

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN
INSTITUT FÜR WERKSTOFFWISSENSCHAFT
PROFESSUR FÜR ANORGANISCHE-NICHTMETALLISCHE WERKSTOFFE

Dissertation

**Lösungs- und Ausscheidungsprozesse in
silberhaltigen Glasschmelzen bei der
thermischen Kontaktierung von
multikristallinem Silicium**

zur Erlangung des akademischen Grades Dr.-Ing

Vorgelegt von

Dipl.-Chem. Stefan Körner

geboren am 06. Juni 1987 in Karl-Marx-Stadt

Erstgutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Alexander Michaelis

Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Klaus Rademann

Datum der Einreichung: 03. August 2017

Datum der Verteidigung: 23. April 2018

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Abkürzungs- und Formelzeichenverzeichnis.....	IV
1. Einleitung	1
2. Theorieteil.....	3
2.1 Multikristalline Si-Solarzelle.....	3
2.1.1 Prinzip der Solarzelle.....	3
2.1.2 Energieeffizienz und Verluste	6
2.1.2.1 Kenngrößen der Energieeffizienz und Widerstände	6
2.1.2.2 Optische Verluste.....	9
2.1.2.3 Rekombinationsverluste.....	11
2.1.3 Technische Umsetzung der kristallinen Standardsolarzelle	13
2.2 Grenzflächenausbildung Leiterzug–Silicium	14
2.2.1 Silberkristallittheorie	14
2.2.2 Silbernanopartikeltheorie.....	17
2.3 Eigenschaften und Struktur von Glas	18
2.3.1 Einfluss von Netzwerkwandlern in Gläsern	22
2.3.2 Borsäureanomalie	24
2.4 Silberlösung im Glas	24
2.4.1 Intrinsische Faktoren	24
2.4.1.1 Zusammensetzung des Glases.....	24
2.4.1.2 Viskosität und Kristallisationsneigung des verwendeten Glases.....	26
2.4.1.3 Optische Basizität des Glases	26
2.4.1.4 Sauerstoffgehalt im Silberpulver	27
2.4.2 Extrinsische Faktoren	27
2.4.2.1 Ofenatmosphäre	27
2.4.2.2 Partikelgröße der Rohmaterialien	29
2.4.2.3 Glasanteil in der Vorderseitenmetallisierung.....	30
2.4.2.4 Ionentausch in Gläsern.....	31
2.4.3 Silberdiffusion in Gläsern.....	32
2.4.4 Silberausscheidung am Grenzgefüge.....	33
2.5 Zusammenfassung der Literatur	34
2.6 Präzisierung der Aufgabenstellung.....	35
3. Experimenteller Teil.....	40
3.1 Materialien.....	40

3.1.1 Organische Dispersphase.....	40
3.1.2 Silberpulver.....	40
3.1.3 Glaspulver.....	41
3.1.3.1 Herstellung.....	41
3.1.3.2 Aufbereitung.....	43
3.1.3.3 Thermische Vorbehandlung der Gläser.....	44
3.1.4 Additive.....	45
3.1.5 Wafer.....	45
3.2 Methoden zur Vorderseitenmetallisierung von Solarzellen.....	45
3.2.1 Silber-Glas-Dispersionsherstellung.....	45
3.2.2 Abscheidung der Silber-Glas-Dispersion mittels Siebdruck.....	47
3.2.3 Einbrand der Solarzellen.....	49
3.2.4 Abbruchbrände für Untersuchungen von Ag-Glas-Wechselwirkungen.....	50
3.3 Charakterisierung.....	50
3.3.1 Pulvercharakterisierung.....	50
3.3.2 Elektrische Charakterisierung der Solarzellen.....	51
3.3.2.1 Elektrische Kenndaten der Solarzellen.....	51
3.3.2.2 <i>in-situ</i> -Kontaktwiderstandsmessung.....	52
3.3.3 Topographische Charakterisierung des Mikrogefüges.....	53
3.3.3.1 Präparation der Rückätzungen der eingebrannten Silber-Glas-Dispersion von Solarzellen.....	53
3.3.3.2 FESEM-Aufnahmen des Mikrogefüges und EDX-Messungen.....	54
3.3.3.3 Lichtmikroskopie.....	54
4. Ergebnisse.....	55
4.1 Intrinsische Einflussfaktoren auf die Silberlösung im Glas.....	55
4.1.1 Einfluss der Borsäureanomalie in Gläsern.....	55
4.1.2 Einfluss der Ionenradien und -ladung des Netzwerkwandlers.....	61
4.1.3 Einfluss von polyvalenten Zwischenoxiden im Glas.....	75
4.2 Extrinsische Einflussfaktoren auf die Silberlösung im Glas.....	84
4.2.1 Dynamische Silber-Glas-Grenzfläche – Partikelgrößenvariation Silber.....	84
4.2.2 Mikroatmosphäre während des Einbrandes in der verdichtenden Silberdispersion.....	90
4.2.3 Thermische Vorbehandlung zur Silberanreicherung in Gläsern.....	95
4.2.3.1 Ionenradien und -ladung der Gläser.....	96
4.2.3.2 Polyvalente Ionen.....	111
4.3 Wechselwirkung an der Silber-Glas-Grenzfläche.....	118
5. Diskussion.....	123
5.1 Zusammensetzung des verwendeten Glases.....	124

5.2 Atmosphäre im Mikrogefüge des verdichtenden Leiterzugs.....	140
5.3 Kontaktfläche Silber–Glas während des Einbrandes	144
5.4 Thermische Vorbehandlung zur Silberanreicherung in Gläsern	147
6. Zusammenfassung und Ausblick	156
7. Anhang.....	VI
Literaturverzeichnis.....	XV
Veröffentlichungen.....	XXIII
Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	XXV
Danksagung.....	XXXIX

Abkürzungs- und Formelzeichenverzeichnis

<i>Symbol</i>	<i>Einheit</i>	
D	cm/s^2	Diffusionskoeffizient
$d_{10,50,90}$	μm	Angabe des Durchmessers von Partikeln, welcher von 10/50/90 % der Partikel unterschritten wird
D_K	cm/s^2	Eigendiffusionskoeffizient Kalium
D_{Na}	cm/s^2	Eigendiffusionskoeffizient Natrium
e	C	Elementarladung
E	J	Energie
E_A	J	Aktivierungsenergie in Joule
E_g	eV	Energie der Bandlücke in Elektronenvolt
F_D	\AA^{-2}	Dietzelsche Feldstärkewert
FF	$\%$	<i>engl.</i> fill factor (<i>dt.</i> Füllfaktor)
\hbar	$J*s$	Planck'sche Wirkungsquantum
I	A	Strom
J	mA/cm^2	Stromdichte
J_{mpp}	mA/cm^2	Stromdichte am Arbeitspunkt der Solarzelle
J_{sc}	mA/cm^2	<i>engl.</i> short circuit current (<i>dt.</i> Kurzschlussstromdichte)
L	mm	Länge des gesinterten, zylindrischen Probenkörpers
L_0	mm	Ausgangslänge des gepressten, zylindrischen Probenkörpers
P	W	Leistung
P_{max}	W	maximale Leistung
P_{mpp}	W	Leistung am Arbeitspunkt der Solarzelle
p_{O_2}	bar	Sauerstoffpartialdruck
R	Ω	Widerstand
r	m	Radius
r_A	\AA	Radius des Anions in Ångström
R_{basis}	Ω	Schichtwiderstand des Basissiliciums
$R_{\text{bs; metallization}}$	Ω/sq	elektrischer Schichtwiderstand der Rückseitenmetallisierung
R_{busbar}	Ω/sq	Schichtwiderstand des Busbars der Vorderseitenmetallisierung
$R_{\text{contact; BS}}$	Ω	Kontaktwiderstand zwischen Rückseitenmetallisierung und Waferoberfläche
$R_{\text{contact; FS}}$	Ω	Kontaktwiderstand zwischen Metallisierung und Waferoberfläche auf der Vorderseite
R_{emitter}	Ω/sq	Emitterschichtwiderstand
r_K	\AA	Radius des Kations
R_k	Ω	Kontaktwiderstand

<i>Symbol</i>	<i>Einheit</i>	
R_{Leiter}	Ω/sq	Schichtwiderstand der Leiterzüge der Vorderseitenmetallisierung
R_{ser}	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	serieller Widerstand
R_{shunt}	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	Shunt-Widerstand
R_U	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	universelle Gaskonstante
T	K	absolute Temperatur
T_g	K	Glasübergangstemperatur
T_s	K	Schmelztemperatur
U	V	Spannung
U_{mpp}	V	Spannung am Arbeitspunkt der Solarzelle
U_{oc}	V	<i>engl.</i> open circuit voltage (<i>dt.</i> Leerlaufspannung)
x	μm	Abstand zur Substratoberfläche
Z_A		Wertigkeit des Anions
Z_K		Wertigkeit des Kations
α	cm^2/s	Eigendiffusionskoeffizient
ΔG_m	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Freie Gibbs-Helmholtz-Mischungsenthalpie
$\Delta R G$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Freie Gibbs-Helmholtz-Reaktionsenthalpie
ε	$\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	Permittivität
η (<i>Eta</i>)	%	Effizienz
ϑ	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur
Λ		optische Basizität
v	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	Geschwindigkeit
ρ	g/cm^3	Dichte
$\rho_{\text{grün}}$	g/cm^3	Gründichte des ungesinterten, gepressten, zylindrischen Probenkörpers
ρ_k	$\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$	spezifischer Kontaktwiderstand
ρ_{theo}	g/cm^3	Dichte des vollständig verdichteten zum Probenkörper gehörenden Materials
τ	s	Lebensdauer der generierten Ladungsträger
Φ	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$	flächennormierte einfallende Lichtleistung
X		Molenbruch

Abkürzung

<i>ARC</i>	<i>engl.</i> Anti reflection coating (<i>dt.</i> Antireflexionsschicht)
<i>at%</i>	Atomprozent
<i>c</i>	Konzentration
<i>ct/kWh</i>	Eurocent pro Kilowattstunde
<i>CZ-Silicium</i>	Czochralski Silicium

Abkürzung	
<i>EDX</i>	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
<i>EEG</i>	Erneuerbare Energie-Gesetz
<i>erfc</i>	Fehlerfunktion
<i>FESEM</i>	<i>engl.</i> field emission scanning electron microscop (<i>dt.</i> Feldemission-Rasterelektronenmikroskop)
<i>FR</i>	<i>engl.</i> first reflexion (<i>dt.</i> Primärreflexion)
<i>Gew%</i>	Gewichtsprozent
<i>Gl</i>	Gleichung
<i>ig</i>	ionengetauscht
<i>ITRPV</i>	International Technology Roadmap for Photovoltaic
<i>KGV</i>	Korngrößenverteilung
<i>KZ</i>	Koordinationszahl
<i>M₂O</i>	Alkalioxid (M = Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺)
<i>MAE</i>	Mischalkaliefekt
<i>mc-Si</i>	<i>engl.</i> multi crystalline silicon (<i>dt.</i> multikristallines Silicium)
<i>MO</i>	Erdalkalioxid (M = Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺)
<i>Mol%</i>	Molprozent
<i>mpp</i>	<i>engl.</i> maximum power point (<i>dt.</i> Arbeitspunkt; wörtlich: Punkt der maximalen Leistung)
<i>NBO</i>	<i>engl.</i> non-bridging oxygen (<i>dt.</i> Nicht-Brückensauerstoff)
<i>NW</i>	Netzwerkwanler
<i>PECVD</i>	<i>engl.</i> plasma enhanced chemical vapour deposition (<i>dt.</i> plasma-unterstützte chemische Gasphasenabscheidung)
<i>PKM</i>	Planetenkugelmühle
<i>REM</i>	Rasterelektronenmikroskop
<i>RLZ</i>	Raumladungszone
<i>RoHS</i>	<i>engl.</i> Restriction of Hazardous Substances
<i>rpm</i>	<i>engl.</i> revolutions per minute (<i>dt.</i> Umdrehungen pro Minute)
<i>RTP</i>	<i>engl.</i> rapid thermal processing (<i>dt.</i> schnelle thermische Prozessierung)
<i>RWM</i>	Rührwerksmühle
<i>SEM</i>	Sekundärelektronenmikroskop
<i>SR</i>	<i>engl.</i> secondary reflexion (<i>dt.</i> Sekundärreflexion)
<i>TEM</i>	Transmissionselektronenmikroskop
<i>TLM</i>	Transferlängenmethode
<i>Vol%</i>	Volumenprozent
<i>XRD</i>	<i>engl.</i> X-ray diffraction (<i>dt.</i> Röntgenbeugung)
<i>Z1...4</i>	Einbrandtemperatur im Ofen der Firma <i>BTU international</i> in Zone 1 bis 4
<i>ZO</i>	Zwischenoxid

1. Einleitung

Im Rahmen der Energiewende, welche in Deutschland mit dem EEG14 (Erneuerbare Energien Gesetz) beschlossen wurde, soll der Anteil an erneuerbaren Energien bis zum Jahre 2050 mindestens 80 % der gesamten Stromversorgung betragen. Dabei wird ein Ausbau der jährlich installierten Solarmodule (aktueller Marktanteil ~1%) um 2500 Megawatt pro Jahr angestrebt^[1]. Abbildung 1 zeigt die CO₂-Äquivalente, welche durch die Nutzung von erneuerbaren Energien im Bereich der Stromerzeugung (dunkelblaue Balken), Wärmeverbrauch (hellblaue Balken) sowie im Verkehrswesen (grüne Balken) bisher im jeweiligem Jahr eingespart werden konnten. Im Jahre 2015 entsprach dies bereits 156,1 Millionen Tonnen CO₂-Äquivalente^[2]. 2017 wird das EEG erneut novelliert werden, so dass die staatlich garantierten Preise für den erzeugten Strom weiter fallen und die erneuerbaren Energien dem freien Wettbewerb standhalten müssen^[3].

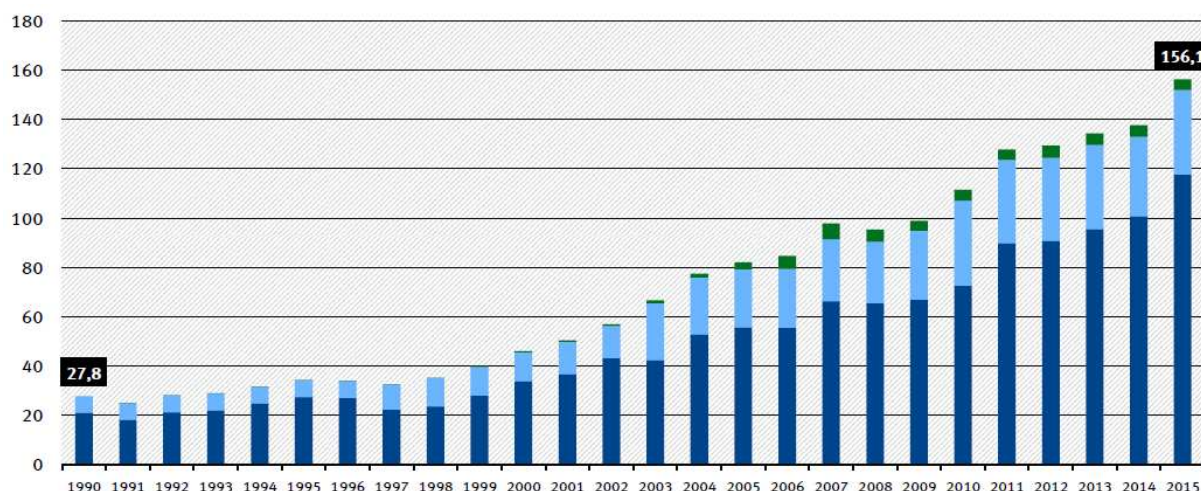


Abbildung 1: Vermiedene Treibhausgas-Emissionen pro Jahr je nach Anwendung durch die Nutzung erneuerbarer Energien in Millionen Tonnen CO₂-Äquivalenten: Bruttostromerzeugung durch erneuerbare Energien – dunkelblaue Balken, Endenergieverbrauch Wärme aus erneuerbaren Energien – hellblaue Balken sowie Endenergieverbrauch Verkehrswesen aus erneuerbaren Energien – grüne Balken^[2]

Um den Anforderungen der Energiewende gerecht zu werden, müssen neben Windkraft und weiteren Erzeugungsmethoden die gefertigten Solarzellen sowie -module effizienter und deutlich günstiger werden. Die Stromgestehungskosten im Jahre 2015 betragen für Solarenergie 8,7 ct/kWh (zum Vergleich: Windenergie 6–8,9 ct/kWh; fossile Brennstoffe 7–11 ct/kWh)^[4]. Die hierfür hergestellten Solarzellen basieren aktuell zu 90 % auf kristallinem Silicium^[5]. Dieser hohe Marktanteil im Vergleich zu anderen Halbleitermaterialien erklärt sich mit den hohen

Effizienzen (zurzeit 16–22 % je nach Zellarchitektur und Wafermaterial) bei gleichzeitiger Möglichkeit der industriellen Massenproduktion. Dabei wird neben monokristallinem hauptsächlich multikristallines Silicium (65 % Marktanteil im Jahr 2015) eingesetzt. Aktuell werden nahezu 100 % der Metallisierungen (sowohl Vorder- als auch Rückseitenmetallisierungen) mittels Siebdruck aufgebracht, welcher auch noch im Jahr 2026 einen Marktanteil von mindestens über 60 % aufweisen wird. Bei Verwendung einer vollflächigen Aluminiumschicht als Rückseitenmetallisierungen sind mit derart prozessierten Solarzellen Effizienzen von circa 18 % (2015) und im Jahr 2026 bis zu 20 % mit multikristallinem Silicium erreichbar^[6]. Um die ambitionierten Ziele aus dem EEG14 und der ITRPV (International Technology Roadmap for Photovoltaic) zu erreichen, müssen entweder neue Technologien gefunden werden oder aktuell bestehende Systeme verbessert werden. Zudem wird in naher Zukunft die Ausnahmeregelung der PV-Industrie für die RoHS-Verordnung (*engl.* Restriction of Hazardous Substances) nicht mehr statthaft sein und hierfür müssen Materialien entwickelt werden, welche den Anforderungen entsprechen – indem beispielsweise kein Bleioxid mehr in den Solarmodulen enthalten ist. Trotz des heute schon globalen Einsatzes von Solarzellen sowie der intensiven weltweiten Forschung sind bis jetzt nicht alle Prozesse und Mechanismen der Zellfertigung bis ins Detail verstanden.

