Messungen ein deutlich breites Einsatzgebiet haben. Dies liegt vor allem daran, dass übliche Passivierschichten Isolatoren sind und deswegen die induktiven Messverfahren nicht stören. Ein besonderes Augenmerk sei hier auf das Wort „genau“ gerichtet. Dies ist gerade bei induktiven Widerstandsmessungen nicht zwingend gegeben. Um trotzdem einen kurzen, grafischen Überblick zu geben, sei auf die folgende Abbildung 1 verwiesen, in der ein vorher/nachher Vergleich dargestellt ist.

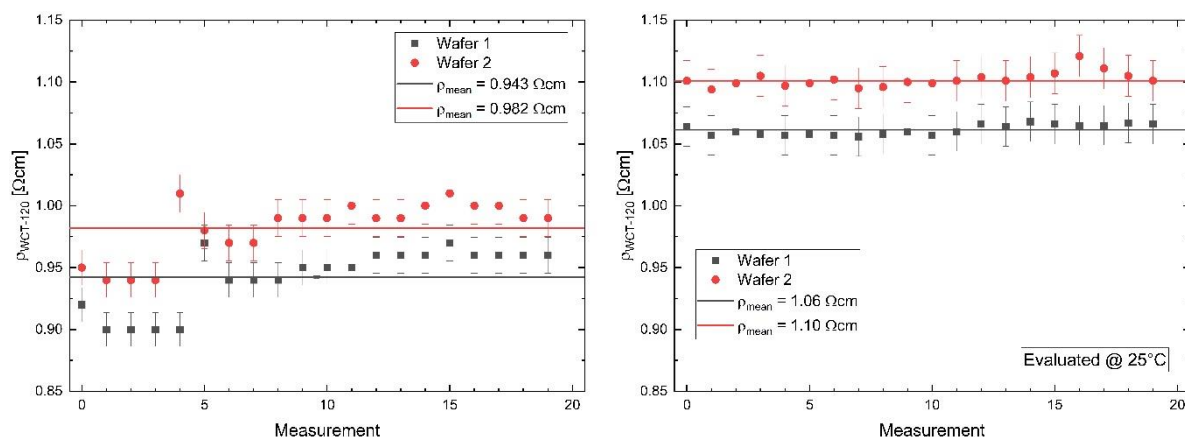


Abbildung 4. Vergleich der Reproduzierbarkeit der induktiven Widerstandsmessung mittels einer WCT-120 von Sinton Instruments vor und nach Optimierung der Messmethodik.

Um zusätzlich die Vergleichbarkeit zwischen 4-Punkt- und induktiver Messung zu überprüfen, wurde der Widerstand von unterschiedlich dotierten Proben mit beiden Methoden gemessen. Wie in Tabelle 1 zu sehen, unterscheiden sich beide Methodiken einerseits systematisch über einem breiten Dotierbereich hinweg und andererseits nimmt der Unterschied mit steigendem Widerstand zu.

Dotierung	0.25 Ωcm	0.5 Ωcm	1 Ωcm	2 Ωcm	10 Ωcm
Unterschied $\rho_{4PP}/\rho_{\text{induktiv}}$	6%	6%	4-10%	6%	14%

Tabelle 1. Prozentuale Unterschiede zwischen der induktiven Messung des Widerstands und der Messung via 4-Punkt-Methodik.

Die Unterschiede zwischen beiden Methoden sind vor allem auf eine nicht-optimale Kalibrierung der induktiven Messung zurückzuführen.

Es zeigte sich dann jedoch, dass die mit einer solchen HF-Spule durchgeführten Widerstandsmessungen eine nicht optimale Reproduzierbarkeit ($\sim 1\%$ der Nettodotierung) und Unsicherheiten aufweisen, was für die kleinen Veränderungen in der Dotierung zu ungenau sein kann. Diese Unsicherheiten, die mit dieser Art von Messungen verbunden sind, ergeben sich vor allem aus den Schwankungen der gemessenen Spannung, die im Laufe der Zeit in Abhängigkeit von den Temperaturbedingungen driftet. Um zuverlässigere Daten zu erhalten, wurde deswegen ein eigener Aufbau für die Messung des Volumenwiderstands unter Verwendung einer Konfiguration mit vier Anschlüssen, der so genannten Vier-Punkt-Methode (4PP), entwickelt. Diese Technik beschreibt direkt kontaktierte Widerstandsmessungen der Siliziumproben, wobei zwei äußere, einander gegenüberliegende Elektroden zur Induktion eines Stromflusses und zwei innere Elektroden zur Messung des Spannungsabfalls verwendet werden. Der größte Vorteil einer solchen Konfiguration besteht darin, dass der Beitrag des Kontaktwiderstands ausgeschlossen wird. Ausgestattet mit einem leistungsstarken Messgerät und einem präzisen Thermostat sollten 4PP-Widerstandsmessungen außerdem genauere Ergebnisse mit besserer Reproduzierbarkeit als bei dem bisherigen Messaufbau unter Verwendung einer Induktionsspule liefern.

Probendesign und Messaufbau

Das Probendesign zur Durchführung von 4PP-Widerstandsmessungen basiert dabei auf einer Methodik der Universität Konstanz, die im selben Projekt entwickelt wurde (siehe auch Abbildung 5).

Bei der Herstellung haben wir hier allerdings einen anderen Weg eingeschlagen, basierend auf am ISE

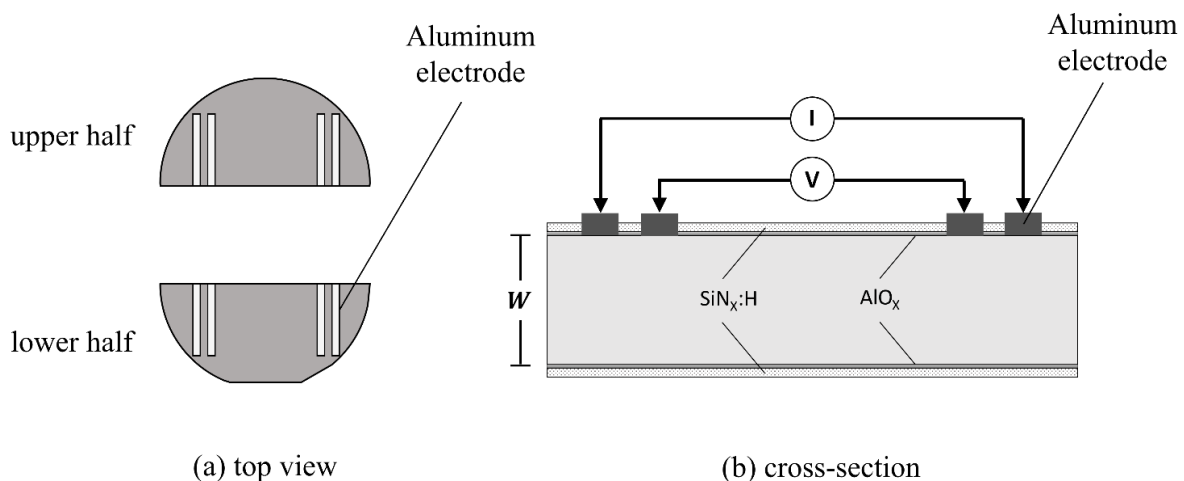


Abbildung 5. Schematische Zeichnung (nicht maßstabsgetreu) des für die Durchführung von 4PP-Messungen konzipierten Probendesigns: (a) Draufsicht auf die metallisierte Probe - untere Hälfte und obere Hälfte eines halbierten 4-Zoll-Wafers und (b) ihr Querschnitt mit Dicke W . Der Strom (I) wird durch die äußeren Al-Streifen eingespeist, während die Spannung (V) zwischen den inneren Elektroden gemessen wird. Der spezifische Widerstand kann aus dem gemessenen Widerstand (V/I) abgeleitet werden, wenn die Geometrie des Versuchsaufbaus bekannt ist.

vorhandenen Prozessen. Zunächst wird die Passivierungsschicht ($\text{SiN}_x\text{:H}/\text{AlO}_x$) lokal mithilfe eines Lasers auf einer Seite des Wafers entfernt, um die Bereiche freizulegen, in denen der elektrische Kontakt gebildet werden soll (vier Streifen). Anschließend werden die Elektroden hergestellt: dünne Aluminiumfolien werden an den abgetragenen Bereichen mit dem Siliziumsubstrat durch ein Konzept namens Laser Metal Bonding (LMB) verbunden, das lokale Kontakte mit einer Liniengeometrie anstelle der klassischen

punktförmigen Kontakte herstellt. Diese Technik minimiert strukturelle Schäden und gewährleistet eine gute Haftung. Der aktuelle Prozess ist auf halbierte, runde 4" Wafer ausgelegt, kann aber beliebig angepasst werden.

Der Vorteil des in Abbildung 5 gezeigten Probenaufbaus liegt darin, dass Messungen des effektiven Ladungsträgerlebensdauer mit einem Sinton-Lifetime Tester weiterhin möglich sind. Dies ist möglich, weil der Abstand zwischen den inneren Elektroden (~4 cm) größer ist als der Empfindlichkeitsbereich der Spule ($\varnothing \sim 3$ cm), d. h. die Metallelektroden stören den Wirbelstromsensor nicht. Auf diese Weise können an derselben Probe gleichzeitig Widerstandsänderungen mit einer 4PP-Konfiguration und Veränderungen der effektiven Lebensdauer gemessen werden.

Bei der hier vorgestellten 4-Punktmessung wird der Volumenwiderstand ρ_{bulk} aus den gemessenen Widerstandswerten abgeleitet, vorausgesetzt, die Geometrie des Versuchsaufbaus ist bekannt, gemäß Gleichung (1)

$$\frac{V}{I} = R_{\text{sh}} \cdot f_g = \rho_{\text{bulk}} \cdot f_g / W, \quad (1)$$

wobei V/I gemessene Widerstand ist, R_{sh} ist der Schichtwiderstand, ρ_{bulk} der spezifische Widerstand, und f_g ein Korrekturfaktor, der die spezielle Geometrie des Probendesigns berücksichtigt. Die Berechnung von f_g wurde über numerische Simulation in Quokka3 durchgeführt ($f_g = 1.045$).

Der am Fraunhofer ISE entwickelte 4PP-Messaufbau besteht aus einem Metallrahmen mit Kontaktstiften, zwei Mikromanipulatoren und einem temperaturgeregelten Metallchuck (Abbildung 6). Die Kontaktstifte werden gegen den metallisierten Wafer gedrückt, um die äußeren Aluminiumstreifen zu kontaktieren und Strom durch den Wafer zu leiten, während die Spitzen der Mikromanipulatoren die inneren Elektroden kontaktieren und den Spannungsabfall zwischen ihnen messen. Sowohl der Metallrahmen als auch die Mikromanipulatoren sind an ein Messgerät (Keithley 2002) angeschlossen, das den entsprechenden Widerstandswert anzeigt. Die Temperatur des Chucks ist auf 25 °C eingestellt wird durch Peltier-Elemente in Verbindung mit einer Wasserkühlung geregelt und durch einen Pt-100-Sensor überwacht. Die dort angezeigten Abweichungen sind in der Größenordnung von 0.01°C.

Zur Überwachung der Temperatur auf dem Spannfutter wird ein Typ S Thermoelement an einen Wafer mit ähnlichen Abmessungen wie bei den Widerstandsmessungen angeschlossen. Der mit dem Thermoelement ausgestattete Wafer wird ebenfalls durch Kontaktstift nach unten gedrückt, um einen vergleichbaren thermischen Kontakt zu haben. Darüber hinaus ist der mit Thermoelement ausgestattete Wafer durch ein elektrisch isolierendes Material von den Stahlnadeln getrennt, um jeglichen Stromfluss zu verhindern. Angesichts der isolierenden Eigenschaft des SiNx:H/AlOx-Passivierungsstapels in der metallisierten Probe ist zu erwarten, dass der Spannungsabfall zwischen den inneren Elektroden ausschließlich im Volumen der Probe entsteht. Außerdem haben wir festgestellt, dass der Widerstand zwischen den Elektroden und dem Chuck hoch genug ist ($\sim 2,4 \times 10^5 \Omega$), um einen Stromfluss zwischen ihnen im Normalbetrieb auszuschließen.

Die Daten der Temperatur- und Widerstandsmessung werden gleichzeitig erfasst und über eine bestimmte Integrationszeitskala aufgezeichnet, wobei alle 200 ms ein Messpunkt aufgezeichnet wird. Anschließend wird aus dem mittleren Widerstand R_{mean} über die Integrationszeit unter Verwendung von Gleichung (1) der spezifische Widerstand berechnet. Die über das Thermoelement gesammelten Temperaturdaten werden übrigens nicht in die Berechnungen einbezogen und nur zu Überwachungszwecken aufgezeichnet, d.h. um zu prüfen, ob die In-situ-Temperatur stabil ist. Da die Genauigkeit eines TC Typ-S ($\pm 2,2$ °C) geringer ist als die eines Pt-100-Sensors ($\pm 0,3$ °C), wird der spezifischen Widerstand bei der vom Pt-100-Sensor angezeigten Temperatur ausgewertet. Experimentell hat sich herausgestellt, dass Integrationszeiten von ~40 Sekunden oder länger sinnvoll sind, da so Signalschwankungen besser erfasst werden und Daten mit zufriedenstellender statistischer Relevanz erzeugt werden. Darüber hinaus zeigen die Mittelwerte solcher Integrationszeiten eine bessere Wiederholbarkeit mit geringeren Abweichungen.

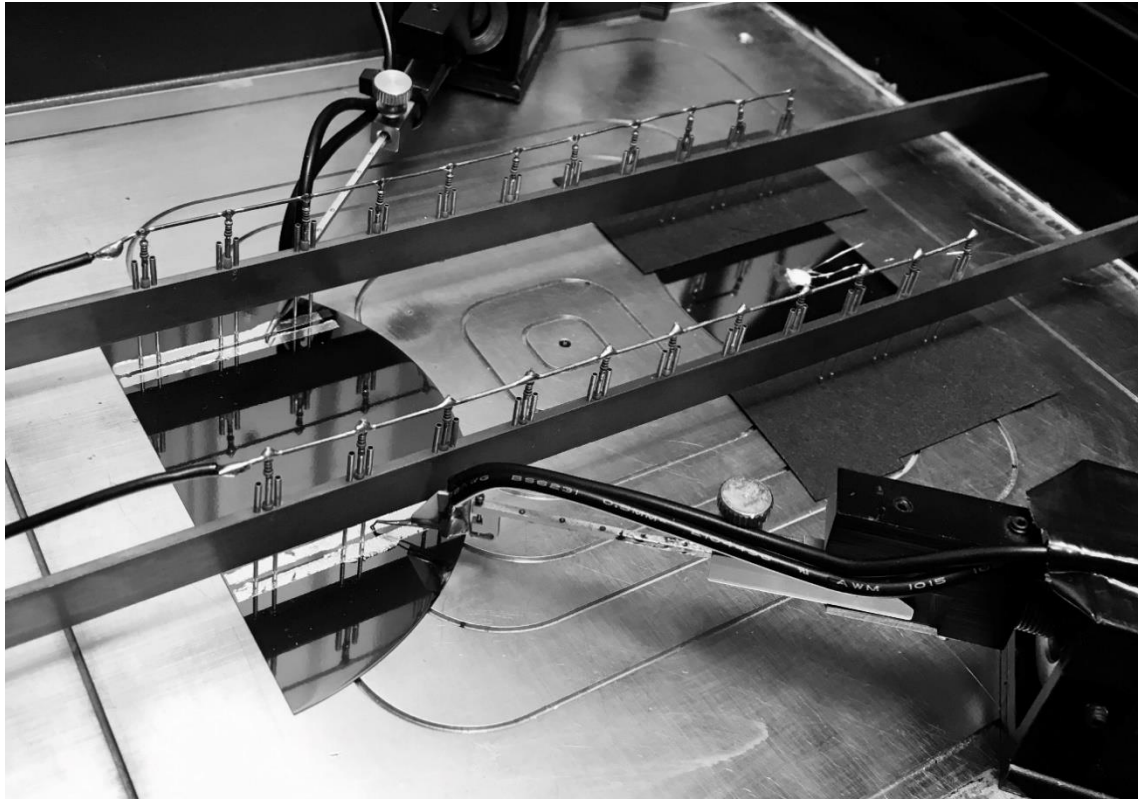


Abbildung 6. Bild des am Fraunhofer ISE entwickelten Vier-Punkt-Messaufbaus. Es zeigt einen Metallrahmen mit Stahlnadeln für die Strominjektion/-extraktion, zwei Mikromanipulatoren für die Spannungsmessung, eine metallisierte Probe für die Messung des Kontaktwiderstandes und einen mit einem Thermoelement ausgestatteten Wafer (rechts) mit isolierendem Material auf der Oberseite, um den Wafer elektrisch von den Stahlnadeln zu trennen.

Einfluss der Prozessierung auf die Waferqualität

Um die Auswirkungen der Metallisierung der Proben (Abtragen der Passivierungsschicht und anschließendes Aluminium-Laser-Metall-Bonden) zu untersuchen, haben wir Photolumineszenzbilder (PLI) der Proben vor und nach dem Metallisierungsprozess aufgenommen. Abbildung 7 zeigt ein typisches Ergebnis für denselben p-Typ FZ-Si-Wafer in den beiden verschiedenen Zuständen: vor (links) und nach (rechts) der Metallisierung. Die Bilder sind auf dieselbe Skala eingestellt, um sie qualitativ vergleichbar zu machen. Darüber hinaus haben wir auch den induktiven Widerstand von sechs Proben mit unterschiedlichen Dotierungskonzentrationen gemessen und die Ergebnisse vor und nach der Metallisierung verglichen (Abbildung 8), um zu ermitteln, ob die Aluminiumstreifen auf induktive Widerstands- und Lebensdauer-Messungen einen Einfluss haben könnten.

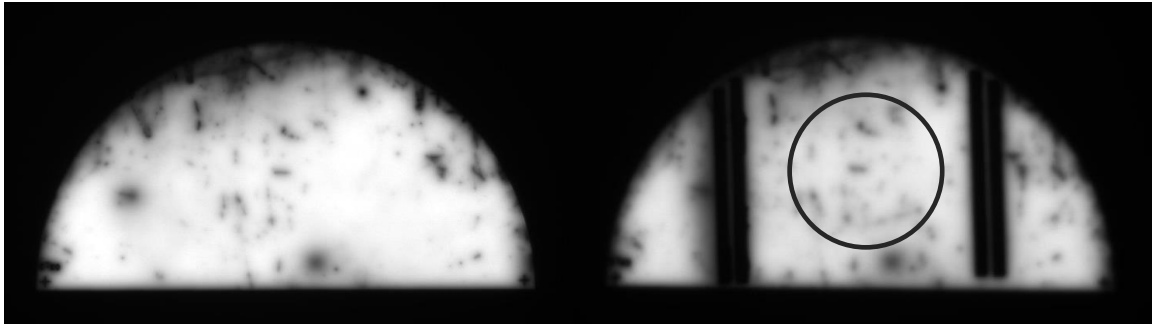


Abbildung 7. Photolumineszenz-Bilder desselben FZ-Si p-Typ-Wafers vor (links) und nach (rechts) dem Metallisierungsprozess, der für das Probendesign verwendet wurde. Der schwarze Kreis in der Mitte der metallisierten Probe ist nicht Teil des PLI und zeigt in etwa die Größe der Induktionsspule an, die für die Messungen der effektiven Lebensdauer und des induktiven Widerstandes verwendet wird. Der größte Teil der Probenstruktur ist erhalten, mit kleinen Schäden an den Rändern der linken Elektrode.

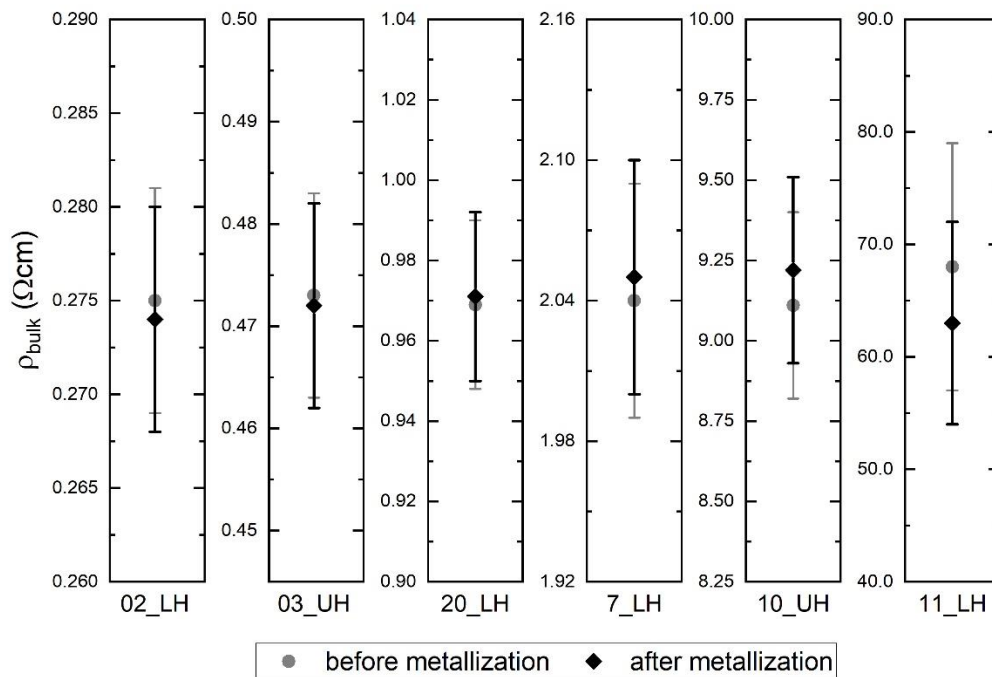


Abbildung 8. Induktiv gemessene Widerstände für sechs Wafer mit unterschiedlichen Dotierkonzentrationen, vor (grauer Kreis) und nach (schwarze Raute) dem Metallisierungsprozess. Die Ergebnisse sind im Rahmen der Messunsicherheit gleich, was bestätigt, dass der Empfindlichkeitsbereich der QSSPC-Spule (s. schwarzer Kreis in Abbildung 7) durch die Aluminiumelektroden während der Lebensdauer bzw. Induktionswiderstandsmessungen nicht signifikant beeinflusst wird.

Obwohl an den Rändern der linken Elektrode ein kleiner beschädigter Bereich zu erkennen ist, zeigt Abbildung 7, dass der Metallisierungsprozess im Allgemeinen nur geringe Auswirkungen auf den Wafer hat. Insbesondere der zentrale Bereich zwischen den inneren Elektroden scheint unbeeinflusst zu sein, d. h. es gibt keine wesentlichen Veränderungen. Darüber hinaus bestätigt Abbildung 8, dass für alle sechs Wafer mit unterschiedlichen Dotierkonzentrationen der gemessene induktive Widerstand vor und nach der Metallisierung im Wesentlichen gleich ist, was darauf hindeutet, dass die induktiven Lebensdauer- und Widerstandsmessungen mit Sinton-LifetimeTester nicht durch die Aluminiumstreifen beeinträchtigt werden.

Typische Messdaten

Die nachfolgende Abbildung zeigt typische Widerstandsmessungen, die mit dem entwickelten 4PP-Setup an Wafern mit unterschiedlichen Widerständen ($0,89 \, \Omega\text{cm}$ und $65 \, \Omega\text{cm}$) durchgeführt wurden, die mehr oder weniger zwei Größenordnungen umfassen. Die Diagramme enthalten auch die Daten aus der Temperatur Überwachung, die zeigen, dass die Temperatur auf dem Chuck in beiden Fällen während der Integrationszeit von 40 Sekunden stabil blieb.

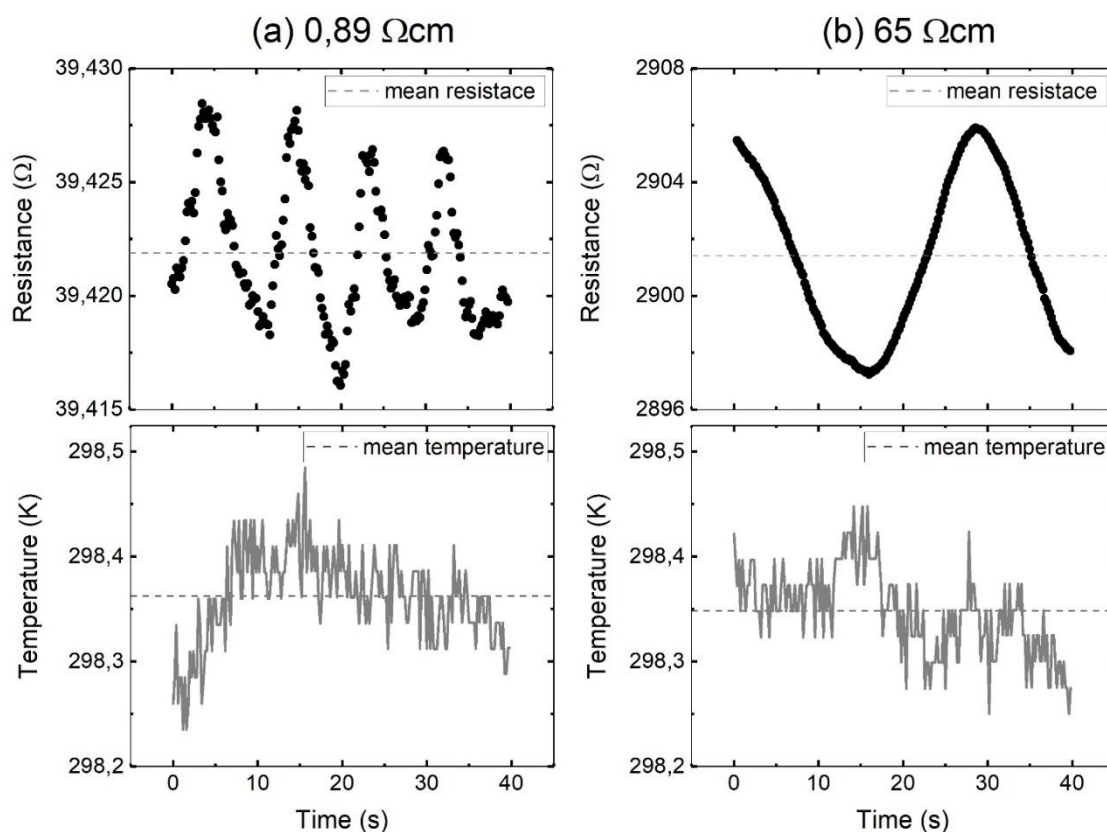


Abbildung 9. Typische Widerstandsmessungen, die mit dem entwickelten 4PP-Setup mit einer Integrationszeit von 40 s für Wafer mit unterschiedlichen Widerständen durchgeführt wurden: (a) $0,89 \, \Omega\text{cm}$ und (b) $65 \, \Omega\text{cm}$.

Es ist zu beobachten, dass beide Wafer Oszillationsmuster in der Widerstandskurve aufweisen, die vermutlich auf Schwankungen der Temperatur des Chucks zurückzuführen sind, welche durch Peltier-Elemente geregelt wird. Dies sind Schwankungen jedoch nicht im gemessenen Temperatursignal sichtbar. Dies liegt aber vor allem an der Messunsicherheit der Temperaturmessung des Thermoelements. Hier sind Schwankungen von bis zu $0,2^\circ\text{C}$ sichtbar, während die Temperatursteuerung des Chucks eine Größenordnung genauer ist ($\sim 0,01^\circ\text{C}$ Schwankung, hier nicht dargestellt). Messunsicherheit und Reproduzierbarkeit

Einerseits führten wir eine detaillierte Analyse durch, um die kombinierte Unsicherheit für die einzelnen Messungen abzuschätzen, d.h. nicht nur zufällige Fehler, sondern auch mögliche systematische Fehler zu berücksichtigen. Tabelle 3 enthält die experimentellen Unsicherheitsschätzungen für Wafer mit

verschiedenen Widerstandswerten, die für das 4PP-Setup und die bisher verwendete Wirbelstrommethodik abgeschätzt wurden.

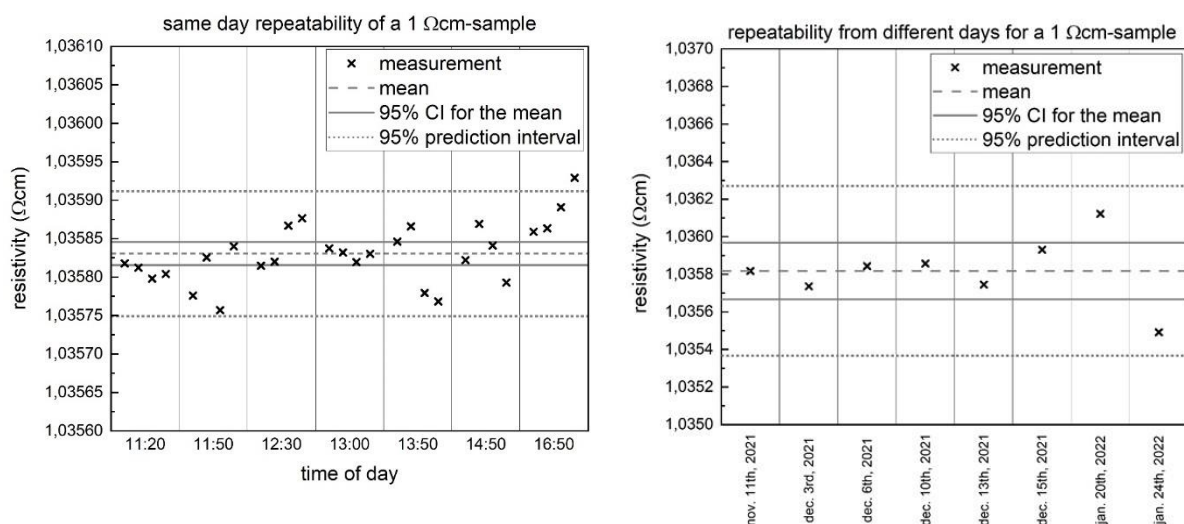
Da wir, wie zu Beginn erläutert, hauptsächlich an Änderungen des spezifischen Widerstands interessiert sind, haben wir die Unsicherheit abgeschätzt, indem wir nur Fehlerquellen in Variablen berücksichtigt haben, die sich von Messung zu Messung ändern können, d. h. die unsere vergleichende Analyse beeinflussen können. In diesem Fall wurden Fehler in den Variablen Dicke, geometrischer Korrekturfaktor und Abstand zwischen Probe und Spule (Lift-off) nicht berücksichtigt. In Tabelle 3 zeigt sich, dass die experimentellen Unsicherheiten der 4PP-Widerstandsmessungen im Vergleich zu den mit dem Wirbelstromsensor erzielten Unsicherheiten um etwa eine Größenordnung geringer sind, was darauf hindeutet, dass der konzipierte 4PP-Aufbau wesentlich genauer ist. Darüber hinaus sind die mit dem 4PP-Setup erzielten relativen Unsicherheiten über einen weiten Widerstandsbereich mehr oder weniger konstant. Gerade bei hohen Widerständen zeigt sich die Problematik der induktiven Widerstandsmessung.

Tabelle 3. Geschätzte experimentelle Unsicherheiten für die Widerstandsmessung verschieden dotierter Wafer für den neu entwickelten 4PP-Aufbau und dem bisher verwendeten Aufbau über die Induktionsspule des Sinton-Lifetime-Testers.

Nominal resistivity (Ωcm)	Estimated relative uncertainty (%)	
	Eddy-current sensor	4PP-configuration
0,25	2,2	0,3
0,5	2,1	0,3
1	2,2	0,3
2	2,4	0,4
10	3,1	0,3
100	14,3	0,4

Während die Messunsicherheit zwar wichtig ist, um eine Einschätzung für die Genauigkeit der Messung zu bekommen, ist die Reproduzierbarkeit der Messung nochmal wichtiger für die speziellen Untersuchungen dieses Projekts. Denn, je genauer die Reproduzierbarkeit ist, desto kleinere Veränderungen in der Dotierkonzentration können beobachtet werden. Abbildung 10 zeigt die Wiederholbarkeit mehrerer Widerstandsmessungen mit dem 4PP-Setup für einen p-Typ 1 Ωcm -Wafer. Die Abbildung enthält Messungen, die innerhalb desselben Tages (links) sowie an verschiedenen Tagen (rechts)

Abbildung 10. Statistische Wiederholbarkeit für 4PP-Messungen an einem 1 Ωcm -Wafer am selben Tag (links) und an verschiedenen Tagen (rechts), mit Angabe des Mittelwerts, des 95 %-Konfidenzintervalls für den Mittelwert und des Vorhersageintervalls mit 95 %-Konfidenzniveau (unter Annahme einer Normalverteilung).



(rechts) durchgeführt wurden, und zeigen den Mittelwert, das 95%-Konfidenzintervall (CI) für den Mittelwert und ein Vorhersageintervall mit einem 95%-Konfidenzniveau für die analysierten Daten. Es wurde eine Normalverteilung angenommen.

Der 95 %-CI des Mittelwerts liefert keine Informationen über die Streuung der einzelnen Messungen. Zu diesem Zweck betrachten wir das 95 %-Vorhersageintervall, d. h. ein Intervall, das eine Vorhersage des nächsten wahrscheinlichen Wertes umfasst. Ein solches Intervall kann verwendet werden, um festzustellen, ob neue Daten eingeholt oder vorhandene Daten aufgrund eines Fehlers verworfen werden sollten. Aus Abbildung 10 geht hervor, dass die Widerstandswerte verschiedener Tage zwar ein größeres 95 %-Vorhersageintervall aufweisen als die Daten desselben Tages, dieses Intervall aber immer noch nur 0,087 % des Mittelwerts ausmacht, was auf eine sehr gute Reproduzierbarkeit hindeutet (unter der Annahme, dass die Messungen nur durch Zufallsfehler beeinflusst werden). Wir hatten bereits im Zwischenbericht 2 über eine ähnliche Untersuchung der induktiven Messmethodik berichtet. Bei dieser bisher verwendeten Messmethodik konnten wir schon Reproduzierbarkeiten von etwa 1 % erreichen, welche sich aber mit der neuen Methodik nochmal um eine Größenordnung verbessern. Dies bedeutet beispielhaft, dass bei einem 1 Ω cm p-Typ Wafer Veränderungen in der Dotierung von etwa $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ detektiert werden können, wo bisher nur etwa $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ möglich war.

b. Methoden zur lokalen Bestimmung von Dotierprofilen

Während die in Abschnitt a. vorgestellten Methoden die Dotierung mittels Widerstandsmessungen untersuchen, geschieht dies auf einer „globalen“ Ebene, d.h. meist eine Mittelung über die Dicke der Probe und meist auch über eine gewisse, nicht zu vernachlässigende Fläche. Oft kann es jedoch wünschenswert sein, die Dotierung genauer und vor allem tiefenauflösend untersuchen zu können. Bereits in den 90er Jahren wurde mittels tiefenauflösten Dotierprofilen experimentell die Diffusivität von Wasserstoff untersucht. Die vielversprechendsten Methodiken beruhen dabei auf der Kapazitäts-Spannungs-Spektroskopie (CV-Messung). Hierbei wird über eine angelegte Spannung eine Raumladungszone in den Halbleiter hinein variiert und über eine modulierte AC-Spannung die Kapazität gemessen, woraus sich dann die effektive Dotierkonzentration tiefenauflösend bestimmen lässt. Am Fraunhofer ISE gibt es zwei verschiedene Messmethoden, die auf demselben Prinzip der CV-Messung beruhen. Die erste Messung könnte man als klassische CV-Messung bezeichnen. Hierbei werden Metallkontakte auf der Vorder- und Rückseite der Probe aufgebracht, worüber die Spannung moduliert und gemessen werden kann. Je nach Probenart und experimenteller Zielsetzung ist die Messung über einen Schottky-Kontakt oder eine MIS (Metall-Isolator-Halbleiter) -Struktur möglich. Eine MIS Struktur ermöglicht dabei noch gezielte Untersuchungen diverser Eigenschaften des Isolators. Dieser kann ein typischer Isolator sein, der auch zur Oberflächenpassivierung von Solarzellen verwendet wird. Hier muss man allerdings differenzieren, da z.B. Siliziumdioxid deutlich besser für CV-Messungen funktioniert als Siliziumnitrid, wobei Siliziumnitrid aufgrund seiner Eigenschaft als Wasserstoffquelle für dieses Projekt von deutlich größerem Interesse ist.

Die zweite Methodik ist die bereits oben angesprochene elektrolytische CV-Messung (ECV). Dabei wird ein Schottky-Kontakt mit dem Halbleiter gebildet, wobei ein Elektrolyt die Rolle des aufgedampften Metalls im ersten Fall übernimmt. Dieser Elektrolyt hat darüber hinaus noch eine zweite, wichtige Rolle: Es fungiert gleichzeitig als Ätzmaterial. Damit ermöglicht die ECV-Messung eine fortschrittliche Variante des Tiefenprofilierens: Über ein abwechselndes Messen der CV-Kurve und Ätzen in das Volumen hinein ist es möglich, deutlich tiefere Profile zu messen, wobei auch große Dotierunterschiede sinnvoll gemessen werden können. Diese Methode findet vor allem in der Bestimmung von Dotierprofilen eine weit verbreitete Anwendung. Ihren großen Vorteil hat diese Methodik darin, dass sie über einen sehr großen Dotierbereich angewendet werden kann. Wir die Genauigkeit der ECV-Messung für die unterschiedlichsten Dotierungen getestet. Die Ergebnisse davon sind in der folgenden Tabelle 4 dargestellt.

Dotier- typ	Widerstand [Ωcm]	Genauigkeit	Dotier- typ	Widerstand [Ωcm]	Genauigkeit
p	0.1	1-2%	n	5	1-2%
p	0.25	1-2%	n	100	1-5%
p	0.5	1-2%	n	5000	10-15%
p	0.75	1-2%			
p	1	1-2%			
p	2	1-2%			
p	10	2-5%			
p	100	5-15%			

Tabelle 4. Genauigkeit einer ECV-Messung für verschiedene Dotierungstypen und Dotierungen.

Hierbei wurde über einen großen Bereich eine sehr hohe Genauigkeit festgestellt, die notwendig ist, um geringe Veränderungen in der Dotierkonzentration messen zu können. Es zeigten sich aber auch Unterschiede zwischen p-Typ (Bor-dotiert) und n-Typ (Phosphor-dotiert). So lässt die Genauigkeit der ECV-Messung bei 100 Ωcm p-Typ Wafern schon nach, während n-Typ Wafern desselben Widerstands noch deutlich akkurater zu messen sind.

Der große Vorteil der ECV-Messung ist allerdings auch ihre größte Schwäche und könnte der Grund sein, dass sie im Rahmen dieses Projekts eher sporadisch zum Einsatz kommt: Während das Ätzen in den Halbleiter gerade ein großes und akkurates Tiefenprofil ermöglicht, bedeutet das auch gleichzeitig, dass diese Messung pro Stelle nur ein einziges Mal durchgeführt werden kann. Zusammen mit der im Projekt festgestellten Tatsache, dass sich das Dotierprofil von FZ-Si Wafern örtlich stark unterscheiden kann, bedeutet das eine größere Unsicherheit für wiederholte Messungen z.B. innerhalb einer Annealing-Reihe, da für jede erneute Messung ein anderer Messspot ausgewählt werden muss.

Erwähnenswert sei hier noch die Spreading Resistance Profiling Methode, die ebenfalls am Fraunhofer ISE vorhanden ist. Hierbei wird der Halbleiter in einem sehr kleinen Winkel abgeschliffen und mittels einer 4-Punkt-Messung wird daraufhin ein Tiefenprofil gemessen. Diese Messmethodik wird jedoch voraussichtlich nicht verwendet werden. Dies liegt vor allem an der aufwendigen und der – im Vergleich zur ECV-Messung – noch destruktiveren Probenpräparation.

c. Optische Methoden zur Untersuchung von Wasserstoffkomplexen

Alle bisher untersuchten Methoden untersuchen eigentlich nur einen Wasserstoffkomplex, das H-B-Paar, und das auch nur indirekt mittels einer Messung des Widerstands / der Dotierung. Um das Verhalten von Wasserstoff in Silizium zu untersuchen, ist es jedoch auch wichtig, weitere Wasserstoffkomplexe zu untersuchen. Die einzigen Methoden, die bisher in der Literatur erfolgreich verwendet wurden, sind die Fourier-Transformierte Infrarotspektroskopie (FTIR) und Raman-Messungen. Beide Methoden sind am Fraunhofer ISE vorhanden, jedoch mit Einschränkungen, die im Folgenden näher erläutert werden sollen. FTIR beruht auf dem Bestrahlen einer Probe mittels eines breitbandigen Infrarotspektrums.

Schwingungsmodi der verschiedenen in der Probe vorhandenen Bindungen können damit angeregt werden, weswegen im Transmissionsspektrum charakteristische Linien „fehlen“, woraus auf die Bindungsart und z.T. deren Dichte rückgeschlossen werden kann. Je geringer jedoch die Konzentration einer Bindung ist, desto schwieriger wird die Messung. Gerade bei Wasserstoff, der grundsätzlich in sehr geringen Konzentrationen vorliegt, erweist sich das als großes Hindernis. Bisherige Erfolge, Wasserstoff mittels FTIR zu detektieren gelangen nur mit sehr dicken Proben ($>7\text{mm}$) und / oder bei sehr niedrigen Temperaturen ($\sim 4\text{K}$) mit flüssigem Helium als Kühlmittel. Dicke Proben sind jedoch per se entgegen der Intention des Projekts, solarzellrelevante Parameter abzudecken. Mit einer typischen Probendicke von $<200\text{ }\mu\text{m}$ existiert hier eine Größenordnung Unterschied, die eine Detektion erschwert. Zusätzlich ist das am Fraunhofer ISE vorhandene FTIR-Gerät leider nicht für flüssiges Helium ausgelegt.

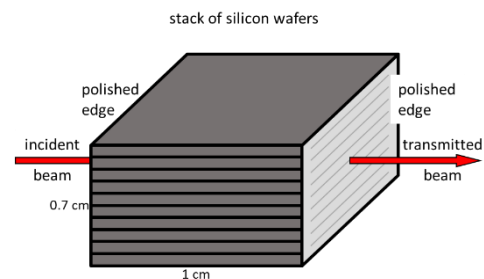
Auf der Raman-Streuung beruhende Messungen können ebenfalls am Fraunhofer ISE durchgeführt werden. Hierbei wird monochromatisches Licht (meist mittels eines Lasers) inelastisch über virtuelle Schwingungsniveaus gestreut. Die charakteristische Verschiebung in Bezug zur Anregungswellenlänge

gibt Auskunft über das Streuzentrum. Der große Vorteil von Raman gegenüber FTIR ist, dass laut Literatur Wasserstoffkomplexe mittels Raman bei Raumtemperatur detektiert worden sind, während für FTIR Temperaturen von 4K notwendig sind. Auch ist eine bestimmte Probendicke nicht nötig, da die üblicherweise verwendeten Laserwellenlängen innerhalb der ersten Mikrometer absorbiert werden.

Es zeigte sich jedoch, dass die am ISE vorhandene Methoden in ihrem aktuellen Zustand nicht gut genug sind, um die sehr geringe Konzentration an zu erwarteten Wasserstoffmolekülen detektieren zu können. Die wahrscheinlichsten Gründe sind, dass für FTIR sehr niedrige Temperaturen notwendig sind, z.B. mithilfe von flüssigem Helium (4 K), während der Aufbau am ISE nur mit flüssigem Stickstoff betrieben werden kann (77 K). Raman-Spektroskopie sollte theoretisch auch an Raumtemperatur möglich sein, jedoch konnten hier bisher auch keine Raman-Linien detektiert und Wasserstoffkomplexen zugeordnet werden. Der wahrscheinlichste Grund ist die um einen Faktor 10 niedrigere Laserintensität im Vergleich zu Literaturwerten, gepaart mit einer, im Vergleich zur Literatur, geringeren Gesamtwasserstoffkonzentration. Interessanterweise stellte die Universität Oslo zusammen mit dem Institute for Energy Technology, IFE, ebenfalls Oslo, auf der Silicon PV im April 2021 eine Studie vor, in der sie die besonderen Möglichkeiten ihres FTIR-Aufbaus mit He-Kühlung und vielversprechenden Detektionslimits präsentierten.

Daraufhin wurde eine Kooperation zwischen ISE, Universität Freiburg, Universität Oslo und IFE gestartet mit dem Ziel, den dortigen Aufbau zur Tieftemperatur FTIR mit Hydra-Experimenten zu kombinieren. Das Zentrum für Materialwissenschaften und Nanotechnologie der Universität Oslo besitzt ein FTIR Spektrometer, welches bei mit flüssigem Helium auf 5.0 K gekühlt werden kann. Zusammen mit dem dort entwickelten Probendesign ist es möglich, Bor-Wasserstoff (BH) Paare und Wasserstoffmoleküle (H_2) direkt zu detektieren.

Am Fraunhofer ISE gelang es einen Prozess zu entwickeln, bei dem Proben so verarbeitet werden, dass sie nicht nur zu der FTIR Messmethodik der Universität Oslo passen, sondern anscheinend auch deren bisherige Prozesse übertreffen. Dabei werden mithilfe eines Laserprozesses Proben in kleine, $1 \times 1 \text{ cm}^2$ große Quadrate geschnitten. Die größte Herausforderung dabei war, keinen Laserschaden an den Stellen zu haben, durch die später der infrarote Lichtstrahl des FTIRs fällt, nachdem diese zu einem Stapel arrangiert wurden (siehe schematische Abb. rechts). Der Trick war schlussendlich, über kleine Lasermarken das natürliche Brechen eines Si-Kristalls entlang seiner definierten Kristallebenen zu forcieren. So entsteht idealerweise eine Bruchkante, welche deutlich glatter ist als sie bspw. durch Polieren entstehen kann. Dies sorgt dafür, dass deutlich weniger Licht beim Ein- und Austritt streut und so die Detektion von Wasserstoffkomplexen erleichtert.



Auch wurde ein spezieller Probenhalter entwickelt und 3D-gedruckt. Nachdem dieser Prozess etabliert wurde, gelang es, an einer Testprobe die beiden vorher genannten Wasserstoffkomplexe zu detektieren.

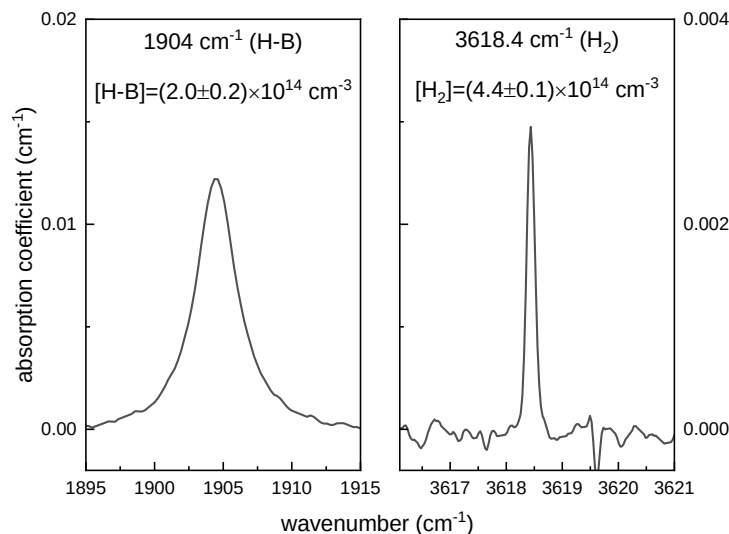


Abbildung 11. BH- und H₂- Peak aus einer FT-IR Messung an der Universität Oslo, nach einer am ISE präparierten Testprobe.

Abbildung 11 zeigt beispielhaft die detektierten Peaks der beiden Wasserstoffkomplexe mit bestimmten Konzentrationen von $2 \cdot 10^{14}$ und $4.4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ der BH-Paare bzw. H₂ Moleküle.

Dieser erfolgreiche Test eröffnet einen neuen, direkten Ansatz zur Detektion der betrachteten Wasserstoffverbindungen in Silizium, die die bisherigen Möglichkeiten, die Veränderungen von BH-Paaren indirekt mittels Widerstandsänderungen zu beobachten, ergänzt. Durch diese Kooperation wurde es möglich, nicht nur direkt die BH-Konzentration zu bestimmen, sondern auch einen weiteren Wasserstoffkomplex zu beobachten, was sich von großer Wichtigkeit für das Projekt herausstellte.

AP 1.2: Diffusion von Wasserstoff

Am Fraunhofer ISE wurden Proben hergestellt und Daten aufgenommen, die in Kooperation mit der Universität Freiburg analysiert wurden. Eine genaue Übersicht der Ergebnisse findet sich im Schlussbericht der Universität Freiburg.

AP 1.3: Wasserstoffkomplexe und Reaktionen

Über die Kooperation mit der Universität Freiburg und mit der Universität Oslo in Bezug auf Tieftemperatur FT-IR Messungen konnten wir die wichtigen Komplexe eingrenzen: Wasserstoffmoleküle (H₂) und Dotand-Wasserstoff-Paare, wie z.B. Bor-Wasserstoff (BH) Paare. Ein weiterer wichtiger Wasserstoffkomplex, insbesondere für die Simulation, ist atomarer Wasserstoff. Atomarer Wasserstoff war im Projekt zwar nicht direkt messbar, aber seine Konzentration und Ladungszustände (H⁺, H⁻, H⁰) konnte über Modelle simuliert werden. Während der Untersuchungen sind Hinweise aufgetaucht, dass weitere Wasserstoffkomplexe vorhanden sind oder sein können (VH₄, BH₂, ...). Wir erachten diesen allerdings nicht als dominant und relevant für die untersuchten Reaktionen.

Analyse der Wasserstoffkinetik

Um eine einheitliche Beschreibung der Wasserstoffkinetik zu erhalten, wurden die Ergebnisse aus vielen unterschiedlichen Experimenten in Zusammenarbeit mit der Universität Freiburg vereint, um ein gesamtheitliches Modell zur Wasserstoffkinetik zu erhalten.

In dieser Analyse betrachten wir die Kinetik von Wasserstoff bei Temperaturen unter 300°C.

Zunächst wird die Wasserstoff-Kinetik im thermischen Gleichgewicht untersucht, was in vier Abschnitte unterteilt wird. Zuerst wird die Kinetik mit einem vereinfachten Modell untersucht, um die Abhängigkeit von Bor und Wasserstoff zu analysieren. Im zweiten Abschnitt werden die Reaktionen mit einem anspruchsvolleren Modell untersucht, das aus verschiedenen wasserstoffbezogenen Reaktionen aufgebaut ist. Die Temperaturabhängigkeit wird im dritten Abschnitt erforscht, was abschließend diskutiert wird. Schließlich werden Veränderungen von BH-Paaren unter Nichtgleichgewichtsbedingungen im vierten Abschnitt untersucht.

Die experimentellen Daten wurden im Rahmen einer Masterarbeit am Fraunhofer ISE generiert und anschließend in enger Zusammenarbeit mit der Uni Freiburg ausgewertet und analysiert. Die hier vorgestellten Ergebnisse samt Modellierung der einzelnen Reaktionspfade der Wasserstoffkomplexe bilden die Grundlage für das in AP1.4 federführend von der Uni Freiburg entwickelte Gesamtmodell zur Beschreibung des Degradationsmechanismus von LeTID basierend auf den Reaktionspfaden von Wasserstoff.

1. Dark Annealing – ein vereinfachtes Modell

Es wird erwartet, dass das Annealing im Dunkeln zur Dissoziation von Wasserstoffmolekülen führt, was wiederum zur Bildung von BH-Paaren führt. Diese Paare werden dann bei nachfolgender Behandlung erwartungsgemäß dissoziieren, was mit dem experimentell beobachteten allgemeinen Trend übereinstimmt.

Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 12 dargestellt, die Proben mit unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen aufgrund verschiedener Abkühlrampen und Dicken zeigt, die bei 175°C untersucht wurden. Die entsprechenden initialen Konzentrationen von H₂-Molekülen und BH-Paaren werden mit FT-IR-Spektroskopie an Schwesterproben gemessen.

Abbildung 12 zeigt die beobachteten Veränderungen während des Dark Annealings, wie sie mit der entwickelten 4PP-Widerstandsmessungen detektiert werden. Die Symbole repräsentieren die Summe der initialen BH-Konzentration und der Änderung der Lochkonzentration. Da sowohl der Donator H⁺ als auch das elektrisch inaktive BH-Paar zu einer Reduktion der Löcher führen, ist es anhand von Änderungen des Widerstands nicht möglich, sie allein zu unterscheiden. Daher kann die gemessene Größe als Summe von BH und H⁺ betrachtet werden.

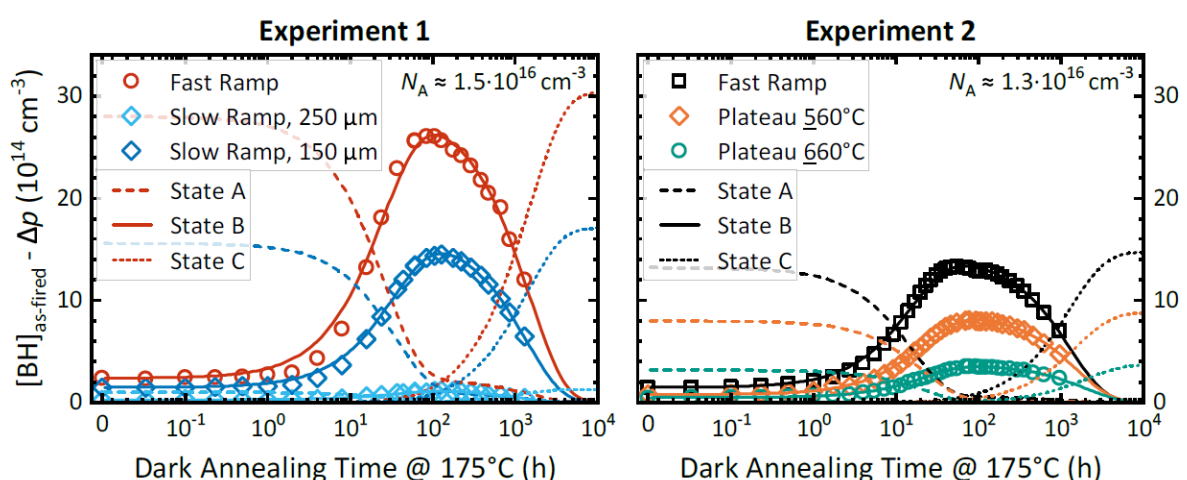
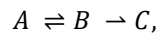


Abbildung 12. Gemessene $[BH]_{\text{as-fired}} - \Delta p_0$ Konzentration während des Dark Annealings bei 175°C aus zwei unterschiedlichen Experimenten in denen die Abkühlrampe (in beiden) und die Dicke (links) variiert wird. Zusätzlich sind jeweils die Ergebnisse eines Drei-Zustand-Modell-Fits dargestellt, mit den drei Zuständen A, B und C.

In allen Proben wird eine Zunahme von $[BH]_{\text{as-fired}} - \Delta p_0$ beobachtet, gefolgt von einer Abnahme. Die Zunahme kann auf die Dissoziation von H₂-Molekülen zurückgeführt werden, wobei der dissoziierte Wasserstoff sich an Bor bindet. Dies stimmt mit früheren Experimenten von Pritchard et al. (1999) überein,

und die gemessene maximale Änderung in Δp_0 unterstützt diese Beobachtung, da sie nahe an das Doppelte der mit FT-IR gemessenen H_2 -Konzentration herankommt. Bei weiterer Behandlung dissoziieren die BH-Paare, wobei vermutlich ein weiterer wasserstoffbezogener Komplex entsteht, was zu der beobachteten Abnahme führt.

Um die beobachteten Trends zu beschreiben, wird ein Drei-Zustands-Modell benutzt:



mit den drei Zuständen A , B und C .

Die zugehörigen Raten lauten

$$\frac{dA}{dt} = -k_{AB}A + k_{BA}B$$

$$\frac{dB}{dt} = k_{AB}A - k_{BA}B - k_{BC}B$$

$$\frac{dC}{dt} = k_{BC}B,$$

mit den individuellen Reaktionskonstanten k_{AB} , k_{BA} und k_{BC} . In diesem Modell repräsentiert A die Wasserstoffkonzentration in molekularer Form und B den dissoziierten Wasserstoff entweder in positiver atomarer Form H^+ oder gebunden an Bor, da beide zu einer Verringerung der Lochkonzentration führen. Schließlich steht C für einen unbekannten wasserstoffbezogenen Komplex, dessen Bildung zur Dissoziation der BH-Paare und somit zur Zunahme von elektrisch aktiven Boratomen führt.

Das Modell wird mithilfe der Imfit Bibliothek in Python an die Daten angepasst. Die initialen H_2 - und BH-Konzentrationen werden für den Fit verwendet, wobei $A_0 = 2x[H_2]_{\text{initial}}$ und $B_0 = [BH]_{\text{initial}}$ ist. Mit $C_0 = 0$ sind die einzigen Fitparameter die drei Reaktionskonstanten.

Abbildung 12 zeigt, dass dieses einfache Modell gut geeignet ist, um die experimentellen Daten zu beschreiben. Neben diesen Proben, die sich in ihren Wasserstoffkonzentrationen unterscheiden, wird in einem anderen Experiment auch die Bor-Konzentration variiert, um ihren Einfluss abzuschätzen.

Dieses Experiment haben wir schon detailliert im letzten Zwischenbericht diskutiert, vor allem, was die Korrektur und Analyse der Daten angeht. Deswegen möchten wir an dieser Stelle nicht weiter darauf eingehen, sondern möchten nur in Abbildung 13 drei der sechs Proben zeigen mit dem zugehörigen Drei-Zustands-Fit.

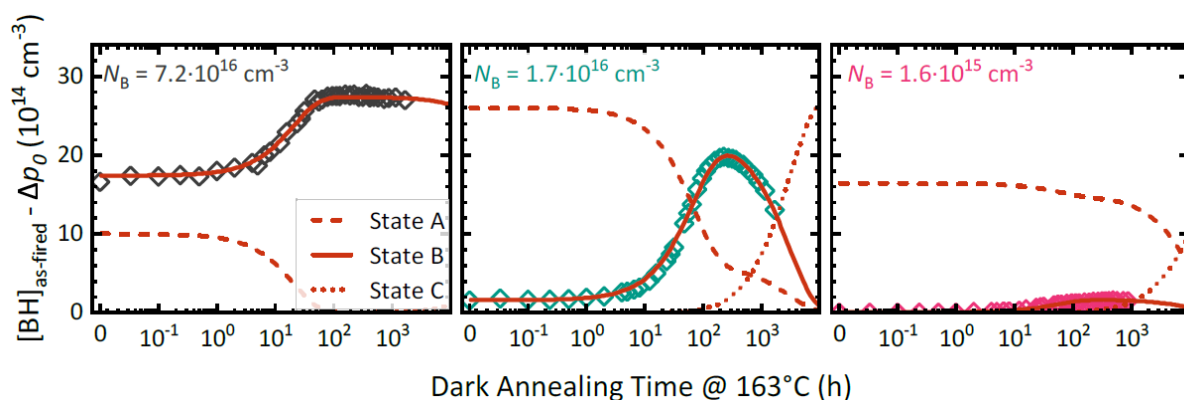


Abbildung 13. Gemessene $[BH]_{\text{initial}} - \Delta p_0$ Konzentration während des Dark Annealings bei 163°C gemessen an drei Proben mit unterschiedlicher Borkonzentration N_B . Zusätzlich sind jeweils die Ergebnisse eines Drei-Zustand-Modell-Fits dargestellt, mit den drei Zuständen A , B und C .