In der vorliegenden Arbeit sollen Untersuchungen der Kontaktierungsausbildung der Vorderseitenmetallisierung auf multikristallinem Silicium durchgeführt werden. Ziel ist es dabei, ein detailliertes Verständnis der während der Kontaktierung ablaufenden Prozesse zu entwickeln, um das Wirkungsgradpotential von multikristallinen Solarzellen vollständig nutzen und bestehende Systeme verbessern zu können. Der Fokus der Arbeiten liegt im Allgemeinen auf der Dispersionszusammensetzung der Vorderseitenmetallisierung und im Speziellen auf dem Silbertransport in den für die Metallisierung eingesetzten Gläsern. Dabei sollen Abhängigkeiten der Kontaktierung hinsichtlich der Glaszusammensetzung als auch einer möglichen -vorbehandlung erarbeitet werden.

2. Theorieteil

2.1 Multikristalline Si-Solarzelle

2.1.1 Prinzip der Solarzelle

Im Jahre 1839 beobachtete A. E. Becquerel eine lichtabhängige Spannung zwischen zwei Elektroden, welche in einem Elektrolyten getaucht waren. Der damals gefundene so genannte Photoeffekt wurde 1954 erstmals zur Stromerzeugung in einer Solarzelle mit einer Effizienz von 6 % genutzt^[7]. Eine Solarzelle ist eine Halbleiterdiode, welche aus einer Serienschaltung einer p-leitenden und einer n-leitenden Schicht besteht. Als Halbleiter wird üblicherweise Silicium verwendet. Die p-leitende Schicht wird durch Dotierung mit dreiwertigen Atomen wie Bor (Elektronenakzeptor), die n-leitende Schicht durch Dotierung mit fünfwertigen Atomen wie Phosphor (Elektronendonator) erzeugt. Im vierwertigen Silicium werden durch den dreiwertigen Akzeptor Elektronen-Fehlstellen eingebaut, welche Löcher genannt werden und als positive Ladungsträger betrachtet werden können. Der n-dotierte Bereich wird durch einen Elektronen-Donator erzeugt, wodurch zusätzliche frei bewegliche Elektronen gebildet werden (Abbildung 2).

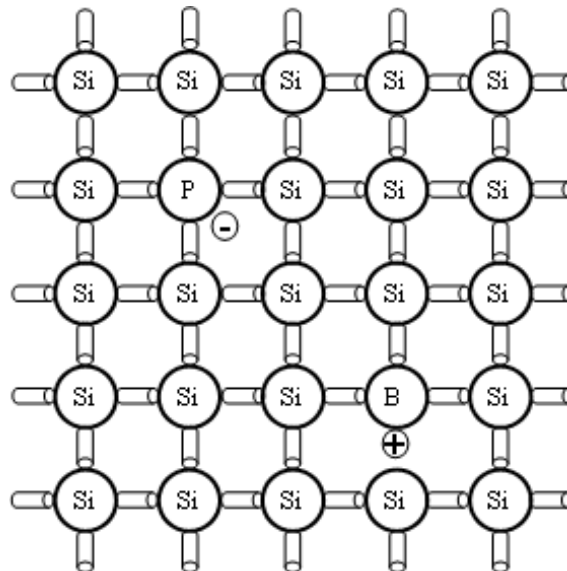


Abbildung 2: Dotiertes Silicium mit Phosphor als Elektronendonator mit freiem Elektron (negative Ladung) und Bor als Elektronenakzeptor mit Elektron-Fehlstelle (positive Ladung)

An der Kontaktfläche der beiden unterschiedlich dotierten Schicht diffundieren Löcher aus der p-leitenden in die n-leitende Schicht und umgekehrt (Diffusionsstrom). Dieser Prozess findet aufgrund der Konzentrationsunterschiede zwischen den jeweiligen Majoritäts-Ladungsträger (resultierend aus der jeweiligen n- beziehungsweise p-Dotierung der einzelnen Schichten) statt. Durch die Diffusion von Elektronen aus der n-leitenden in die p-leitende Schicht verbleiben in dieser positive Ladungszentren (Minoritätsladungsträger). In der p-leitenden Schicht hingegen entstehen durch die Diffusion der Löcher in die n-leitende Schicht negative Ladungen. Diese Ladungszentren sind an das Kristallgitter gebunden und werden als stationär bezeichnet. Bedingt durch die entstehenden, stationären, negativen Ladungen im p-Bereich werden Elektronen aus dem n-Bereich daran gehindert, weiter in den p-Bereich zu diffundieren. Dadurch bildet sich zwischen p- und n-leitender Schicht ein elektrisches Feld entgegen der Diffusionsrichtung der jeweiligen Majoritätsladungsträger aus (Feldstrom). Dieser Bereich wird Raumladungszone (RLZ) genannt und ist nach außen hin neutral geladen. Im thermischen Gleichgewicht sind Diffusions- und Feldstrom gleich groß und entgegengesetzt; es wird ein vollständiger Konzentrationsausgleich im Halbleiterverbund verhindert.

Liegt eine Spannungsquelle mit dem Pluspol an der p-leitenden Schicht an, werden die Ladungsträger vom gleich geladenen Pol abgestoßen und bewegen sich in die Richtung der Raumladungszone. Aufgrund der Polung werden in die n-leitende Schicht stetig Elektronen in die Diode eingebracht. Da die Anzahl an Elektronen und Löcher im System, bedingt durch die Dotanten-Konzentration, konstant ist, werden die Elektronen nach der Kombination in der RLZ von Loch zu Loch in der p-leitenden Schicht Richtung angeschlossenem Pluspol transportiert und ein Strom kann fließen. Bei der Polung der Diode in Sperrrichtung liegt der Pluspol an der n-leitenden Schicht an. Die beweglichen Ladungsträger werden vom jeweils gegensätzlich geladenen Pol angezogen. Diese Polung liegt in einer Solarzelle vor. Bedingt dadurch kann kein Stromfluss stattfinden, so lange die Zelle nicht beleuchtet wird und keine Ladungsträger gebildet werden.

In einer Solarzelle soll Strom durch die Nutzung von Sonnenlicht unter Nutzung des photoelektrischen Effektes im Halbleiter erzeugt werden. Die dotierten Schichten in einer Solarzelle (200 μm Gesamtdicke) weisen dabei stark unterschiedliche Dicken auf. Die dickere Schicht wird dabei Basis genannt und die dünnere Schicht Emitter (Dicke $\leq 0,3 \mu\text{m}$)^[8]. In Abbildung 3 ist die Basis p-dotiert (gelber Bereich), während der Emitter n-dotiert ist (grüner Bereich). Im

Bereich der RLZ (hell-schraffierter Bereich zwischen Emitter und Basis) werden durch Sonneneinstrahlung freie Ladungsträger generiert und aufgrund der Polung in Sperrichtung die gebildeten Elektron-Loch-Paare separiert. Die Löcher gehen in die p-leitenden und die Elektronen in die n-leitende Schicht über. Es kommt zum Stromfluss in Sperrichtung der Diode. Der entstandene Strom kann über vorder- und rückseitig aufgebrachte Kontakte (hellgrau beziehungsweise grau) abgegriffen werden und wird Photostrom genannt. Das Entstehen von Elektron-Loch-Paaren hängt dabei von der Bandlücke zwischen Leitungs- und Valenzband des halbleitenden Materials (Si $E_g = 1,1 \text{ eV}$) sowie von der Energie des einfallenden Photons ($E = \hbar \cdot \nu$) ab. Gilt

$$\hbar \cdot \nu \geq E_g, \quad \text{Gl. 1}$$

so ist die Energie des einfallenden Photons hoch genug, um ein Elektron aus dem Leitungsband des Halbleiters in das Valenzband anzuregen.

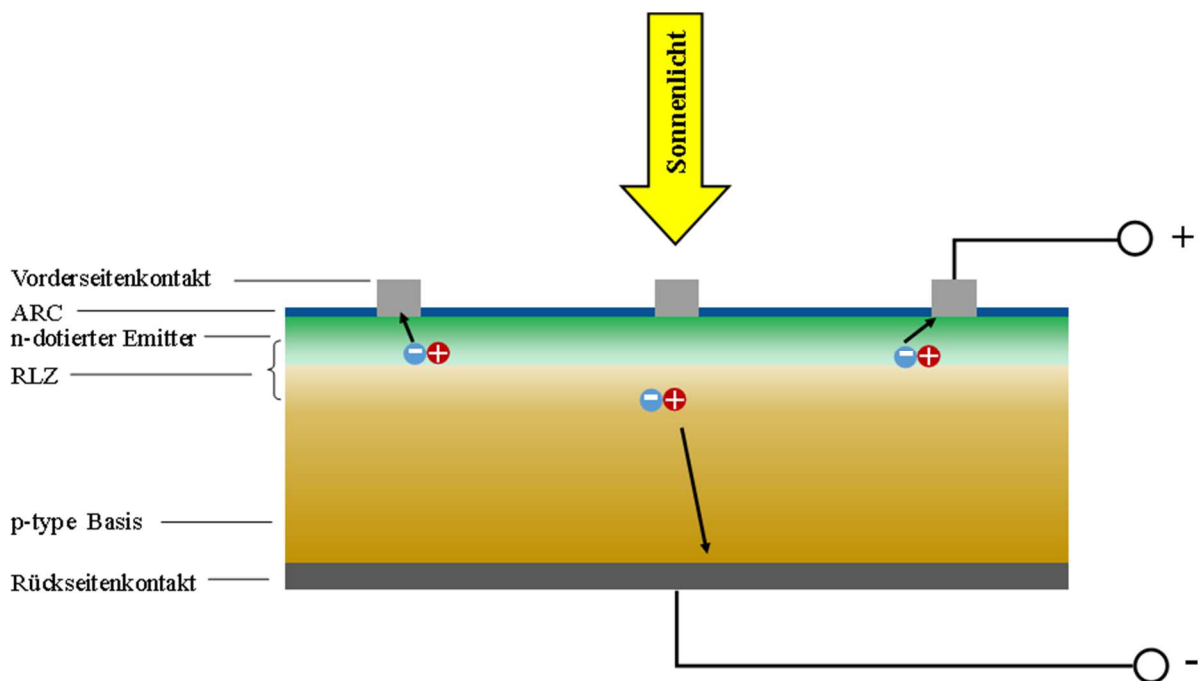


Abbildung 3: schematischer Aufbau einer kristallinen Si-Solarzelle mit Vorderseiten- (hellgrau) und Rückseitenkontakten (grau) sowie Antireflexionsbeschichtung (blau – ARC) und dotierten Bereichen (grün – n-dotierter Emitter; gelb – p-dotierte Basis). Die RLZ ist als helle Schraffierung zwischen Emitter und Basis ausgeführt

2.1.2 Energieeffizienz und Verluste

2.1.2.1 Kenngrößen der Energieeffizienz und Widerstände

In Abbildung 4 ist die unter Beleuchtung aufgenommene I - U -Kennlinie (Hellkennlinie) einer Solarzelle gezeigt. Es sind die charakteristischen Messwerte angegeben: Kurzschlussstromdichte J_{sc} (*engl.* short circuit), Leerlaufspannung U_{oc} (*engl.* open circuit), Arbeitspunkt P_{mpp} (*engl.* maximum power point) sowie die zugehörige Stromdichte am Arbeitspunkt J_{mpp} und Spannung am Arbeitspunkt U_{mpp} . Die Hellkennlinie wird durch Beleuchtung mittels einer Lichtquelle erhalten, welche das Sonnenspektrum AM1.5 simuliert. Dieses Spektrum entspricht der Sonneneinstrahlung auf der Erde unter einem Einfallswinkel von $48,2^\circ$ mit einer Beleuchtungsstärke von 1000 W/m^2 . AM steht dabei für *air mass* und die nachstehende Zahl gibt an, welche Strecke das Licht durch die Atmosphäre zurückgelegt hat. AM0.0 steht dabei für das Sonnenspektrum im Weltall und AM1.0 für einen Sonnenlichteinfall von 90° am Äquator.

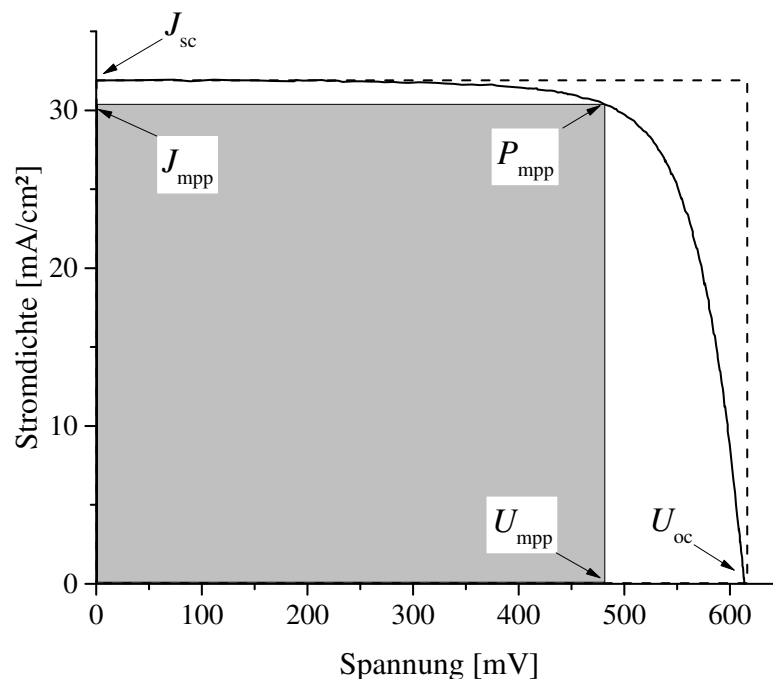


Abbildung 4: Gemessene I - U -Kurve (Linie) einer Solarzelle mit markierten charakteristischen Messwerten: J_{sc} – Kurzschlussstromdichte, U_{oc} – Leerlaufspannung, J_{mpp} – Stromdichte am Arbeitspunkt, U_{mpp} – Spannung am Arbeitspunkt und P_{mpp} – maximale Leistung

Die Kurzschlussstromdichte entspricht dem maximalen Strom, welcher von einer Solarzelle ohne angeschlossenen Verbraucher erzeugt wird und hängt von vier Faktoren ab: der Qualität des Halbleitermaterials, der Belichtungsstärke während der Messung, der Solarzellenfläche sowie der Qualität der Fertigungsprozesse der Solarzelle (Kapitel 2.1.2.2 und 2.1.2.3). Fließt hingegen kein Strom, kann die Leerlaufspannung U_{oc} ermittelt werden. Die Leerlaufspannung hängt dabei von der Qualität des Halbleitermaterials (Si), der Bandlücke des Halbleiters und der Beleuchtungsstärke ab. Die Leerlaufspannung ist stets kleiner als die Bandlücke des Halbleiters und beträgt im Falle von multikristallinem Si ($E_g = 1,1 \text{ eV}$) circa 0,6–0,7 V.

Die Kenngröße des Füllfaktors FF (siehe Gl. 2) ist ein Maß für die Qualität der Solarzelle und reagiert sensibel auf Schwankungen einzelner Messwerte. Der Füllfaktor gibt das Verhältnis der theoretischen und der realen maximalen Leistung einer Zelle an. Je höher dieses Verhältnis ist, umso idealer verhält sich die Solarzelle. Reale Solarzellen erreichen zurzeit FF im Bereich von 75–82 %. Die Berechnung des Füllfaktors aus der gemessenen Leistung im Arbeitspunkt (Abbildung 4 – graues Viereck) und der theoretisch möglichen Leistung (Abbildung 4 – gestricheltes Viereck) erfolgt nach:

$$FF = \frac{J_{mpp} * U_{mpp}}{J_{sc} * U_{oc}} \quad \text{Gl. 2}$$

Die geläufigste Kenngröße einer Solarzelle ist die Effizienz η . Sie wird als Verhältnis zwischen der maximal nutzbaren, elektrischen Leistung P_{mpp} und der einfallenden Licht-Leistung P_{Licht} definiert. Je nach Materialkonzept und Zellarchitektur schwanken diese Parameter und bestimmen die Energieeffizienz der Solarzellen. Für kristalline Standardzellen ist eine theoretisch maximale Effizienz von $\eta = 29,8 \text{ \%}$ möglich^[9]:

$$\eta = \frac{P_{mpp}}{P_{Licht}} = \frac{J_{sc} * U_{oc} * FF}{\phi} \quad \text{Gl. 3}$$

In Gl. 3 ist Φ die auf die Fläche normierte einfallende Lichtleistung. J_{sc} , U_{oc} und FF werden aus der Messung einer mit Beleuchtung aufgenommenen Strom-Spannungs-Kurve erhalten (Hellkennlinie; Abbildung 4). In der Realität weicht die Kennlinie aufgrund verschiedener intrinsischer Faktoren (Rekombinationen, optische Verluste) und extrinsischer Faktoren (Vorder- und Rückseitenmetallisierung) vom Idealfall ab – das heißt der Füllfaktor und die Effizienz werden

verringert. Diese Abweichungen werden bei realen Systemen durch serielle und parallele Widerstände im Zellverbund sowie durch optische Verluste erzeugt. Parallel-Widerstände R_{shunt} (engl. shunt resistance; Abbildung 5) können durch Leckströme entlang der Zellgrenzen oder durch Kurzschlussströme von der Vorderseite auf die Rückseite entstehen. Diese beiden Faktoren können durch Herstellungsschritte, zum Beispiel der Isolation der Zellkanten, minimiert werden. Eine Shunt-Widerstandsverringerng kann zudem durch eine Beschädigung des Emitters beim Einbrand der Zelle erzeugt werden. Die damit einhergehende verminderte Trennwirkung der RLZ wiederum verringert die Leerlaufspannung der Solarzelle.

Neben dem parallelen Widerstand gibt es den seriellen Widerstand R_{ser} , welcher sich aus den Einzelwiderständen R_{busbar} , R_{Leiter} (elektrischer Widerstand im Busbar [dt. Stromsammelschiene] beziehungsweise Leiterzüge der Vorderseitenmetallisierung), $R_{\text{contact;FS}}$ (Kontaktwiderstand zwischen Metallisierung und Waferoberfläche auf der Vorderseite), R_{emitter} (Schichtwiderstand im Emitter), R_{basis} (Schichtwiderstand des Basissiliciums) $R_{\text{contact;BS}}$ (Kontaktwiderstand zwischen Metallisierung und Waferoberfläche auf der Rückseite) sowie $R_{\text{BS;metallization}}$ (elektrischer Widerstand der Rückseitenmetallisierung) entlang des Zellverbundes wie folgt zusammensetzt^[10] und in Abbildung 5 im Ersatzschaltbild nach dem 2-Dioden-Modell eingetragen ist^[11]:

$$R_{\text{ser}} = R_{\text{busbar}} + R_{\text{Leiter}} + R_{\text{contact;FS}} + R_{\text{emitter}} + R_{\text{basis}} + R_{\text{contact;BS}} + R_{\text{BS; metallization}} \quad \text{Gl. 4}$$

Im 2-Dioden-Modell werden zwei Dioden im Ersatzschaltbild zur Erklärung der Solarzelleneigenschaften verwendet: Die erste weist ideale Eigenschaften (Idealitätsfaktor $n = 1$) auf und in der zweiten Diode werden alle Abweichungen vom idealen Verhalten dargestellt ($n = 2$).