Einfluss von Wasserstoff und Bor auf die Reaktionsraten

Im Folgenden werden die resultierenden Reaktionskonstanten k_{AB} , k_{BA} und k_{BC} untersucht, um den Einfluss der Konzentrationen von Wasserstoff und Bor auf die Reaktionen besser zu verstehen. Dazu werden

Daten aus verschiedenen Experimenten verwendet und kombiniert, bei denen die jeweiligen Prozessabläufe zu einer großen Variation der Wasserstoff- oder Bor-Konzentration führen.

Abbildung 14 zeigt mögliche Korrelationen der Reaktionskonstante k_{AB} mit der Bor- und Gesamtwasserstoffkonzentration. Im linken Diagramm ist zu sehen, dass k_{AB} linear mit der Bor-Konzentration ansteigt. Die Proben mit ähnlichen Dotierungskonzentrationen, die bei höheren Temperaturen untersucht wurden (rote Kreise), clustern bei etwas höheren Werten. Das rechte Diagramm, das die Reaktionskonstante gegen die Gesamtwasserstoffkonzentration aufträgt, zeigt keine Veränderung in k_{AB} bei einer Variation der Gesamtwasserstoffkonzentration um etwa eine Zehnerpotenz (rote Daten). Eine Veränderung wird bei den blauen Daten beobachtet, aber diese kann auf die Unterschiede in der Bor-Konzentration zurückgeführt werden, wie aus dem linken Diagramm ersichtlich.

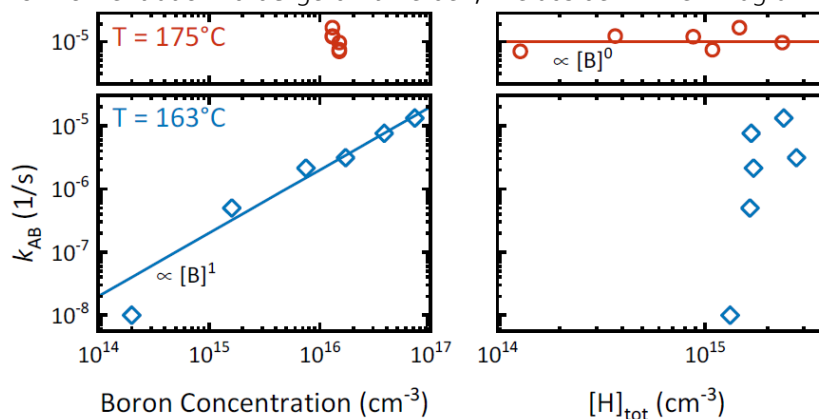


Abbildung 14. Gefittete Ratenkonstante k_{AB} aufgetragen gegen die Borkonzentration und Gesamtwasserstoffkonzentrationen der jeweiligen Proben.

Daraus kann geschlossen werden, dass die Dissoziation von H_2 -Molekülen einer linearen Abhängigkeit von der Bor-Konzentration folgen muss, gemäß

$$\frac{d[H_2]}{dt} \propto -k_{H_2, \text{diss}} [H_2][B].$$

Die lineare Abhängigkeit von $[H_2]$ ergibt sich zwangsläufig aus dem Dreizustandsmodell und spiegelt sich im konstanten Verhalten im rechten Diagramm von Abbildung 14 (rote Daten) wider.

Dieses Ergebnis ist mit den Erkenntnissen von Pritchard et al. (1999) und dem von Voronkov und Falster (2017) vorgeschlagenen Modell konsistent, da deren vorgeschlagene lineare Abhängigkeit von der Lochkonzentration annäherungsweise einer Korrelation mit $[B]$ entspricht.

In Bezug auf die Rückreaktion k_{BA} zeigt das Modell von Voronkov und Falster (2017) eine Abhängigkeit $\propto [B]^{-3}$. Bei der Auswertung von $B \rightarrow A$ mit dem Dreizustandsmodell wird jedoch eine größere Streuung der Werte und keine klare Abhängigkeit von der Bor- und Wasserstoffkonzentration beobachtet (Daten nicht gezeigt). Diese Diskrepanz kann auf Unsicherheiten bei der gemessenen H_2 -Konzentration zurückzuführen sein, die als fester Eingabewert in der Simulation verwendet wird. Dieses Problem wird auch weiter unten deutlich, wenn die detaillierteren, wasserstoffbezogenen Reaktionen genauer untersucht werden und die Unsicherheiten im Zusammenhang mit H_2 weiter diskutiert werden.

Die BH-Dissoziationskonstante k_{BC} für verschiedene Bor- und Wasserstoffkonzentrationen ist in Abbildung 15 dargestellt. Es ist zu beobachten, dass k_{BC} mit zunehmender Bor-Konzentration abnimmt. Die schwächer dotierten Proben können gut durch eine umgekehrte lineare Abhängigkeit beschrieben werden, während die stärker dotierten Proben einer umgekehrten quadratischen Abhängigkeit zu folgen scheinen. Wie bereits in früheren Zwischenberichten diskutiert, sind die beiden schwächer dotierten Proben mit größeren Unsicherheiten verbunden (dargestellt mit höherer Transparenz), daher wird eine umgekehrte quadratische Abhängigkeit als wahrscheinlicher angesehen.

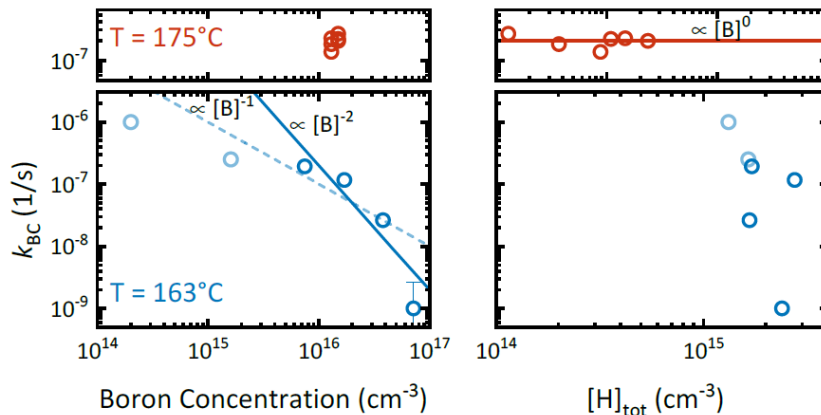


Abbildung 15. Gefittete Ratenkonstante k_{BC} aufgetragen gegen die Borkonzentration und Gesamtwasserstoffkonzentrationen der jeweiligen Proben.

Da k_{BC} für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen konstant ist (vergleiche rechtes Diagramm), folgt die Dissoziation der BH-Paare ungefähr

$$\frac{d[BH]}{dt} \approx -k \frac{[BH]}{[B]^2}$$

Auf den untersuchten Zeitskalen befindet sich das BH-Paar im Gleichgewicht mit B und H^+ , was wiederum im Gleichgewicht mit H^0 und H^- steht. Daher ist es denkbar, die Dissoziation der BH-Paare als Bewegung des atomaren Wasserstoffs vom Bor-Atom weg unter Bildung eines neuen Komplexes zu betrachten. Um mögliche Reaktionswege zu untersuchen, ist es hilfreich, die folgenden Gleichgewichte zu berücksichtigen. Für H^+ gilt das Gleichgewicht mit der Gleichgewichtskonstante K_{BH} , die gegeben ist durch

$$K_{BH} = \frac{[BH]}{[B][H^+]}$$

Der Zusammenhang zwischen H^0 und H^+ folgt

$$\frac{H^0}{H^+} \approx \frac{p_d}{p},$$

mit der Lochkonzentration p_d , die charakteristisch für den $H(+/0)$ Übergang ist.

Drei mögliche Reaktionspfade für die Bindung von atomarem Wasserstoff an einen unbekannten Komplex Y werden im Folgenden diskutiert. Die erste Reaktion, $H^+ + Y \rightarrow YH + h^+$ führt zur korrekten Korrelation mit H, aber zur falschen B-Abhängigkeit

$$\frac{d[YH]}{dt} = k_{\text{form}}[H^+] = \frac{k_{\text{form}}}{K_{BH}} \frac{[BH]}{[B]},$$

mit dem Ratenkoeffizient k_{form} . Die vergleichbare Reaktion mit zwei positiv geladen Wasserstoffatomen, $2H^+ + Y \rightarrow YH_2 + 2h^+$, führt zu

$$\frac{d[YH_2]}{dt} = k_{\text{form}}[H^+]^2 = \frac{k_{\text{form}}}{K_{BH}^2} \left(\frac{[BH]}{[B]} \right)^2,$$

was die richtige Abhängigkeit mit der Borkonzentration aufweist, aber den falschen Zusammenhang mit der Wasserstoffkonzentration. Dies war die im letzten Zwischenbericht vorgestellte Reaktion, basierend allein auf den Daten mit unterschiedlicher Borkonzentration.

Stattdessen führt die Reaktion $H^0 + Y \rightarrow YH$ zur richtigen Korrelation mit der Wasserstoff- und Borkonzentration

$$\frac{[YH]}{t} = k_{\text{form}}[H^0] \approx k_{\text{form}}[H^+] \frac{p_d}{p} = \frac{k_{\text{form}} p_d}{K_{BH}} \frac{[BH]}{p[B]} \approx k \frac{[BH]}{[B]^2}.$$

Es ist zu beachten, dass hier die Annahme getroffen wird, dass die Konzentration des unbekannten Komplexes Y viel größer ist als die Konzentrationen von H^+ und H^0 und daher vernachlässigt werden kann. Die Reaktion mit H^0 erfüllt nicht nur die beobachteten Abhängigkeiten von Bor und Wasserstoff, sondern kann auch die experimentellen Daten in einem detaillierten wasserstoffbasierten Modell beschreiben, das im Folgenden diskutiert wird.

2. Wasserstoffreaktionen im thermischen Gleichgewicht

Nun werden die Ergebnisse aus dem einfachen Drei-Zustands-Modell benutzt, um ein Modell zu erstellen, das auf den verschiedenen Wasserstoffkomplexen basiert. Dieses Modell ist mit Python erstellt und basiert auf bereits vorhandenen Modellen, die mit dem erlangten Wissen erweitert werden. Im Prinzip basiert das Modell auf einem System von Differenzialgleichungen, welche die unterschiedlichen Reaktionen der einzelnen Wasserstoffkomplexe darstellen, wobei das System numerisch gelöst wird.

Für molekularen Wasserstoff wird die von Voronkov und Falster (2017) vorgeschlagene Reaktion benutzt, welche die Proportionalität mit [B] erfüllt

$$H_2 + h^+ \rightleftharpoons H^+ + H^0$$

$$\frac{d[H_2]}{dt} = k_{H_2,form}[H^+][H^0] - k_{H_2,diss}p[H_2].$$

Die Bildung von BH-Paaren wird über eine Coulombsche Interaktion zwischen einem Boratom und H^+ beschrieben

$$H^+ + B \rightleftharpoons BH$$

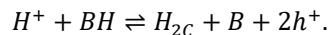
$$\frac{d[BH]}{dt} = k_{BH,form}[H^+][B] - k_{BH,diss}[BH].$$

Die experimentell beobachtete Dissoziation von BH-Paaren wird über die oben festgestellte Interaktion von H^0 mit einem unbekannten Komplex Y beschrieben

$$H^0 + Y \rightarrow YH$$

$$\frac{d[YH]}{dt} = k_{YH,form}[H^0].$$

Zur Vereinfachung ist bei der letzten Reaktion die Konzentration von Y vernachlässigt (unter der Annahme, dass $[Y] \gg [H^0]$). Ebenfalls ist die Rückreaktion nicht implementiert, da die bisherigen Untersuchungen mit dem Drei-Zustands-Modell hinweisen, dass diese nicht nötig ist. Zum Vergleich kann auch die von Voronkov und Falster (2017) vorgeschlagene Reaktion zur Dissoziation der BH-Paare simuliert werden



Zusätzlich zu diesen Reaktionen wird die Konzentration des atomaren Wasserstoffs berücksichtigt, wobei der jeweilige Anteil der unterschiedlichen Ladungszustände des atomaren Wasserstoffs nach dem Modell von Sun et al. (2015) berechnet wird.

Einfluss der Borkonzentration

In einem ersten Schritt wird das Modell angewendet, um die experimentellen Ergebnisse an Proben mit unterschiedlichen Bor-Konzentrationen zu simulieren. Als erster Test werden die Reaktionen und Parameter untersucht, die von Voronkov und Falster (2017) vorgeschlagen wurden und in Hamer et al. (2018) beschrieben werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 16 als gestrichelte Linien dargestellt.

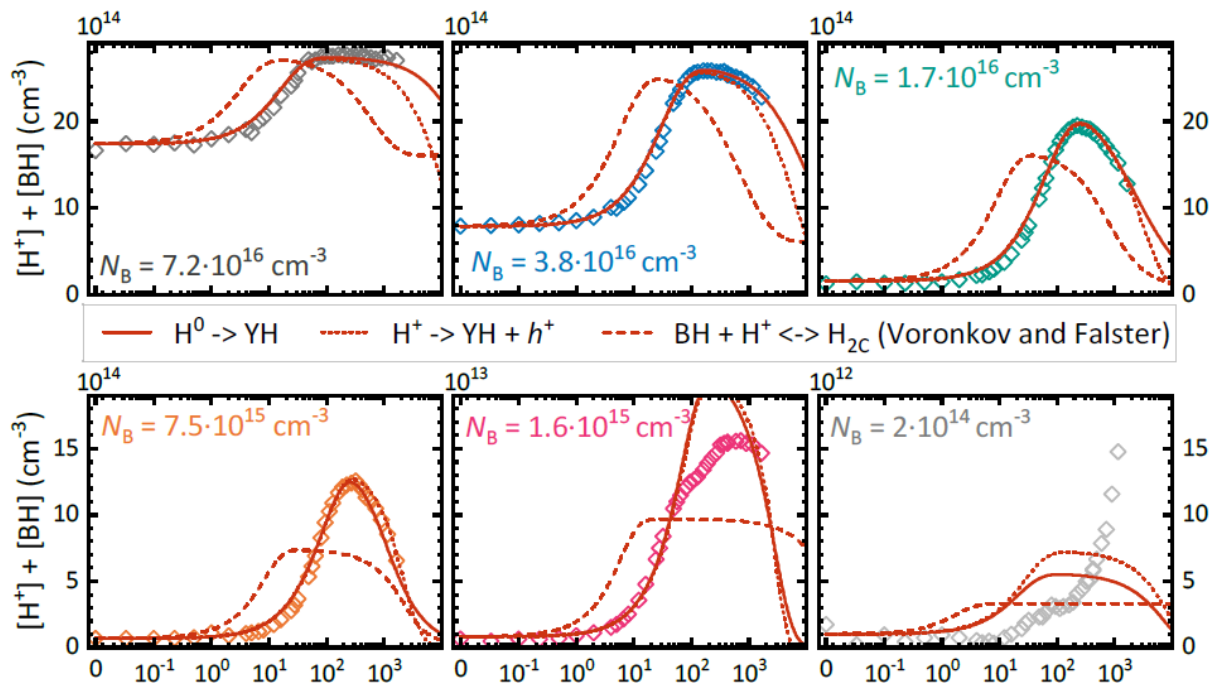


Abbildung 16. Simulationen der wasserstoffbezogenen Reaktionen unter Verwendung von zwei verschiedenen Modellen (Linien). Die gestrichelten Linien stellen das Modell von Voronkov und Falster (2017) dar. Die durchgezogenen und gepunkteten Linien stellen das hier entwickelte Modell dar, wobei entweder H^0 oder H^+ als beteiligte Reaktanden fungieren. Die experimentell gemessenen Daten von Proben mit unterschiedlichen Borkonzentrationen während der Dark Annealings bei $(163 \pm 2)^\circ\text{C}$ werden mit offenen Symbolen dargestellt. Die Daten sind die Summe der initialen, mittels FT-IR gemessenen Konzentration von BH-Paaren abzüglich der Änderung der Lochkonzentration, die mit 4PP-Messungen verfolgt wird. Für die Modellberechnung werden die mit FT-IR-Spektroskopie an Schwesterproben gemessenen Konzentrationen von H_2 und BH verwendet.

Es ist deutlich zu erkennen, dass eine schnellere Bildung von BH-Paaren vorhergesagt wird, während niedrigere maximale Werte von $[H^+] + [BH]$ beobachtet werden, insbesondere für die Proben mit $N_B = 7.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und $N_B = 1.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Bei der Betrachtung der Dissoziation der BH-Paare und dem Vergleich der Abnahmezeit in der Simulation mit der Reaktion von Voronkov und Falster mit den experimentellen Daten kann festgestellt werden, dass die simulierten Abnahmen bei niedrigeren Bor-Konzentrationen zu späteren Zeiten stattfinden. Beispielsweise sagt die Simulation für $N_B = 1.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ eine Abnahme zu späteren Zeiten voraus, während die Abnahme grob mit den Daten für $N_B = 7.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ übereinstimmt. Umgekehrt tritt bei höheren Bor-Konzentrationen die vorhergesagte Abnahme viel früher auf als experimentell beobachtet.

Diese Abweichung kann auf die von Voronkov und Falster (2017) vorgeschlagene Reaktion zurückführen. Diese führt zu einer quadratischen Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration und einer invers linearen Abhängigkeit von $[B]$. Vergleicht man dies mit den Resultaten aus dem Drei-Zustands-Modell, so zeigt sich, dass die vorgeschlagene Reaktion die falschen Abhängigkeiten bewirkt, denn es wird eine lineare Relation zu $[H]$ erwarten und eine invers quadratische zu $[B]$.

Aus den Ergebnissen des Drei-Zustands-Modells in Abbildung 15 erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass eine inverse lineare Abhängigkeit von der Borkonzentration besteht.

Wie in dem entsprechenden Abschnitt diskutiert, könnte dies mit einer Reaktion, die H^+ beinhaltet, wie z.B. $H^+ \rightarrow YH + h^+$, erreicht werden. Die Ratenkonstanten für diese Reaktion werden für die Probe mit $N_B = 1.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ optimiert und zur Simulation der anderen Proben verwendet, wie durch die gestrichelten Linien in Abbildung 16 dargestellt. Es ist jedoch zu erkennen, dass die Abnahme nicht gut modelliert wird, insbesondere für höher dotierte Proben, bei denen die Simulation eine viel schnellere Abnahme vorhersagt.

Eine bessere Beschreibung wird durch die Implementierung der zuvor vorgeschlagenen Reaktion mit H^0 , das sich an einen unbekannten Komplex Y bindet, erreicht, wie durch die durchgezogenen Linien in Abbildung 16 gezeigt wird. Um diesen Fit zu erreichen, werden die Ratenkonstanten für die H_2 Dissoziation und YH Bildung ($k_{H_2,diss}$ und $k_{YH,form}$) manuell optimiert, um die experimentell beobachtete Zunahme und Abnahme anzupassen. Um das Maximum zu beschreiben, werden die H_2 Bildungsratekonstante $k_{H_2,form}$ und die initiale H_2 Konzentration angepasst, wobei darauf geachtet wird, dass $[H_2]_{ini}$ so nah wie möglich an den mit FTIR-Spektroskopie gemessenen Werten auf Schwestersamples liegt. Mit diesem Verfahren ergeben sich die folgenden Ratenkonstanten.

$$k_{H_2,diss} = 5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$$

$$k_{H_2,form} = 25 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{s}$$

$$k_{YH,form} = 8 \text{ 1/s}$$

Es lässt sich aus Abbildung 16 erkennen, dass die experimentellen Daten gut durch das Modell beschrieben werden. Es gibt jedoch einen deutlichen Unterschied im maximalen Wert der Probe mit $N_b = 1.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Insbesondere weicht die Form um das Maximum dieser Probe von der typischen Form bei den höher dotierten Proben ab. Für die am geringsten dotierte Probe ist eine zweite Zunahme erkennbar, die nicht mit den modellierten Reaktionen übereinstimmt.

Wie im letzten Zwischenbericht diskutiert, unterliegen diese beiden Proben größeren Messunsicherheiten als die anderen. Jedoch ist die beobachtete Abweichung zwischen dem Modell und den Daten größer als selbst eine konservative Unsicherheitsschätzung. Ein weiterer möglicher Grund könnte die Bildung von thermischen Donatoren in diesen Proben sein, die zu einer Erhöhung des Widerstands führen, ähnlich wie die Bildung von BH-Paaren. Prinzipiell sind die wasserstofffreien Schwestersamples ein guter Referenzpunkt, um solche Effekte zu überprüfen, jedoch wurde keine Bildung von thermischen Donatoren beobachtet (vgl. vorheriger Zwischenbericht). Es ist jedoch bekannt, dass Wasserstoff die Bildung von thermischen Donatoren fördert und es ist daher vorstellbar, dass in Proben mit Wasserstoff signifikant mehr thermische Donatoren gebildet werden.

Die Bildung von thermischen Donatoren könnte zum Beispiel die zweite Zunahme in der am geringsten dotierten Probe erklären. Für die Probe mit $N_b = 1.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ könnte die Bildung von thermischen Donatoren zwischen 50 und 100h beginnen. Dies würde den gemessenen Widerstand weiter erhöhen, den durch BH verursachten Höchstwert und den anschließenden Abfall überdecken und somit zu den Unterschieden zwischen Modell und Daten führen.

Einfluss der Wasserstoffkonzentration

Wenden wir uns den Proben mit unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen aufgrund von Variationen in der Abkühlrampe und Dicke zu, so zeigt Abbildung 17 die experimentellen Daten zusammen mit den entsprechenden simulierten Reaktionen. Wie zuvor verwendet die Simulation das entwickelte Modell (durchgezogene Linien), während das Modell von Voronkov und Falster (2017) als Referenz verwendet wird (gestrichelte Linien). Die Ergebnisse in Abbildung 17 zeigen, dass die experimentellen Daten nicht gut durch die Simulation der wasserstoffbezogenen Reaktionen mit den Reaktionen und Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten von Voronkov und Falster beschrieben werden. Stattdessen werden die experimentellen Daten gut durch das entwickelte Modell beschrieben.

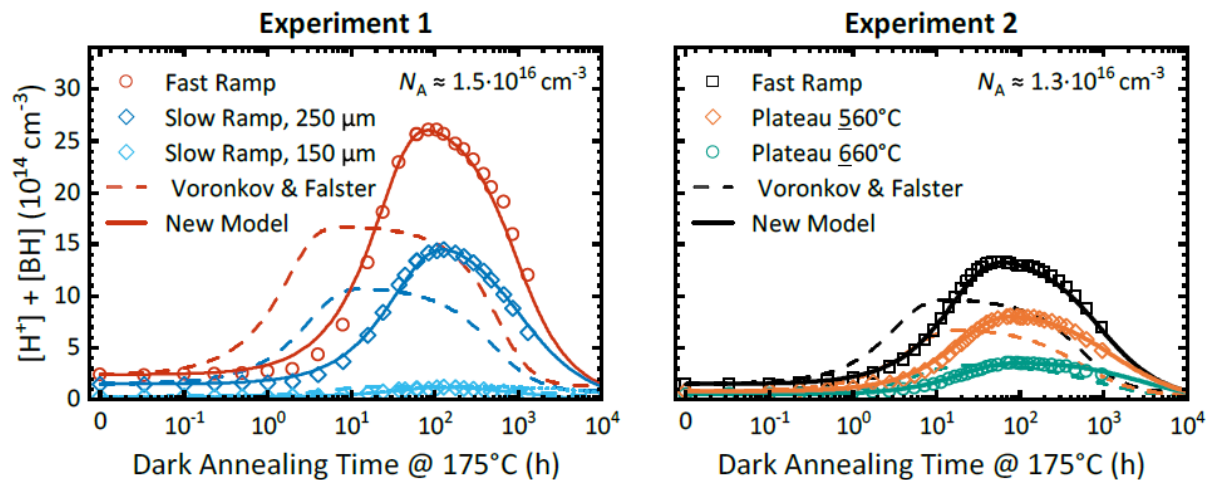


Abbildung 17. Gemessene und simulierte Konzentrationen von $[BH]+[H^+]$ während der Dark Annealings bei 175 °C von zwei verschiedenen Experimenten, bei denen die Abkühlrampe (in beiden Experimenten) und die Dicke (auf der linken Seite) variiert werden. Die modellierte Summe von $[H^+]$ und $[BH]$ wird für die neue $H_0 \rightarrow YH$ -Reaktion (durchgezogene Linien) und das Modell nach Voronkov und Falster (2017) (gestrichelte Linien) dargestellt. Ein Zoom auf die "Slow Ramp, 150 µm" Probe ist in Abbildung 19 dargestellt.

Für die Simulationen werden die initialen Konzentrationen von H_2 und BH mit FT-IR-Spektroskopie gemessen und als Eingabeparameter verwendet. Jedoch stimmt bei einigen Proben die mit gemessene H_2 -Konzentration nach dem Feuern nicht mit der maximalen Änderung der Lochkonzentration während der Dark Annealing Untersuchungen überein. Beispielsweise wurde für den Fast Ramp Prozess von Experiment 1 die maximale Änderung der Lochkonzentration zu $-\Delta p_{\max} = 2.36 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ gemessen, während $2 \times [H_2]_{\text{ini}} = 2.12 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Ähnliche Diskrepanzen finden sich für beide langsamen Rampenproben unterschiedlicher Dicken des gleichen Experiments und bei den beiden am stärksten dotierten Proben der Borvariation (vgl. Abbildung 16). Daher wird für diese Proben die Konzentration von H_2 variiert, um den besten Fit an die experimentellen Daten zu erreichen.

Bei diesem Fit wird die Annahme gemacht, dass Proben desselben Experiments, die auf der gleichen Heizplatte bei derselben Temperatur annealed werden, dieselben Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten aufweisen. Dies führt jedoch dazu, dass einige Proben eine deutlich höhere $[H_2]_{\text{ini}}$ aufweisen als mit FT-IR gemessen. Abbildung 18 zeigt einen Vergleich zwischen den gemessenen $[H_2]_{\text{ini}}$ -Werten und den schließlich für den Fit verwendeten Werten.

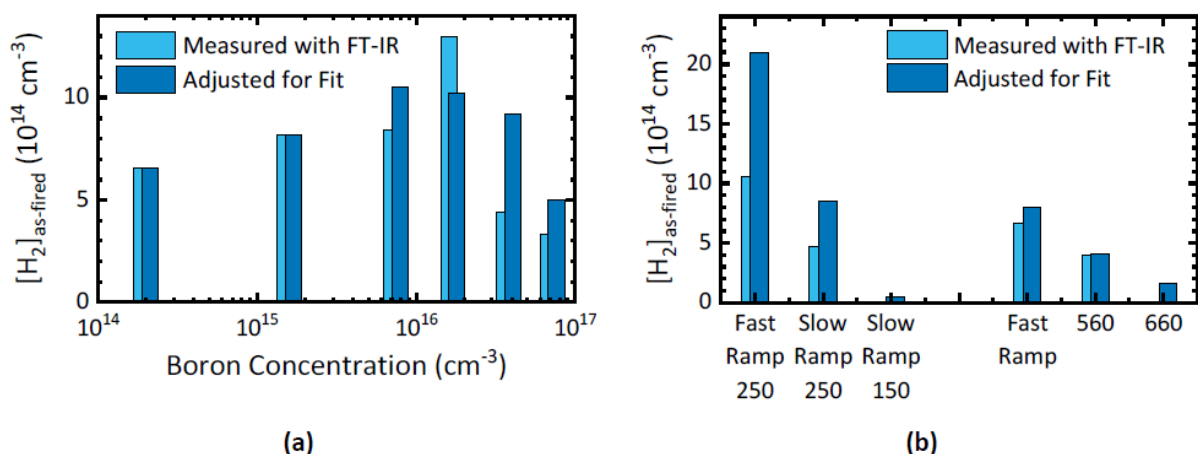


Abbildung 18. Konzentration der H_2 Moleküle nach dem Feuerschritt, gemessen mittels FT-IR (hellblau) und den für den Fit angepassten Werten (Dunkelblau).

Insbesondere in Experiment 1 sind größere Änderungen von $[H_2]_{\text{ini}}$ erforderlich. Beispielsweise muss für die Fast-Ramp Probe die anfängliche Konzentration um den Faktor zwei erhöht werden, während bei der 150

μm dünnen Probe keine H_2 LVM detektiert wird, aber eine maximale Zunahme des mittels 4PP gemessenen Widerstands um etwa 10^{14} cm^{-3} (vgl. auch Abbildung 19).

Es könnten mehrere Erklärungen für dieses Verhalten geben. Zum Beispiel könnten größere Unsicherheiten bei der FT-IR-Messung bestehen als geschätzt, insbesondere bei Experiment 1. Darüber hinaus ist es möglich, dass es eine andere Wasserstoffquelle gibt, die mit FT-IR-Spektroskopie nicht nachgewiesen wurde. Schließlich ist es auch möglich, dass eine schnellere Abkühlrampe zu immer größeren Dissoziationsgeschwindigkeitskoeffizienten von H_2 führt.

Interessanterweise stimmt dieser Trend mit den Ergebnissen von Pritchard et al. (1999) und Binns et al. (1993) überein, deren Daten von Voronkov und Falster (2017) verwendet wurden. Beide Studien verwendeten ein Wasserstoffplasma bei Temperaturen von etwa 1300°C , gefolgt von einer schnellen Abkühlung, was als extreme Version der hier verwendeten schnellen Rampenprozesse mit Spitzentemperaturen von 800°C interpretiert werden kann. Wie aus der Simulation des Modells von Voronkov und Falster in Abbildung 16 und Abbildung 18 ersichtlich ist, beobachteten Pritchard et al. und Binns et al. eine deutlich schnellere BH-Bildung, was zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten führte. Folgt man der oben genannten Überlegung, könnten die höheren Reaktionsgeschwindigkeiten in diesen Veröffentlichungen entweder auf das Vorhandensein einer unbekannten zweiten Wasserstoffquelle zurückzuführen sein oder der Quenchprozess von 1300°C auf Raumtemperatur könnte einen Einfluss auf den Dissoziationsgeschwindigkeitskoeffizienten von H_2 haben und ihn signifikant erhöhen.

Einfluss der Dicke

Schließlich wird die einzige Probe mit einer geringeren Dicke von $150 \mu\text{m}$ (hellblaue Daten in Abbildung 17) kurz diskutiert, deren experimentelle Daten in Abbildung 19 detaillierter dargestellt werden. Interessanterweise führt die Verwendung derselben Ratenkonstante von 7 /s für die Bildung von YH zu einem viel langsameren Abfall (gestrichelte Linie), obwohl der Anstieg gut beschrieben wird. Die einzige Möglichkeit, die Beschreibung des Abfalls zu verbessern, besteht darin, $k_{\text{YH,form}}$ signifikant um eine Größenordnung zu erhöhen. Da dieser Anstieg mit der Probendicke korreliert sein könnte, ist es denkbar, die Diffusion zur Oberfläche als einen Mechanismus zu betrachten, der die Bildung von YH steuert. Dies steht im Einklang mit den in bisherigen Zwischenberichten diskutierten Ergebnissen, wo ein oberflächenbezogener Effekt ungefähr zur gleichen Zeit wie der Rückgang von BH beobachtet wird.

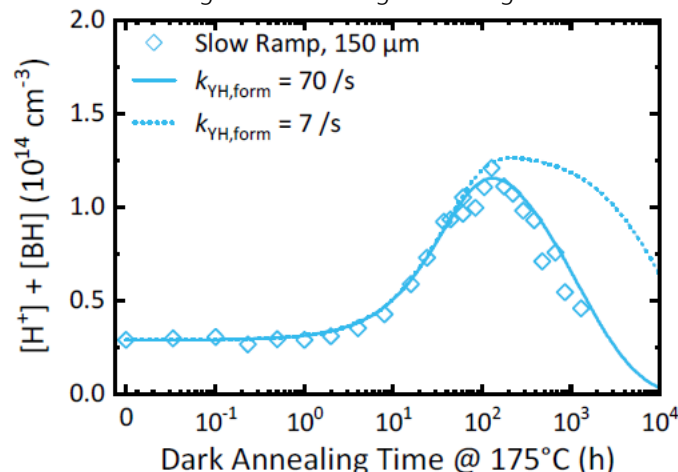


Abbildung 19. Gemessene BH + H^+ -Konzentration während des Dark Annealings bei 175°C einer $150 \mu\text{m}$ dicken Probe, die mit einer langsamen Abkühlrampe erhitzt wurde. Die modellierte Summe von $[\text{H}^+]$ und $[\text{BH}]$ wird für die neue $\text{H}_0 \rightarrow \text{YH}$ -Reaktion mit einem angepassten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (durchgezogene Linie) und der gleichen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wie für die anderen Proben (gestrichelte Linie) dargestellt.

3. Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffkinetik

Um die Temperaturabhängigkeit der untersuchten Reaktionen zu bewerten, wird der Temperaturbereich dieser Arbeit erweitert, indem Literaturdaten einbezogen werden. Passende Datensätze finden sich in den Veröffentlichungen von Winter et al. (2021) und Acker et al. (2022), die von der Universität Konstanz stammen, einem Projektpartner. Beide Studien untersuchten gleichartig behandelte Schwesterproben bei

verschiedenen Dark Annealing Temperaturen, was sicherstellt, dass die Gesamtwasserstoffkonzentrationen innerhalb jeder Studie vergleichbar sind. Diese Studien verwendeten Proben mit einer Bor-Konzentration von etwa $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, was sie mit einigen Proben in dieser Arbeit vergleichbar macht. Allerdings verwendeten beide Studien einen doppelt-exponentiellen Fit, um die Temperaturabhängigkeit ihrer Reaktionsraten abzuschätzen, was dazu führt, dass ihre effektiven Zeitkonstanten eine Mischung der tatsächlichen Reaktionskonstanten darstellen. Daher werden ihre Daten mithilfe des Dreistufenmodells und des oben beschriebenen detaillierten Wasserstoffmodells neu ausgewertet.

Darüber hinaus sind in diesen Veröffentlichungen keine Informationen über die initialen BH- und H_2 -Konzentrationen verfügbar. Für $[\text{BH}]_{\text{ini}}$ wird eine Schätzung verwendet, die auch von den Autoren selbst diskutiert wird:

Sie beobachteten einen Abfall der Widerstandswerte unter die Anfangswiderstandswerte, die für lange DA-Zeiten sättigen. Unter der Annahme, dass alle BH-Paare dissoziiert sind, kann die anfängliche BH-Konzentration aus der Differenz zwischen dem Anfangs- und dem gesättigten Widerstandswert abgeschätzt werden. Bei einigen Proben ist kein Sättigungswert feststellbar, entweder aufgrund eines weiteren Anstiegs des Widerstands, möglicherweise aufgrund von thermischen Donatoren (Winter et al., 2021) oder weil die Sättigung noch nicht erreicht wurde (Acker et al., 2022). In diesen Fällen wird der geschätzte initiale $[\text{BH}]$ -Wert von Schwesterproben verwendet.

Um die initiale H_2 -Konzentration abzuschätzen, wird folgendes Verfahren verwendet. Zunächst wird die H_2 -Konzentration für die Messung bei 160°C aus Acker et al. unter Verwendung der aus der Bor-Variation bei 163°C ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten geschätzt (siehe vorherige Diskussionen). Die ermittelte Konzentration $[\text{H}_2]_{\text{ini}} = 1.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ wird dann verwendet, um alle Daten von Acker et al. anzupassen. Für die Daten von Winter et al. werden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei 200 und 220°C aus Ackers Daten verwendet, um die initiale H_2 Konzentration $[\text{H}_2]_{\text{ini}} = 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ zu ermitteln, die dann verwendet wird, um die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für alle Proben von Winter et al. anzupassen.

Es sollte beachtet werden, dass die unbekannte H_2 -Konzentration zusätzliche Unsicherheiten einführt. Eine höhere Konzentration führt beispielsweise zu einer niedrigeren k_{AB} und höheren k_{BA} , und umgekehrt. Die Quantifizierung dieser Unsicherheiten ist schwierig, da die berechneten Unsicherheiten auf der Annahme beruhen, dass $[\text{A}_0]$ ein fester Parameter ist. Andererseits führt eine zusätzliche Variation von $[\text{A}_0]$ zu einem überbestimmten System mit vier Fitparametern, was nicht aussagekräftig ist.

Die aus dem Drei-Zustands-Modell-Fit erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind in Abbildung 20 dargestellt, zusammen mit den aus den Abbildung 12 und Abbildung 13 ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für Proben mit ähnlichen Dotierungskonzentrationen um $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

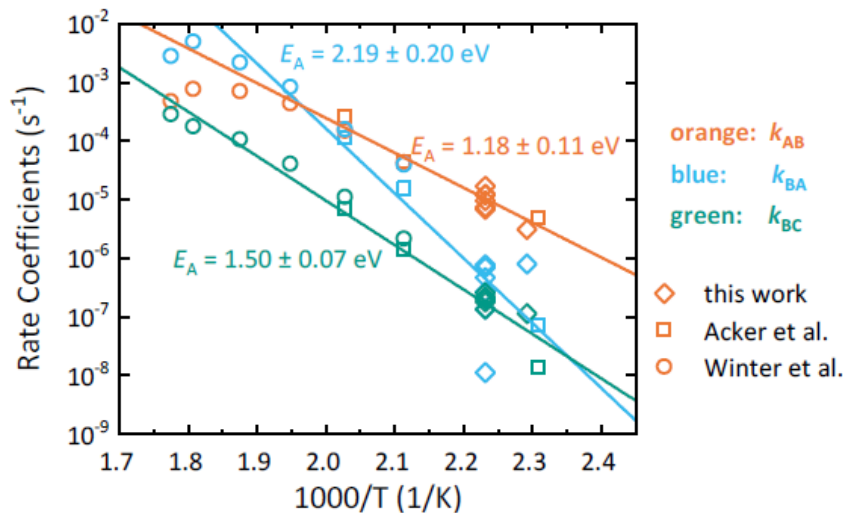


Abbildung 20. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{AB} , k_{BA} und k_{BC} , die mit einem Drei-Zustands-Modell an Daten aus verschiedenen Experimenten aus diesem Projekt (Diamanten), von Acker et al. (2022) (Quadrate) und Winter et al. (2021) (Kreise) angepasst wurden. Alle Proben weisen eine ähnliche Dotierungskonzentration von etwa $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ auf. Die Linien sind Arrhenius-Fits mit den resultierenden Aktivierungsenergien, die ebenfalls dargestellt sind.

Es ist zu erkennen, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit steigender Temperatur zunehmen und ein typisches Arrhenius-Verhalten aufweisen. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten werden mit einer Arrhenius-Gleichung $k_x = k_{0,x} \exp(-E_A / k_B T)$ angepasst, wobei $x = AB, BA$ und BC sind, mit der jeweiligen Aktivierungsenergie E_A und der thermischen Energie $k_B T$. Die Rückreaktion $B \rightarrow A$ zeigt die stärkste Temperaturabhängigkeit, während die entsprechende Vorwärtsreaktion $A \rightarrow B$ die niedrigste Aktivierungsenergie von $E_A = 1.18 \pm 0.11 \text{ eV}$ aufweist. Eine ausführliche Diskussion dieser Aktivierungsenergien wird im folgenden Abschnitt präsentiert, in dem die Temperaturabhängigkeit der entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mithilfe des wasserstoffbasierten Modells analysiert wird.

Temperaturabhängigkeit der detaillierten Wasserstoffkinetik

Die Messungen in dieser Arbeit sind auf Temperaturen bis zu 175 °C begrenzt. Um die Analyse auf höhere Temperaturen auszuweiten, werden die Daten von Acker et al. (2022) und Winter et al. (2021) verwendet. Wie oben beschrieben, müssen die initialen Konzentrationen von BH und H₂ bestimmt werden, um die experimentellen Ergebnisse zu simulieren. Die simulierten Ergebnisse für die höheren Temperaturen sind in Abbildung 21 dargestellt, die eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zeigen.

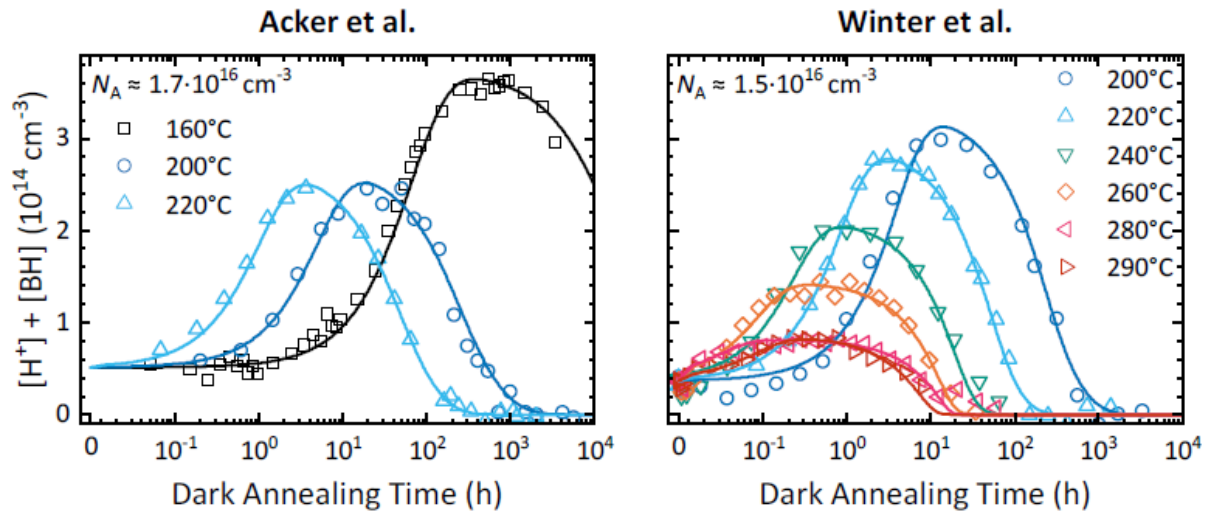


Abbildung 21. Experimentelle Daten von Acker et al. (2022) und Winter et al. (2021), korrigiert um eine initiale BH-Konzentration. Zusätzlich sind die jeweiligen Modellierungen des detaillierten Wasserstoffmodells dargestellt (Linien).

Die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind in Abbildung 22 dargestellt, wobei sie gegen die inverse Temperatur aufgetragen sind. Neben den Daten dieser Arbeit (dargestellt durch Diamanten) und den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten basierend auf den Daten von Acker et al. (Quadrat) und Winter et al. (Kreise) sind zwei weitere Datensätze abgebildet. In Winter et al. (2021) wurde auch die Feuertemperatur variiert, wobei die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten als Sterne dargestellt sind.

In einer separaten Studie untersuchten Walter et al. (2022) den H_2 -Dissoziationsgeschwindigkeitskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen, und ihre Ergebnisse sind oben in Abbildung 22 grau dargestellt. Es sollte jedoch beachtet werden, dass ihre Ergebnisse mit Vorsicht interpretiert werden müssen, da die initiale H_2 -Konzentration unbekannt ist und die gemessene, initiale BH-Konzentration in der Analyse nicht berücksichtigt wurde. Darüber hinaus stellten die Autoren fest, dass die Dissoziation von BH-Paaren nicht nachgewiesen wurde, da dies längere Messzeiten erfordert hätte, und die Berücksichtigung dieser Paare ihre ermittelten Werte verändert hätte.

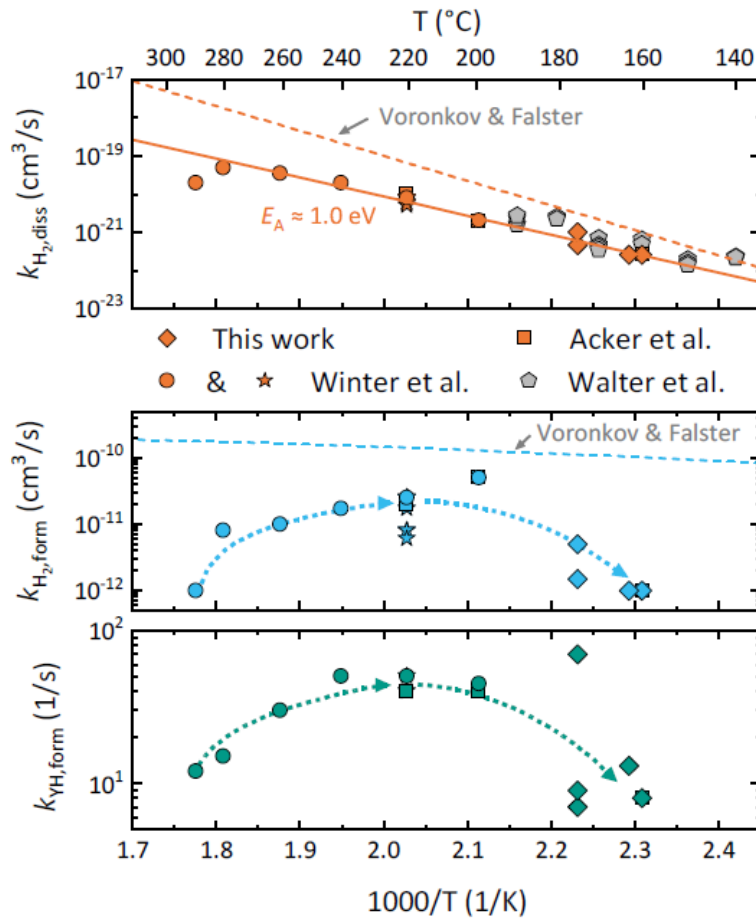


Abbildung 22. Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten, ermittelt aus Messungen von Acker et al. (2022) (Quadrate), Winter et al. (2021) (Kreise, Sterne) und aus Messungen in dieser Arbeit bei verschiedenen Temperaturen (Diamanten), sowie Reaktionskonstanten, ermittelt von Walter et al. (2022) (graue Pentagone). Die Kreise stellen Daten von Winter bei verschiedenen Temperaturen während der Dunkelannealing-Prozesse dar, wie in Abbildung 21 gezeigt, während die Sterne Daten aus derselben Veröffentlichung darstellen, bei denen die Feuertemperatur variiert wird. Für den H_2 -Dissoziationsgeschwindigkeitskoeffizienten wird eine Arrhenius-Abhängigkeit ermittelt (orangene durchgezogene Linie) und mit der Abhängigkeit von Voronkov und Falster (2017) verglichen (gestrichelte Linien).

Zum Vergleich sind in Abbildung 22 die Arrhenius-Abhängigkeiten für die Bildung und Dissoziation von H_2 gemäß Voronkov und Falster (2017) enthalten. Beim Vergleich der ermittelten Ratenkonstanten mit der Arrhenius-Abhängigkeit, die von Voronkov und Falster vorhergesagt wurde (orangene Daten im oberen Diagramm), ist zu erkennen, dass alle ermittelten Koeffizienten ungefähr eine Größenordnung niedriger liegen. Dies stimmt mit der Modellierung in den vorherigen Abbildungen überein, wo das Modell von Voronkov und Falster eine schnellere Zunahme vorhersagt als gemessen.

Obwohl eine gewisse Streuung in den ermittelten Werten festgestellt wird, lässt sich der ausgewertete H_2 Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient gut durch ein Arrhenius-Gesetz approximieren, mit

$$k_{H_2,diss} = (9.0 \pm 0.04) \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s} \exp(-(0.99 \pm 0.05) \text{ eV}/k_B T),$$

was in Abbildung 22 als orangene Linie dargestellt ist.

Die ermittelte Aktivierungsenergie ist im Vergleich zu der von Voronkov und Falster (1,3 eV) kleiner, und auch niedriger als die von Acker ($(1,20 \pm 0,02) \text{ eV}$) und Winter ($(1,29 \pm 0,07) \text{ eV}$) selbst ermittelten Werte. Der Unterschied zu den letzten beiden ist höchstwahrscheinlich auf ihren Fitansatz mit zwei exponentiellen Funktionen zurückzuführen. Ein solcher Doppel-Exponentialfit führt zu effektiven Zeitkonstanten, die eine Mischung aus den tatsächlichen Reaktionskonstanten sind und daher zu unterschiedlichen Aktivierungsenergien führen können. Im Vergleich zur Aktivierungsenergie, die von

Walter et al. ($0,84 \pm 0,17$ eV) ermittelt wurde, wird hier ein höherer Wert gefunden, der jedoch innerhalb deren Unsicherheit liegt.

Beim Vergleich des ermittelten Bildungskoeffizienten von H_2 im mittleren Graphen von Abbildung 22 mit dem Verhalten, das von Voronkov und Falster vorhergesagt wird (gestrichelte Linie), kann man sehen, dass die ermittelten Werte um eine bis zwei Größenordnungen niedriger sind. Die Auswirkungen dieser Differenz sind am deutlichsten in den maximalen BH-Konzentrationen in den Abbildung 16 und Abbildung 17 zu sehen, wo das Modell von Voronkov und Falster ein niedrigeres Maximum für Dotierungskonzentrationen von ca. $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und darunter vorhersagt.

Sowohl die Bildungskonstanten von H_2 als auch von YH zeigen kein typisches Arrhenius-Verhalten, im Gegensatz zu den Ergebnissen des vereinfachten Dreizustandsmodells in Abbildung 20. Stattdessen zeigen beide zunächst einen Anstieg mit abnehmender Temperatur, gefolgt von einem Abfall, wie durch die gestrichelten Pfeile im mittleren und unteren Graphen von Abbildung 22 dargestellt. Da beide Reaktionskonstanten eine ähnliche Form aufweisen, ist es denkbar, dass beide mit demselben Effekt zusammenhängen.

Wenn man sich die einzelnen Reaktionsraten ansieht, wird deutlich, dass beide die Konzentration von neutralem atomarem Wasserstoff enthalten, die auch mit der Konzentration von positiv geladenem Wasserstoff zusammenhängt.

$$\frac{dH_2}{dt} = k_{H_2, \text{form}} [H^+] [H^0]$$

$$\frac{dYH}{dt} = k_{YH, \text{form}} [H^0]$$

Eine genauere Untersuchung von uns zeigte, dass die Konzentrationen von H^+ und H^0 mit steigender Temperatur deutlich zunehmen und hauptsächlich für die starke Temperaturabhängigkeit verantwortlich sind, die in der Dreizustandsmodellierung in Abbildung 20 gefunden wurde. Die nicht-Arrhenius-artige Form in Abbildung 22 ist höchstwahrscheinlich auf eine fehlerhafte Parametrisierung der Konzentration von H^+ und insbesondere von H^0 zurückzuführen.

4. Wasserstoffkinetik unter Beleuchtung

In der Literatur gibt es nur wenige Experimente zur Kinetik von Wasserstoff unter Beleuchtung, hauptsächlich bei erhöhten Temperaturen $\geq 140 \text{ °C}$. Diese Veröffentlichungen legen nahe, dass BH-Paare unter Bestrahlung wahrscheinlich dissoziieren, was zur Bildung von H_2 -Molekülen führen kann. Das Verhalten bei niedrigeren Temperaturen um 75 °C wurde jedoch nach unserer Kenntnis noch nicht untersucht. Dies ist besonders wichtig, wenn man die Rolle von Wasserstoff bei LeTID untersuchen möchte, das typischerweise bei rund 75 °C und unter Beleuchtung untersucht wird. Daher zielt das Folgende darauf ab, diese Wissenslücke zu schließen und dient als Grundlage für ein detaillierteres Verständnis des Zusammenhangs zwischen Wasserstoff und LeTID.

In diesem Projekt sind einige Experimente durchgeführt worden, bei denen der spezifische Widerstand während der Bestrahlungsbehandlungen unter Beleuchtung und bei erhöhten Temperaturen verfolgt wurde und die Proben auf Veränderungen in der Lochkonzentration p_0 untersucht wurden. In drei der vier Hauptstudien konnte kein klarer Trend festgestellt werden, wobei p_0 entweder konstant blieb oder manchmal widersprüchliches Verhalten zeigte. Im Laufe dieser Untersuchungen lagen die Veränderungen immer innerhalb der Unsicherheitsgrenze der verwendeten Messmethode. Im Gegensatz dazu wird in der vierten Studie an Proben mit unterschiedlichen Plateaus während der Feuerprozesses ein deutlicher Trend beobachtet, der im Folgenden genauer diskutiert wird.

Abbildung 23 zeigt die gemessene Veränderung der Lochkonzentration während einer Bestrahlungsuntersuchung bei 80 °C und 1 Sonne-Äquivalent. Die dargestellte Größe, $[BH]_{\text{as-fired}} - \Delta p_0$, ist die Summe der mit FT-IR-Spektroskopie gemessenen initialen [BH]-Konzentration und der Veränderung

der Lochkonzentration aus 4PP-Messungen. Die Proben haben unterschiedliche initiale [BH]-Konzentrationen, die aufgrund unterschiedlicher Abkühlrampen des Feuerprozesses variieren. Zunächst sind keine Veränderungen zu beobachten, bis eine Abnahme zwischen 1 und 10 Stunden Bestrahlungszeit sichtbar wird. Die Abnahme übersteigt die Messunsicherheit von $\approx 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ und variiert zwischen den Proben. Die Probe mit den höchsten initialen BH-Konzentrationen zeigt die stärkste, absolute Abnahme, während die geringste Abnahme in der Probe mit der niedrigsten initialen BH-Konzentration sichtbar ist.

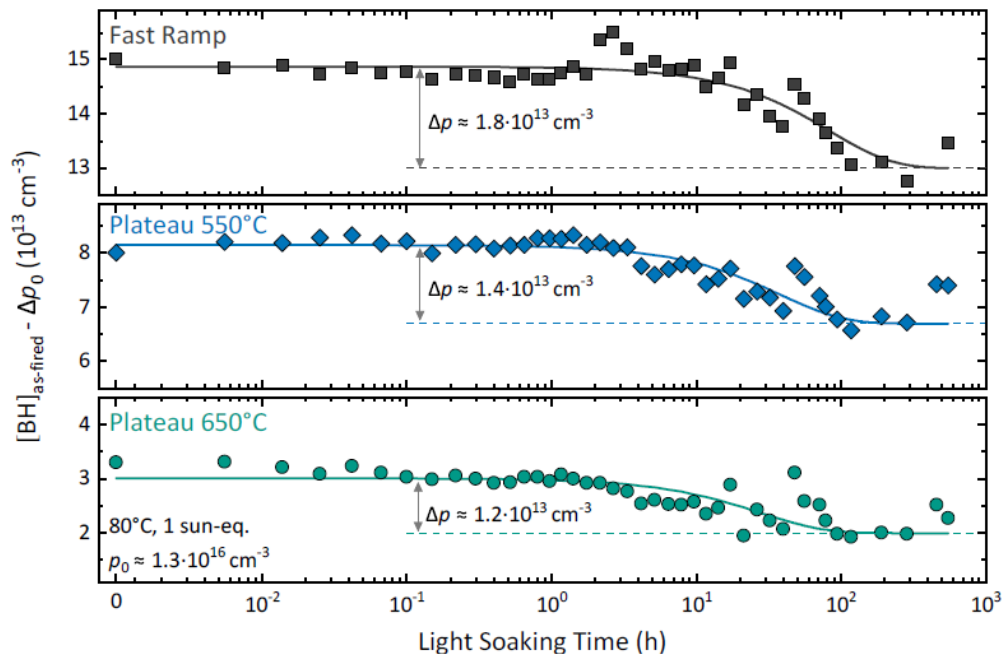
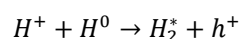


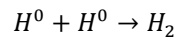
Abbildung 23. Veränderungen in der Lochkonzentration in drei Proben mit unterschiedlichen Abkühlrampen während light soaking bei 80°C und 1 sun-eq. Die Daten haben die initial gemessene BH-Konzentration als Offset. Die Linien sind exponentielle Fits.

Die Untersuchung wird fortgesetzt, bis etwa 10^3 Stunden, wo ein Plateau erreicht zu sein scheint. Interessanterweise ist die Experimentdauer länger als in den oben genannten anderen Bestrahlungsuntersuchungen, bei denen kein Trend festgestellt werden konnte (Daten nicht gezeigt). In diesen früheren Experimenten werden die Proben nur bis etwa 10 Stunden untersucht. Es ist daher möglich, dass ein ähnlicher Trend in diesen Proben beobachtet worden wäre, wenn die Behandlung für einige weitere Hundert Stunden fortgesetzt worden wäre. Da alle drei Proben in Abbildung 23 eine ähnliche Abnahme zeigen und die maximale Abnahme mit der initialen BH-Konzentration skaliert, ist es wahrscheinlich, dass diese Beobachtungen auf eine Dissoziation von BH-Paaren unter diesen Bedingungen zurückzuführen sind. Seager und Anderson (1991) schlugen vor, dass die Dissoziation von H^+ von einem BH-Paar, das durch das Einfangen eines Elektrons kurzzeitig neutral wird, womit es dem atomaren Wasserstoff ermöglicht wird, den Coulombschen Einfangradius des Boratoms zu verlassen. Diese Idee stimmt mit den Berechnungen von Sun et al. (2015) überein, die eine erhöhte Fraktion von H^0 und H^- bei erhöhtem Δn vorhersagen. Die Dissoziation eines BH-Paares würde somit durch Bestrahlung erleichtert werden.

Sowohl Zundel und Weber (1991) als auch Walter et al. (2020) untersuchten die Dissoziation von BH-Paaren unter Bestrahlung, allerdings bei höheren Temperaturen, und fanden eine Abhängigkeit $\propto [\text{B}]^{-2}$. Walter et al. schlugen eine Abhängigkeit $\propto (n/p)^2$ mit den Elektronen- und Lochkonzentrationen vor. Im Gegensatz dazu fanden Zundel und Weber eine lineare Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration und schlugen folgende Reaktion vor:



Es ist zwar unwahrscheinlich, dass der H_2^* -Komplex vorkommt, da es experimentell nur in bestrahltem Material gefunden wurde, aber ihre Argumentation würde im Prinzip auch mit molekularem Wasserstoff H_2 funktionieren. Interessanterweise wurde dieselbe Abhängigkeit $\propto [B]^{-2}$ festgestellt wie bei der Dissoziation von BH-Paaren während längerer dunkler Annealing-Prozesse (vergleiche vorherigen Abschnitt). Auf den ersten Blick könnte dies darauf hinweisen, dass beide Prozesse zur Bildung desselben Komplexes führen. Allerdings stellten Walter et al. (2020) bei höheren Temperaturen von 160 °C fest, dass die Dissoziation von BH-Paaren bei einem anschließenden dunklen Annealing bei derselben Temperatur reversibel ist. Dies deutet darauf hin, dass die Dissoziation von BH-Paaren unter Beleuchtung wieder zur Bildung von H_2 -Molekülen führt. Da Walter et al. eine quadratische Abhängigkeit fanden, schlugen sie folgende Reaktion vor:



Damit ist der genaue Reaktionsweg für die BH-Dissoziation unter Beleuchtung allerdings noch nicht final geklärt. Aber diese Fragen können wahrscheinlich nur beantwortet werden, indem idealerweise die Konzentration von H_2 -Molekülen zusätzlich zu BH-Paaren verfolgt wird.