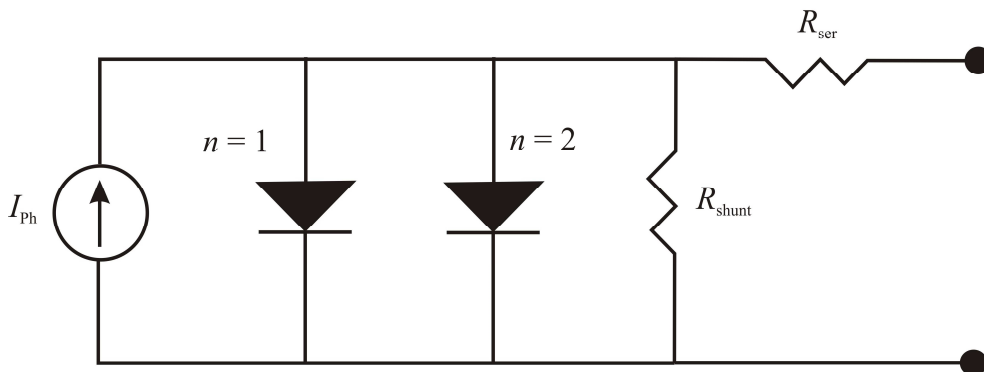


Abbildung 5: Ersatzschaltbild einer Solarzelle nach dem 2-Dioden-Modell: I_{ph} – Photostrom, R_{ser} – serieller Widerstand, R_{shunt} – Shunt-Widerstand

Von allen Bestandteilen des seriellen Widerstandes in Gl. 4 sind folgende Widerstände mittels Metallisierungspasten beeinflussbar: $R_{\text{contact; BS}}$, $R_{\text{contact; FS}}$ sowie die beiden Leitbahnwiderstände R_{Leiter} und R_{busbar} . Der serielle Widerstand beeinflusst die Nutzbarkeit der in der Zelle generierten Ladungsträger. Wenn R_{ser} zu hoch ist, sinkt die Diffusionsgeschwindigkeit der Ladungsträger im Silicium und diese rekombinieren im Wafermaterial. Zudem können diese nicht vom Si in die aufgetragenen Metallkontakte auf Vorder- und Rückseite übergehen. Dadurch kann der generierte Strom nicht genutzt werden und die Effizienz der Zelle sinkt.

2.1.2.2 Optische Verluste

2.1.2.2.1 Texturierung

Nach Gl. 3 ist die Zelleffizienz direkt proportional zur einfallenden Lichtmenge. Um diese zu maximieren, soll die Reflexion an sowie die Abschattung auf der Zelloberfläche mittels den nachfolgenden Prozessen und Materialien minimiert werden.

Eine Texturierung wird durch nasschemische Prozesse realisiert. Je nach Art des verwendeten Siliciums – mono- oder multikristallin – unterscheiden sich die Nassbäder grundlegend in ihrer Zusammensetzung: Für monokristallines Silicium werden bevorzugt basische Ätzlösungen basierend auf Tetramethylammoniumhydroxid^[12] oder auf Kaliumhydroxid in Isopropylalkohol verwendet^[13]. Die Waferoberfläche weist anschließend zufällig gebildete Pyramiden auf. Die Texturierung von multikristallinem Silicium erfolgt mit sauren Ätzlösungen. Hauptsächlich wird eine Mischung aus Flußsäure und Salpetersäure verwendet^[14,15]. Nach dem Texturierungsprozess weist die Oberfläche Vertiefungen auf, in denen mehrfache Absorption und Reflexion möglich sind (Abbildung 6)^[16].

In Abbildung 6-a ist die texturierte Oberfläche von multikristallinem Si in der Aufsicht mittels REM abgebildet. Abbildung 6-b zeigt die Oberfläche schematisch im Querschliff. Nachdem das Licht auf das Silicium trifft (blaue und braune Linien), wird ein Teil des Lichtes im Material absorbiert und ein Teil reflektiert. Durch die gekrümmte Oberfläche trifft das Licht nach der Reflexion erneut auf den Wafer und wird teilweise absorbiert. Dieser Prozess kann mehrmals stattfinden, bis das verbleibende, mehrfach reflektierte Licht die Vertiefung verlässt. Aufgrund dieses Ganges können mehr Photonen des Lichtes zur Generierung von Ladungsträgern beitragen und den Wirkungsgrad der Solarzelle steigern^[17].

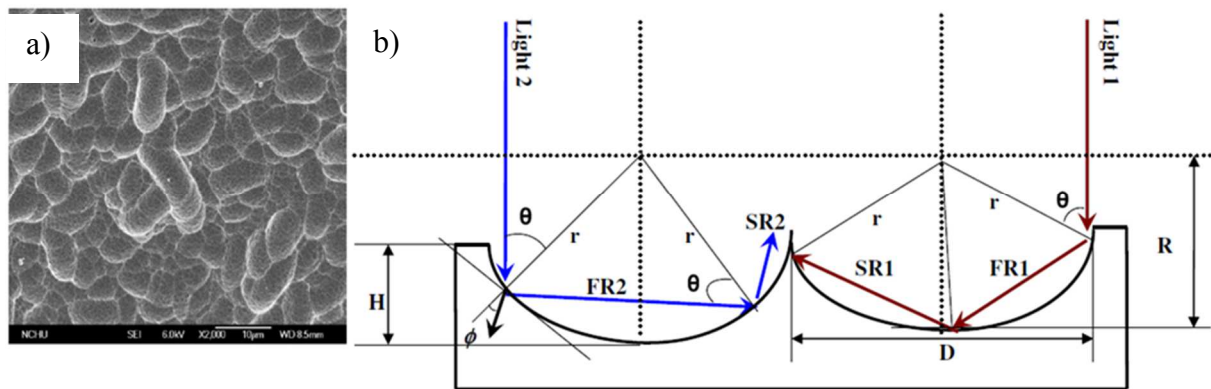


Abbildung 6: a) Aufsicht texturiertes multikristallines Silicium (REM – 2000-fache Vergrößerung); b) Schema zweier einfallender Lichtstrahlen (Light 1 – braun und Light 2 – blau) mit primärer Reflexion (FR – first reflexion) und sekundärer Reflexion (SR – secondary reflexion)^[15]

2.1.2.2.2 Antireflexionsschicht

Um Reflexionen des einfallenden Lichtes auf der Vorderseite der Solarzelle weiter zu minimieren und somit den Wirkungsgrad zu maximieren, wird eine Antireflexionsschicht (*engl.* anti-reflection coating ARC) auf die Solarzelle aufgebracht^[18]. Die Verringerung der Reflexion wird durch eine destruktive Interferenz des einfallenden Lichtes in der Schicht erzielt. Ein einfallender Lichtstrahl wird zum einen Teil an der Grenzfläche Luft–ARC reflektiert und zum anderen Teil durchdringt das Licht die ARC-Schicht. Anschließend kann das Licht an der Grenzfläche ARC–Si reflektiert werden. Besitzen beide reflektierten Lichtstrahlen (vom Silicium und von der ARC) die gleiche Amplitude und überlagern sich, kommt es zum Auslöschen durch Interferenz des reflektierten Lichtes. Dies ist der Fall, wenn die Dicke der ARC $\frac{1}{4}$ der eingestrahlichten Wellenlänge aufweist. Die Abscheidung der ARC erfolgt über ein PECVD-Verfahren von Si_xN_y , SiO_2 , MgF_2 , ZnS , TiO_2 , MgO , porösem Silicium oder einer Kombinationen derer^[19]. Bei der Abscheidung von Siliciumnitrid mittels PECVD kann prozessbedingt bis zu 18 at% Wasserstoff eingelagert werden^[20]. Dieser kann während des Einbrandes in das Silicium des Wafers eindiffundieren und Defekte im Silicium passivieren, welche sonst zu Verlusten in der Zelleffizienz durch Verringerung der Ladungsträgerlebensdauer führen würden^[21,22].

2.1.2.2.3 Vorderseitenmetallisierung

Bedingt durch die Lichtundurchlässigkeit der Vorderseitenmetallisierung entstehen optische Verluste. Die Abschattung durch die Metallisierung kann durch die Abscheidung von möglichst schmalen Leiterzügen sowie optimierter Fingergeometrie reduziert werden^[23]. Je höher die metallisierte Fläche auf den Wafern ist, umso niedriger wird der serielle Widerstand^[24]; jedoch

werden die Abschattungsverluste gesteigert. Das Design der Frontseitenmetallisierung muss dementsprechend sorgfältig gestaltet werden.

2.1.2.3 Rekombinationsverluste

2.1.2.3.1 Allgemeines

Zur Nutzung des erzeugten Stromes müssen die bei Bestrahlung erzeugten Minoritätsladungsträger zur Raumladungszone diffundieren. Die Güte des Siliciums bestimmt dabei die maximale Konzentration an Ladungsträgern, welche im System – zusätzlich zu denen, welche im thermischen Gleichgewicht intrinsisch vorhanden sind – erzeugt werden können, und deren Lebensdauer τ (= Zeitraum, in welchem die freien Ladungsträger bestehen ohne zu rekombinieren). Je höher die Qualität des Siliciums ist, umso weniger Rekombinationszentren sind im Material vorhanden, die Lebensdauer der Ladungsträger wird verlängert und somit ist die nutzbare Leistung P_{mpp} höher. Die I - U -Kennlinie der Zelle wird von den Rekombinationsverlusten der Ladungsträger im Wafermaterial beeinflusst^[25]. Als Rekombinationsverluste werden all die Verluste in der elektrischen Leistungsfähigkeit einer Solarzelle genannt, bei denen generierte, freie Ladungsträger innerhalb des Wafermaterials rekombinieren und anschließend nicht für die Erzeugung von elektrischen Strom zur Verfügung stehen. Dabei können Elektronen, welche durch Strahlung in das Leitungsband angehoben wurden, zurück ins Valenzband des Siliciums relaxieren. Die Energieabgabe kann dabei sowohl unter Abgabe von Strahlung als auch ohne Strahlungsabgabe erfolgen. Es werden dabei verschiedene Mechanismen unterschieden, welche nachfolgend kurz beschrieben werden.

2.1.2.3.2 Strahlende Rekombination

Dieser Prozess ist die Umkehr der Ladungsträgererzeugung. Während der Bestrahlung wird ein Elektron unter Aufnahme eines Photons mit ausreichender Energie nach Gl. 1 in ein höheres Energieniveau angeregt. Unter Abgabe einer elektromagnetischen Welle mit der Energie der Bandlücke kann das Elektron zurück in den Ausgangszustand relaxieren. Dieser Vorgang ist abhängig von der Anzahl zuvor gebildeter Ladungsträger und erfolgt statistisch verteilt im Bereich im Halbleitermaterial.

2.1.2.3.3 Auger-Rekombination

Bei der Auger-Rekombination als nicht-strahlende Rekombination handelt es sich um einen Rekombinationsprozess, in dem drei Ladungsträger involviert sind. Ein Ladungsträger, welcher mit einem Loch rekombiniert, gibt die Energie in Form kinetischer Energie an ein zweites Elektron anstatt die Energie als Photon abzugeben. Anschließend kommt es zur Relaxation des zweiten Ladungsträgers unter Abgabe der kinetischen Energie an das Kristallgitter in Form von Schwingungen.

2.1.2.3.4 Shockley-Read-Hall-(SRH-) Rekombination

Die SRH-Rekombination zählt ebenfalls zu den nicht-strahlenden Rekombinationen und ist der Hauptmechanismus von Rekombinationsverlusten in Solarzellen. Im Silicium-Kristallgitter treten Störstellen auf, welche entweder intrinsisch in Form von Punktdefekten beziehungsweise Si-Gitterversetzungen vorliegen oder extrinsisch durch Dotieratome sowie herstellungsbedingte Fremdatome (Eisen, Sauerstoff oder andere) hervorgerufen werden. Dabei werden in der Si-Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband zusätzliche Energieniveaus innerhalb der verbotenen Zone gebildet. Elektronen können vom angeregten Zustand zunächst in die Zwischenzustände (= Energieniveau der Störstelle) springen und anschließend ins Valenzband unter Abgabe von Energie an das Kristallgitter relaxieren^[26]. Dort wird ein unbesetzter Zustand eingenommen.

2.1.2.3.5 Oberflächenrekombination

An der Oberfläche von Halbleitermaterialien sind ungebundene Bindungen (Energiezustände) durch fehlende Bindungspartner vorhanden. Diese können als freie Bindungen (*engl.* dangling bonds) oder gesättigt mit Fremdatomen (O_2 oder H_2O) vorliegen. Aufgrund dessen sind an der Oberfläche eine Vielzahl von verbotenen Zuständen zwischen Valenz- und Leitungsband des Siliciums vorhanden. Durch die Vielzahl der Energiezustände ist eine Relaxation von angeregten Elektronen an der Oberfläche besonders leicht möglich.

2.1.3 Technische Umsetzung der kristallinen Standardsolarzelle

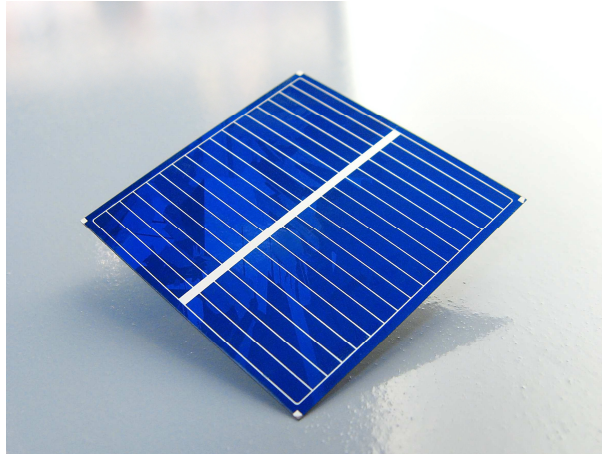


Abbildung 7: Multikristalline Si-Solarzelle mit eingebrannter Vorderseitenmetallisierung bestehend aus einem Busbar und achtzehn randverbundenen Leiterzügen

Der überwiegende Teil der heute hergestellten Solarzellen basiert auf der sogenannten kristallinen Standardsolarzelle (Abbildung 7). Der in der Zelle erzeugte Photostrom wird bei der kristallinen Standardzelle mit Hilfe von eingebrannten Silberkontakten auf der Vorderseite und einer vollflächigen, eingebrannten Aluminium-Rückseite abgegriffen. Dazu wird zunächst ein Gemenge aus Silber- und Glas-Pulver hergestellt, welches in einem organischen Binder dispergiert und zu einer keramischen Suspension verarbeitet wird. Anschließend erfolgt die Abscheidung der Paste auf den Silicium-Wafern mittels Siebdruck. Für die Zellherstellung wird aktuell sowohl mono- als auch multikristallines Silicium verwendet. Die gedruckte Struktur wird anschließend in einem kurzen Hochtemperaturschritt von wenigen Sekunden (*engl.* rapid thermal processing RTP) eingebrannt. Dabei sollte die eutektische Temperatur des Silicium-Silber-Systems von 836 °C nicht überschritten werden, um die Schädigung des Emitters durch zu große, sich während des Einbrandes bildende Silberausscheidungen zu vermeiden^[27]. Während der thermischen Kontaktierung von multikristallinem Silicium wird zwischen der aufgetragenen silberhaltigen Metallisierung der Leiterzüge und dem Silicium des Wafermaterials das Kontaktmikrogefüge ausgebildet. Während der Aufheizphase wird Silber unter Oxidation als Ag₂O im Glas gelöst^[28,29]. Das gelöste Silber wird durch Diffusion von Ag⁺ im Glas und durch Konvektion des Glases zur Waferoberfläche transportiert. Am Wafer wird die Antireflexionsschicht durch Reduktion des Silberoxides im Glas und Oxidation des Siliciumnitrids gelöst sowie durchdrungen. Dabei wird ein Mikrogefüge zwischen Silbermetallisierung und Siliciumoberfläche ausgebildet. Dieses besteht aus einer elektrisch isolierenden, amorphen Grenzschicht

(Glas), welche in einer spezifischen, von der Zusammensetzung der verwendeten Silber-Glas-Dispersion abhängigen Konfiguration von Silber durchsetzt ist. Zwischen dem Silber der Metallisierung und dem Silicium bilden sich hierbei Kontakte aus. Das Mikrogefüge der Zwischenschicht bestimmt den elektrischen Kontaktwiderstand und dadurch die elektrische Leistungsfähigkeit der Solarzelle maßgeblich. Der Kontaktwiderstand zwischen der Vorderseitenmetallisierung und dem Silicium wird durch die Dispersionskomponenten Glas, Silber und möglicher Additive sowie des Einbrandregimes als Funktion von Temperatur und Zeit bestimmt. Wegen der komplexen Reaktionskaskade während des Einbrandes ist die wissenschaftliche Durchdringung und somit die wissenschaftsbasierte Kontrolle bisher nur eingeschränkt möglich. Diesbezügliche Entwicklungen werden daher bis heute empirisch betrieben. In den folgenden Kapiteln werden die in der Literatur diskutierten Ansätze für ein optimales Mikrogefüge detailliert erläutert: *i)* die Silberkristallittheorie und *ii)* die Silbernanopartikeltheorie.

2.2 Grenzflächenausbildung Leiterzug–Silicium

2.2.1 Silberkristallittheorie

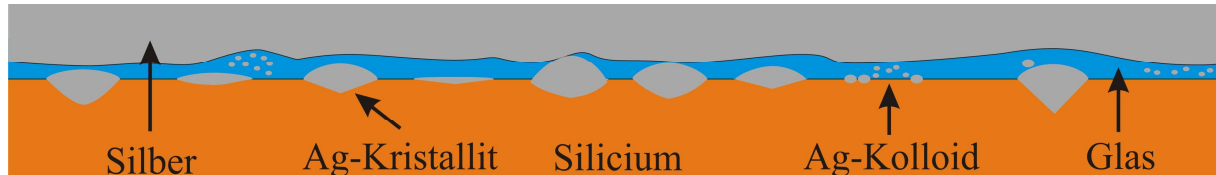


Abbildung 8: Schematische Darstellung eines Grenzgefüges nach der Silberkristallittheorie bestehend aus einer durchgehenden, amorphen Schicht, hauptsächlich durchsetzt mit Silberkristalliten und wenigen -kolloiden

Das für eine hohe elektrische Leitfähigkeit optimale Mikrogefüge (Abbildung 8) zwischen Metallisierung und Silicium besteht in der Silberkristallittheorie aus einer dünnen Glasschicht, welche von Silber in Form von kristallinem Silber > 100 nm durchsetzt ist^[30–32]. Die Zusammensetzung wird durch die Art und Menge an Glas sowie Additiven in der initialen Silber-Glas-Dispersion, der Einbrandatmosphäre und dem Wafermaterial bestimmt^[33]. Anhand von monokristallinem, untexturiertem Silicium wurde gezeigt, dass die Silberkristallite das Silicium bis zu 150 nm tief penetrieren können^[30]. Der Kontaktbildungsmechanismus nach Hong et al. ist hierbei nur detailliert hinsichtlich der Grenzfläche Silbermetallisierung–Silicium beschrieben. Das in der Untersuchung verwendete PbO-haltige Glas erweicht während des Einbrandes. Anschließend benetzt und löst das Glas die Antireflexionsschicht. Nachdem die ARC

komplett gelöst ist, wird das darunterliegende Silicium geätzt und parallel wird Silber im Glas gelöst. Während des Abkühlens können überschüssiges Si und Ag wieder ausgeschieden werden. Dabei wächst sowohl das Silicium als auch das Silber epitaxial auf dem Wafer auf, was anhand der Röntgenbeugungsmustern von Silberkristalliten auf der Waferoberfläche gezeigt werden konnte^[30,33,34]. Das Silber kristallisiert in den vom Glas im Silicium gebildeten Ätzgruben. Neben den Silber- sind auch Bleiausscheidungen in bei zu hohen Temperaturen eingebrannten Proben nachweisbar. Die Waferoberfläche ist vollständig von einer Glasschicht bedeckt^[35–37]. Mittels selektiven Rückätzens in der Reihenfolge HNO₃–HF–HNO₃ wird gezeigt, dass die meisten Silberkristallite von Glas bedeckt sind und nur wenige dieses durchdringen^[38]. Die Kristallite ohne abdeckende Glasschicht sind die elektrisch aktiven Zentren und sollten einen sehr kleinen Übergangswiderstand zwischen Silbermetallisierung und Kristalliten bilden. Dieser niedrige Widerstand reicht zur Kompensation der glasbedeckten Silberausscheidungen. Die Glasschicht selbst ist isolierend.

Ein ähnlicher Mechanismus wird von Schubert und Hörteis vertreten^[32,39]. Dabei fungiert jedoch nicht das Glas als Silbertransportmedium, sondern eine aus dem Glas entstehende flüssige Bleiphase. Abbildung 9 zeigt schematisch die sechs prinzipiellen Schritte der Kontaktausbildung nach Schubert. Ein bleihaltiges Glas löst die ARC und benetzt anschließend das darunterliegende Si (Abbildung 9-a und -b). Anschließend bildet sich eine flüssige Bleiphase durch Reduktion des Bleioxides in der Glasschmelze durch das Silicium (Abbildung 9-c). In dieser flüssigen Bleiphase wird Silber aus der Metallisierung gelöst und zum Si transportiert (Abbildung 9-d). Die Blei-Silber-Schmelze ätzt das Silicium und hinterlässt pyramidenförmige Vertiefungen. Während des Abkühlens separieren sich Blei und Silber entsprechend des Ag-Pb-Phasendiagramms^[40]. In den Vertiefungen im Wafer wird während des Abkühlens Silber ausgeschieden^[31]. Das elementare Blei wird unter Oxidation erneut im Glas gelöst oder scheidet sich am Silber der Metallisierungsschicht wieder aus^[41].

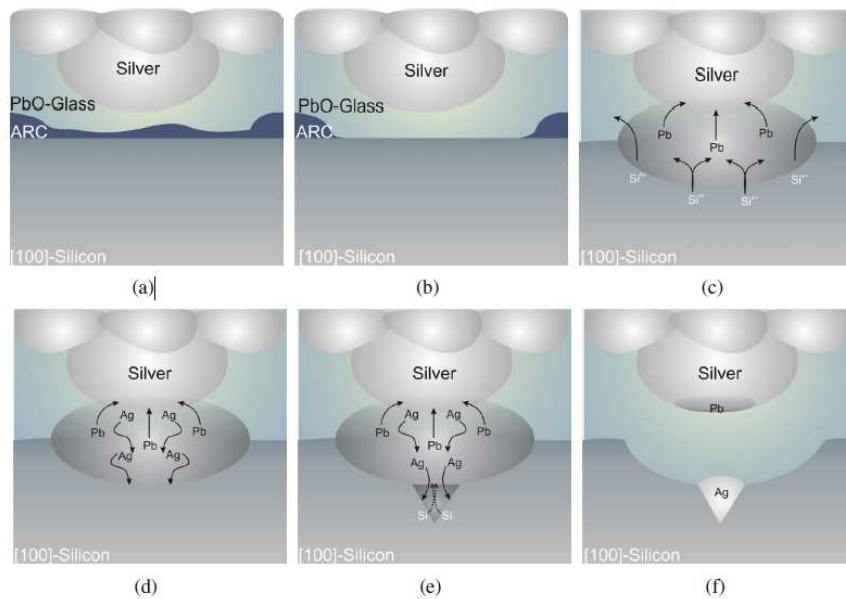


Abbildung 9: Kontaktbildungsmechanismus nach Schubert^[39]. Die Kontaktbildung erfolgt über sechs Stufen: a) ARC Lösung; b) Benetzung Si durch Glasfritte; c) Ausbildung flüssige Bleiphase; d) Silberlösung durch Blei; e) Ag-Pb-Schmelze löst Si; f) Rekristallisation von Ag in Ätzgruben

Die Kontaktausbildung zwischen Silicium und Silbermetallisierung wird anhand von Modellproben untersucht. Dafür werden Solarzellen bei verschiedenen Temperaturen (770 °C und 850 °C) für jeweils 30 s bei Spitztemperatur eingebrannt und anschließend der spezifische Kontaktwiderstand bestimmt. Anschließend wird die Silbermetallisierung mittels Flusssäure selektiv rückgeätzt, wodurch die Direktkontakte Si–Ag entfernt werden. Daraufhin folgend wird ein erhöhter Kontaktwiderstand gemessen. Als letzter Schritt wird Leitsilber aufgetragen und der Kontaktwiderstand erneut vermessen. Der letzte gemessene Widerstand stimmt mit dem initialen Widerstand vor der selektiven Rückätzung überein. Dies und theoretische Berechnungen werden als Hinweis auf eine reine Direktkontaktierung zwischen Silber und Silicium gewertet. Diese Ergebnisse werden von Cabrera et al. in weiterführenden Arbeiten anhand von systematisch variierten Oberflächentexturen bestätigt^[36–38]. Neben der Einbrandtemperatur und der Oberflächentextur ist die Menge an Silberausscheidungen ebenfalls von der Emitterqualität hinsichtlich Oberflächenkonzentration Phosphor und der Tiefe des Dopings abhängig^[8,42]. Zudem sind Gitterdefekte im multikristallinem Silicium sowie die Antireflexionschicht Nukleationszentren für die Bildung von Silberkristallite während des Abkühlens nach dem Einbrand der Zellen^[43]. Gegenätzlich wird die Qualität des Emitters in der Nähe der Kristallite diskutiert^[44]: Die Emittergrenze und die Ladungsträgerkonzentration werden dort lokal ungleichmäßiger. Dies soll jedoch nicht aus einer Schädigung, wohl aber aus einer Umordnung des Emitters resultieren.

2.2.2 Silbernanopartikeltheorie

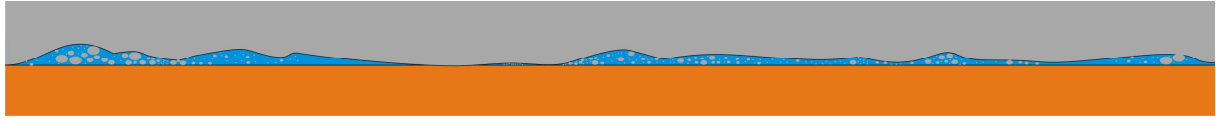


Abbildung 10: Schematische Darstellung eines Grenzgefüges nach der Silbernanopartikeltheorie bestehend aus einer dünnen, amorphen Schicht durchsetzt mit Silberkolloiden und teilweise direktem Kontakt zwischen Silbermetallisierung und Wafer

Eine dünne amorphe Grenzschicht, angereichert mit Silbernanopartikeln, bestimmt die Mikrostruktur der Kontaktierungsfläche zwischen Silbermetallisierung und Silicium in der Silbernanokolloidtheorie (Abbildung 10)^[45]. Die elektrische Leitung erfolgt dabei über einen Multitunnelmechanismus der Elektronen zwischen den Silbernanopartikeln in der amorphen Grenzschicht. Während bei dem Leitungsmechanismus über Kristallite in der Größenordnung 200–500 nm^[30] die Oberfläche des Siliciums nachhaltig geschädigt wird, ist die Kontaktausbildung über eine mit Silbernanopartikeln angereicherte Glasschicht aufgrund der fehlenden Tiefenätzung nicht emitterschädigend. Anhand von kommerziellen Silber-Metallisierungs-Pasten wird dies von Li et al. untersucht^[45]. Die Einbrandtemperatur wurde variiert, um den Einfluss der Kontaktqualität zu untersuchen (Abbildung 11). Der bei der „Corescan“-Messung weiß-markierte Bereich auf den Wafern in Abbildung 11-a zeigt hohe Kontaktwiderstände auf. Die Verwendung einer zu hohen Einbrandtemperatur führt zu einer inhomogenen Kontaktierung und lokalen Shunts (rote Bereiche) über die Solarzelle (Abbildung 11-c). Die homogenste Kontaktierung kann bei einer mittleren Temperatur erreicht werden (Abbildung 11-b). In Querschliffen wird gezeigt, dass bei der niedrigsten Einbrandtemperatur die Antireflexionsschicht als unregelmäßige Schicht noch vorhanden ist^[46]. Die Glasschicht ist hierbei mit vielen Silberkolloiden durchsetzt^[47]. Die Anzahl der Kolloide nimmt bei Erhöhung der Temperatur ab und die Siliciumnitridschicht wird komplett entfernt. Anhand von TEM-Aufnahmen wird eine circa 5 nm dicke Glasschicht zwischen den einzelnen Silberkolloiden nachgewiesen^[48]. Diese isolierende Schicht sollte somit eine Dicke unterhalb der Tunneldistanz aufweisen^[49]. Durch die Verwendung einer zu hohen Einbrandtemperatur wird die Anzahl der Kolloide erneut geringer und ein Kristallitwachstum von Silber ins Silicium kann nachgewiesen werden. Es kommt zur Ostwald-Reifung der Nanopartikel, wodurch das thermodynamisch ungünstige Oberflächen-Volumen-Verhältnis reduziert wird^[50,51] und dabei tragen diese zum Wachstum der Kristallite bei. Die daraus resultierende Kolloid-Verarmungszone in der amorphen Grenzschicht in Kombina-

tion mit einer wachsenden Glasschichtdicke führt dabei zu lokalen Kontaktwiderstandserhöhungen^[47,48,52]. Diese Zone kann durch erhöhte Abkühlraten minimiert werden, wodurch der Tunnelmechanismus optimiert werden kann^[48].

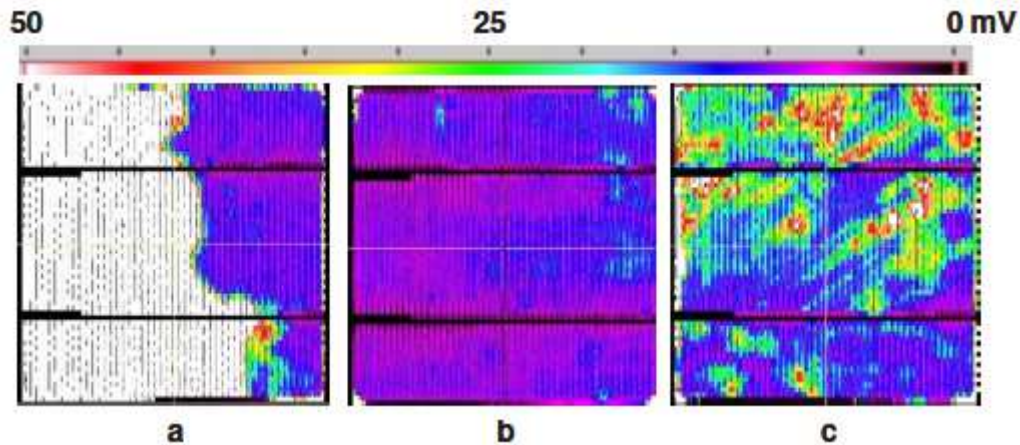


Abbildung 11: „Corescan“-Messung für die Kontaktwiderstandsverteilung anhand von Spannungsmessungen zur Detektion von Rekombinationszentren über die gesamte Zellfläche bei Verwendung von a) zu niedriger, b) optimaler und c) zu hoher Einbrandtemperatur. Weiß entspricht nicht kontaktierten, violett optimal kontaktierten und rot emittergeschädigten Bereichen^[45]

Beide Thesen, *i)* Silberkristalltheorie und *ii)* Silbernanopartikeltheorie, basieren auf *ex-situ* durchgeführten Gefüge-Eigenschafts-Korrelationen und konnten messtechnisch bisher nicht direkt bewiesen werden. In jedem Falle ist jedoch der Transport des Silbers innerhalb des in der Silberdispersion enthaltenen Glases zur Bildung der Kontaktschicht von fundamentaler Bedeutung.

2.3 Eigenschaften und Struktur von Glas

Gläser sind aus physikalisch-chemischer Sicht unterkühlte, gefrorene Flüssigkeiten^[53] und besitzen eine amorphe Struktur. Während der langsamen Abkühlung einer Schmelze kommt es am Erstarrungspunkt (T_s), bedingt durch einen Kristallisationsvorgang, zu einer sprunghaften Zustandsänderung (zum Beispiel des Volumens, der spezifischen Wärmekapazität oder der Enthalpie; Abbildung 12). Der so entstandene Kristall befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht. Während der Abkühlung von beispielsweise Siliciumdioxid bilden SiO_4 -Tetraeder ein dreidimensionales, regelmäßiges Netzwerk in dem sie flächen-, kanten- oder eckenverknüpft vorliegen können (Abbildung 13-a).

Bei der raschen Abkühlung einer Schmelze hingegen kann die Viskosität durch die dreidimensionale Verknüpfung der enthaltenen Oxide am Erstarrungspunkt derart ansteigen, dass es nicht zu einem geordneten, regelmäßigen Erstarren und Kristallisieren sondern zum „Einfrieren“ einer zufälligen Anordnung vergleichbar zu einer Flüssigkeit kommt. Während der Abkühlung bleibt jedes Silicium-Ion als Zentralatom vergleichbar zur Kristallisation von vier Sauerstoffen tetraedrisch koordiniert; das dreidimensionale Netzwerk entsteht hierbei jedoch nur aus der Eckverknüpfung der Tetraeder.

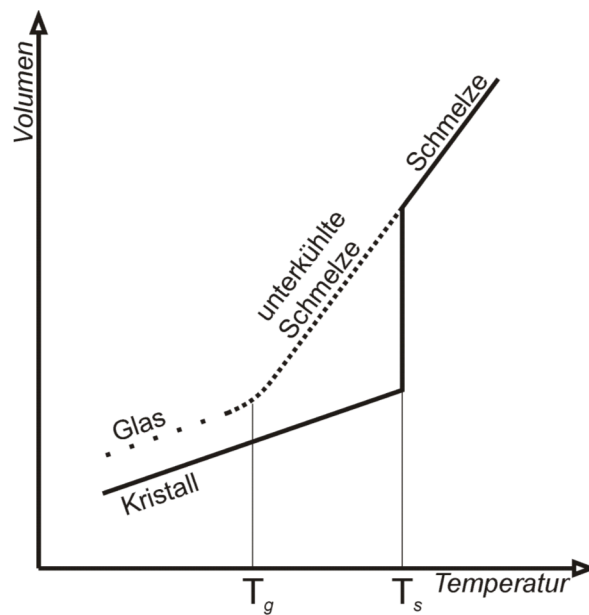


Abbildung 12: Zustandsänderung am Beispiel des Volumens einer Schmelze (Linie), welche kristallisierend (Kristall; durchgehende Linie) oder amorph (Glas; gepunktete Linie) erstarrt, in Abhängigkeit der Abkühlgeschwindigkeit. T_s – Schmelztemperatur; T_g – Glasübergangstemperatur^[54]

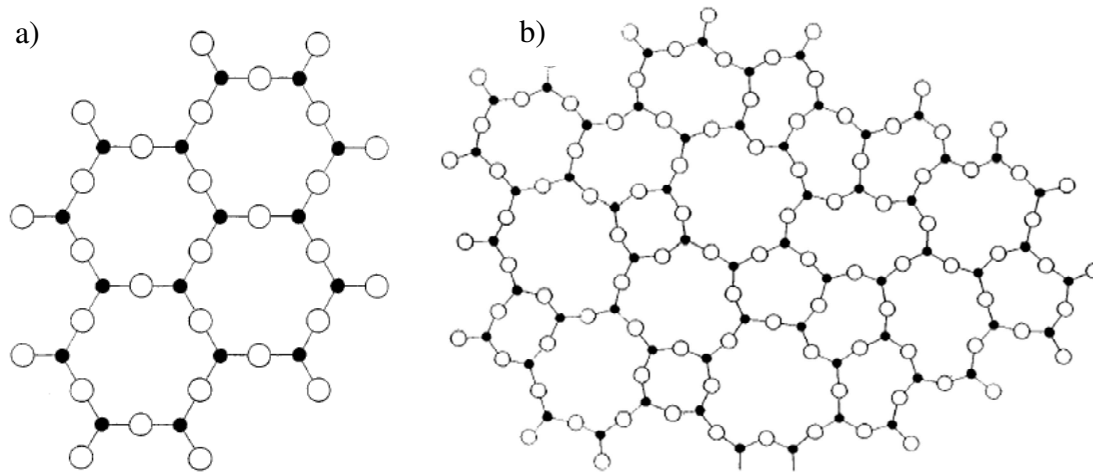


Abbildung 13: zweidimensionales Schema (Aufsicht) des Netzwerkes von SiO₂ in kristalliner (a) und amorpher (b) Form nach Zachariasen^[55]. Das jeweilige, vierte Sauerstoff-Atom liegt entweder ober- oder unterhalb der Zeichnungsebene. Schwarze Kreise – Silicium; weiße Kreise – Sauerstoff

Bedingt durch die schnellere Abkühlrate der SiO₂-Schmelze wird weder die Periodizität noch die Symmetrie eines Kristalles im Aufbau der vernetzten Tetraeder erreicht. Somit sind die Silicium-Sauerstoff-Tetraeder in einem Glas im Gegensatz zum SiO₂-Kristall nicht isostrukturell zueinander. In einem Kristall herrscht eine regelmäßige dreidimensionale Anordnung der SiO₂-Tetraeder (Fernordnung; Abbildung 13-a), währenddessen diese Ordnung bei Gläsern nur auf die SiO₂-Tetraeder selbst bezogen ist (Nahordnung; Abbildung 13-b)^[56]. Der so erhaltene Glaszustand ist metastabil: Er besitzt eine höhere innere Energie als der Kristall mit vergleichbarer Zusammensetzung. Eine Zustandsänderung erfolgt nicht sprunghaft, sondern im Temperaturbereich des Glasübergangs mit der Kenngröße Glastransformationstemperatur T_g (Abbildung 12). Die Glasübergangstemperatur hängt neben der Zusammensetzung auch von der Abkühlgeschwindigkeit ab: Je schneller die Schmelze abgekühlt wurde, umso höher liegt T_g ^[54,57].