AP 1.4: Modellbildung

Am Fraunhofer ISE wurden Proben hergestellt und Daten aufgenommen, die in Kooperation mit der Universität Freiburg analysiert wurden und als Ausgangslage für das von der Universität Freiburg entwickelte Modell dienen. Eine genaue Übersicht des Modells findet sich im Schlussbericht der Universität Freiburg.

2.1.2 AP 2: Wasserstoff in funktionalen Schichtsystemen und am Interface zum kristallinen Silizium

Tabelle 5: Meilensteine für AP 2

Ergebnis / Meilenstein Nr.	Erzieltes Ergebnis	Erreicht am
MS ISE-2.2a (nach 18 Monaten): Der Einfluss verschiedener Hydrogenierungsprozesse auf die Rekombination am Interface wurde untersucht.	Siehe Zwischenbericht 3: Der Fokus lag hier auf Hydrogenisierungsprozessen für TOPCon Schichten, wobei verschiedene Möglichkeiten (SiN_x , Al_2O_3 , RPHP) mit unterschiedlichen Annealing- und Feuerschritten untersucht wurden.	Projektmonat 18
MS ISE-2.3a (nach 12 Monaten): Ein vorläufiges Modell zur Dynamik von Wasserstoff in funktionalen Schichten und an der Grenzschicht zu kristallinem Silizium liegt vor.	Siehe Zwischenbericht 3, 6 und 7: Die Modellentwicklung lief in Kooperation mit der Universität Freiburg ab, wobei ISE-seitig Proben und Daten zur Verfügung gestellt wurden.	Projektmonat 12
MS ISE-2.3b (nach 36 Monaten): Ein detailliertes Modell zur Dynamik von Wasserstoff in funktionalen Schichten und an der Grenzschicht zu kristallinem Silizium liegt vor.	Siehe Zwischenbericht 3, 6, 7 und Schlussbericht: Die Modellentwicklung lief in Kooperation mit der Universität Freiburg ab, wobei ISE-seitig Proben und Daten zur Verfügung gestellt wurden.	Projektmonat 45

AP 2.1: Kinetik in funktionalen Schichtsystemen

Zur Untersuchung der Kinetik in funktionalen Schichten wurden Proben hergestellt, die unterschiedliche SiN_x Charakteristika aufweisen, indem das Verhältnis der Präkursoren SiH_4/NH_3 verändert wurde. Zusätzlich wurde die Eindiffusionskinetik untersucht über die Herstellung von Proben mit unterschiedlichen Feuerrampen. Die Ergebnisse daraus wurden in Zusammenarbeit mit der Universität Freiburg evaluiert und finden sich einerseits weiter unten in den Ergebnissen zu AP 3.2 und andererseits inkludiert in der Modellbeschreibung im Schlussbericht der Universität Freiburg.

AP 2.2: Wirkung am Interface

Der Fokus in diesem AP lag auf dem Einfluss von Wasserstoff auf die Passivierung von TOPCon. Dabei wurden n-Typ Si-Wafer mit einem TOPCon-Schichtstapel passiviert, welcher aus einem 1-2 nm dünnen, thermisch gewachsenen Siliziumoxid und einem 30 bzw. 50 nm dünnen Phosphor-dotiertem poly-Si besteht. Im Folgenden sind die Ergebnisse zu Temper- und Feuerschritten sowie der SIMS-Messungen dargestellt.

Einfluss von Temperschritten

Ohne Hydrogenisierung ist die Passivierung nicht besonders gut, bei etwa 30 fA/cm², welche sich auch nicht durch einen simplen Formiergasanneal merklich verbessert (siehe Abbildung 24).

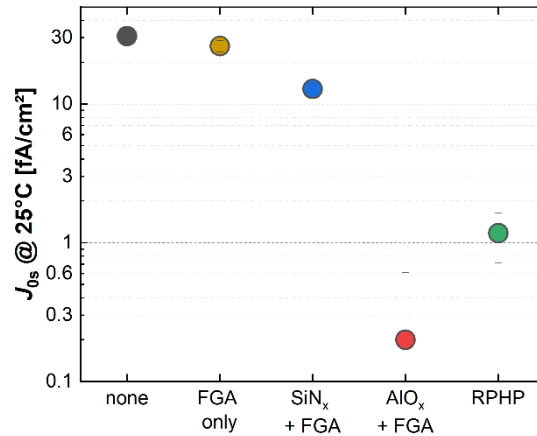


Abbildung 24. Sättigungsstromdichte J_{0s} für verschiedene Hydrogenierungsschritte.

Benutzt man stattdessen verschiedene Wasserstoffquellen, so verbessert sich die Passivierung deutlich. Als H-Quellen wurden in diesem Experiment Siliziumnitrid SiN_x, Aluminiumoxid AlO_x und ein Wasserstoffplasma (RPHP) verwendet, wobei die höchste Passivierungswirkung mit annealtem AlO_x erzielt wurde. Um mehr über diese Prozesse zu erfahren, wurde die Hydrogenisierung aus verschiedenen Quellen detaillierter untersucht.

Dazu wurden die Proben nach der Abscheidung mit SiN_x / AlO_x bzw. nach dem RPHP-Prozess auf einer Hotplate bei unterschiedlichen Temperaturen annealt. In regelmäßigen zeitabständigen wurden die Proben dann von der Hotplate genommen und auf ihre effektive Ladungsträgerlebensdauer untersucht.

Als Variation wurden die Proben bei unterschiedlichen Temperaturen annealt: 350, 375, 400, 425, 450 und 500°C. Die Ergebnisse sind in den folgenden Abbildung 25 dargestellt.

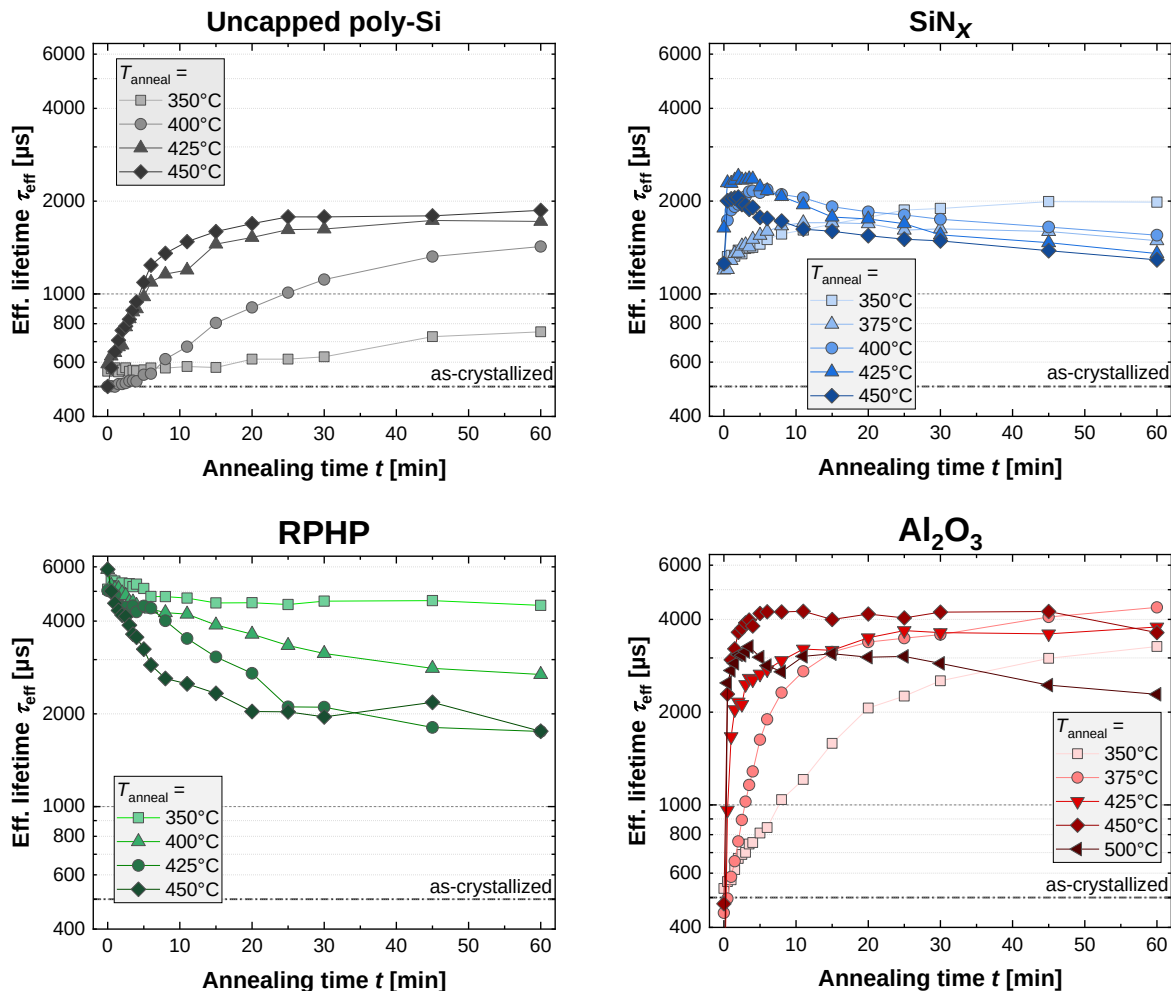


Abbildung 25. Effektive Ladungsträgerlebensdauer verschiedener TOPCon-Proben mit verschiedenen Wasserstoffquellen während diverser Annealing-Schritte

Aus diesen Untersuchungen lassen sich verschiedene Ergebnisse ableiten: Zuerst einmal ist erstaunlich, dass sich die Passivierung von reinem TOPCon ohne Wasserstoffquelle verbessert („uncapped poly-Si“) von etwa 500 μs auf mehr als das Dreifache. Eine mögliche Erklärung wäre eine Restrukturierung an der Grenzfläche, die durch die Temperatur vorangetrieben wird. Ebenso könnte sich das poly-Si umstrukturieren hin zu weniger Störstellen. Jedoch wurden noch keine Belege für eine der Thesen gefunden. Betrachtet man aber die Passivierung mit einer Wasserstoffquelle, so zeigen sich andere Verhaltensmuster.

Beispielsweise zeigt sich bereits nach der Abscheidung von SiN_x („ SiN_x “, $t=0$) eine erhöhte Lebensdauer im Vergleich zur Probe ohne Capping-Layer („uncapped poly-Si, $t=0$ “). Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass bereits während der SiN_x -Abscheidung Wasserstoff an die Grenzfläche gelangt, dort offene Bindungen absättigt und somit die chemische Passivierung verbessert. Diese Passivierung verbessert sich auch unter dem folgenden Annealing, wobei hier Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Temperaturen sichtbar sind. Die höchsten Lebensdauern wurden bei einer Annealingtemperatur von 425°C nach wenigen Minuten erreicht.

Ein ähnliches Bild zeigt sich bei der Verwendung von AlO_x als Wasserstoffquelle („ Al_2O_3 “). Der erste bemerkenswerte Unterschied ist jedoch, dass das Ausgangsniveau ähnlich niedrig ist wie ohne AlO_x -Abscheidung. Dies bedeutet, dass – im Gegensatz zur SiN_x -Abscheidung – die AlO_x -Abscheidung selbst noch keine Verbesserung der Passivierung an der Grenzschicht nach sich zieht. Allerdings steigt die effektive Lebensdauer und damit die Passivierung der Oberfläche stark an unter Annealing. Dies ist, natürlich, wieder abhängig von der Temperatur, wobei hier im Vergleich zu SiN_x z.T. doppelte so hohe Lebensdauerwerte erreicht werden, also eine deutlich bessere Passivierung. Als bester Prozess zeigte sich hier ein wenige Minuten dauerndes Annealing bei 450°C .

Ein ganz anderes Verhalten ist jedoch bei der Hydrogenisierung über ein Wasserstoffplasma zu beobachten („RPHP“). Im Gegensatz zu den anderen beiden Hydrogenisierungsprozessen wird hier keine Wasserstoffquelle aufgebracht. Stattdessen diffundiert der Wasserstoff bereits während des Prozesses in die Probe ein. Dies erklärt auch, dass das Ausgangsniveau dieser Proben sehr hoch ist und die höchsten hier gemessenen Lebensdauern aufweist: Der Wasserstoff ist nach dem RPHP-Prozess bereits in einer idealen Konfiguration und hat bereits die chemische Passivierung der Oberfläche verbessert. Die konsekutiven Annealing-Schritte bewirken vermutlich, je nach Temperatur, eine Umstrukturierung der Oberfläche / des Wasserstoffs, was sich negativ auf die Passivierung ausübt.

Am Beispiel von AlO_x lässt sich darüber hinaus die Aktivierungsenergie für die Hydrogenisierung der Grenzfläche berechnen, wie in der nachfolgenden Abbildung 26 dargestellt. Es wurde eine Aktivierungsenergie $E_A = (0.51 \pm 0.05) \text{ eV}$ bestimmt.

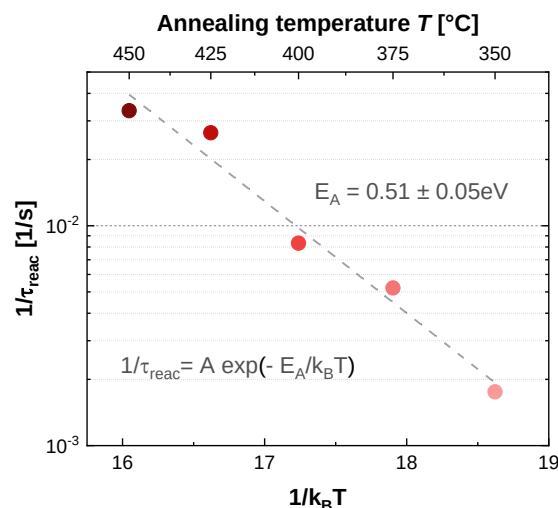


Abbildung 26. Arrhenius-artige Darstellung der Reaktionsrate (berechnet aus der effektiven Lebensdauer) und der Annealing-Temperatur zur Berechnung der Aktivierungsenergie der Hydrogenisierung.

Einfluss von Feuerschritten

Wir untersuchten aber nicht nur die Passivierung nach Annealing-Schritten, sondern auch den für Solarzellen relevanten Feuerprozess. Dazu wurden verschiedene Schichtstapel auf TOPCon abgeschieden und die Proben anschließend bei unterschiedlichen Temperaturen gefeuert. Die Resultate davon sind in Abbildung 27 zu sehen. Bei allen drei Schichtstapeln zeigt sich nach der Abscheidung wieder eine erhöhte Lebensdauer im Vergleich zum Zustand ohne Abscheidung (s. Abbildung 25, „uncapped poly-Si“, $t=0$). Im Vergleich der Ergebnisse aus Abbildung 27 mit Abbildung 25 ist zu vermuten, dass dies wieder an der SiN_x -Abscheidung liegt.

Der Feuerprozess hat – allgemein gesprochen – eine positive Wirkung auf die Lebensdauer. Einzig bei der höchsten untersuchten Feuertemperatur (850°C) zeigt sich eine verringerte Lebensdauer, was auf ein Blättern der Schichten zurückgeführt werden konnte.

Während alleiniges SiN_x bis zu 3 ms erreicht, bricht diese Lebensdauer bereits bei Feuertemperaturen ab 800°C ein, was auch mit Blättern in Zusammenhang gebracht werden kann. Wird zusätzlich dazu AlO_x als Zwischenschicht verwendet, bleibt die Lebensdauer auch bei Temperaturen $750^\circ\text{C} < T < 850^\circ\text{C}$ stabil auf einem sehr guten Niveau. Diese Stabilität wird noch leicht verbessert, wenn man eine zusätzliche Schicht

AlO_x als Capping-Schicht auf das SiN_x abscheidet. Ein möglicher Grund für diese beobachteten Phänomene kann darin liegen, dass AlO_x als Diffusionsbarriere für Wasserstoff gilt. Wir vermuten, dass

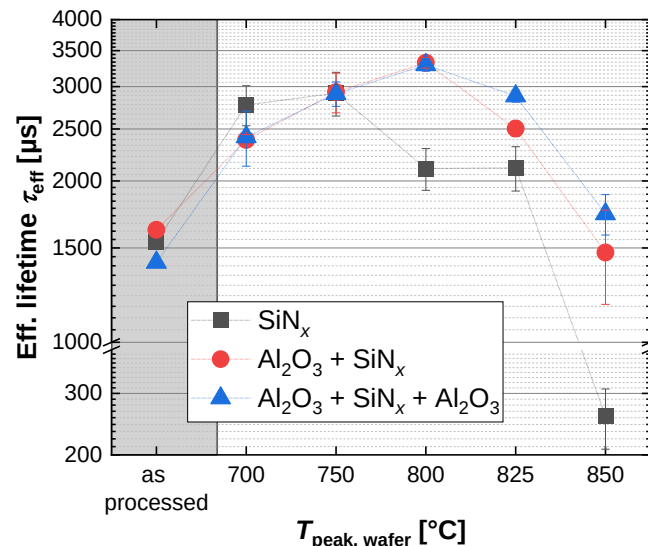


Abbildung 27. Effektive Lebensdauer aufgetragen über verschiedene Feuertemperaturen für verschiedene Schichtstapel auf TOPCon passivierten n-Typ Wafern.

aufgrund dieser Barrierewirkung die Diffusivität von Wasserstoff eingeschränkt ist und sich so das Blistern erst bei höheren Temperaturen zeigt.

Detailliertere Untersuchungen via SIMS

Die bisherigen Untersuchungen fokussierten sich vor allem auf die Messung der effektiven Lebensdauer und daraus abgeleitete Größen. Es wurde zudem versucht, mit FTIR- und Ramanmessungen einen detaillierteren Einblick in die ablaufenden Prozesse zu bekommen, vor allem was Wasserstoff angeht. Dies ist aber leider nicht geglückt, und es ist bis dato unklar, ob dies z.B. an den Messmethoden und ihren Limitierungen lag oder andere Prozesse auch eine Rolle spielten. Um hier einen genaueren Einblick zu bekommen, wurde eine Kooperation mit der Universität Konstanz eingegangen, welche über die Möglichkeit verfügen, SiN_x mit Deuteriumsanteilen abzuscheiden. Dies ermöglicht eine Untersuchung via SIMS, da Deuterium deutlich besser detektieren kann als Wasserstoff.

Ein ähnliches Experiment wie im vorherigen Abschnitt wurde angelegt, wobei hier nur SiN_x verwendet wurde – eben aufgrund des gerade eben angesprochenen Deuteriums. Verschiedene Anneal-Reihen wurden durchgeführt und die Proben anschließend zu einer externen SIMS-Messung gegeben. Beispielhaft ist hier in Abbildung 28 ein Ergebnis einer solchen SIMS-Messung dargestellt. Zu sehen ist das Tiefenprofil verschiedener Elemente, wobei Silizium als Referenz agierte. Weitere Elemente wären Phosphor, der vor allem im P-dotierten poly-Si zu sehen ist, SiN , das im SiN_x vorzufinden ist, Sauerstoff O und eben das Element, das vor allem von Interesse ist: Deuterium D.

Von Interesse ist hier vor allem die Grenzfläche zwischen Silizium und dem Schichtstapel. Diese Grenzfläche stellt das nur 1-2 nm dünne SiO_x dar, markiert über den gelben Bereich. Obwohl die Ergebnisse interessante Anhaltspunkte bieten, vertrauen wir den quantitativen Ergebnissen noch nicht. Ein Grund dafür stellt das Siliziumsignal dar, das als Referenzwert für die Berechnung der Konzentrationen verwendet wird. So ist laut Messung der Siliziumanteil im SiO_x ungefähr doppelt so hoch wie im kristallinen Silizium. Allein aufgrund stöchiometrischer Überlegungen ist dies eigentlich unmöglich. Da das Si-Signal als Referenz für alle weiteren Signale gilt, zeigt sich auch in allen anderen Proben ein Peak im Bereich der SiO_x -Schicht. Gerade für SiN ist eine Diffusion an diese Grenzfläche allerdings äußerst

unwahrscheinlich. Aus diesem Grund muss die Aussagekraft der anderen Peaks entsprechend bewertet werden und eine qualitative und quantitative Analyse ist nicht uneingeschränkt möglich.

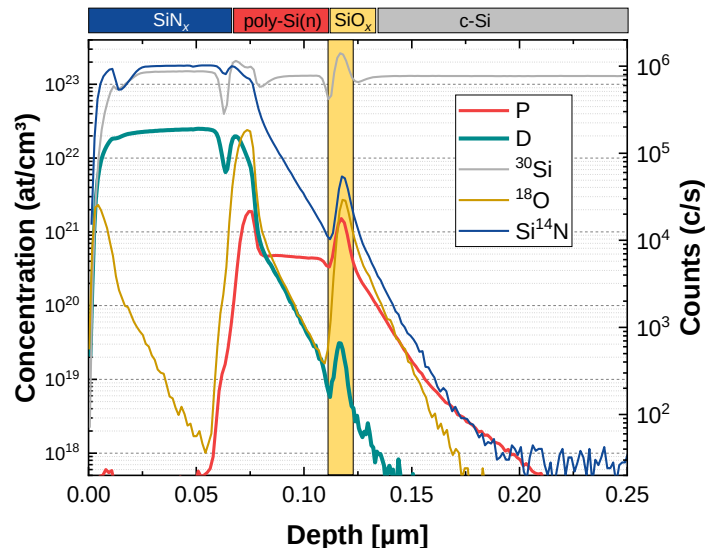


Abbildung 28. Typisches SIMS-Profil einer untersuchten Probe.

AP 2.3: Modellbildung

Wie bereits zu AP 2.1 geschrieben fand die Modellbildung in Kooperation mit der Universität Freiburg statt. Am ISE wurden Proben hergestellt und z.T. analysiert. Die Ergebnisse finden sich gesammelt im Schlussbericht der Universität Freiburg.

2.1.3 AP 3: Entwicklung von Optimierungsstrategien

Tabelle 6: Meilensteine für AP 3

Ergebnis / Meilenstein Nr.	Erzieltes Ergebnis	Erreicht am
MS ISE-3.2a (nach 36 Monaten): Es ist bekannt, ob durch angepasste Prozessparameter eine möglichst optimale Wasserstoffverteilung erreicht werden kann.	Siehe Zwischenbericht 7 und Schlussbericht: Verschiedene Möglichkeiten zur Anpassung und Optimierung der Wasserstoffkonzentration und -verteilung wurden analysiert, wie z.B. die SiN _x Schicht, oder der Feuerschritt.	Projektmonat 45
MS ISE-3.3a (nach 18 Monaten): Es ist bekannt, ob Konditionierungsprozesse zu langfristig stabilen Lebensdauern der Minoritätsladungsträger auf hohem Niveau führen.	Siehe Zwischenbericht 4: Es konnte gezeigt werden, dass eine Anpassung der Prozessparameter (Bsp. Abkühlrampe) zu langzeitstabilen Solarzellen führt, weswegen keine weiteren Konditionierungsprozesse notwendig sind, um langfristig stabile Solarzellen herzustellen.	Projektmonat 18

AP 3.1: Identifikation der optimalen Konzentration und Konfiguration von Wasserstoff

Am Fraunhofer ISE fanden wie geplant nur geringe Arbeiten in Bezug auf dieses Arbeitspaket statt. Es wurden Proben prozessiert und bereitgestellt, und die Ergebnisse in Kooperation mit der Universität Freiburg evaluiert. Die Auswirkungen der Identifikation zeigen sich insbesondere in den nachfolgenden Ergebnissen in AP 3.2.

AP 3.2: Optimierung der Prozessparameter für spezifische Hocheffizienzstrukturen

In typischen Silizium-Solarzellen wird die Einführung von Wasserstoff hauptsächlich von zwei Faktoren bestimmt: der Wasserstoffquelle und dem Diffusionsprozess. Wasserstoffreiche Passivierungsschichten wie Siliziumnitrid SiN_x sind die übliche Wasserstoffquelle, von der der Wasserstoff während des Feuerprozesses in das Siliziumvolumen diffundiert, wobei Spitzentemperaturen zwischen 700 und 800°C erreicht werden. In diesem Kapitel werden verschiedene Möglichkeiten zur Manipulation des Wasserstoffgehalts durch verschiedene Prozesse untersucht, wobei ein besonderer Fokus auf den resultierenden unterschiedlichen Wasserstoffkomplexen liegt. Diese Ergebnisse wurden größtenteils in Zusammenarbeit mit der Universität Freiburg erzielt, und dieses Kapitel soll einen allgemeinen Überblick über die erzielten Ergebnisse liefern.

Zunächst wird der Einfluss der Passivierungsschicht und der Wasserstoffquelle, Siliziumnitrid SiN_x , untersucht, indem Proben mit unterschiedlichen Brechungsindizes untersucht werden. Im zweiten Abschnitt wird der Einfluss des Feuerprozesses genauer untersucht, während dessen Wasserstoff aus der SiN_x -Schicht in das Volumen diffundiert. Hier liegt ein besonderes Augenmerk auf der Maximaltemperatur und der Abkühlrampe sowie auf einer Variation der Probendicke. Danach wird genauer untersucht, wie die Borkonzentration das Verhältnis zwischen verschiedenen Wasserstoffkomplexen beeinflusst. Im letzten Bereich wird das erlangte Wissen auf Solarzellen angewandt.

1. Einfluss von SiN_x Charakteristiken

Für die Untersuchung werden 250 μm dicke FZ-Si-Wafer mit einem spezifischen Widerstand von 0.5 $\Omega\text{ cm}$ verwendet, bei denen die SiN_x -Schichten direkt auf beiden Seiten der Siliziumwafer in einem PECVD-Prozess abgeschieden werden. Das SiH_4/NH_3 -Verhältnis wird variiert, um vier verschiedene Schichten mit Brechungsindizes $n = 2.05, 2.19, 2.3$ und 2.5 zu erreichen. Um den Wasserstoffgehalt dieser Proben zu untersuchen, werden die Änderungen des spezifischen Widerstands durch den Feuerprozess und das Dark Annealing bei 160 °C verfolgt. Die resultierenden Änderungen der Lochkonzentration sind in Abbildung 29 dargestellt.

Bereits nach der SiN_x -Abscheidung ist ein Unterschied in der Lochkonzentration im Vergleich zum Zustand nach dem Feuerprozess sichtbar. Diese Abnahme der Lochkonzentration kann als Bildung von BH-Paaren während des Schnellbrandprozesses mit einer ungefähren Konzentration von $\approx 3 \times 10^{14}\text{ cm}^{-3}$ interpretiert werden. Man muss jedoch beachten, dass dies nahe an der maximal geschätzten Messunsicherheit von $1\% \times p_0$ liegt, die beispielhaft für die Probe mit $n = 2.5$ dargestellt ist.

Um festzustellen, ob weitere Wasserstoffkomplexe wie Wasserstoffmoleküle H_2 vorhanden sind, werden die Proben bei 160 °C im Dunkeln annealed. Dies führt bekanntermaßen zur Dissoziation von H_2 und zur Bildung von BH-Paaren, wie im vorherigen Kapitel diskutiert, und kann durch die Verfolgung des Widerstands der Proben während der Dark Annealings untersucht werden.

Abbildung 29 zeigt den typischen Anstieg und Rückgang von [BH] für die Proben mit $n = 2.05, 2.19$ und 2.3 während der Dark Annealing Behandlung, während keine Veränderungen für die Probe mit $n = 2.5$ beobachtet werden. Die experimentellen Daten werden dann mit dem im vorherigen Kapitel entwickelten Modell simuliert, um die Anfangskonzentrationen von BH und H_2 abzuschätzen. Die Linien geben das Ergebnis der Simulation wieder.

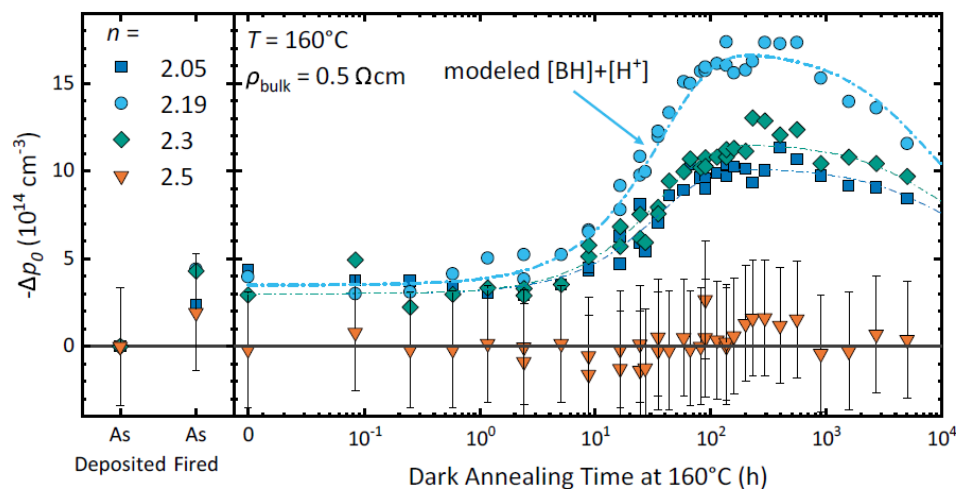


Abbildung 29. Berechnete Änderungen der Lochkonzentration Δp aufgrund des Feuerschritts und bei weiterer Behandlung bei 160 °C. Zusätzlich wird das modellierte Verhalten von $[BH]$ in Linien dargestellt. Zur Vereinfachung werden Fehlerbalken nur für die Probe mit $n = 2,5$ angezeigt, aber sie sind auch für die anderen Proben ähnlich.