Für die Erklärung der Glasbildung sind verschiedene Ansätze in der Literatur bekannt; die zwei bekanntesten Theorien sind von Zachariasen und Dietzel. Es gelten nach Zachariasen vier grundlegende Regeln, um eine Glasbildung zu ermöglichen: *i*) ein Sauerstoff ist nicht mit mehr als zwei Kationen verknüpft, *ii*) die das Kation umgebende Anzahl an Sauerstoffen muss möglichst klein sein, *iii*) die Koordinationspolyeder sind ecken- und nicht kanten- oder flächenverknüpft und *iv*) mindestens drei Ecken eines Polyeders mit einer Eckenzahl <6 müssen verknüpft sein^[55]. Das Modell der Glasbildung nach Dietzel ist die Feldstärke-Theorie^[58]. In Anlehnung an die Coulombschen Gesetze werden neben den Ionenradien und Koordinationszahlen die Wechselwirkung eines Anions und eines Kations wie folgt betrachtet:

$$K = \frac{1}{4\pi\epsilon} * \frac{Z_K Z_A e^2}{(r_K + r_A)} = \frac{1}{4\pi\epsilon} * \frac{Z_K Z_A e^2}{a^2} \quad \text{Gl. 5}$$

Z_K – Wertigkeit des Kations; Z_A – Wertigkeit des Anions;

e – Elementarladung; r_K – Radius des Kations; r_A – Radius des Anions;

$a = r_K + r_A$; ϵ – Dielektrizitätskonstante

Die Größe K ist ein relatives Maß für die zwischen zwei Ionen herrschenden Wechselwirkungen. Bezieht man die Kraftwirkungen nur auf das Kation, erhält man den Dietzelschen Feldstärkewert F , welcher die relative Kraftwirkung eines Kations auf ein Sauerstoffion angibt ($a = r_K + r_{O^{2-}}$):

$$F_D = \frac{Z_K}{a^2} \quad \text{Gl. 6}$$

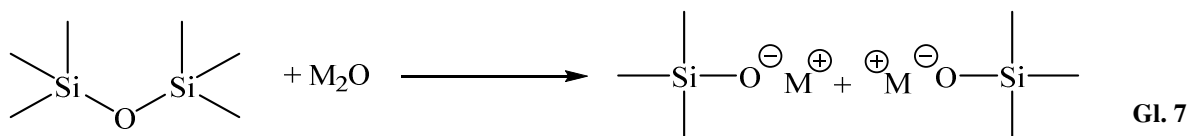
Während der Abkühlung einer Mehrkomponentenschmelze zeigt jedes Kation das Bestreben, sich mit der für es optimalen Sauerstoffanzahl zu umgeben. Bei vorhandener Differenz werden die Kationen mit der höheren Feldstärke bevorzugt mit Sauerstoffionen koordiniert. Nach Dietzel muss $\Delta F_D \leq 0,3$ sein, um das glasige Erstarren zu ermöglichen^[58]. Je kleiner der Feldstärkeunterschied ist, umso leichter erstarren die Schmelzen glasig.

Neben dem bereits erwähnten Siliciumdioxid gibt es weitere Oxide, welche durch geeignete Abkühlbedingungen ohne weitere Hilfsmittel amorph erstarrt werden können und Netzwerkbildner genannt werden; diese sind in Tabelle 1 aufgeführt. Zudem gibt es sogenannte Netzwerkandler und Zwischenoxide. Netzwerkandler verringern die Vernetzung der Polyeder des jeweiligen Netzwerkbildners und werden in Kapitel 2.3.1 näher erläutert. Zwischenoxide sind Oxide, welche je nach Art und Konzentration die Netzwerkbildung unterstützen oder als Netzwerkandler fungieren können; alleine sind sie meist nicht in der Lage, ein Glas zu bilden. Als Beispiel dient hier das Al_2O_3 , welches in Alkalialuminosilikatgläsern bei einem molaren Verhältnis von $Na_2O/Al_2O_3 > 1$ tetraedisch koordiniert ist und als Netzwerkbildner wirkt. Durch Absenkung des Verhältnisses auf kleiner eins sind nicht ausreichend Na^+ -Ionen im Glas vorhanden, um den Ladungsausgleich für die $[AlO_4]$ -Tetraeder bereit zu stellen und das Aluminium wird sechsfach vom Sauerstoff koordiniert; damit fungiert das Al_2O_3 als Netzwerkandler.

Tabelle 1: Einteilung von Oxiden nach ihrer Funktion in Gläsern und deren Koordinationszahl (KZ) sowie der zugehörige Feldstärkenbereich: Netzwerkbildner, Netzwerkwandler sowie Zwischenoxide^[54,55,57]

Netzwerkbildner KZ = 3 oder 4 $F_D = 1,4-2,0 \text{ \AA}^{-2}$	Zwischenoxide KZ > 6 $F_D = 0,5-1,0 \text{ \AA}^{-2}$	Netzwerkwandler KZ = 4-6 $F_D = 0,1-0,4 \text{ \AA}^{-2}$
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Alkaliionen (Li ⁺ ; Na ⁺ ; K ⁺ ; Rb ⁺ ...)
B ₂ O ₃	MgO	Erdalkaliionen (Ca ²⁺ ; Ba ²⁺ ;...)
P ₂ O ₅	ZnO	
As ₂ O ₃ sowie As ₂ O ₅	PbO	

2.3.1 Einfluss von Netzwerkwandlern in Gläsern

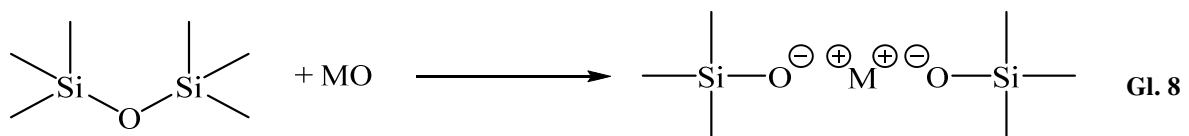


Als Netzwerkwandler werden zumeist die basischen Oxide aus den Gruppen der Alkali- und Erdalkaliionen verwendet (*allg.* M₂O = Li₂O, Na₂O, K₂O, Rb₂O, Cs₂O; MO = MgO, CaO, SrO, BaO). Diese geben beim Eintreten in das Glasnetzwerk ihren Sauerstoff an den jeweiligen Netzwerkbildner nach Gl. 7 ab, erzeugen dadurch Trennstellen zwischen den Siliciumdioxid-Tetraedern und depolymerisieren somit das Netzwerk. Die Sauerstoffe, welche nicht mit zwei der Zentralatome des jeweiligen Netzwerkbildners eine kovalente Bindung eingehen, heißen Nicht-Brücken-Sauerstoff (*engl.* non-bridging oxygen, NBO). Deren negative Ladung wird durch das Kation des Netzwerkwandlers ausgeglichen (Gl. 7). Durch die Verringerung des Vernetzungsgrades wird das Netzwerk beweglicher und die Glasviskosität sinkt. Bedingt durch die gebildeten ionische Bindungen zwischen Netzwerkwandlerkation und den NBO sinkt beispielsweise der Erweichungspunkt eines SiO₂-Glases von circa 1710 °C^[59] durch Zugabe von Na₂O auf bis zu 400–800 °C^[60]. Einen vergleichbaren Einfluss wie Na₂O kann Ag₂O aufweisen^[61]. Mit steigendem Radius des Netzwerkwandlers sinkt die Viskosität bei gleichem M₂O-Gehalt^[62–64]. Der maximale Alkaliionengehalt kann bei Verwendung von Li₂O bis zu 35 mol% und von den restlichen M₂O-Verbindungen bis zu 55 mol% betragen. Beim Einbringen von bis zu 10 mol% M₂O kommt es aufgrund der Netzwerkaufspaltung in SiO₂-basierten Gläsern zum

Viskositätsabfall, wobei bis zu einem Gehalt von 12 mol% bezogen auf M_2O die Kationen zunächst in den Zwischenräumen des Netzwerkes eingelagert werden. Bei einer weiteren Erhöhung kommt es bedingt durch die voranschreitende Depolymerisierung des Silikatnetzwerkes zur Bildung von diskreten Anionenstrukturen, welche durch Kationen vom Netzwerk getrennt sind; dies können beispielsweise einfache Ringe der Struktur $[(SiO_3)_3]^{6-}$ oder Zusammenlagerungen dieser Ringe sein^[65]. Die Zugabe von Alkaliionen zu Silikatschmelzen kann zu einer Entmischung während der Abkühlung führen. Die Entmischungstendenz von binären Alkali-silikat-Gläsern bei hohem SiO_2 -Gehalt steigt in Abhängigkeit des Alkaliions nach der Reihenfolge $Cs^+ - Rb^+ - K^+ - Na^+ - Li^+$ ^[66,67]. Dies kann mit der Mischungsenthalpie der Alkaliionen in silikatreichen Schmelzen begründet werden, welche bezogen auf die letzten drei Alkalimetalle für Kalium die negativste Mischungsenthalpie aufweist und der Betrag von ΔG_M über Natrium hin zu Lithium sinkt. Eine Entmischung in den Systemen K_2O -, Rb_2O - sowie Cs_2O-SiO_2 ist somit für SiO_2 -reiche Schmelzen experimentell nicht erreichbar^[68].

Bei der schrittweisen Zugabe eines zweiten Alkalioxides als Netzwerkwandler können sich zahlreiche Glaseigenschaften wie beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit oder der thermische Ausdehnungskoeffizient nicht-linear ändern. Dieser Effekt wird als Mischalkaliefekt MAE bezeichnet^[69]. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt ist, dass mit der Zugabe eines zweiten Alkaliions eine Entmischung des Glases während der Abkühlung unterstützt wird. Dabei verdrängt das größere Ion das kleinere in eine diskontinuierliche Phase^[70]. Die Zugabe geringer Mengen eines dritten Glasbestandteiles wie Al_2O_3 können die Entmischungstendenzen vermindern^[71]. Der MAE tritt messbar ab einem Gesamtalkaliionengehalt von 10 mol% auf.

Bei der Verwendung von Erdalkaliionen MO kommt es vergleichbar zu Alkaliionen zu einer Bildung von NBO nach Gl. 8. Bedingt durch die Zweiwertigkeit werden zwei Nichtbrückensauerstoffe durch das M^{2+} verbunden und die Bindung ist dadurch geringfügig stärker als bei der Verwendung von M_2O . Die Kristallisationsneigung solcher binärer Erdalkali-Silikat-Gläser ist bedeutend höher als bei vergleichbarer Alkali-Silikat-Gläser und somit sind diese nur von theoretischem Interesse^[54].



2.3.2 Borsäureanomalie

Bortrioxid ist ein glasbildendes Oxid, in dem als Grundeinheit trigonale $[\text{BO}_3]$ -Einheiten vorliegen; diese ordnen sich in $[\text{B}_3\text{O}_6]$ -Boroxol-Ringen an. Diese Ringe wiederum bilden untereinander ein dreidimensionales Netzwerk^[72]. In Bor-basierten Gläsern können Alkaliionenkonzentrationen von bis zu 75 mol% erreicht werden. Die bis jetzt ausgeführten Abhängigkeiten für die Zugabe von Alkaliionen zu einem Einkomponentenglas sind für eine Boroxid- statt einer Siliciumdioxid-Matrix nicht gleichermaßen gültig: Eine Entmischung konnte nur für Li_2O , aber nicht für die anderen Alkaliionen nachgewiesen werden^[73]. Die $[\text{BO}_3]$ -Einheiten eines reinen B_2O_3 -Glases werden während der schrittweisen Zugabe von M_2O oder MO durch den zusätzlichen Sauerstoff zunächst in tetradrische $[\text{BO}_4]^-$ -Einheiten überführt, welche in höherem Maße dreidimensional verknüpft sind. Bei der Zugabe von beispielsweise Na_2O dienen die Na^+ -Ionen hierbei zum Ladungsausgleich der $[\text{BO}_4]^-$ und erzeugen zunächst keine NBO. Es kommt zu einer Verfestigung der Netzwerkstruktur und die Glasviskosität steigt. Das Maximum des Effektes tritt bei der Zugabe von etwa 22 mol% Li_2O , 16 mol% Na_2O oder 14 mol% K_2O ein. Durch die weitere Erhöhung des Netzwerkwandleranteiles – insbesondere bei den beiden kleineren Ionen Li^+ sowie Na^+ – kommt es dann zur Depolymerisierung des Glases durch die erneute Bildung von trigonalen $[\text{BO}_3]$ sowie der Erzeugung von NBO, woraufhin die Viskosität wieder sinkt^[62–64,74]. In binärem $X\text{CaO}-(1-X)\text{B}_2\text{O}_3$ wird ein Maximum bei der Glasübergangstemperatur bei $X = 0,3$ erreicht^[75]. Das Einbringen von Silber kann vergleichbar zu den Alkaliionen den strukturellen Wandel der Boreinheiten hervorrufen^[76,77].

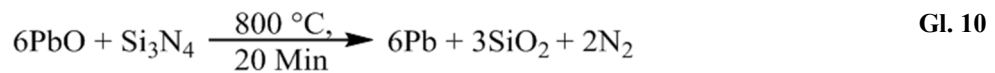
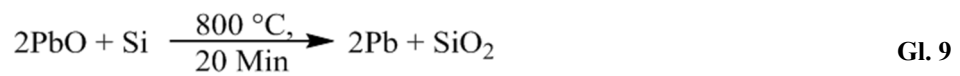
2.4 Silberlösung im Glas

2.4.1 Intrinsische Faktoren

2.4.1.1 Zusammensetzung des Glases

In diesem Abschnitt soll die Literatur hinsichtlich den Glaseigenschaften wie Glasübergangstemperatur oder Zusammensetzung in ihrer Wirkung auf den Silberlösungsvorgang während des Einbrandes der Vorderseitenmetallisierung von Solarzellen betrachtet und zusammengefasst werden. Die Effekte, welche mit der Glaszusammensetzung korrelieren, werden in dieser Arbeit als intrinsische Faktoren bezeichnet.

Der Einfluss von Bleioxid in der Glasfritte auf die Kontaktgrenzschichtausbildung wird von Hong et al. untersucht^[31,78]. Auf monokristallinem Silicium werden Pasten mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen Silber bei 800 °C für bis zu 20 Minuten eingebrannt. Substrate mit ARC-Schicht weisen anschließend eine raue, mit Ätzgruben strukturierte Oberfläche auf, während Substrate ohne ARC keine Vertiefungen aufweisen. Bei der Verwendung einer reinen Glasphase auf dem Silicium entstehen während des Einbrandes zahlreiche Bleiausscheidungen. Nach folgenden Reaktionsgleichungen entstehen diese je nach Vorhandensein der Antireflexionsschicht auf dem Si für Substrate ohne (Gl. 9) und mit ARC (Gl. 10) wie folgt (unter der Annahme, dass die Antireflexionsschicht stöchiometrisch zusammengesetzt ist):



Nach der Zugabe von Silber zur Dispersion können keine Bleiausscheidungen im Grenzgefüge nachgewiesen werden. Dafür wird für ein Glas mit 42 Gew% PbO 2 Gew% Ag und für ein Glas mit 76 Gew% PbO 4 Gew% Ag benötigt. Die maximale Silberlöslichkeit im Glas wird durch die Steigerung des PbO-Gehaltes im Glas erhöht^[79]. Im Gegensatz zu Schubert^[39] wird geschlossen, dass zu keinem Zeitpunkt eine flüssige Bleiphase während des Silbertransportes auftritt beziehungsweise als Transportmedium benötigt wird^[48]. Bei der systematischen Variation des PbO-Gehaltes im Glas kann gezeigt werden, dass hinsichtlich der Reaktivität und Größe der Silberausscheidungen an der Grenzfläche ein optimaler Bleigehalt und somit Glasviskosität für den Silbertransport gefunden werden kann^[41]. Mit sinkendem Bleioxid-Gehalt im Glas sinkt die Silberausscheidungsichte im Grenzgefüge zwischen Metallisierung und Silicium, da der Silbertransport in der Glasphase während des Einbrandes aufgrund der verringerten Silberlöslichkeit reduziert wird^[80].

Dass der Transport des Silbers als Oxid nahezu unabhängig von einer Nebenreaktion von Glasbestandteilen mit dem Silicium stattfindet, kann in Experimenten anhand eines bleioxidfreien Glases nachgewiesen werden^[81,82]. Dafür werden Bi₂O₃-haltige Gläser verwendet. Bei Abwesenheit von Sauerstoff oder Silber können Bismutausscheidungen an der Grenzfläche Si-Metallisierung gefunden werden. Sobald Ag in Konzentrationen ≥ 2 Gew% und Sauerstoff in geringen Mengen von 1 Vol% vorlagen, werden die Bismutausscheidungen kleiner beziehungsweise verschwinden bei weiterer Erhöhung des Silber- oder Sauerstoff-Anteiles vollständig. Es

wird diskutiert, dass das in der Paste enthaltene Glas somit als passives Transportmedium während der Kontaktierung dient^[81].

2.4.1.2 Viskosität und Kristallisationsneigung des verwendeten Glases

Je niedriger die Glasübergangstemperatur ist, umso eher erweicht das Glas: Eine verringerte Glasviskosität erleichtert den Silberlösevorgang und resultiert somit in einem verstärkten Silbertransport während des Einbrandes. Die systematische Variation der Glasübergangstemperatur durch Änderung des Verhältnisses von SiO₂ zu PbO bei gleichbleibender Restglaszusammensetzung wird von Zhang et al. untersucht. Je niedriger T_g ist, umso mehr Glas kann in dem kurzen Einbrandintervall fließen und desto effektiver kann die Antireflexionsschicht durchdrungen werden sowie die Kontaktausbildung erfolgen^[83]. Der dadurch verstärkt auftretende Glasfluss wiederum vergrößert die Glasschichtdicke im Grenzgefüge^[84]. Eine gezielte Kristallisation des Glases während des Einbrandes von Solarzellen verringert die Grenzschichtglasdicke aufgrund des durch die Viskositäts-erhöhung verringerten Glasflusses. So wird der Silberlöse- sowie -transportprozess begrenzt und die elektrische Leistungsfähigkeit von Solarzellen kann aufgrund der verringerten amorphen Grenzschichtdicke verbessert werden^[85]. Je nach Gehalt an sich bildender Kristallphase im Glas kann die Silberkristallitgröße und somit deren Ätztiefe ins Silicium bestimmt werden^[86]. Durch Kontrolle der Ätztiefe wird die Schädigung des Emitters sowie der Silicium-Oberfläche verringert^[84]. Die Abhängigkeit der Kontaktausbildung von der Glasübergangstemperatur wird zudem von Zhou et al. anhand von PbO-freien Gläsern untersucht^[87]. Bei systematischer Erhöhung von T_g kann ein Minimum im Leitbahnwiderstand gefunden werden. Die Abstimmung der Glaserweichung auf die Silberverdichtung führt hierbei zu einem dichten Gefüge, welches einen geringen Widerstand aufwies. Bei Erhöhung von T_g wird jedoch der Glasfluss verringert. Durch den vor der Glaserweichung einsetzenden Verdichtungsprozess des Silbers wird jedoch ein großer Teil des Glases in der Silberschicht eingeschlossen. Dadurch wird auch der Silbertransport limitiert und der spezifische Kontaktwiderstand steigt an^[80].

2.4.1.3 Optische Basizität des Glases

Nach der Definition von Lewis ist eine Säure ein Molekül, welches als Elektronakzeptor fungieren kann. Eine Lewis-Base ist hingegen ein Elektronendonator. Meistens sind Lewis-Säuren

Kationen und Lewis-Basen entsprechend Anionen. Das aus wässrigen Lösungen bekannte Konzept kann auf oxydische Komponenten wie Glas erweitert werden. Die optische Basizität A eines Glases kann als Maß für die Elektronendonator-Stärke betrachtet und aus den optischen Basizitäten der Einzelkomponenten für das Gesamtsystem berechnet werden^[88]. Dabei ist der Sauerstoff die Lewis-Base und das jeweilige Metallion die Lewis-Säure. Die Donatorenstärke wäre dabei am größten, wenn Sauerstoff als freies O^{2-} -Ion vorliegt. Hoch polarisierbare Ionen wie B^{3+} reduzieren die Donator-Eigenschaften, während wenig polarisierbare Ionen wie Na^+ oder K^+ wenig Einfluss haben^[89]. Mit steigender optischer Basizität steigt die Reaktivität des Glases und die Stabilität des basischen Silberoxides im Glas steigt^[90]. Dadurch kann der Kontaktwiderstand von Silbermetallisierungen mit steigender Basizität der Gläser sinken. Dies kann zusätzlich mit Silberausscheidungen in der Grenzschicht zwischen Metallisierung und Wafer korreliert werden^[91].

2.4.1.4 Sauerstoffgehalt im Silberpulver

Die Lösung von Silber im Glas erfolgt unter Oxidation des Silbers^[92]. Aufgrund dessen sollten Silberpulver mit intrinsischem Sauerstoffgehalt den Lösungsprozess unterstützen. Reines Silber(I)-Oxid zersetzt sich dabei ab Temperaturen von 190 °C ^[93]. Die Lösung von Sauerstoff in atomarer Form in Silber ist literaturbekannt^[94]. Die Löslichkeit von Sauerstoff im Silber ist proportional zur Wurzel des Sauerstoffdruckes, welcher in der Umgebung vorherrscht^[95]. Ähnlich anderen Metallen weist Silber eine native Oxidhaut in Form von Ag_2O mit einer Dicke von 10 bis 20 Å auf^[96]. Einen Einfluss des gelösten Sauerstoffs im Silber auf die weitere Silberlöslichkeit im Glas oder die Diffusion von Silberionen in das Glas sowie auf die elektrische Leistungsfähigkeit von Solarzellen wird bis jetzt nicht berichtet.

Im nächsten Abschnitt werden Ergebnisse aus der Literatur betrachtet, welche die elektrischen Kenndaten von Solarzellen beeinflussen, ohne dass das in den Ag-Dispersionen enthaltene Glas verändert wurde – diese Faktoren werden in dieser Arbeit als extrinsische Faktoren bezeichnet.

2.4.2 Extrinsische Faktoren

2.4.2.1 Ofenatmosphäre

Der Silbertransport wird in Abhängigkeit von der Ofenatmosphäre von Cho et al. sowie Huh et al. untersucht. Es wird eine bleioxidhaltige Glasfritte mit 90 Gew% Ag gemischt und auf

n-CZ-Silicium (Czochralski-Silicium) aufgebracht. Der Versuchsaufbau wird anschließend für 40 s bei 800 °C unter verschiedenen Ofenatmosphären eingebrannt. Die Sauerstoffkonzentration beträgt dabei 0, 1, 21 oder 100 Vol%^[81,97]. Bei Sauerstoffabwesenheit können keine Silberausscheidungen in der amorphen Grenzschicht nachgewiesen werden. Anstatt dessen sind kleine Bleiausscheidungen zu finden. Bei einer Konzentration von 1 Vol% Sauerstoff in der Ofenatmosphäre werden die Bleiausscheidungen vollständig durch Silber substituiert. Je höher der Sauerstoffgehalt ist, umso geringer ist die Glasschichtdicke und umso größer die Silberausscheidungen. Dies wird mit einer schnelleren Silbersinterung bei Sauerstoffanwesenheit begründet: Je schneller Ag sintert, umso mehr Glas wird in der Metallisierungsschicht eingeschlossen. Gleichzeitig steigt der Silber(I)-oxid Gehalt, welcher im Glas gelöst werden kann. Cho et al. finden wie Hong et al. ebenfalls keinen Hinweis auf eine flüssige Metallphase aus Glaskomponenten während der thermischen Kontaktierung. Diese Ergebnisse können ebenfalls mit PbO-freien, Bi₂O₃-haltigen Gläsern bestätigt werden^[81]. Durch geringe Mengen an Sauerstoff in der Ofenatmosphäre wird in diesem Falle die Bildung von Bismutausscheidungen zu Gunsten der Silberausscheidung unterdrückt.

Der Einfluss der Atmosphäre einer nachträglichen Temperaturbehandlung zur Verbesserung des Kontaktwiderstandes zum Silicium wird in Abhängigkeit von Stickstoff und Formiergas ebenfalls von Cho et al. untersucht^[98]. Durch eine reduktive Atmosphäre kann der spezifische Kontaktwiderstand mittels zusätzlich gebildeter Silberkristallite gesenkt werden. Die Ausscheidung erfolgt in den Kontaktbereichen Glas und Formiergas, während das Mikrogefüge am Silicium unverändert bleibt. Anhand von SEM-Aufnahmen wird postuliert, dass der Stromfluss vom Silicium in den Silberleiterzug durch die oberflächlichen Silberausscheidungen auf der Glasoberfläche unterstützt wird (Abbildung 14).

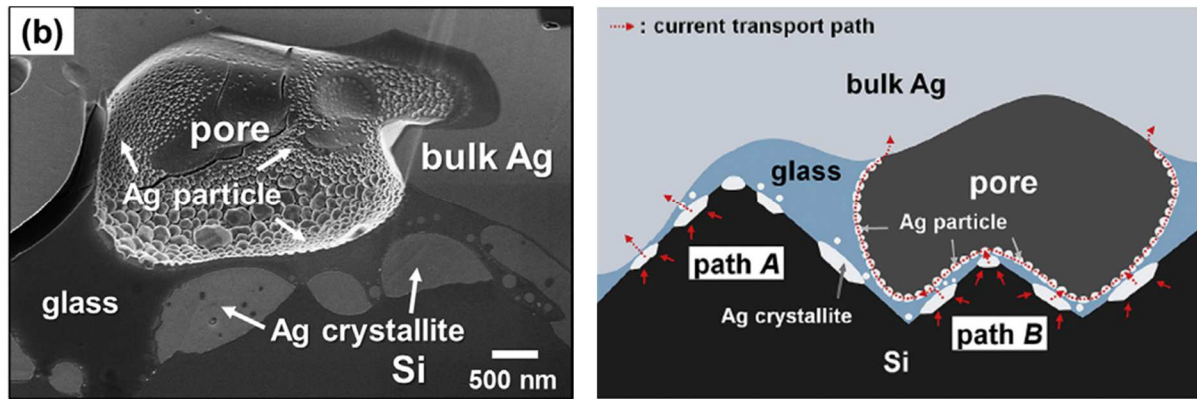


Abbildung 14: SEM-Aufnahmen von Querschliffen des Mikrogefüges zwischen Silbermetallisierung und Silicium nach Formiergas-Temperung. Links: Vergrößerung einer Pore zwischen Silber und Silicium mit Silberausscheidungen auf der Glasoberfläche. Rechts: schematischer Stromfluss vom Silicium ins Silber durch zusätzliche Silberausscheidungen im Porenraum^[98]

2.4.2.2 Partikelgröße der Rohmaterialien

2.4.2.2.1 Silber

Die Abhängigkeit der Kontaktausbildung in Abhängigkeit von der Korngrößenverteilung (KGV) des Silbers bei ansonsten konstanter Glas- und Dispersionszusammensetzung wird von Hilali et al. beschrieben. Dabei wird das Grenzgefüge zwischen Silicium und Silbermetallisierung in Abhängigkeit der Partikelgröße des verwendeten Silberpulvers analysiert^[99]. Es kann dabei ein Zusammenhang zwischen der Art und Anzahl der Silberausscheidungen sowie Dicke und Homogenität der amorphen Grenzschicht gezeigt werden. Kleine Partikel ($\sim 0,1 \mu\text{m}$) sintern schneller und verringern dadurch die dynamische Kontaktfläche zwischen Glas und Silber sowie die Zeit für Silberlösung im Glas. Das Silber verdichtet dabei nahezu vollständig und das erweichende Glas wird aus dem Leiterzug verdrängt. Zwischen Silber und Silicium entsteht eine dicke Glasschicht mit wenigen, kleinen Silberausscheidungen. Bei Verwendung von grobem Silber ($\sim 10 \mu\text{m}$) ist die Grenzschicht unregelmäßiger: Viele Silberkristallite und eine unregelmäßige Glasschicht dominieren das Gefüge. Der Kontaktwiderstand bleibt trotz verringerter Silberausscheidungsmenge im Grenzgefüge bei Verringerung der Einbrandtemperatur von $840 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $750 \text{ }^\circ\text{C}$ konstant. Dies deutet darauf hin, dass die Kontaktausbildung von der Glasschichtdicke, insbesondere dem Auftreten sehr dünner Schichten, und weniger von der Größe oder Art der Silberausscheidung dominiert wird.

Bei der Verwendung mittlerer Partikelgrößen zwischen $1\text{--}5 \mu\text{m}$ steigt der Leitbahnwiderstand an. Durch eine verkleinerte Kontaktfläche zwischen Glas und Silber wird der Sinterprozess des

Silbers durch die erweichende Glasphase nicht optimal unterstützt, was zu Poren im Gefüge und somit zu erhöhten Leitbahnwiderständen führen kann. Dieser Effekt kann ebenfalls durch eine unzureichende Dispersion der Silberpartikel in der Metallisierungsdispersion induziert werden^[100]. Zusätzlich weist das Kontaktgefüge für diese Partikelgrößen deutlich weniger Vertiefungen im Wafer auf, was auf einen verringerten Silbertransport während des Einbrandes schließen lässt.

2.4.2.2.2 Glas

Die Veränderung der Partikelgröße des Glases hat hauptsächlich Einfluss auf die Verdichtung im Leiterzug und somit auf den Leitbahnwiderstand sowie auf R_{ser} . Durch die Verwendung zu grober Glaspartikel ($d_{90} = 7,57 \mu\text{m}$) ist die dynamische Kontaktfläche zwischen Glas und Silber sowie die Lösung im Glas zu gering, woraufhin die glasunterstützende Verdichtung der Silberdispersion vermindert wird. Beim Unterschreiten einer optimalen Partikelgrößenverteilung ($d_{90} = 4,94 \mu\text{m}$) agglomerieren die Glaspartikel in der Dispersion und das Sinterverhalten ähnelt dem von groben Glaspartikel^[101]. Bei Verwendung von größerem Glas war keine kontinuierliche Kontaktierung aufgrund der unzureichenden Verteilung des Glases in der Silberdispersion möglich und daraus resultiert eine unvollständige Benetzung des Siliciums^[102]. Eine höchstmögliche Effizienz war bei der mittleren Partikelgröße erreichbar.

2.4.2.3 Glasanteil in der Vorderseitenmetallisierung

Die Menge an Glas in Vorderseitenmetallisierungen hat auf zwei Eigenschaften Einfluss: *i*) Kontaktausbildung und resultierend daraus auf die Effizienz sowie *ii*) auf die Haftfestigkeit zum Wafer. Beim Unterschreiten einer Konzentration von 2 Gew% Glas mit den Komponenten $\text{PbO-TeO}_2\text{-SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ wird von Tai et al. gezeigt, dass sowohl die elektrischen Kenndaten als auch die Haftfestigkeiten zu gering waren. Die Erhöhung des Glasanteils auf 3 Gew% resultiert in einem Effizienzgewinn von 0,5 % absolut. Gleichzeitig wird die Haftfestigkeit verbessert, welche durch eine weitere Steigerung des Glasanteiles auf 4 Gew% noch weiter erhöht werden kann: Beim Abzugstest bricht der Wafer bevor sich die Metallisierung vom Substrat löst. Dies ist das Ergebnis einer dicken Glasschicht zwischen Metallisierung und Silicium. Gleichzeitig sinkt aufgrund des gestiegenen Kontaktwiderstandes die Effizienz um 5 % absolut^[101]. Es wird gezeigt, dass ein Glasanteil von 3 Gew% bei einem Silberanteil von 80–85 Gew% und entsprechendem Organikanteil optimal für Metallisierungspasten ist^[103].

2.4.2.4 Ionentausch in Gläsern

Ein literaturbekannter und industriell angewandter Prozess zur nachträglichen Bearbeitung von Gläsern ist der Ionentausch von Alkaliionen wie Natrium im Glas gegen Alkaliionen mit größerem Radius wie Kalium. Dafür wird das Glas in einer entsprechenden Salzschnmelze thermisch behandelt. Durch die Vergrößerung des Radius der getauschten Alkaliionen ohne erneutes Aufschmelzen des Glases werden Spannungsfelder erzeugt, wodurch es zu einer Härtung des Substrates kommt^[104,105]. Die Austauschrate der Ionen hängt dabei nach folgender Formel von der Ausgangskonzentration der Substituenten, der Zeit, der Temperatur und den Eigendiffusionskoeffizienten der beteiligten Spezies – in diesem Falle Natrium und Kalium – ab^[105]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_K}{1 - \alpha c} \left[\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\alpha}{1 - \alpha c} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 \right] \quad \text{Gl. 11}$$

$$\alpha = 1 - \frac{D_K}{D_{Na}} \quad \text{Gl. 12}$$

Mit Variation der Prozessbedingungen wird neben der Austauschtiefe auch das Konzentrationsprofil der ausgetauschten Spezies im Glas beeinflusst. Für kurze Austauschzeiten und niedrigere Temperaturen nähert sich der Verlauf – unter der Annahme von ähnlichen Eigendiffusionskoeffizienten ($\alpha = 0$) und einer Konzentrationsunabhängigkeit dieser – einer Fehlerfunktion an:

$$c(x, t) = \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \right) \quad \text{Gl. 13}$$

Die Austauschtiefe $x(t)$ in Abhängigkeit von der Konzentration kann dabei als konstant angenommen werden. Bleibt der Eigendiffusionskoeffizient über den vollständigen Austausch konstant, steigt die Austauschtiefe $x(t)$ mit $(Dt)^{1/2}$. Daraus kann der konstante Eigendiffusionskoeffizient unkompliziert in Abhängigkeit der Temperatur nach dem Arrhenius-Gesetz bestimmt werden:

$$D = D_0 \exp \left(\frac{-E_A}{R_U T} \right) \quad \text{Gl. 14}$$

Neben den Prozessbedingungen ist die Art der ausgetauschten Spezies^[106] und die Glaszusammensetzung bei identischen Austauschionen entscheidend^[107].

2.4.3 Silberdiffusion in Gläsern

Die Anreicherung von Silber in Gläsern während der Glasschmelze ist zumeist nur in geringen Masseanteilen bedingt durch den Edelmetallcharakter des Silbers möglich^[108]. Ein nachträgliches, kontrolliertes Einbringen von Silber ist über eine Diffusion in einer Sauerstoff-enhaltenden Atmosphäre oder aus Silbersalzschnmelzen möglich^[28,109,110]. Werden Gläser in einer Silbersalzschnmelze (z.B. Silbernitrat; Silberhalogenide) ausgelagert, kann Silber in das Glas diffundieren^[111]. Dabei werden die im Glas enthaltenen Alkali- und Erdalkaliionen gegen Silber ausgetauscht und Silber liegt anschließend in ionischer Form im Glas vor^[112]. Die Triebkraft für die Silberdiffusion aus einer Salzschnmelze in eine Glasprobe ist der Konzentrationsgradient des Silbers zwischen beiden Medien. Die Eindringtiefe ist zudem von den Gegenionen des Silberions in der Salzschnmelze abhängig^[113]. In Abhängigkeit von Temperatur und Zeit variiert das Konzentrationsprofil und die Gesamtkonzentration des Silbers im Glas^[114]. Die Silberdiffusion kann zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Gläsern und Glaskeramiken angewandt werden^[115].

Je nach Zusammensetzung der verwendeten Oxidmatrix und des Sauerstoffpartialdruckes können 0,2 Gew%, in Ausnahmefällen bis zu 30 Gew% oxidiertes Silber in den Matrizen durch Diffusionsprozesse aufgenommen werden^[28]. Die im Glas immobilisierten Silberionen können anschließend entweder unverändert vorliegen, während des Abkühlens spontan als metallische Phase ausgeschieden oder, falls dieser Prozess nicht eintritt, durch Temperung gezielt zu Nanopartikeln reduziert werden^[115,116]. Falls reduzierende, polyvalente Ionen wie beispielsweise Antimon oder Zinn im Glas vorhanden sind, kann die Reduktion des Silbers auch durch Glasbestandteile induziert werden^[117,118]. Das Einbringen von Silber kann bei höheren Konzentrationen zur Depolymerisierung des SiO₂-Netzwerkes bei gleichzeitiger Ausscheidung von Silbernanopartikeln führen^[119]. Die Bildung der Nanopartikel verläuft über die Reduktion von Silberionen, Dimerbildung und anschließende Agglomeration zu Nanopartikeln über eine Ostwald-Reifung^[50,51]. Die Diffusion von Ag ins Glas kann ebenso aus metallischem Silber bei Sauerstoff-Anwesenheit erfolgen – hierbei erfolgt zunächst eine Oxidation vor der Diffusion des Silbers^[110,120].