Die geschätzten Konzentrationen von BH-Paaren und Wasserstoffmolekülen sind in Abbildung 30 für die Proben mit verschiedenen SiN_x -Schichten dargestellt. Die maximale Konzentration von Wasserstoffmolekülen (und damit Wasserstoff) wird in der Probe mit $n = 2.19$ beobachtet. Geringere und höhere Brechungsindizes führen zu einer geringeren Menge an eindiffundiertem Wasserstoff. Bei der Probe mit dem größten Brechungsindex ($n = 2,5$) konnten keine wasserstoffbedingten Veränderungen innerhalb der Messunsicherheit beobachtet werden.

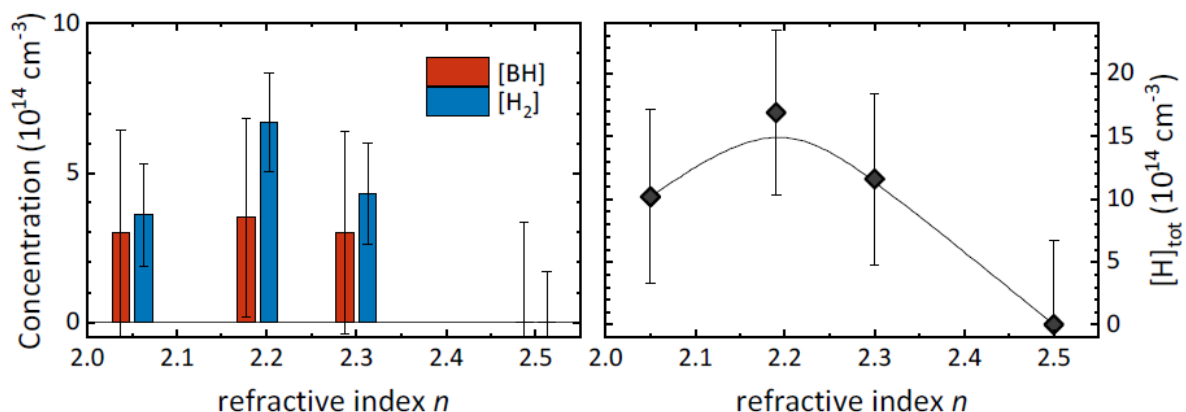


Abbildung 30. Links: Geschätzte Konzentrationen von BH-Paaren und Wasserstoffmolekülen H_2 nach dem Feuern und vor Dark Annealing, basierend auf der Simulation der gemessenen Daten in

Abbildung 29.

Rechts: Berechnete Gesamtwasserstoffkonzentration $[H]_{\text{tot}} = [BH] + 2 \times [H_2]$, mit B-Splines als Orientierungshilfe. Man beachte die unterschiedliche Skalierung der y-Achse. Alle Unsicherheiten werden (konservativ) aus den gemessenen Daten abgeschätzt.

Das allgemeine Verhalten ähnelt dem Trend, der auch schon von Bredemeier et al. (2019) beobachtet wurde, die ebenfalls einen optimalen Brechungsindex für die maximale Wasserstoff-Eindiffusion festgestellt haben. Im Gegensatz zu den hier gefundenen Ergebnissen zeigen ihre Ergebnisse jedoch, dass ein Brechungsindex von $n \approx 2,4$ zu der maximalen Konzentration von eindiffundiertem Wasserstoff führt.

Der Grund für diese Unterschiede liegt höchstwahrscheinlich in den abgeschiedenen SiN_x -Schichten. Dies wird durch den Unterschied in den verwendeten Werkzeugen unterstützt, da das SiN_x in Bredemeier et al.

(2019) mit einem Remote-PECVD-Werkzeug von Oxford Instruments abgeschieden wurde, während die SiN_x -Schichten hier mit einem Inline-PECVD-Werkzeug von Roth&Rau abgeschieden werden.

Auf der anderen Seite sind die physikalischen Gründe für ein Maximum des eindiffundierten Wasserstoffs bei einem bestimmten Brechungsindex in beiden Untersuchungen ähnlich: Wie in einer gründlichen Analyse der SiN_x -Schichten gezeigt wurde, diffundiert mehr Wasserstoff aus der SiN_x -Schicht aus, wenn sie weniger dicht ist, wahrscheinlich aufgrund einer erhöhten Wasserstoffbeweglichkeit. Daher kann prinzipiell mehr Wasserstoff in den Silizium-Bulk diffundieren, wenn die Schicht weniger dicht ist. Die Dichte wiederum skaliert invers mit dem Brechungsindex n , was der Grund dafür ist, warum zunächst eine Zunahme des Wasserstoffgehalts mit zunehmendem n beobachtet wird.

Wie jedoch von Bredemeier et al. (2019) vorgeschlagen, wird das Erreichen eines bestimmten Dichtewerts wahrscheinlich die Ausscheidung von Wasserstoff in die Umgebung begünstigen im Vergleich zur Diffusion in den Si-Bulk. Darüber hinaus argumentieren Bredemeier et al., dass die Struktur von SiN_x -Schichten mit höherem n die Bildung von Wasserstoffdimeren begünstigt, die nicht in den Silizium-Bulk eindringen können. Daher nimmt die Gesamtkonzentration des eindiffundierten Wasserstoffs mit zunehmendem n nach Erreichen einer bestimmten Schichtzusammensetzung ab.

Dies deutet darauf hin, dass die spezifische Schichtzusammensetzung für die Diffusion von Wasserstoff aus der Schicht in den Bulk während des Feuerprozesses wichtig ist. Da sich die Schichtzusammensetzung von Abscheideanlage zu Abscheideanlage unterscheiden kann, können Ergebnisse wie ein optimaler Brechungsindex für maximale Wasserstoffkonzentration nicht automatisch übertragen werden.

Hinsichtlich des Einflusses von Passivierungsschichten auf den Wasserstoffgehalt ist es auch wichtig, den gesamten Schichtstapel zu berücksichtigen, wenn zusätzliche Schichten vorhanden sind. Insbesondere spielt Aluminiumoxid AlO_x als Diffusionsbarriere für Wasserstoff eine wichtige Rolle, wie von Helmich et al. (2020) und Schmid et al. (2021) gezeigt wurde. In diesen Untersuchungen wurde festgestellt, dass bereits dünne Schichten von 5 nm die Konzentration des eindiffundierten Wasserstoffs signifikant reduzieren.

2. Einfluss des Feuerprozesses und von Probendicken

Während eine Anpassung der SiN_x -Schicht verwendet werden kann, um die Konzentration von Wasserstoff (-Komplexen) zu verändern, ist dies möglicherweise keine ideale Lösung für die Herstellung von Solarzellen. Oft wird ein spezifischer Brechungsindex angestrebt, um Reflexionsverluste zu minimieren, oder spezifische Schichtstapel werden benötigt, um die Oberflächenpassivierung zu verbessern. Andererseits ist bekannt, dass die Maximaltemperatur des Feuerprozesses die Wasserstoffeindiffusion beeinflusst, wobei höhere Temperaturen zu höheren Wasserstoffkonzentrationen führen. Dies wird im ersten Abschnitt näher erläutert.

Allerdings ist die maximale Feuertemperatur während eines Solarzellenherstellungsprozesses in erster Linie auf einen guten Metall-Halbleiter-Kontakt optimiert und daher möglicherweise auch nicht die ideale Lösung, um den Wasserstoffgehalt feinabzustimmen, ähnlich wie die SiN_x -Schicht. Eine gute Lösung könnte darin bestehen, die Abkühlungsrampe des Feuerprozesses zu variieren, da angenommen wird, dass sie die Konzentration des eindiffundierten Wasserstoffs beeinflusst und bekanntermaßen auch LeTID beeinflusst. Eine gründliche Bewertung des Einflusses der Abkühlungsrampe, die auch die Dicke der Probe berücksichtigt, wird im zweiten und dritten Abschnitt gegeben.

Maximaltemperatur

Um den Einfluss der Spitzen-Temperatur zu bewerten, werden die Daten von Winter et al. (2021) mithilfe des in im vorherigen Kapitel entwickelten Wasserstoffmodells ausgewertet, welche im selben Projekt von der Universität Konstanz erzielt wurden. Winter et al. verwendeten FZ-Si-Wafer mit einem Basiswiderstand von $1 \, \Omega \, \text{cm}$, die mit SiN_x -Schichten unterschiedlicher Brechungsindizes n passiviert sind. Die Proben werden bei verschiedenen Maximaltemperaturen zwischen 730 und 850 °C gefeuert, und die Bildung von BH-Paaren wird während des Dunkelannealings bei 220 °C mit 4PP-Widerstandsmessungen untersucht.

Beispielhaft sind die gemessenen Änderungen der Lochkonzentration Δp in Abbildung 31 für die Proben mit einer SiN_x -Schicht eines Brechungsindex $n = 2.55$ bei den drei untersuchten Spitzen-Temperaturen dargestellt.

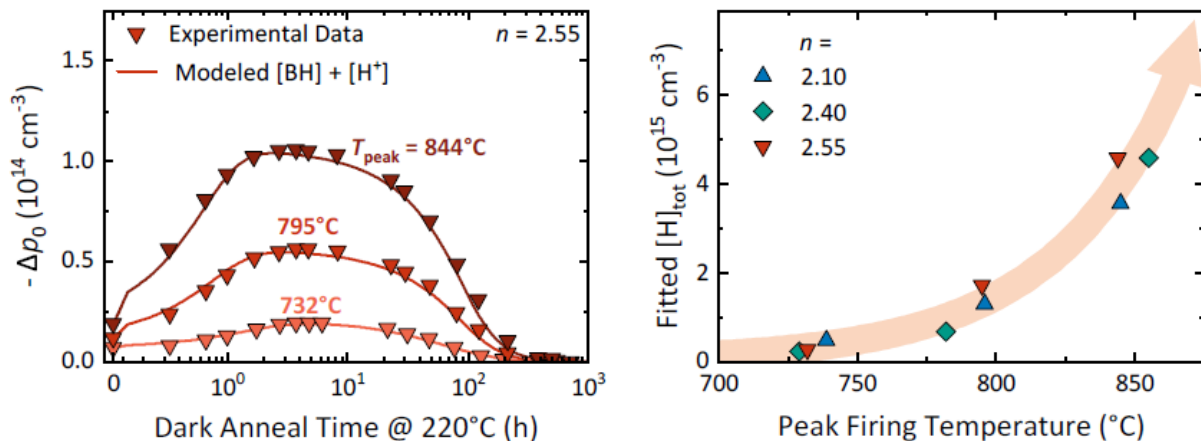


Abbildung 31. Links: Δp -Daten von Winter et al. (2021), die mit dem Wasserstoffmodell aus dem vorherigen Kapitel angepasst sind, wobei das resultierende $[\text{BH}] + [\text{H}^+]$ durch Linien dargestellt ist. Rechts: Die angepasste Gesamtwasserstoffkonzentration $[\text{H}]_{\text{tot}} = [\text{BH}]_{\text{ini}} + 2x[\text{H}_2]_{\text{ini}}$ wird für die verschiedenen Maximaltemperaturen und Brechungsindizes n dargestellt. Ein exponentieller Fit dient als Hilfslinie.

Die jeweiligen Ausgangskonzentrationen der BH-Paare werden mit derselben Technik wie im vorherigen Kapitel für die Daten von Acker et al. (2022) und Winter et al. (2021) ermittelt: Es wird festgestellt, dass der Widerstand nach längerem Annealing auf einem niedrigeren Wert als der anfängliche Wert sättigt. Unter der Annahme, dass alle BH-Paare nach dem Annealing dissoziiert sind, kann die Konzentration der als gebrannt vorhandenen BH-Paare aus der Differenz der Lochkonzentration zwischen den ersten und letzten Werten abgeschätzt werden.

Um die Konzentration der Wasserstoffmoleküle nach dem Feuern abzuschätzen, werden die Daten mithilfe des im vorherigen Kapitel entwickelten Modells angepasst. Für diesen Fit werden die bei 220 °C gefundenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und die geschätzte $[\text{BH}]_{\text{ini}}$ verwendet, während H_2 variiert wird, um die Daten anzupassen. Insbesondere bei den Proben mit höheren Maximaltemperaturen und damit höheren Wasserstoffkonzentrationen mussten auch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten leicht angepasst werden, insbesondere $k_{\text{H}_2, \text{form}}$. Ein Beispiel für einen solchen Fit ist im linken Graphen von Abbildung 31 für die Proben mit $n = 2.55$ zu sehen.

Damit kann die Gesamtkonzentration des eindiffundierten Wasserstoffs aus $[\text{H}]_{\text{tot}} = [\text{BH}]_{\text{ini}} + 2x[\text{H}_2]_{\text{ini}}$ berechnet werden. Der rechte Graph von Abbildung 31 zeigt die berechnete $[\text{H}]_{\text{tot}}$ für die verschiedenen Brechungsindizes n und Maximaltemperaturen des Feuerprozesses. Es ist zu erkennen, dass die Gesamtwasserstoffkonzentration mit der Feuertemperatur stark ansteigt und der Einfluss des Brechungsindex gering ist. Der Anstieg von $[\text{H}]_{\text{tot}}$ scheint keiner linearen Abhängigkeit zu folgen, wobei höhere Temperaturen zu "exponentiell" höherer Gesamtwasserstoffkonzentration führen. Um dies zu verdeutlichen, ist ein exponentieller Fit als Hilfslinie dargestellt.

Dies verdeutlicht die Bedeutung der Maximaltemperatur des Feuerprozesses für die Konzentration des eindiffundierten Wasserstoffs. Eine Änderung der Maximaltemperatur kann ein wirksames Mittel sein, um die Gesamtwasserstoffkonzentration zu erhöhen oder zu verringern. Allerdings sollte auch darauf hingewiesen werden, dass dies bei Experimenten, bei denen die Spitzen-Temperatur als ähnlich angesehen wird, insbesondere bei höheren Spitzen-Temperaturen von 800 °C und mehr, nicht unbedingt die ideale Lösung zur Feinabstimmung des Wasserstoffgehalts ist. Geringe Variationen von 10 bis 20 °C zwischen den Proben können bereits signifikante Unterschiede in der Gesamtwasserstoffkonzentration bewirken. Ein solches Problem könnte auch der Grund für Abweichungen zwischen Schwestersamples

sein, wie in Abbildung 18 gezeigt. Es ist daher wichtig, sicherzustellen, dass die gleiche Maximaltemperatur vorliegt, und idealerweise die Temperatur verschiedener Proben zu verfolgen, wenn eine vergleichbare "initiale" Konzentration angestrebt wird.

Allgemeine Funde zur Abkühlrampe und Probendicke

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Abkühlrampe genauer beschrieben. Die Experimente dazu wurden gemeinsam mit der Universität Freiburg durchgeführt, und sind bereits in Teilen im Zwischenbericht 2 der Universität Freiburg und in deren Abschlussbericht dargestellt. Dazu werden FZ-Si-Proben mit einem spezifischen Widerstand von $1 \Omega\text{cm}$ verwendet und verschiedenen schnellen Feuerprozessen unterzogen, die sich in der Abkühlrampe unterscheiden. Zusätzlich wird auch eine geringfügige Dickenvariation untersucht, da dünnere Schichten basierend auf LeTID-Untersuchungen zu einer reduzierten Wasserstoffkonzentration führen. Die beiden verwendeten Erhitzungsprofile sind in Abbildung 32 dargestellt.

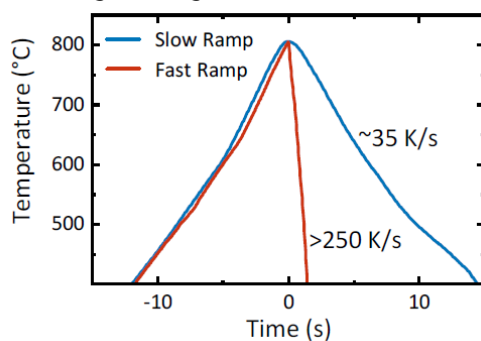


Abbildung 32. Gemessene Temperaturprofile während zwei Feuerprozessen. Beide haben eine ähnliche Aufheizrampe bis 800°C. Die darauffolgende Abkühlrampe unterscheidet sich, mit 35 K/s (Slow Ramp) und >250 K/s (Fast Ramp).

Das wichtige Unterscheidungsmerkmal ist die Abkühlrampe, die für die langsame Rampe 35 K/s und für die schnelle Rampe >250 K/s beträgt. Die langsame Rampe wird in einem herkömmlichen Industrie-Gürtelofen erreicht, während der schnelle Prozess in einem Offline-Rapid-Thermal-Processing (RTP)-Ofen durchgeführt wird. In diesem Offline-RTP-Ofen werden die Proben mit einem Laser mit einer Wellenlänge von 980 nm beheizt. Die hohe Abkühlrate wird durch zusätzliche Luftkühlung erreicht.

250 μm dicke *p*-Typ-Proben und 200 μm dicke *n*-Typ-Proben werden den beiden Erhitzungsprozessen unterzogen. Anschließend werden die lokalen Schwingungsmoden (LVMs) von BH-Paaren und H₂-Molekülen mittels FT-IR-Spektroskopie bei niedrigen Temperaturen gemessen. Die Konzentration des an verschiedene Wasserstoffkomplexe gebundenen atomaren Wasserstoffs wird basierend auf diesen Messungen berechnet und in Abbildung 33 dargestellt. Die LVMs von H₂ konnten in der dünnen, langsam gekühlten Probe nicht nachgewiesen werden und auch die LVMs von Phosphor-Wasserstoff (PH)-Paaren in beiden *n*-Typ-Proben nicht. Die geschätzten Nachweisgrenzen für H₂-Moleküle und PH-Paare liegen beide in der Größenordnung von 10^{13} cm^{-3} .

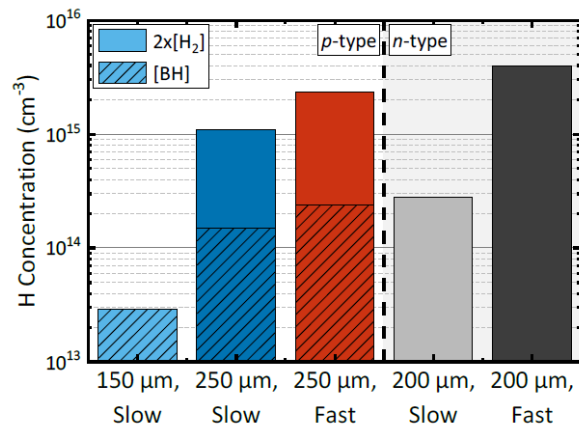


Abbildung 33. Konzentration des atomaren Wasserstoffs, der in H_2 -Molekülen und BH-Paaren vorliegt, gemessen mit FT-IR bei 5.0 K. Die Proben unterscheiden sich in der Dotierungsart (p: links / n: rechts), der Waferdicke (150 / 200 / 250 μm) und der Abkühlrampe des Feuerprozesses (Langsam / Schnell). Die Konzentration von BH wird durch schraffierte Balken dargestellt. Der maximale Wert jedes Balkens repräsentiert die Gesamtkonzentration von Wasserstoff (d. h. $[BH] + 2 \times [H_2]$).

Beim Betrachten der p-Typ-Proben in Abbildung 33 lässt sich ein klarer Trend beobachten, von sehr wenig Wasserstoff in der dünnen, langsam gekühlten Probe zu zwei Größenordnungen mehr Wasserstoff in der dickeren, schneller gekühlten Probe. Beide 250 μm dicken Proben weisen vergleichbare Mengen an BH-Paaren auf, wobei der Großteil des Wasserstoffs in molekularer Form gebunden ist und die langsam gekühlte Probe weniger $[H_2]$ zeigt. Da die langsamen und schnellen Prozesse eine ähnliche Heizrampe aufweisen (vergleiche Abbildung 32), können die Unterschiede in $[H_2]$ auf den Einfluss der Abkühlrampe zurückgeführt werden. Eine langsamere Abkühlrampe reduziert den Gesamtwasserstoffgehalt, insbesondere aber $[H_2]$ um mehr als 50%. Die Veränderung in Richtung dünnerer Wafer ist noch größer. $[H_2]$ wird um mindestens zwei Größenordnungen reduziert und bei $[BH]$ wird eine Reduktion um fast eine Größenordnung beobachtet.

Diese Beobachtungen lassen sich jedoch nicht durch ein einfaches Modell erklären, bei dem Wasserstoff aus der SiN_x -Schicht in den Bulk diffundiert. In einem solchen einfachen Modell wäre die treibende Kraft der Diffusion der Konzentrationsgradient zwischen der SiN_x -Schicht und dem Bulk, wobei die Wasserstoffkonzentrationen mehrere Größenordnungen voneinander abweichen würden. Bei einer langsameren Abkühlrate würde man eine höhere Wasserstoffkonzentration nach einer längeren Abkühlphase erwarten. Bei dünneren Wafern würde man ähnliche oder sogar größere Konzentrationen erwarten.

Die experimentellen Daten zeigen jedoch ein entgegengesetztes Verhalten im Vergleich zu dem, was ein solches einfaches Modell vorhersagen würde, was es unwahrscheinlich macht. Die Daten deuten darauf hin, dass Wasserstoff nicht nur in den Bulk diffundiert, sondern dass während der Abkühlrampe auch eine Ausdiffusion von Wasserstoff. Ein möglicher Grund dafür könnten Unterschiede in der temperaturabhängigen Löslichkeit zwischen dem Siliziumbulk und den Passivierungsschichten sein, die dazu führen könnten, dass die Passivierungsschichten je nach Temperatur eine Quelle oder Senke für Wasserstoff sind. Eine längere Abkühlung oder dünnere Proben würde dann die Ausdiffusion von Wasserstoff erhöhen und somit zu einer geringeren Wasserstoffkonzentration im Siliziumbulk führen. Der genaue Mechanismus dahinter wird im nächsten Abschnitt weiter untersucht.

Die Ergebnisse im n-Typ zeigen einen ähnlichen Trend. Während der detektierte Wasserstoff ausschließlich in gebundener molekularer Form vorliegt, scheint während der langsameren Abkühlung eine deutliche Ausdiffusion von Wasserstoff stattzufinden. Im Vergleich zu den 250 μm dicken p-Typ Proben zeigen die 200 μm dicken n-Typ Wafer leicht unterschiedliche Eigenschaften: Mit einer schnellen Abkühlrampe wird eine größere Gesamtkonzentration von $[H]$ beobachtet, während die langsamere Abkühlung zu einer geringeren Gesamtkonzentration von $[H]$ führt. Dies legt nahe, dass die spezifische Kinetik der Wasserstoffein- und -ausdiffusion zwischen p- und n-Typ Wafern unterschiedlich sein könnte. Mögliche

Ursachen könnten beispielsweise der Ladungszustand von atomarem Wasserstoff und die damit verbundenen Diffusionskoeffizienten oder die Einfangkinetik von atomarem Wasserstoff mit den Dotierstoffen sein, die sich alle zwischen B- und P-dotiertem Silizium unterscheiden.

Detaillierteres Verständnis zum Mechanismus während der Abkühlrampe

Um den Einfluss der Abkühlrampe genauer zu untersuchen, wurde ein neues Experiment entworfen, das gemeinsam mit der Universität Freiburg durchgeführt wurde. Teile dieser Ergebnisse sind bereits im Zwischenbericht 3 der Universität Freiburg dargestellt. Bei diesem Experiment dreht es sich um drei verschiedene Feuerprofile, die in Abbildung 34 dargestellt sind. Alle drei Profile haben die gleiche Aufheizrampe und die gleiche maximale Temperatur von 800 °C. Das wesentliche Unterscheidungsmerkmal ist die Abkühlrampe.

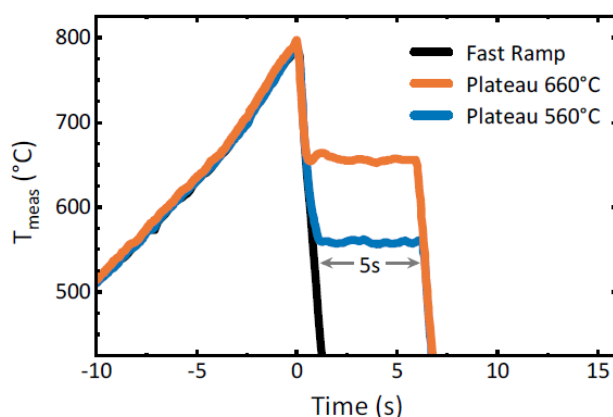


Abbildung 34. Gemessene Temperaturprofile während der Feuerprozessen. Die Aufheizrampe und Abkühlrate sind gleich gehalten, während zwei Prozesse jeweils ein zusätzliches, stabiles Temperaturplateau für 5s bei 560 °C bzw. 660 °C beinhalten.

Die "fast Ramp" dient als Referenzprozess und ist mit dem gleich benannten Prozess im vorherigen Abschnitt vergleichbar (siehe Abbildung 32). Die Abkühlraten werden bei den beiden anderen Abkühlrampen ähnlich gehalten, wobei während des Abkühlvorgangs Plateaus bei 560 °C bzw. 660 °C für etwa 5 s eingesetzt werden. Dieser Feuerprozess wird im selben Offline-(RTP)-Ofen wie im letzten Abschnitt durchgeführt, was eine gut kontrollierte Temperaturführung durch Erwärmung mit einem Laser bei einer Wellenlänge von 980 nm und Abkühlung über ein Luftkühlsystem ermöglicht.

Für diese Untersuchung werden B-dotierte, FZ-Si-Proben mit einer Dicke von 250 µm und einem Basiswiderstand von 1 Ωcm verwendet. Zwei verschiedene Methoden werden verwendet, um den Einfluss der Feuerprofile auf Wasserstoffkomplexe und ihre Konzentrationen zu untersuchen. Zunächst wird die Konzentration der in Bor-Wasserstoff-Paaren gebundenen Wasserstoffatome und des in molekularer Form (H₂) vorliegenden Wasserstoffs durch FT-IR-Spektroskopiemessungen direkt nach dem Feuerprozess quantifiziert. Diese Untersuchung wird begleitet von 4PP-Widerstandsmessungen an Geschwisterproben während anschließenden Dark Annealings bei 175 °C, wobei angenommen ist, dass eine Änderung des Widerstands auf eine Änderung der BH-Paare zurückzuführen ist.

Abbildung 35 zeigt die Ergebnisse der FT-IR-Spektroskopie und der 4PP-Messungen. Die größte Menge an Wasserstoff findet sich in der Probe mit der schnellen Abkühlrampe (dunkelgraue Daten), sowohl in den FT-IR-Ergebnissen als auch während des Dark Annealings. Aus den FT-IR-Spektroskopiemessungen (linkes Diagramm) lässt sich ableiten, dass der meiste Wasserstoff in molekularer Form vorliegt, während nur ein Teil an Bor gebunden ist. Die Widerstandsmessungen während des Dark Annealings bei 175 °C bestätigen dies (rechtes Diagramm), da die gemessene $\Delta[\text{BH}]_{\text{max},4\text{PP}}$ eng mit $2 \times [\text{H}_2]_{\text{FT-IR}}$ übereinstimmt.

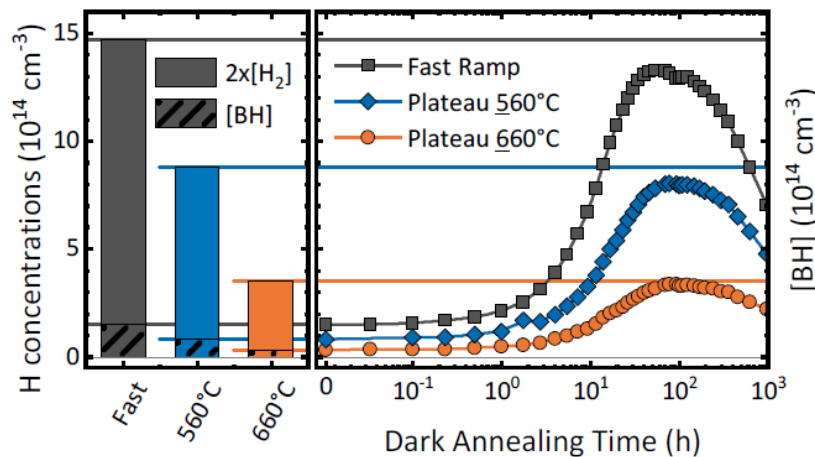


Abbildung 35. Links: Wasserstoffkonzentration gebunden in Molekülen ($2x[H_2]$) und in BH Paaren ($[BH]$), gemessen mit FT-IR Spektroskopie. Rechts: Verlauf der BH Paare während des Dark Annealings bei 175°C, gemessen mit 4PP Widerstandsmessungen.

Im Vergleich zum Prozess mit schneller Abkühlrampe wird eine signifikante Reduzierung des Wasserstoffgehalts beobachtet, wenn die Temperatur während des Abkühlvorgangs für 5 s auf 560 °C gehalten wird (blaue Daten). Darüber hinaus führt der Prozess mit dem höheren Plateau bei 660 °C zu der geringsten Konzentration an Wasserstoff. Der Trend wird erneut durch 4PP-basierte Messungen der BH-Paarkonzentration während des Dark Annealings bestätigt.