Die Menge des im Glas aufgenommenen Silbers ist von der Zusammensetzung des Glases abhängig. In einem ternären Glas der Zusammensetzung 1,3 Gew% Al₂O₃, 68,2 Gew% PbO und 30,5 Gew% SiO₂ können bis zu 2,5 Gew% Silber gelöst werden^[121]. Im Modellsystem $XAg_2O \cdot (100 - X)B_2O_3$ ist eine Lösung bis zu $X = 0,25$ ohne metallische Silberausscheidungen

möglich. Dabei wirkt Ag_2O wie Na_2O in vergleichbaren Glassystemen^[61]. Die Zugabe von Na_2O zu diesem System kann die Löslichkeit von Ag_2O verringern, währenddessen Al_2O_3 nur einen geringen Einfluss aufweisen soll^[122]. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Natrium ist im Vergleich zu Silber drei- bis viermal höher. Es wird kontrovers diskutiert, dass durch die Zugabe von Al_2O_3 zu binären Natriumsilikatgläsern die Ag-Diffusion langsamer erfolgen kann, der Ausscheidungsprozess von metallischen Silber jedoch verringert werden konnte^[123]. Eine mögliche Erklärung kann die Erhöhung der Basizität des Glases durch Anreicherung mit dem basischen Ag_2O liefern. Je saurer ein Glas – zum Beispiel durch die Zugabe von Al_2O_3 – ist, umso mehr Silberoxid kann gelöst werden und umso stabiler ist es in der Glasmatrix^[90,124]. Je höher die Konzentration an Alkali- oder Erdalkaliionen (Li^+ , K^+ , Ca^{2+}) ist, desto geringer wird die Löslichkeit für Silberoxid aufgrund der gestiegenen optischen Basizität. In der Literatur wird erläutert, sofern eines dieser Ionen verwendet werden soll, sollte es idealerweise Lithium sein, da die Löslichkeit von Ag_2O sich vergleichbar zur Höhe der Elektronegativität des Netzwerkwandlers verhält – mit steigender Elektronegativität steigt die Löslichkeit. Erdalkaliionen-haltige Gläser sind aufgrund der höheren Kristallisationsneigung trotz teilweise höherer Elektronegativität wiederum nicht zu bevorzugen. Zudem konnte eine lineare Abhängigkeit der Löslichkeit von der optischen Basizität des Glases gefunden werden^[90]. In Anwesenheit von polyvalenten Ionen wie Zinn wird die Silberdiffusion negativ beeinträchtigt beziehungsweise vollständig unterbunden^[92]. An PbO - TeO_2 -haltigen Gläsern wurde der Einfluss der aufgenommenen Silbermenge auf die Verflüssigungstemperatur gezeigt – diese sinkt bei Zugabe von Silber zu den Gläsern. Eine Quantifizierung des als Ag_2O -gelösten Silbers wurde nicht durchgeführt^[80].

2.4.4 Silberausscheidung am Grenzgefüge

Die auf dem Wafer abgeschiedene Antireflexionsschicht ist ein elektrischer Isolator und muss während des Einbrandes der Vorderseitenmetallisierung durchdrungen beziehungsweise gelöst werden. Stöchiometrisch-zusammengesetztes Siliciumnitrid ist stabil bei Temperaturen bis zu $800\text{ }^\circ\text{C}$. Darüber kann die Oxidation durch Luftsauerstoff über ein Siliciumoxynitrid-Zwischenprodukt erfolgen^[125]. Die Verwendung von oxydischen Komponenten wie Glas oder PbO senkt die Oxidationstemperatur von Siliciumnitrid auf Temperaturen zwischen 570 und $800\text{ }^\circ\text{C}$ ab. Während der Reaktion wird Stickstoff freigesetzt und SiO_2 sowie Pb gebildet^[126]. Die Freie Gibbs-Helmholtz-Enthalpie beträgt für die Reduktion von Silber(I)-oxid mit Silicium $\Delta_R G = -398,2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und mit Si_3N_4 $\Delta_R G = -329,9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bezogen auf $1\text{ Mol Ag}_2\text{O}$ bei $700\text{ }^\circ\text{C}$. Beim Vergleich der Enthalpien mit denen der Reaktion von Bleioxid mit Si

$\Delta_R G = -245,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ sowie mit Si_3N_4 $\Delta_R G = -177,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ wird deutlich, dass die Reduktion von Silber thermodynamisch bevorzugt ist. Die Ausscheidung des im Glas gelösten Silbers an der Waferoberfläche kann entweder aufgrund Unterschreitens der Silberlöslichkeit im abkühlenden Glas oder durch Redox-Reaktionen zwischen Silberionen und der Siliciumnitridschicht auftreten^[30,47,48,78,127]. Je nach Einbrandtemperatur ändert sich die Morphologie der amorphen Grenzschicht: Bei niedriger Temperatur dominieren Ag-Nanopartikel. Durch Eingriffe in die Reaktionskinetik wie beispielsweise die Variation der Abkühlrate kann der Bildungsort beeinflusst werden. Bei einer niedrigen Abkühlrate entstehen die Silberausscheidungen hauptsächlich an der Waferoberfläche. Durch schnelles Abkühlen entstehen Silbernanokolloide gleichmäßig verteilt in der amorphen Grenzschicht und es bildet sich eine nur dünne Silberverarmungszone. Durch Steigerung der Einbrandtemperatur entstehen hauptsächlich Silberkristallite auf der Waferoberfläche und die Nanopartikelanzahl verringert sich^[47,51]. Je länger die amorphe Grenzschicht niedrigviskos durch eine niedrige Abkühlrate bleibt, umso länger können die Silberionen diffundieren und an Nukleationszentren auf der Waferoberfläche wie Korngrenzen oder durch die Glasfritte entstandene Ätzgruben Silberkristallite gebildet werden. Durch diesen Prozess vergrößert sich die Silberverarmungszone, was zu einer verringerten Leitfähigkeit der Glasphase führt^[48,78].

2.5 Zusammenfassung der Literatur

In den vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass die Kontaktierung von Solarzellen bereits vielfältig in der Literatur hinsichtlich der Dispersionsbestandteile wie Silber und Glas sowie den verwendeten Prozessbedingungen beschrieben worden ist. Jedoch ist die Kontaktbildung bis zum heutigen Tage im Detail nicht vollständig verstanden. Die vorgestellten Ergebnisse basieren zumeist auf empirischen Variationen von einzelnen Komponenten oder Bedingungen und beschreiben das Mikrogefüge des eingebrannten Kontaktes oder den Einfluss auf die elektrischen Kenngrößen. Eine Korrelation der geänderten Parameter, des Mikrogefüges sowie der elektrischen Kenndaten wurde bis jetzt vernachlässigt. Jedoch können die Einflussgrößen der Glaszusammensetzung, der Partikelgrößen der verwendeten Materialien in den Silber-Glas-Dispersionen sowie der Zusammensetzung der Prozessatmosphäre auf die elektrischen Kenngrößen der Solarzellen abgeleitet werden.

2.6 Präzisierung der Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Lösungs-, Transport- und Ausscheidungsprozesse während der thermischen Kontaktierung des multikristallinen Siliciums hinsichtlich der aus der Literatur abgeleiteten Einflussgrößen detailliert untersucht werden. Hierfür sollen systematische Glasvariationen, Silberpulver unterschiedlicher Korngrößenverteilung sowie anorganische Additive verwendet werden, um die Haupteinflussfaktoren des Silbertransportes zu ermitteln. Dabei sollen Korrelationen zwischen den Eigenschaften der Komponenten von Silber-Glas-Dispersionen (lineare Schwindung, Partikelgröße), der Zusammensetzung der verwendeten Gläser sowie der Mikroatmosphäre im verdichtenden Leiterzug während des Einbrandes und des resultierenden Mikrogefüges zwischen Leiterzug und Silicium sowie den elektrischen Kenndaten der Solarzellen erarbeitet werden. Die hierfür verwendeten Hypothesen sollen anhand von allgemeinen Beispielen erläutert werden.

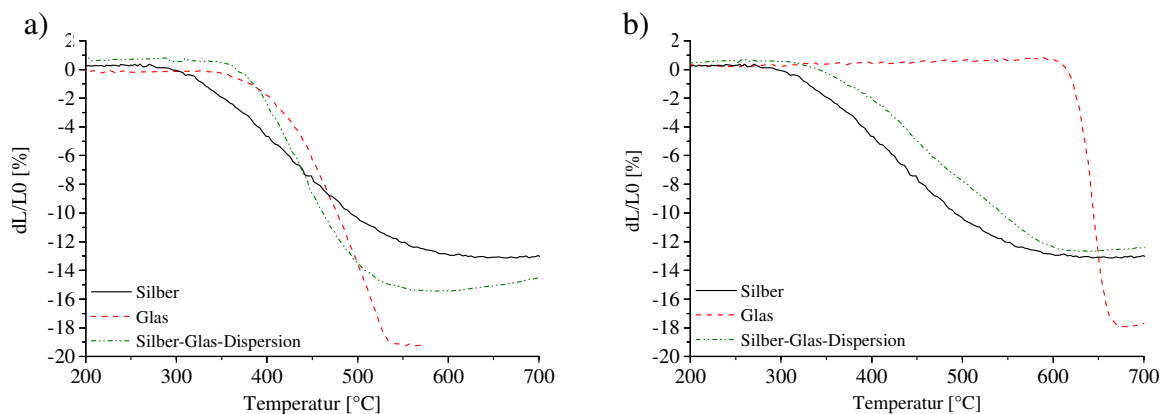


Abbildung 15: Lineare Schwindung eines Silberpulvers (jeweils schwarze Linie), eines Glases (jeweils rot gestrichelt) sowie der zugehörigen Silber-Glas-Dispersion (jeweils grün Strich-Punkt-Punkt) in Abhängigkeit des verwendeten Glases (a – Glas mit niedriger Erweichungstemperatur; b – Glas mit hoher Erweichungstemperatur) und der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min

In Abbildung 15 sind lineare Schwindungen von einem Silber (jeweils schwarze Linie), jeweils einem Glas (jeweils rot gestrichelt; a – Glas mit niedriger Erweichungstemperatur; b – Glas mit hoher Erweichungstemperatur) sowie der zugehörigen Silber-Glas-Dispersion (jeweils grün Strich-Punkt-Punkt) gezeigt. Ein Glas mit einer niedrigen Erweichungstemperatur (Abbildung 15–a) beginnt mit der Verdichtung während das sinternde Silberpulver noch nicht vollständig verdichtet ist – hierbei kommt es zur Silber-Glas-Kontaktflächenvergrößerung und einer daraus resultierenden verstärkten Silberlösung: Das erweichende Glaspulver umfließt das verdichten-

den Silber und benetzt dieses. Nach einer kurzen Sinterverzögerung wird aufgrund der Glaserweichung, welche durch die Silberlösung zusätzlich zu niedrigerer Temperatur verschoben werden kann, die Sinterrate (Anstieg des Verlaufes der linearen Schwindung) im Vergleich zu den Einzelkomponenten erhöht. Im Gegensatz dazu wird bei der Verwendung eines bei hohen Temperaturen erweichenden Glases (Abbildung 15-b) die dynamische Silber-Glas-Kontaktfläche nur geringfügig erhöht werden: Das Silber verdichtet und erhöht partiell die Kontaktfläche, jedoch erweicht das Glas noch nicht und trägt somit nicht zur Kontaktflächenvergrößerung bei. Die Glaspartikel verzögern als starre Einschlüsse die lineare Schwindung der Silber-Glas-Dispersion. Die Sinterrate wird dabei zunächst vom verwendeten Silber bestimmt und weist in diesem Beispiel keine Beschleunigung im untersuchten Temperaturbereich auf; jedoch kann aufgrund einer Lösung des Silbers im Glas eine Sinterratenbeschleunigung auftreten. Nach der Bestimmung und Analyse der linearen Schwindung werden die Silber-Glas-Dispersionen verwendet, um Solarzellen zu metallisieren; nach dem Einbrand erfolgt die Analyse des Mikrogefüges mittels FESEM-Aufnahmen.

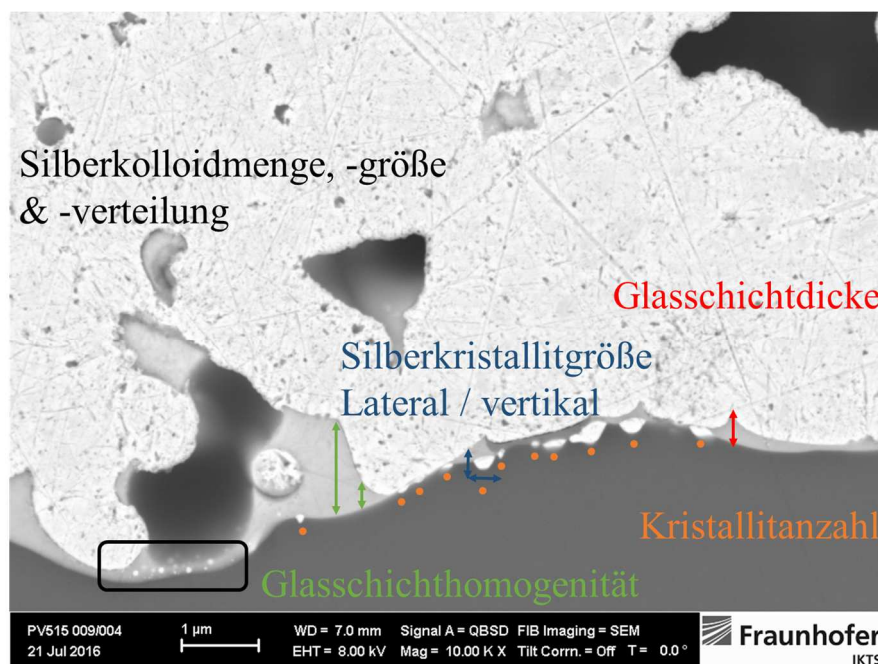


Abbildung 16: FESEM-Aufnahme eines Querschliffes einer eingebrannten Silber-Glas-Dispersion auf einer Solarzelle. Die in dieser Arbeit diskutierten Strukturen im Mikrogefüge wurden farblich markiert

In Abbildung 16 ist die FESEM-Aufnahme eines Querschliffes einer eingebrannten Silber-Glas-Dispersion auf einer Solarzelle gezeigt. Es wurden die in dieser Arbeit diskutierten Strukturen Glasschichtdicke (rot), Glasschichthomogenität (grün), Silberkolloidmenge/-größe/-verteilung (schwarz) sowie Silberkristallitgröße (blau) und deren Anzahl

(orange) markiert. Ein Silberkolloid ist in dieser Arbeit als Silberausscheidung in der amorphen Grenzschicht ohne direkte Anbindung zum Silicium der Solarzelle definiert, währenddessen ein Kristallit das Silicium penetriert und in der Regel von einer Glasschicht bedeckt ist. Beide Arten der Silberausscheidungen werden in ihrer Größe sowie Anzahl und Verteilung bewertet. Anschließend wird das entstandene Mikrogefüge mit den linearen Schwindungen der Einzelkomponenten sowie der Silber-Glas-Dispersion selbst korreliert: Ein bei niedrigen Temperaturen erweichendes Glas in Kombination mit einem bei höheren Temperaturen verdichtenden Silberpulver sollte in einer dickeren amorphen Grenzschicht und vielen Silberausscheidungen, insbesondere Kristallite, resultieren. Hierbei ist auch die Sinterrate der Dispersion entscheidend – wird die lineare Schwindung mit Erhöhung der Temperatur beschleunigt, so kann das erweichende, viskos fließende Glas im Mikrogefüge eingeschlossen und der konvektive Silbertransport möglicherweise limitiert werden, woraufhin die Silber-Ausscheidungen reduziert werden kann.

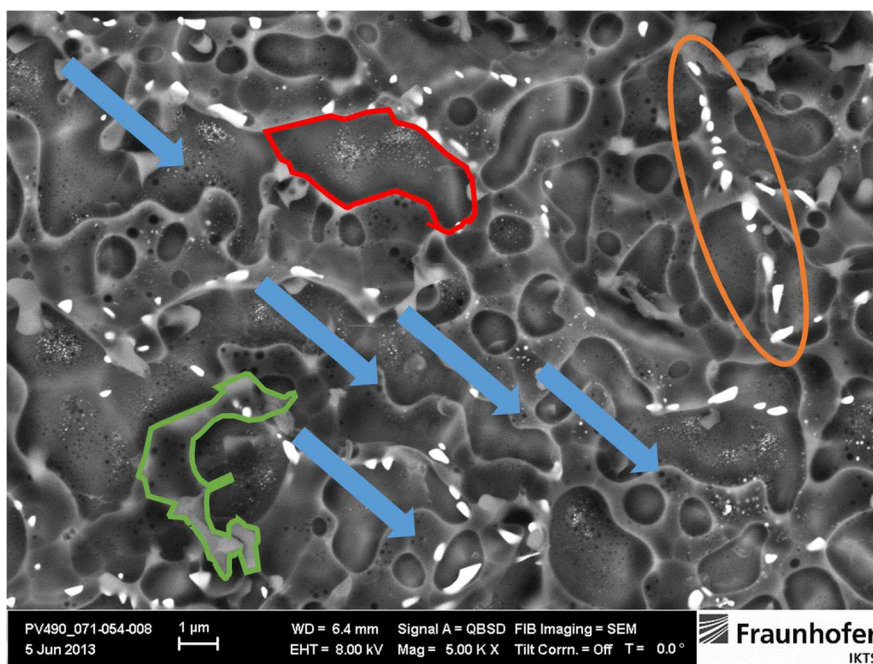


Abbildung 17: FESEM-Aufnahme einer Waferoberfläche nach selektiver Rückätzung der eingebrannten Silber-Glas-Dispersion mittels Salpetersäure. Die in dieser Arbeit diskutierten Strukturen im Mikrogefüge wurden farbig markiert

In Abbildung 17 ist eine FESEM-Aufnahme einer Waferoberfläche nach selektiver Rückätzung der eingebrannten Silber-Glas-Dispersion mittels Salpetersäure gezeigt; es wurden die in dieser Arbeit diskutierten Strukturen gekennzeichnet: Silberkristallite (orange), dünnes Glas mit Silberkolloiden (rot), dickeres Glas (grün) sowie Strukturen von Kolloiden, welche nicht oder nur

unvollständig mit Glas bedeckt waren und somit durch die selektive Rückätzung entfernt wurden (blaue Pfeile), markiert. Vergleichbar zur Analyse der Aufnahmen von Querschliffen können diese Strukturen mit den Verläufen der jeweiligen linearen Schwindung der Einzelbestandteile in der sowie der Silber-Glas-Dispersion selbst korreliert werden. Die Silberausscheidungen werden dabei in ihrer Größe sowie Verteilung über die Waferoberfläche und die amorphe Grenzschicht hinsichtlich ihrer Homogenität betrachtet (dominieren die hier rot oder grün markierten Bereiche). In einer Mikrostruktur, welche in einem niedrigen Kontaktwiderstand resultieren sollte, müssten zahlreiche Silberausscheidungen möglichst flächig über die Oberfläche verteilt und dabei nur von einer gleichmäßig dünnen, amorphen Grenzschicht bedeckt sein. Nach der Analyse der Grenzgefüge erfolgt die elektrische Charakterisierung hinsichtlich *in-situ*- sowie *ex-situ*-Kontaktwiderstand und den elektrischen Kenndaten der gefertigten Solarzellen.