Bei genauerer Betrachtung des Einflusses der Abkühlrampe wird deutlich, dass die zusätzlichen Plateaus während der Abkühlrampe die Wasserstoffkonzentration erheblich reduzieren, insbesondere für $[H_2]$. Im Einklang mit der Diskussion im vorherigen Abschnitt ist es denkbar, die Abnahme auf eine Ausdiffusion von Wasserstoff während der Abkühlung zurückzuführen. Der Vorteil der Variation der Plateautemperatur besteht darin, die Bedeutung unterschiedlicher Temperaturbereiche zu bewerten: Es zeigt sich, dass diese (vermutete) Ausdiffusion bei höheren Temperaturen stärker ausgeprägt ist, wie durch den insgesamt geringeren H-Gehalt in der Probe mit dem Plateau bei 660 °C belegt wird. Dies deutet auf das Vorhandensein eines schnellen Umschaltens im temperaturabhängigen Gleichgewicht zwischen Wasserstoffein- und -ausdiffusion hin: Die Eindiffusion wird vermutlich bei etwa der maximalen Temperatur begünstigt, während eine starke Ausdiffusion von Wasserstoff bei 660 °C beobachtet wird. In Zusammenarbeit mit der Universität Freiburg wurde ein Model in Sentaurus TCAD erstellt, dass die Ein- und Ausdiffusion von Wasserstoff während des Feuerprozess beschreibt und die experimentellen Daten sehr gut reproduzieren kann.

Abbildung 36 zeigt beispielhaft die finalen Simulationsergebnisse für die Proben aus diesem Experiment, wobei die Hintergründe der Simulation genauer im Zwischenbericht 3 der Universität Freiburg dargelegt sind.

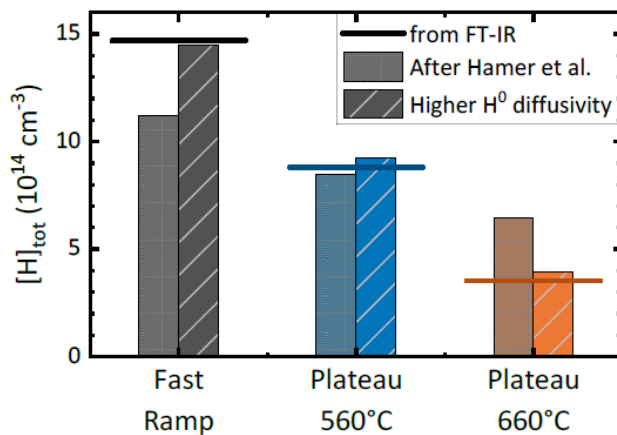


Abbildung 36. Gesamtwasserstoffkonzentration nach verschiedenen Feuerprozessen aus Abbildung 34 experimentell bestimmt (Striche) und simuliert (Balken) mit unterschiedlichen H⁰ Diffusivitäten.

3. Einfluss der Borkonzentration

Schließlich werden die resultierenden Konzentrationen von H₂ und BH-Paaren nach dem Feuerprozess mithilfe von sechs Proben mit unterschiedlichen Bor-Konzentrationen untersucht, die sich über fast drei Größenordnungen von 2×10^{14} bis $7.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ erstrecken. Alle Proben durchliefen dieselben Prozessschritte, einschließlich derselben Passivierungsschichten und des Feuerprozesses. Die Proben im Zustand nach dem Feuern werden mittels FT-IR-Spektroskopie auf die LVMs von BH-Paaren und H₂-Molekülen untersucht, und die resultierenden Konzentrationen sind in Abbildung 37 dargestellt.

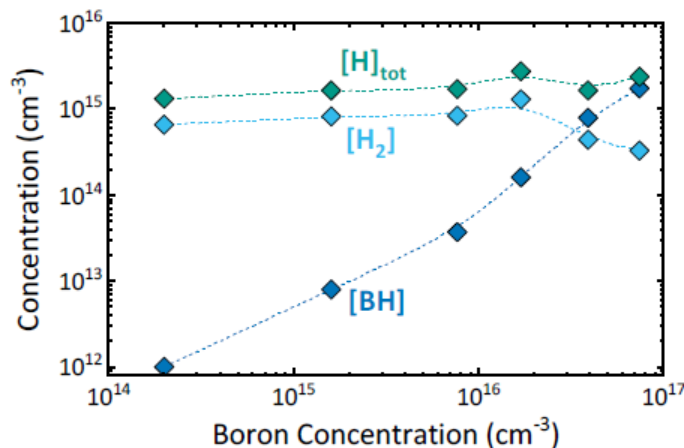


Abbildung 37. Konzentration von BH-Paaren und H₂ Molekülen gemessen mit FT-IR Spektroskopie nach dem Feuern an Proben mit unterschiedlichen Borkonzentrationen. B-Splines dienen zur Orientierung.

Es ist zu erkennen, dass die Gesamtkonzentration von Wasserstoff unabhängig von der Basisdotierung etwa gleich ist, wobei geringfügige Variationen zwischen den Proben sichtbar sind. Der Feuerprozess selbst ist für eine Maximaltemperatur von 800 °C optimiert und würde mit einer Geschwisterprobe mit $[B] = 1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ optimiert. Da die einzelnen Temperaturen während des Prozesses nicht verfolgt werden, können geringfügige Abweichungen in der Maximaltemperatur nicht ausgeschlossen werden und könnten die Ursache für die Unterschiede in $[H]_{\text{tot}}$ sein, wie auch bereits vorher diskutiert wurde.

Für nahezu alle Borkonzentrationen liegen die meisten Wasserstoffatome in molekularer Form vor, wobei nur ein kleiner Teil an Bor gebunden ist. Mit zunehmender Bor-Konzentration steigt auch die Konzentration von BH-Paaren, und für die Probe mit der höchsten Bor-Konzentration ist der Großteil des Wasserstoffs an Bor gebunden. Dieses Verhalten erinnert an die maximale Konzentration an gebildeten

BH-Paaren während des Dark Annealings, die mit zunehmender Borkonzentration ansteigt, das im ersten Kapitel dieses Zwischenberichts diskutiert wurde.

Um zu untersuchen, ob das im ersten Kapitel dargestellte kinetische Modell diese Beobachtungen erklären kann, wird das Modell verwendet, um die Reaktionen mithilfe des experimentell gemessenen Temperaturprofils zu simulieren. Für eine solche Simulation ist die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten signifikant. Da sich die implementierten Modelle für die Temperaturabhängigkeit von H^+ und insbesondere H^0 als nicht ideal erwiesen haben (vergleiche erstes Kapitel), kann das Folgende nur als Schätzung betrachtet werden.

Für diese Schätzung wird die Arrhenius-Abhängigkeit für $k_{H_2, \text{diss}}$ verwendet, wie oben angegeben, während konstante Mittelwerte für $k_{H_2, \text{form}} = 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ und $k_{YH, \text{form}} = 20 \text{ 1/s}$ angenommen werden, basierend auf den Werten aus Abbildung 22. Die Annahme einer konstanten Rate bedeutet, dass die gesamte Temperaturabhängigkeit der jeweiligen Raten auf Änderungen der temperaturabhängigen Konzentration von H^+ und H^0 zurückzuführen ist, wie im Abschnitt um Abbildung 22 beschrieben.

Für einen ersten Test wird die anfängliche Konzentration von H_{at} auf $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ festgelegt, während alle anderen Konzentrationen auf Null gesetzt werden, unter der Annahme von $N_B = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Beachten Sie, dass diese Simulation weder die Ein- noch die Ausdiffusion beinhaltet und daher nur die modellierte Interaktion verschiedener Wasserstoffarten beschreiben kann. Es ist daher notwendig, eine anfängliche Konzentration von Wasserstoff anzugeben, die in diesem Fall durch die Konzentration von atomarem Wasserstoff festgelegt wird. Wie das linke Diagramm in Abbildung 38 zeigt, erreicht atomarer Wasserstoff innerhalb weniger Sekunden sein Gleichgewicht mit den anderen Wasserstoffkomplexen. Beim Aufheizen nimmt $[H_{\text{at}}]$ dann wieder zu, während BH und H_2 abnehmen. Ähnlich erhöht sich YH, da die Konzentration von H_{at} und somit H^0 in Richtung der maximalen Temperatur von 800°C steigt. Während des Abkühlens nimmt YH weiter zu, während H_{at} abnimmt, was zunächst zur Bildung von H_2 und dann weiter zur Bildung von BH-Paaren führt. Die Bildung von BH-Paaren wird auch durch eine leichte Dissoziation von H_2 -Molekülen begünstigt.

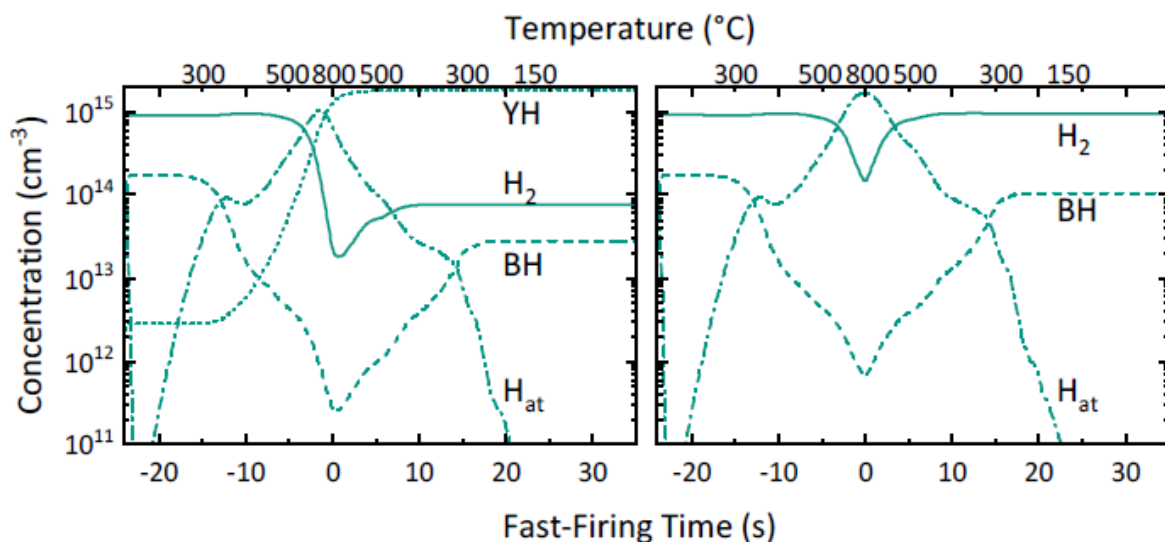


Abbildung 38. Simulierte Wasserstoffkomplexes während des Feuerns. Für die Simulation werden $N_B = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und $[H_{\text{at}}] = 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ benutzt, und alle anderen Konzentrationen werden auf 0 gesetzt. Der linke Graph zeigt die Simulation wobei die Bildung des unbekannten YH Komplexes mit berücksichtigt ist (siehe erstes Kapitel), während dieser Komplex im rechten Graph ausgeschlossen ist.

Im Allgemeinen spielt atomarer Wasserstoff um die Maximaltemperatur herum eine dominierende Rolle, was mit der Realität des Wasserstoff-Diffusionsmechanismus übereinstimmt, bei dem atomarer Wasserstoff aus dem Siliziumnitrid in das Siliziumvolumen diffundiert. Die Bildung von H_2 und BH während des Abkühlens stimmt auch grundsätzlich mit den experimentellen Beobachtungen überein. Die

Gesamtreaktion wird jedoch von der Bildung von YH dominiert, wobei der Großteil des Wasserstoffs an das unbekannte Y gebunden ist. Es ist denkbar, dass ein derart dominanter Komplex durch FT-IR-Spektroskopie nachweisbar wäre. Es wurden jedoch keine anderen starken LVMs in den as-fired Proben detektiert, daher ist es wahrscheinlicher, dass YH nur während der Dark Annealing Untersuchungen bei niedrigeren Temperaturen gebildet wird. Das rechte Diagramm in Abbildung 38 zeigt die Simulation, wenn die Bildung von YH ausgelassen wird. Das allgemeine Verhalten ist ähnlich wie im linken Diagramm, mit der Ausnahme, dass jetzt der Großteil des atomaren Wasserstoffs in molekularer Form und an Bor gebunden ist.

Damit ist es nun möglich, den Einfluss der Bor-Konzentration zu untersuchen. Für diese Simulation wird die Gesamtwasserkonzentration für jede Bor-Konzentration aus Abbildung 18 verwendet. Die resultierenden Endkonzentrationen von BH sind in Abbildung 39 dargestellt und mit der mittels FT-IR-Spektroskopie gemessenen BH-Konzentration verglichen. Es ist zu beobachten, dass die Simulation den allgemeinen Trend gut reproduziert, mit höheren [BH]-Werten für steigende Dotierungskonzentration. Für beide Proben mit einer Bor-Konzentration von etwa 10^{16} cm^{-3} sagt die Simulation sehr ähnliche Werte voraus, aber $[\text{BH}]_{\text{as-fired}}$ wird für höhere Konzentrationen unterschätzt und für niedrigere Bor-Konzentrationen überschätzt.

Einerseits bedeutet dies, dass die Konzepte hinter der Wasserstoffkinetik bei Temperaturen zwischen 140 und 300 °C auch für einen schnellen "Quench-ähnlichen" Prozess von hohen Temperaturen gültig sind und verwendet werden können, um die Ergebnisse abzuschätzen. Dies gilt auf qualitativer Ebene, aber auch quantitativ für bestimmte Proben. Andererseits ist das entwickelte Modell nicht in der Lage, die resultierenden BH-Werte quantitativ für alle Proben vorherzusagen, insbesondere für Proben mit Dotierungskonzentrationen, die deutlich von $N_B \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ abweichen. Eine wahrscheinliche Ursache dafür sind die Unsicherheiten bei der Modellierung der Anteile einzelner Ladungszustände, insbesondere von H^0 , wie ausführlich zuvor diskutiert. Es ist auch wichtig zu erwähnen, dass das Modell nur einen Reaktionsweg für die Bildung von H_2 enthält. Wie Gomes et al. (2022) diskutieren, könnte H^- nach H^+ bei hohen Temperaturen zur dominanten atomaren Form werden. Es ist daher denkbar, dass H_2 auch gemäß der Reaktion $\text{H}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2$ gebildet wird, zusätzlich zur Reaktion $\text{H}^0 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{h}^+$, die in der Simulation implementiert ist.

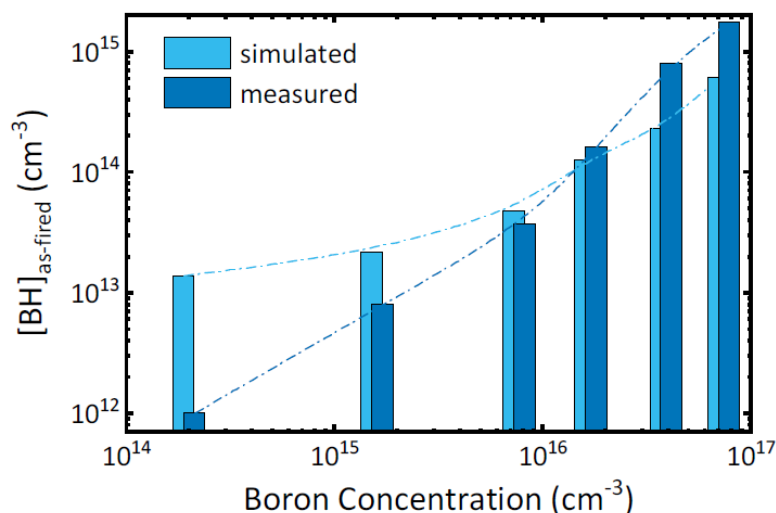


Abbildung 39. Vergleich der BH-Konzentration nach dem Feuern, gemessen mit FT-IR Spektroskopie (dunkelblau) und simuliert (hellblau) für verschiedene Borkonzentration, wobei die gemessenen $[\text{H}]_{\text{tot}}$ Werte benutzt wurden. Linien dienen zur Orientierung.

Zusammenfassung

Abbildung 40 zeigt eine schematische Beschreibung der Vorgänge, um die gewonnenen Erkenntnisse in diesem Kapitel zusammenzufassen. Während des Feuerprozesses diffundiert Wasserstoff aus den SiN_x -Schichten in das Silizium und in die Atmosphäre, wobei die Eigenschaften der Schichten, wie ihre Dichte,

eine wichtige Rolle spielen. Die Maximaltemperatur des Feuerprozesses ist ein weiterer entscheidender Faktor für die Kontrolle der Gesamtmenge an in-diffundiertem Wasserstoff, wobei $[H]_{\text{tot}}$ ungefähr exponentiell von der Spitzen-Temperatur abhängt. Während der Abkühlphase diffundiert Wasserstoff erneut aus dem Siliziumvolumen aus, wobei dies vermutlich unterhalb von 700 °C zunehmend dominiert.

Die Ausdiffusion ist bei höheren Temperaturen stärker ausgeprägt, da die Diffusivität mit abnehmender Temperatur abnimmt. In all diesen Fällen liegt Wasserstoff größtenteils in atomarer Form vor und die Diffusionsprozesse werden hauptsächlich von neutralem Wasserstoff H^0 dominiert. Es wurde zusätzlich festgestellt, dass die Probendicke W den Ausdiffusionsprozess von Wasserstoff beeinflusst, wobei dünnere Proben eine größere Ausdiffusion zeigen.

Während der Abkühlung bilden Wasserstoffatome H_2 -Moleküle und binden an Bor. Bei Temperaturen unter 300 °C kann ein Teil des in molekularer Form gebundenen Wasserstoffs erneut dissoziieren, was zur Bildung weiterer BH-Paare führt. Das endgültige Verhältnis zwischen den beiden dominierenden Wasserstoffkomplexen H_2 und BH wird stark von der Bor-Konzentration beeinflusst: Bei niedrigen Bor-Konzentrationen in der Größenordnung von 10^{14} bis 10^{15} cm^{-3} sind nach dem Feuerprozess nur vernachlässigbare Mengen an Wasserstoff an Bor gebunden, während bei höheren Konzentrationen von etwa $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ der Großteil des Wasserstoffs an Bor gebunden ist. Diese Kinetik wird von den gleichen Reaktionen bestimmt, die während der Dark Annealings bei Temperaturen unter 300 °C wichtig sind und im ersten Kapitel diskutiert wurden. Das resultierende kinetische Modell kann auch verwendet werden, um die resultierende BH-Konzentration qualitativ abzuschätzen.

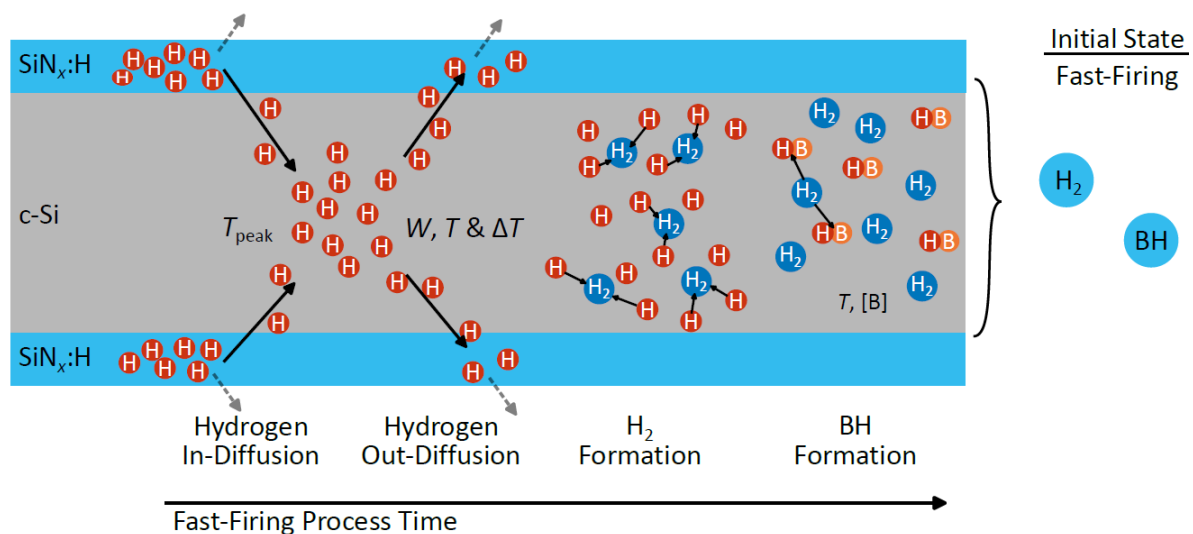


Abbildung 40. Schematische Darstellung der Wasserstoffdiffusionsprozesse und Wasserstoffreaktionen, die während des Feuerprozesses stattfinden.

4. Übertrag auf Solarzellen

Aufbauend auf Ergebnissen aus einem anderen Projekt (CUT-A Plus) wurde untersucht, ob die dort beschriebene Methode einer langsameren Abkühlrampe von 50 K/s im Feuerprozess auch auf dem in der kommerziellen Anwendung bedeutenderem Czochralski (Cz)-Material funktioniert. Die Zellen wurden identisch zu denen hergestellt, die zuvor in CUT-A Plus untersucht wurden. Der einzige Unterschied besteht in der Dicke der rückseitigen Siliziumnitridschicht, die bei diesen Zellen mit 80 nm dünner gewählt wurde als in der vorhergegangenen Charge (dort 150 nm).

Da Cz Material vergleichsweise stark mit Sauerstoff kontaminiert ist, tritt in Bor dotierten Proben zusätzlich zum LeTID-Defekt auch der Bor-Sauerstoff (BO)-Defekt auf. Um diesen weitestmöglich zu eliminieren wurden die fertigen Zellen mit einem Laserprozess behandelt. Dieser regeneriert den BO-Defekt jedoch nur unvollständig. Um die BO-Degradation nicht mit LeTID zu verwechseln wurden die Zellen zunächst für 48 Stunden bei Raumtemperatur mit 0,05 Sonnen beleuchtet. Die verbleibenden BO-Defekte

sind somit zu Beginn des LeTID-Tests im degradierten Zustand. Der Degradationstest wurde mit 0,15 Sonnen Beleuchtung bei 75°C durchgeführt. In steigendem zeitlichem Abstand wurden die Zellen von der Hotplate genommen und es wurden IV-Messungen bei Standardtestbedingungen aufgenommen. Die Ergebnisse dieses Tests sind in Abbildung 41 zu sehen.

Es ist zu erkennen, dass sämtliche Proben degradieren. Jedoch sinkt die Effizienz für die mit der langsameren Abkühlrampe gefeuerten Proben lediglich um maximal etwa 1,5%rel, während die Proben, die mit der Standard Rampe gefeuert wurden, etwa um 3%rel im Wirkungsgrad degradieren. Zudem scheint es, als ob letztere im Testzeitraum den Punkt der maximalen Degradation noch nicht erreicht haben. Somit scheint die langsamere Abkühlrampe LeTID auch in Bor dotierten Cz-Proben zu unterdrücken. Es ist jedoch zu beachten, dass der BO-Regenerationsprozess auch den LeTID-Defekt beeinflussen könnte.

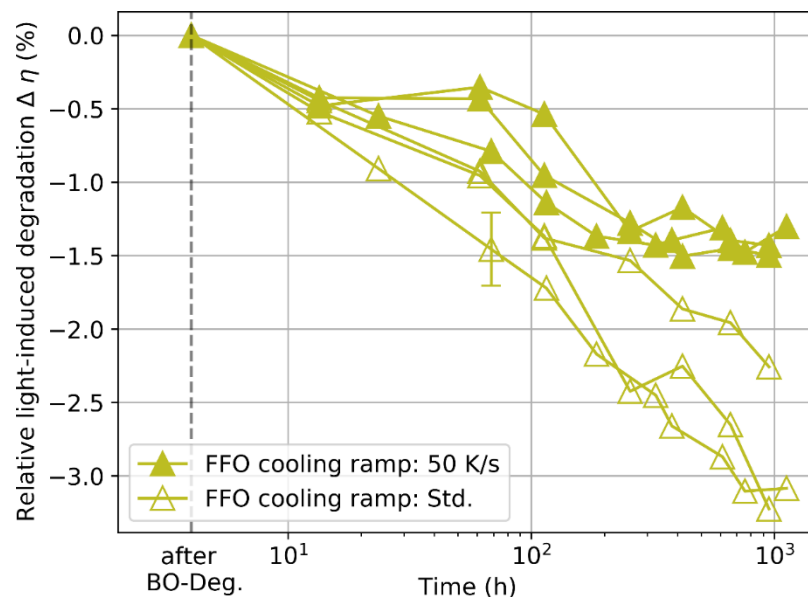


Abbildung 41. Relative Änderung von η während des LeTID-Tests bei einer Beleuchtung von 0,15 Sonnen und 75°C in Referenz zum Wert nach BO-Degradation. Es wird angenommen, dass die Messungenauigkeit bei allen Werten gleich ist. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur an einem Messwert Fehlerbalken eingezeichnet.

Wir vermuten, dass die langsamere Feuerrampe LeTID dadurch unterdrückt, dass der Wasserstoff mehr Zeit zur Ausdiffusion hat und dadurch nach dem Feuern weniger konzentriert im Bulk vorliegt. Es ist bekannt, dass Wasserstoff die BO-Degradation einer Probe verringert. Daher ist denkbar, dass Zellen aus sauerstoffreichem Material anfälliger für BO-Degradation sind, wenn sie mit einer langsamen Abkühlrampe gefeuert werden.

Zuletzt ist es außerdem möglich, dass der Unterschied im Degradationsverhalten gar nicht durch ein anderes LeTID-Verhalten hervorgerufen wird. Alternativ ist vorstellbar, dass die nach dem Laserprozess verblieben BO-Defekte in Proben, die mit der langsameren Abkühlrampe gefeuert wurden, schneller regenerieren und dieser Effekt sich mit der LeTID-Degradation überlagert.

Um zu prüfen ob sich dieses Verfahren auch auf Ga-dotierte Zellen übertragen lässt, wurde auf Basis von industriellen Präkursoren eine Charge solcher Zellen hergestellt. Die Präkursoren sind alkalisch texturiert und haben einen selektiven POCl_3 -Emitter.

Die Kontaktöffnung und der Siebdruck sind nach dem üblichen Standard am ISE durchgeführt, mit einem Siebdruck, der auf den selektiven Emitter aligniert ist.

Für die Laser-Kontaktöffnung und den Siebdruck wurden am ISE etablierte Standardprozesse verwendet. Das Layout für den Siebdruck wurde dabei so gewählt, dass der selektive Emitter der Präkursoren passend kontaktiert wurde.

Beim Feuerprozess wurden neben dem Standardfeuerprofil (Verlauf der Temperatur über die Zeit) mit einer Variation von drei Set-Peak-Temperaturen auch alternative Profile verwendet, welche in Abbildung 42 links am Beispiel einer Set-Peak-Temperatur verdeutlicht werden. In Abbildung 42 rechts ist ein detaillierter Verlauf der Profile in der Nähe des Peaks gezeigt.

In vorherigen Experimenten an Bor-dotierten Proben hat sich gezeigt, dass sich ein Verlangsamen der Abkühlrate bis zum Erreichen einer Temperatur von 600°C auf 50 K/s bereits ausreicht, um LeTID weitgehend auszuschalten. Der Einfluss noch langsamerer Rampen wurde zudem mithilfe eines zusätzlichen Profils getestet, welches im gleichen Bereich nur ein Gefälle von 40 K/s aufweist. Zuletzt wollten wir prüfen, ob diese Methode, LeTID zu unterdrücken auch dann funktioniert, wenn die Bandgeschwindigkeit des Ofens deutlich erhöht ist. Während alle anderen Profile bei einer Bandgeschwindigkeit von 6m/min erstellt wurden, ist das schnelle Profil mit 11 m/min aufgenommen worden. In Abbildung 42 links ist zu erkennen, dass der gesamte Prozess damit annähernd doppelt so schnell läuft, während in Abbildung 42 rechts zu sehen ist, dass dieses Profil dennoch eine ähnliche Peak-Temperatur und ein ähnliches Gefälle direkt nach dem Peak aufweist wie das 50K/s Profil welches bei 6m/min aufgenommen wurde.

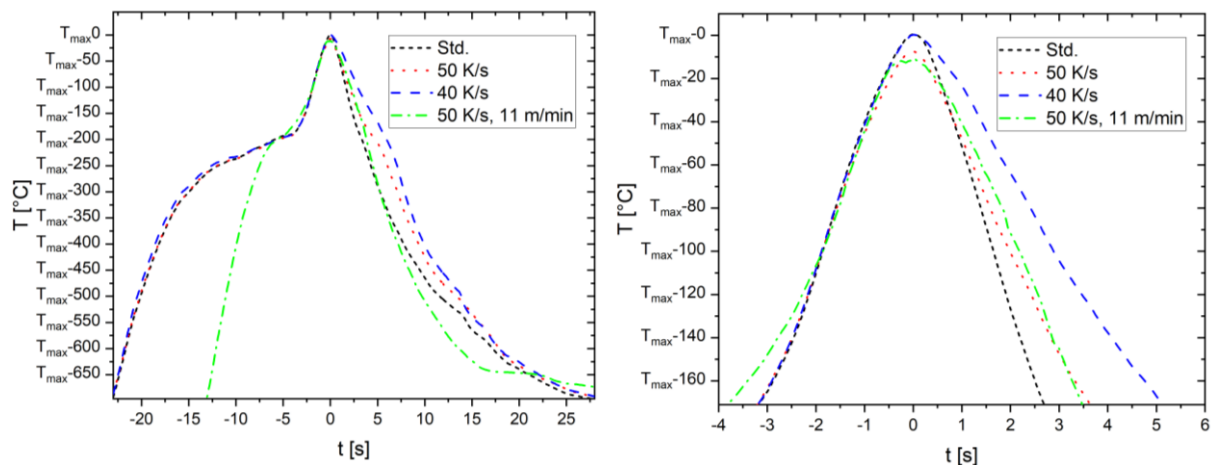


Abbildung 42. Verlauf der Temperatur während des Feuerprozesses (links) mit einer detaillierten Darstellung des Verlaufs in der Nähe des Peaks (rechts).

Abbildung 43 zeigt die Ergebnisse der *IV*-Messungen, welche nach dem Feuern vorgenommen wurden. Hier fällt zunächst die große Spanne in der Effizienz (η) auf. Diese ist fast ausschließlich durch die Spanne im Füllfaktor (*FF*) begründet. Vor allem die Zellen mit 810°C und 830°C Set-Peak-Feuertemperatur wurden unterfeuert. Um die Zellen mit höheren Effizienzen besser voneinander unterscheiden zu können sind beim *FF* und η die Skalen so gewählt, dass nur diese Zellen gezeigt werden. Des Weiteren ist zu sehen, dass die höchsten Effizienzen mit dem Standard-Feuerprofil bei einer

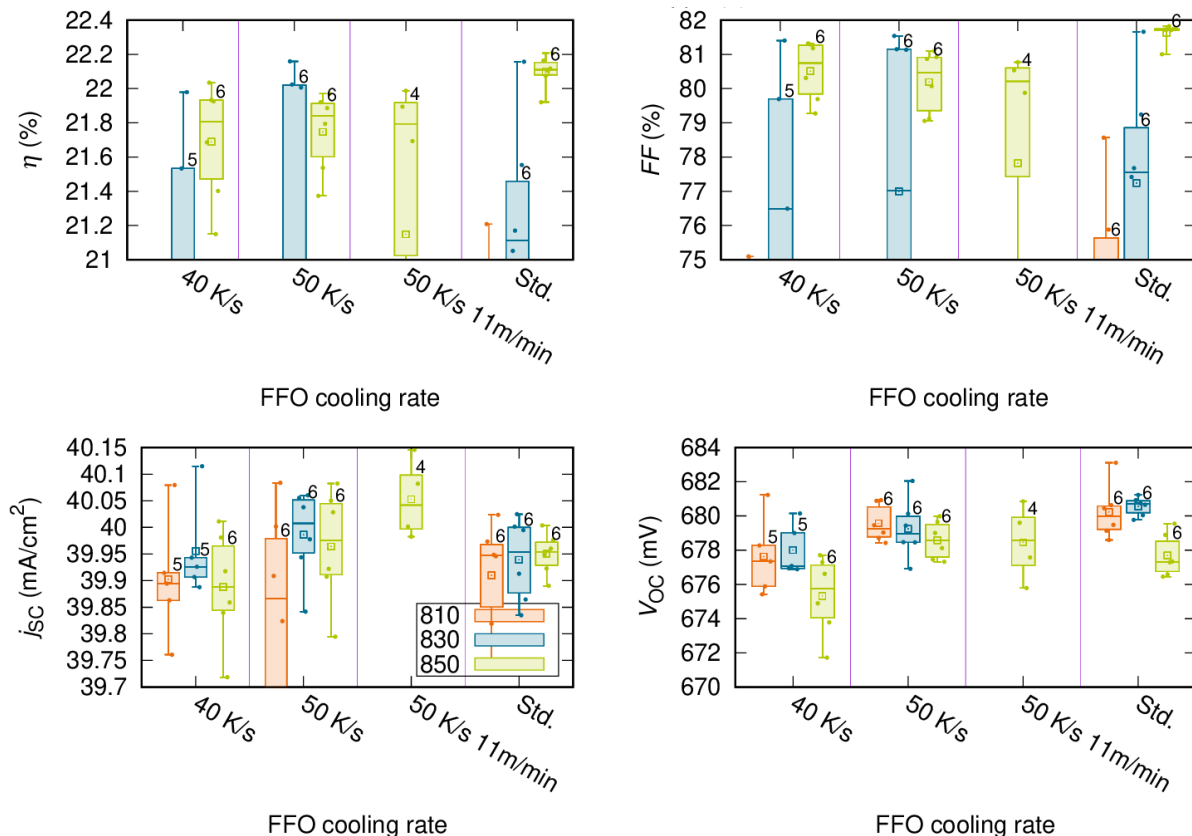


Abbildung 43. Ergebnisse der initialen *IV*-Messungen von Wirkungsgrad (η , oben links), Füllfaktor (*FF*, oben rechts), Kurzschlussstrom (J_{SC} , unten links) und Offenklemmspannung (V_{OC} , unten rechts) aufgeschlüsselt nach Set-Peak-Feuertemperatur und verwendetem Feuerprofil.

Temperatur von 850°C erreicht wird. Die Proben die mit einer Abkühlrate von 50 K/s gefeuert wurden zeigen zwar eine etwa gleichhohe Offenklemmspannung (V_{OC}) und einen etwas höheren Kurzschlussstrom (J_{SC}), dieser Vorteil wird jedoch durch einen deutlich schlechteren *FF* mehr als kompensiert.

Generell scheint eine Feuertemperatur von 850°C zu den höchsten Effizienzen zu führen, obwohl sie bei allen Feuerprofilen zu leichten Einbußen in der V_{OC} geführt hat, da kälter gefeuerte Proben einen niedrigeren *FF* aufweisen, der den Einfluss des V_{OC} deutlich überwiegt.

Das Feuern mit einer Abkühlrampe von 40 K/s führt gegenüber einer Rampe von 50 K/s zu Nachteilen im J_{SC} und V_{OC} .

Abbildung 44 zeigt weitere Messwerte aus der initialen *IV*-Messung. Der Pseudo-Füllfaktor (*pFF*) ist über alle Proben konstant bei hohen Werte um 84%. Somit sind die breiten Schwankungen im *FF* nicht hierrüber zu klären, sondern vollständig dem Serienwiderstand (R_S) geschuldet. Es ist zu erkennen, dass dieser mit abnehmender Feuertemperatur stark ansteigt. Die Paste scheint hohe Temperaturen zu benötigen, um die verwendeten Präkursoren gut kontaktieren zu können. Warum dieser Trend jedoch stärker ausfällt, je langsamer die Probe abgekühlt wird ist derzeit noch nicht verstanden. Da ein langsames Abkühlen ein höheres thermisches Budget bedeutet wäre eher der umgekehrte Trend erwartbar.

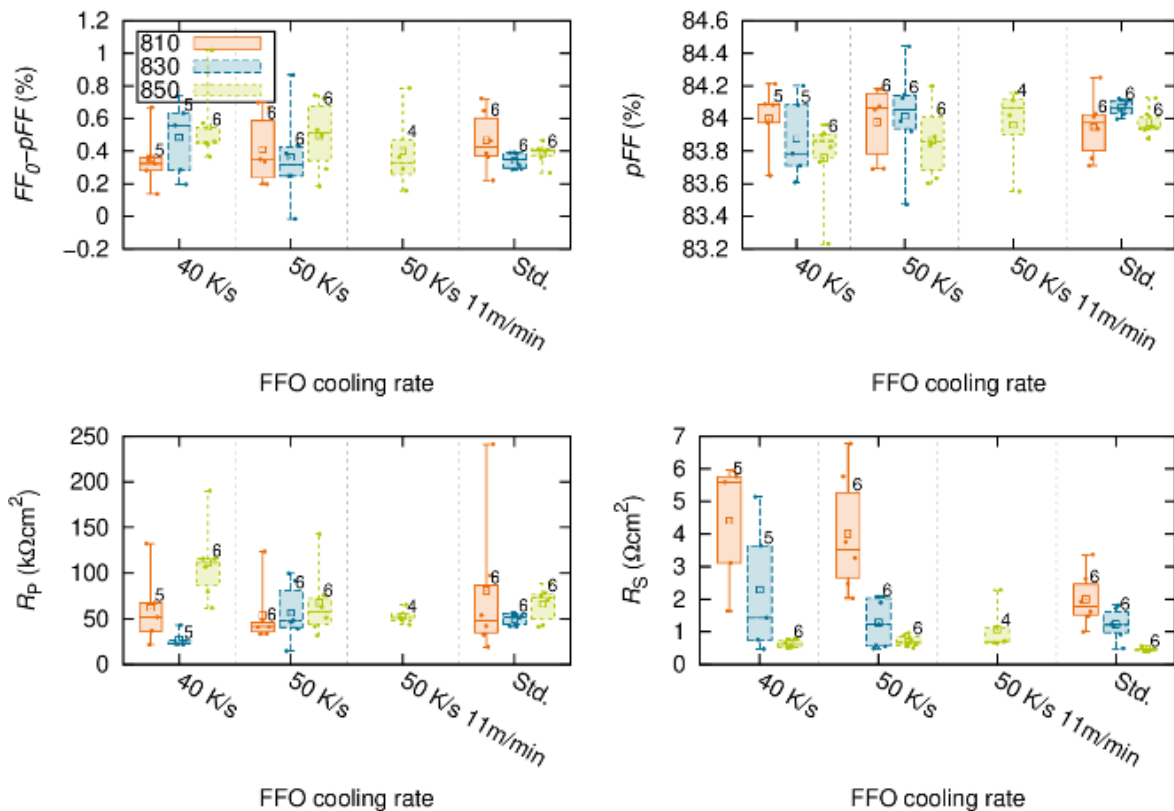


Abbildung 44. Ergebnisse der initialen IV-Messungen von der Differenz zwischen idealem Füllfaktor und Pseudo-Füllfaktor (FF_0 -pFF, oben links), Pseudo-Füllfaktor (pFF, oben rechts) Parallelwiderstand (R_p , unten links) Serienwiderstand (R_s , unten rechts) aufgeschlüsselt nach Set-Peak-Feuertemperatur und verwendetem Feuerprofil.

Zusätzlich ist zu sehen, dass sämtliche Proben ein Parallelwiderstand (R_p) von deutlich über 4 kΩcm² aufweisen. Somit kann man davon ausgehen, dass die Differenz zwischen idealem Füllfaktor (FF_0) und Pseudo-Füllfaktor vollständig über Rekombination in der Raumladungszone zu erklären ist. Auch dieser Wert ist über alle Gruppen konstant und in einem zu erwartenden Bereich.

Da nur eine Feuerrampe von 850°C zu Zellen mit konsistent hohen Wirkungsgraden geführt hat, wurden lediglich so gefeuerte Zellen im Anschluss näher auf ihr LeTID-Verhalten untersucht. Dafür wurden nach der gerade besprochenen initialen IV-Messung die zwei besten Proben, die aus den unterschiedlichen Feuerrampen hervorgegangen sind für 1100 Stunden bei 75°C auf eine Hotplate gelegt und mit Licht von einer Intensität von 150 W/m² beleuchtet. Diese Parameter wurden gewählt, um die eine ähnliche Überschussladungsträgerdichte und Temperatur zu erreichen, wie eine Zelle sie im Betrieb in einem Modul im Sommer erreicht. Die Proben wurden in größer werdenden Abständen von der Hotplate genommen und es wurden erneut IV-Messungen unter Standard-Testbedingungen durchgeführt. Der Änderung bestimmter IV-Parameter dieser Proben über die Zeit ist in Abbildung 45 bis Abbildung 47 zu sehen.

Betrachtet man zunächst die Entwicklung von η lässt sich erkennen, dass sämtliche Proben in den ersten 10 bis 30 Stunden um 0,5%_{rel} bis 1,3%_{rel} regenerieren. Anschließend degradieren sie wieder und erreichen in etwa wieder den initialen Wert. Lediglich die beiden Proben, die mit dem Standard-Profil gefeuert wurden, sowie eine der Proben die mit hoher Bandgeschwindigkeit bei 50K/s gefeuert wurden degradieren stärker und haben nach Ende des 1100-stündigen Tests eine Effizienz, die relativ zum initialen Wert um 1% bis 3% schlechter ist.

Die absoluten Effizienzen (Abbildung 45, rechts) zeigen, dass die Degradation der Zellen, die mit dem Standardprozess gefeuert wurden, so stark ist, dass sie die initial bessere Effizienz wieder ausgleicht. Betrachtet man zusätzlich die Entwicklung des FF (Abbildung 47, links), so fallen große Ähnlichkeiten zu Entwicklung von η auf. Auch hier zeigt sich eine temporäre Erholung und anschließende Redegradation.

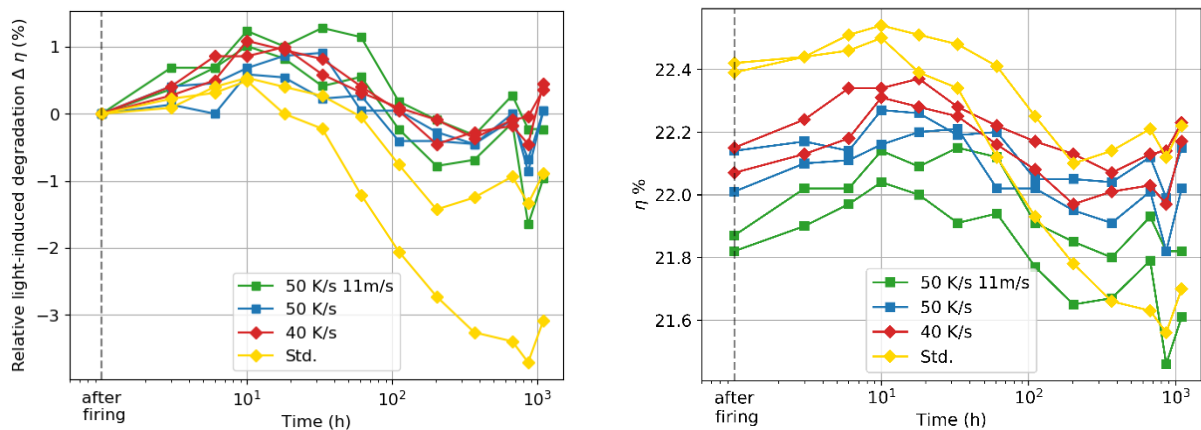


Abbildung 45. Relative (links) und absolute (rechts) Änderung der Effizienz (η) und des Füllfaktors (FF , rechts) im Verlauf des LeTID-Tests bei 0,15 Sonnenäquivalenten Beleuchtung und einer Temperatur von 75°C.

Im pFF (Abbildung 47, rechts) hingegen ist dieser Verlauf so nicht zu erkennen, Hier degradieren lediglich die Proben, die mit der Standard-Feuerrampe hergestellt wurden, während alle anderen Proben annähernd konstant bleiben. Dies weist darauf hin, dass der Verlauf des FF allein durch Änderungen im R_s

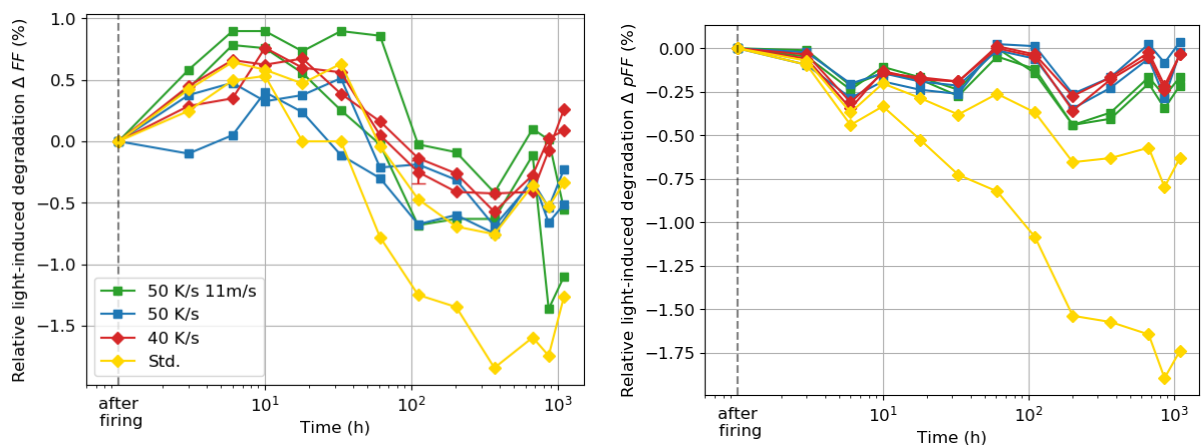


Abbildung 46. Relative Änderung des Füllfaktors (FF , links) und des Pseudo-Füllfaktors (pFF , rechts) im Verlauf des LeTID-Tests bei 0,15 Sonnenäquivalenten Beleuchtung und einer Temperatur von 75°C.

zu erklären sind.

Da LeTID keinen Einfluss auf den R_s einer Probe hat, werden stattdessen die Änderung im V_{OC} (Abbildung 47, links) und J_{SC} (Abbildung 47, rechts) untersucht werden. Im Verlauf beider Größen lässt sich feststellen, dass nach Ende des Tests nur die Proben degradiert sind, die mit dem Standard-Feuerprofil gefeuert wurden.

Insgesamt lässt sich somit sagen, dass Methode des Feuerns mit flacheren Abkühlrampen erfolgreich LeTID in Gallium dotierten Zellen unterdrückt. Sofern sich das Problem vom geringen FF auf Grund des

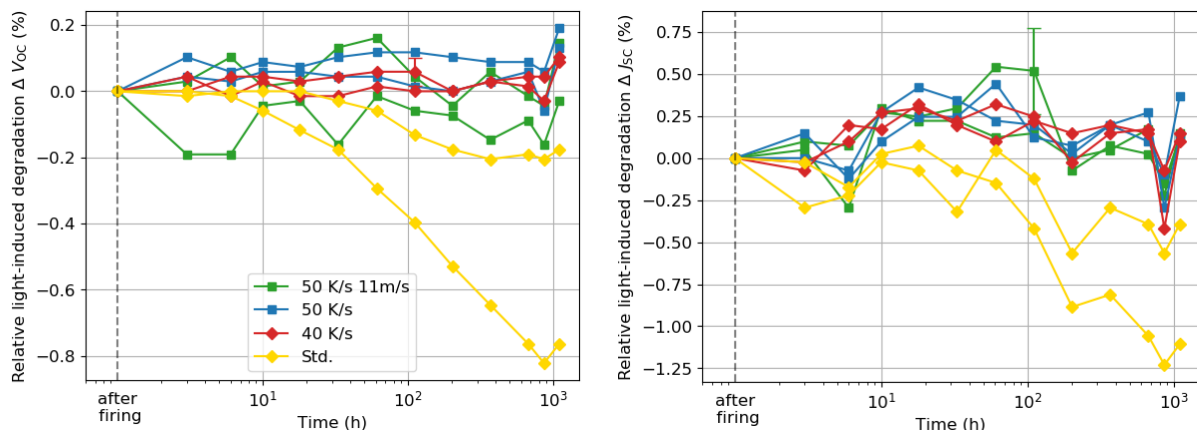


Abbildung 47. Relative Änderung der Offenklemmspannung (V_{OC} , links) und des Kurzschlussstroms (J_{SC} , rechts) im Verlauf des LeTID-Tests bei 0,15 Sonnenäquivalenten Beleuchtung und einer Temperatur von 75°C.

hohen R_5 beheben lässt, beispielsweise durch Verwendung von verbesserten Pasten, so ist damit zu rechnen, dass derart gefeuerte Zellen einen langfristig stabilen Wirkungsgrad bei der Verwendung im Modul aufweisen.

Zusätzlich lässt sich festhalten, dass dieser Prozess auch bei hohen Bandgeschwindigkeiten funktioniert und somit auch für eine industrielle Produktion mit hohem Durchsatz geeignet ist.

AP 3.3: Integration von Konditionierungsprozessen

Die Ergebnisse aus AP 3.2. zeigten, dass allein durch die Optimierung von Prozessparametern die LeTID Degradation unterdrückt werden kann. Es wurden deshalb keine weiteren Konditionierungsprozesse entwickelt, die zusätzlich in den Solarzellenherstellungsprozess integriert werden können. Die dadurch verfügbare Arbeitszeit wurde stattdessen für ein tieferes Verständnis der ablaufenden Prozesse verwendet.

2.2 Zahlenmäßiger Nachweis

Der zahlenmäßige Nachweis erfolgt separat über die zentrale Verwaltung der Fraunhofer-Gesellschaft.

2.3 Notwendigkeit der Arbeit

Das Projekt lieferte notwendige Grundlagen zum Verständnis des Wasserstoffverhaltens im Silizium während der Solarzellenprozessierung und unter anschließenden Degradationsbedingungen, wie sie für das Verständnis der LeTID- und Oberflächendegradation erforderlich sind. Diese erlauben eine zukünftige industrielle Umsetzung von langzeitstabilen Zelltechnologien. Der im Projekt verfolgte Ansatz zielte auf Vorlauftforschung und war nur durch eine Förderung aus öffentlichen Mitteln zu bewerkstelligen. Erhöht wurde der Aufwand durch die nötige Anzahl an Prozesssequenzen und Probenvariationen, um einen für die Modellbildung ausreichend breiten Parameterraum aufzuspannen.

Ein einzelnes Institut war nicht in der Lage, das breite Spektrum der Arbeiten abzudecken. Die gemeinsame Beantragung der Zuwendung von F&E-Mitteln für die im Verbund zusammenarbeitenden Partner war daher notwendig.

Die beteiligten Institute ergänzten sich zudem hervorragend in den benötigten Analyse- und Prozessiermöglichkeiten.

Eine Förderung des Projektes durch die EU war nicht möglich, da zum damaligen Zeitpunkt keine passenden Ausschreibungen existierten und das Konsortium sich rein national aufstellte, so dass die Mindestanforderung von drei beteiligten EU Ländern nicht erfüllt gewesen wäre.

2.5 Relevante Ergebnisse von dritter Seite

Die Universität Oslo und das IFE stellten auf der SiliconPV 2021 eine überzeugende Methodik vor, um Wasserstoffkomplexe mittels Tieftemperatur zu vermessen. Da eine solche Messung mit den am Fraunhofer ISE vorhandenen Messmethoden nicht möglich war, wurde im Rahmen des Projekts HYDRA eine Kooperation mit den beiden Forschungsgruppen gestartet, um interessante Proben zusätzlich mit deren Methodik auf Wasserstoffkomplexe zu untersuchen. Insbesondere entwickelte sich daraus eine intensive und fruchtbare Zusammenarbeit mit der Universität Oslo, deren Ergebnisse in mehreren gemeinsamen Publikationen veröffentlicht wurden.

Darüber hinaus wurden innerhalb der Projektlaufzeit nur wenige Arbeiten von anderen Forschungsgruppen bekannt. Zu nennen seien zum einen die Arbeiten von V. Voronkov et al., die sich hauptsächlich um die Frage drehen, ob atomarer Wasserstoff als unterschiedliche Sub-Spezies (d.h. unterschiedliche Gitterpositionen bei gleichem Ladungszustand) vorliegen kann und welche experimentellen Beobachtungen damit erklärt werden könnten. Außerdem verfeinerte Voronkov auch selbst seine Beschreibung der Wechselwirkung zwischen H₂-Molekülen und BH-Paaren und untersuchte den Einfluss auf die Regeneration von BO-Defekten.

Zum anderen veröffentlichte J. Coutinho (Universität Aveiro, Portugal) DFT-Simulationen von verschiedenen Wasserstoffkomplexen, deren Bindungsenergien und Übergänge, während T. Abdul Fattah (Universität Manchester) detaillierte DLTS-Untersuchungen von BH-Verbindungen untersuchte. Zwischen dem Fraunhofer ISE, der Universität Freiburg und den Arbeitsgruppen der Universität Aveiro und der Universität Manchester hat sich ein intensiver Austausch von Ideen etabliert, der für alle Seite sehr fruchtbar ist und zu entscheidenden Fortschritten geführt hat.

2.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Im Rahmen des Projekts sind die folgenden Veröffentlichungen entstanden oder befinden sich im Veröffentlichungsprozess. Diese wurden entweder federführend oder über eine Koautorenschaft in Zusammenarbeit mit der Uni Freiburg, der University of Oxford und der University of Oslo verfasst:

B. Hammann, L. Rachdi, W. Kwapil, F. Schindler, and M. C. Schubert, "Insights into the Hydrogen-Related Mechanism behind Defect Formation during Light- and Elevated-Temperature-Induced Degradation," *Phys. Status Solidi RRL*, vol. 15, no. 6, 2021.

J.-I. Polzin, B. Hammann, T. Niewelt, W. Kwapil, M. Hermle, and F. Feldmann, "Thermal activation of hydrogen for defect passivation in poly-Si based passivating contacts," *Sol. Energy Mater. Sol. Cell*, vol. 230, p. 111267, 2021.

W. Kwapil, J. Dalke, R. Post, and T. Niewelt, "Influence of Dopant Elements on Degradation Phenomena in B- and Ga-Doped Czochralski-Grown Silicon," *Sol. RRL*, vol. 5, no. 5, p. 2100147, 2021.

B. Hammann, L. Rachdi, W. Kwapil, F. Schindler, and M. C. Schubert, "Identification of the LeTID defect formation as a hydrogen-related dissociation process," in *SiliconPV 2021, The 11th International Conference on Crystalline Silicon Photovoltaics*, Hamelin, Germany / Online, 2022, p. 130004.

Y. Shi, M. E. Jones, M. S. Meier, M. Wright, J.-I. Polzin, W. Kwapil, C. Fischer, M. C. Schubert, C. Grovenor, M. Moody, and R. S. Bonilla, "Towards accurate atom scale characterisation of hydrogen passivation of interfaces in TOPCon architectures," *Sol. Energy Mater. Sol. Cell*, vol. 246, p. 111915, 2022.

B. Hammann, N. Assmann, P. M. Weiser, W. Kwapil, T. Niewelt, F. Schindler, R. Sonden, E. V. Monakhov, and M. C. Schubert, "The Impact of Different Hydrogen Configurations on Light- and Elevated-Temperature- Induced Degradation," *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 13, no. 2, pp. 224–235, 2023.

B. Hammann, N. Aßmann, J. Schön, W. Kwapil, F. Schindler, S. Roder, E. V. Monakhov, and M. C. Schubert, "Understanding the impact of the cooling ramp of the fast-firing process on light- and elevated-temperature-induced degradation," *Sol. Energy Mater. Sol. Cell*, vol. 259, p. 112462, 2023.

B. Hammann, B. Steinhauser, A. Fell, R. Post, T. Niewelt, W. Kwapil, A. Wolf, A. Richter, H. Höffler, and M. C. Schubert, "Quantifying Surface Recombination—Improvements in Determination and Simulation of the Surface Recombination Parameter J_0s ," *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 13, no. 4, pp. 535–546, 2023.

W. Kwapil and B. Hammann, "Hydrogen Reactions in c-Si:B During Illumination at Room Temperature," *Sol. RRL*, vol. 7, no. 6, 2023.

N. Aßmann, R. Søndena, B. Hammann, W. Kwapil, and E. Monakhov, "Reducing Time and Costs of FT-IR Studies of the Effect of SiN_x , Dopants, and Emitter on Hydrogen Species in Si Wafers and Solar Cell Structures", *SiliconPV Conf Proc*, vol. 1, Feb. 2024.

T. Niewelt, F. Maischner, W. Kwapil, E. Khorani, S. L. Pain, Y. Jung, E. Hopkins, M. Frosch, P. P. Altermatt, H. Guo, Y. C. Wang, N. E. Grant, and J. D. Murphy, "Stability of industrial gallium-doped Czochralski silicon PERC cells and wafers," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 266, p. 112645, 2024. doi: 10.1016/j.solmat.2023.112645.

P. Vieira Rodrigues, B. Hammann, N. Aßmann, J. Schön, W. Kwapil, T. Niewelt, F. Schindler, E.V. Monakhov, M.C. Schubert, „Doping Dependence of Boron-Hydrogen Dynamics in Crystalline Silicon,” *Journ. Appl. Phys*, submitted, 2024

B. Hammann, P. Vieira Rodrigues, N. Aßmann, W. Kwapil, F. Schindler, M.C. Schubert, S.W. Glunz, „Deciphering the Role of Hydrogen in the Degradation of Silicon Solar Cells under Light and elevated Temperature,” in preparation, 2024

J. Schön, P. Hamer, B. Hammann, C. Zechner, W. Kwapil, M.C. Schubert, „Hydrogen in Silicon Solar Cells: The Role of Diffusion,” in preparation, 2024

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN geplant	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Öffentlicher Schlussbericht		
3. Titel HYDRA Wasserstoff in Silizium für Solarzellen – Fluch und Segen			
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Dr. Martin Schubert, Dr. Florian Schindler		5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.11.2023	
		6. Veröffentlichungsdatum geplant	
		7. Form der Publikation Schlussbericht	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme ISE Heidenhofstraße 2, 79110 Freiburg		9. Ber. Nr. Durchführende Institution	
		10. Förderkennzeichen 03EE1052D	
		11. Seitenzahl 68	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz 11019 Berlin		13. Literaturangaben 29 Stand der Technik 14 eigene	
		14. Tabellen 6	
		15. Abbildungen 47	
16. Zusätzliche Angaben			
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Projektträger Jülich, 17.05.2024			
18. Kurzfassung Dieses Projekt setzte sich zum Ziel, die bislang unbekannten Wirkmechanismen und die Kinetik von H in Si qualitativ und quantitativ zu verstehen, um darauf aufbauend Optimierungsstrategien und geeignete, industriell einsetzbare Schichtsysteme zum Umgang mit H für unterschiedlichste Fragestellungen im Bereich der kristallinen Si-Photovoltaik zu entwickeln. Der Fokus lag auf der Erarbeitung und Bereitstellung von notwendigem Wissen zum Einfluss von H auf auftretende Degradationsphänomene für weitere Projekte mit dem Ziel, unter Arbeitsbedingungen langzeitstabile Hocheffizienz-Solarzellen und -module zu erhalten. Hierfür waren Anpassungen hinsichtlich einer optimalen Prozessführung notwendig, wobei darauf geachtet werden musste, dass bei der Optimierung des H-Haushalts nicht parallel andere gewünschte Eigenschaften der dielektrischen Schichtsysteme negativ beeinflusst werden.			
19. Schlagwörter Wasserstoff, Silizium, Bor-Wasserstoff-Paare, LeTID, Feuerrampe, Wasserstoffmodell			
20. Verlag		21. Preis	