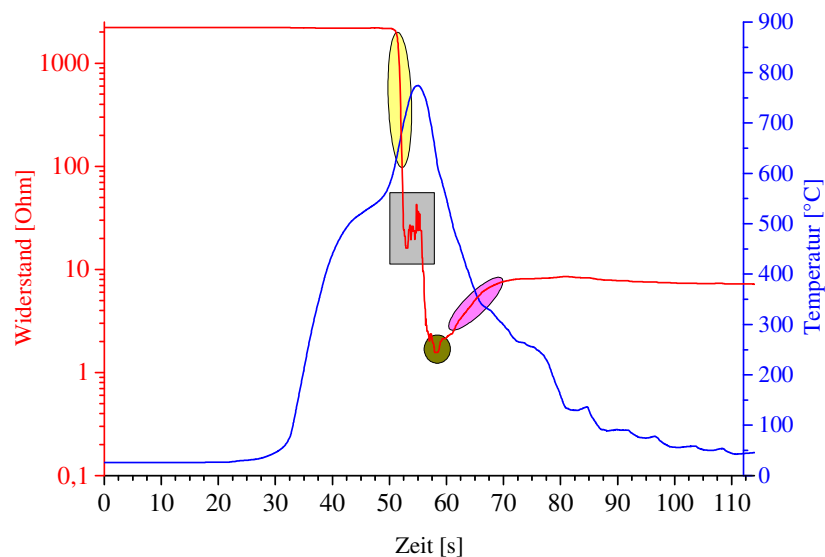


Abbildung 18: Gemessener *in-situ*-Widerstandsverlauf (rote Kurve) einer glashaltigen Silberdispersion sowie des verwendeten Temperaturprofiles (blaue Kurve) in Abhängigkeit der Zeit; Markierungen werden im Text erläutert

In Abbildung 18 ist ein gemessener, *in-situ*-Widerstandsverlauf (rote Kurve) sowie das verwendete Temperaturprofil (blaue Kurve) in Abhängigkeit der Zeit gezeigt. Im niedrigen Temperaturbereich entspricht der Widerstand dem des Parallelvorwiderstandes des Messaufbaus (Kapitel 3.3.2.2); aufgrund der noch vorhandenen ARC kann kein Widerstand zwischen den Leiterzügen gemessen werden. Beim Erweichen des Glases und dem Unterschreiten einer Viskosität von

$10^{4,5}$ Pa*s wird die ARC durch das Glas durchdrungen und ein Widerstand kann gemessen werden (Abbildung 18 – gelbe Ellipse)^[128]. Im Spitztemperaturbereich schwankt der Widerstand (Abbildung 18 – graues Viereck): Dies ist ein Maß für die Reaktionsintensität auf der Waferoberfläche und kann als Indiz für die Menge an Glas im Grenzgefüge oder dessen Viskosität bewertet werden. Eine hohe Schwankung deutet auf eine hohe Intensität und somit auf viel oder ein niedrigviskoses Glas hin^[129]. Anschließend wird in der Regel ein Minimum im Widerstand durchlaufen (Abbildung 18 – dunkelgelber Kreis): In diesem Bereich ist das niedrigviskose Glas, bedingt durch die meist enthaltenen Alkali- oder Erdalkaliionen und durch das gelöste Silber, leitfähig. Je nach Glasübergangstemperatur des verwendeten Glases verläuft der Widerstand während der Abkühlung unterschiedlich (Abbildung 18 – rosa Ellipse): Bei einem Glas mit niedriger Glasübergangstemperatur steigt der Widerstand langsam an – die verringerte Glasleitfähigkeit wird durch die Silberausscheidungen, welche in diesem Temperaturbereich bereits gebildet werden, teilweise kompensiert. Bei einem Glas mit hoher Glasübergangstemperatur steigt der Widerstand zunächst auf den initialen Widerstand an – die Glasleitfähigkeit ist nicht mehr vorhanden, jedoch sind die Silberausscheidungen noch nicht vollständig gebildet und tragen somit nicht zur Leitfähigkeit des Grenzgefüges bei. Nach der Abkühlung auf weniger als 250 °C ist das finale Grenzgefüge zumeist ausgebildet und der finale Widerstand erreicht. Dieser für die jeweilige Silber-Glas-Dispersion charakteristische Widerstandsverlauf kann mit den FESEM-Aufnahmen der Mikrostrukturen und somit mit den linearen Schwindungen der jeweiligen Systeme korreliert werden. Abschließend wird der *ex-situ*-Kontaktwiderstand gemessen und mit den bisher vorgestellten Eigenschaften in Bezug gesetzt sowie dessen Einfluss auf die elektrischen Kenndaten diskutiert.

3. Experimenteller Teil

3.1 Materialien

Zu Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Silber-Glas-Dispersionen wurden organische Dispersphasen, Glaspulver sowie kommerziell erhältliche Silberpulver verwendet. Nachfolgend sind die einzelnen Bestandteile sowie die notwendigen Arbeiten vor der Herstellung der Silber-Glas-Dispersionen dargestellt.

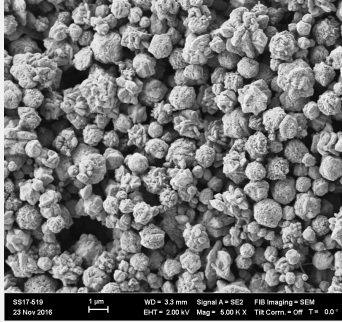
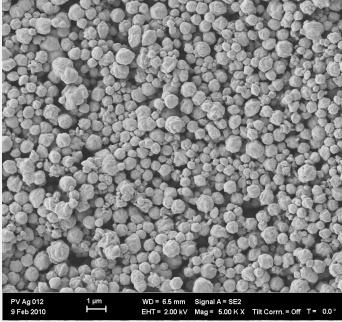
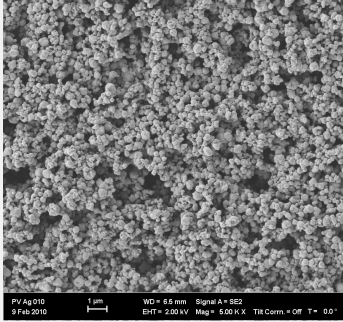
3.1.1 Organische Dispersphase

Für die Herstellung der organischen Dispersphase, welche als Siebdruckträger dient, wurde das halbsynthetische Polymer Ethylcellulose verwendet. Hierfür wurden die Hydroxylgruppen von Cellulose in einer polymeranalogen Reaktion mit einer Ethylgruppe teilweise verethert. Typische Substitutionsgrade liegen zwischen 2,2–2,6^[130]. Als kommerziell erhältliche Ethylcellulose wurde ETHOCEL Standard 45 Industrial Ethylcellulose der Firma *Dow Wolff Cellulosics GmbH* mit einem Veretherungsgrad von 48,0–49,5 % verwendet. Die als Pulver vorliegende Ethylcellulose wurde mit einem Masseanteil von 5 Ma% in α -Terpineol (Isomerengemisch; *VWR International GmbH*) unter Rühren bei 70 °C gelöst.

3.1.2 Silberpulver

Als Silberpulver wurden Pulver der Firma *Technic Inc.* verwendet. Diese wurden wie erhalten verarbeitet. Es wurden drei Silberpulver genutzt, welche sich einzig in der Partikelgröße und nicht in -form oder Herstellungsmethode (chemisch gefällt; Tensid-beschichtet) unterscheiden. Nachfolgend sind die wichtigsten Eigenschaften aus den Analysezertifikaten sowie FESEM-Aufnahmen der Pulver gezeigt.

Tabelle 2: Verwendete Silberpulver mit Herstellerbezeichnung, Korngrößenverteilung und zugehöriger FESEM-Aufnahme des initialen Pulvers

	<i>grob</i>	<i>mittel</i>	<i>fein</i>
Ag	SS17-519	SS17-517	SS17-514
			
KGV	1,3–3,2 µm	0,6–1,9 µm	0,4–1,0 µm
BET	0,3–0,7 m ² /g	0,4–1,5 m ² /g	1,0–2,6 m ² /g
Klopf dichte	3,0–5,0 g/cm ³	2,1–4,7 g/cm ³	1,0–2,0 g/cm ³

3.1.3 Glaspulver

3.1.3.1 Herstellung

Die verwendeten Glaspulver wurden im Rahmen dieser Arbeit hergestellt. Hierfür wurden die Rohstoffe wie folgt mit angegebener Reinheit geliefert und verwendet:

- Al(OH)₃: Merck KGaA; EMPLURA®
- CaCO₃: Merck KGaA; EMSURE® Reag. Ph. Eur
- H₃BO₃: Merck KGaA; ACS, ISO, Reag. Ph. Eur
- Li₂CO₃: AppliChem; reinst
- Na₂CO₃: VWR Chemicals; ACS Reag. Ph. Eur.
- Pb₃O₄: Sigma-Aldrich; ≥ 96 %
- Rb₂CO₃: Alfa Aesar; 99 %
- Sb₂O₃: Alfa Aesar; 99 %
- SiO₂: Millisil W8; Quarzwerke GmbH, Werk Frechen
- ZnO: Merck KGaA; EMSURE® ACS, Reag. Ph. Eur

Die Pulver wurden mittels Oberschalenwaage (Sartorius CP4202S) eingewogen, für 1 h im Turbula T10B der Firma Willy A. Bachofen AG Maschinenfabrik gemischt und anschließend

im Al_2O_3 -Tiegel in einem Muffelofen (*Carbolite RHF1600*) geschmolzen; hierfür wurde die Temperatur 1 h gehalten und die Schmelze zum Abkühlen in Wasser gegeben. Die Zusammensetzung der Gläser und deren optische Basizität sind in Tabelle 3 – Tabelle 5 entsprechend der Abschnitte in Kapitel 4.1 aufgelistet.

Tabelle 3: Zusammensetzung der Gläser Glas-NZV-0.44, Glas-NZV-0.40 und Glas-NZV-0.33 aus Kapitel 4.1.1 in mol% sowie Verhältnis Netzwerkwanler zu Zwischenoxiden und deren optische Basizität

<i>Oxid</i>	<i>Glas-NZV-0.44</i> [mol%]	<i>Glas-NZV-0.40</i> [mol%]	<i>Glas-NZV-0.33</i> [mol%]
Al_2O_3	5	5	2,5
B_2O_3	40	45	50
CaO	20	20	17,5
SiO_2	5	0	2,5
ZnO	30	30	27,5
$\text{CaO}/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3)$	0,44	0,40	0,33
<i>Optische Basizität A</i>	0,596	0,590	0,564

Tabelle 4: Zusammensetzung der Gläser Glas-NW-Li , Glas-NW-Na, Glas-NW-Rb und Glas-NW-Ca aus Kapitel 4.1.2 in mol% sowie die optische Basizität

<i>Oxid</i>	<i>Glas-NW-Li</i> [mol%]	<i>Glas-NW-Na</i> [mol%]	<i>Glas-NW-Rb</i> [mol%]	<i>Glas-NW-Ca</i> [mol%]
B_2O_3	52,63	52,63	52,63	52,63
Li_2O	18,42			
Na_2O		18,42		
Rb_2O			18,42	
CaO				18,42
ZnO	28,95	28,95	28,95	28,95
<i>Optische Basizität A</i>	0,556	0,581	0,615	0,565

Die Glasbezeichnung der einzelnen Gläser setzt sich wie folgt zusammen:

- Glas-NZV-xyz: Glaspulver, bei dem das Verhältnis Netzwerkwanler-zu-Zwischenoxid-Verhältnis (NZV) unter Angabe des Verhältnisses (xyz) variiert wurde
- Glas-NW-ab: Glaspulver, bei dem der Netzwerkwanler (NW) bei ansonsten identischer Zusammensetzung unter Angabe des Netzwerkwandlers (ab) variiert wurde

Tabelle 5: Zusammensetzung der Gläser Glas-PI-Sb und Glas-PI-Pb aus Kapitel 4.1.3 in mol% und deren optische Basizität

<i>Oxid</i>	<i>Glas-PI-Sb</i> [mol%]	<i>Glas-PI-Pb</i> [mol%]
<i>B₂O₃</i>	52,63	52,63
<i>Li₂O</i>	18,42	18,42
<i>Sb₂O₃</i>	28,95	
<i>PbO</i>		28,95
<i>Optische Basizität A</i>	0,703	0,570

- Glas-PI-mn: Glaspulver, bei dem das enthaltene polyvalente Ion (PI) bei ansonsten identischer Zusammensetzung unter Angabe des polyvalenten Ions (mn) variiert wurde

3.1.3.2 Aufbereitung

Die aus der Schmelze erhaltenen groben Glaspartikel wurden mittels verschiedener Mahlaggregate zerkleinert, bis die erforderliche Zielpartikelgrößenverteilung erreicht wurde. Zunächst erfolgte die Grobzerkleinerung mittels Scheibenschwingmühle (*Retsch RSI*) in einem Wolframcarbid-Gefäß für 60 s bei 1400 rpm. Das so vorzerkleinerte, grobe Pulver wurde anschließend mittels Planetenkugelmühle (PKM; *Fritsch Pulverisette 5*) weiter gemahlen. Hierfür wurden Achatmahlbecher sowie -kugeln (Durchmesser 5 mm) verwendet. Es wurden Glaspulver:Mahlkugeln:Mahlhilfsmittel = 1:1:1 im Mahlbecher vorgelegt; als Mahlhilfsmittel wurde Ethanol verwendet. Die Mahldauer betrug bis zu 24 h bei 280 rpm. Anschließend erfolgte die Partikelgrößenbestimmung mittels *Malvern Mastersizer 2000*; lag die Korngrößenverteilung im Zielbereich von $d_{50} = 1,6 \pm 0,3 \mu\text{m}$ wurde die Aufarbeitung nach diesem Schritt beendet. Beim Nicht-Erreichen der geforderten Partikelgröße wurde das getrocknete, nicht-ausgeheizte Pulver mittels Rührwerksmühle (RWM; *Netzsch PE 075 / PR 01*) weiter bis zur Zielpartikelgröße gemahlen. Hierfür wurden 80 g Glaspulver mit 600 g Al₂O₃-Mahlkugeln (Durchmesser 2 mm) sowie 120 mL Ethanol eingewogen und mittels begleitender Partikelgrößenbestimmung bis zum Erreichen der erforderlichen Korngrößenverteilung entsprechend lang gemahlen. In der nachfolgenden Tabelle 6 sind die Aufbereitungsbedingungen sowie die erreichte KGV aufgelistet. Es erfolgte nach dem jeweils finalen Mahlschritt das Trocknen der Suspension bei 105 °C für 12 h im explosionsgeschützten

Trockenschrank (*Heraeus FT6060*) sowie das nachfolgende Ausheizen zur vollständigen Entfernung des Mahlhilfsmittel bei 300 °C für 3 h im Hochtemperaturofen (*Carbolite LHT 5-30*).

Tabelle 6: Übersicht der Mahldauer und verwendeten Mahlaggregate sowie die erreichten KGV

<i>Glas</i>	<i>PKM</i>		<i>RWM</i>		<i>KGV</i>
	h	h	d ₁₀ [µm]	d ₅₀ [µm]	d ₉₀ [µm]
<i>Glas-NZV-0.44</i>	4	/	0,85	1,55	2,67
<i>Glas-NZV-0.40</i>	7	/	0,84	1,66	2,99
<i>Glas-NZV-0.33</i>	24	4	0,91	1,64	2,80
<i>Glas-NW-Li</i>	24	/	0,88	1,80	3,47
<i>Glas-NW-Na</i>	24	/	0,86	1,56	2,74
<i>Glas-NW-Rb</i>	24	/	0,87	1,75	3,36
<i>Glas-NW-Ca</i>	24	/	0,80	1,77	3,52
<i>Glas-PI-Sb</i>	24	/	0,64	1,36	2,80
<i>Glas-PI-Pb</i>	24	/	0,68	1,40	2,78

3.1.3.3 Thermische Vorbehandlung der Gläser

Zur Anreicherung der Gläser mit Silber wurde eine thermische Vorbehandlung der Gläser durchgeführt. Hierfür wurden die Glaspulver in einem Becherglas vorgelegt und mit NaNO₃ (reinst; *Riedel-deHäen*) als Flussmittel sowie AgNO₃ (ACS reagent ≥99,0 %; *Sigma-Aldrich*) vermengt. Das Verhältnis betrug hierbei Glas:NaNO₃:AgNO₃ = 16,7:76,9:6,4 Gew%. Anschließend wurde das Gemenge auf 320 °C für 120 min erhitzt. Die Heizrate betrug bis 280 °C 5 K/min und ab 280 °C 2 K/min. Die Abkühlrate bis Raumtemperatur betrug 5 K/min. Das erhaltene feste Glas-Salz-Gemenge wurde anschließend zunächst mittels Scheibenschwingmühle (*Retsch RS1*) zerkleinert. Das Pulver wurde in Wasser mit einem Ultraschallbad (*Bandelin SONOREX RK 52 H*) für 15 Minuten suspendiert und nachfolgend wurde die Suspension sedimentieren gelassen. Der Überstand wurde dekantiert. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Anschließend wurde die Prozedur mit Ethanol ebenfalls dreimal durchgeführt und nachfolgend bei 105 °C für 24 h (*Heraeus FT6060*) getrocknet. Die auf diese Weise behandelten Gläser

werden im Namen mit einem „ig“ für ionengetauscht versehen (Beispiel: unbehandelt Glas-NW-Rb; vorbehandelt Glas-NW-Rb-ig).

3.1.4 Additive

Die in der Arbeit verwendeten Additive zur Herstellung der Silber-Glas-Dispersionen wurden wie erhalten verwendet. Es wurden eingesetzt: Titandihydrid (98+ %; *Sigma-Aldrich*), Zinkcarbonat (97 %; Zn > 58 %, *Alfa Aesar*), Silberdioxid (99+ %; *Merck*) sowie Kaliumpermanganat (99,0 % min; *Alfa Aesar*).

3.1.5 Wafer

Alle Ergebnisse wurden mit multikristallinen Wafern mit einem 68 Ohm/sq Emitter und einer $\text{Si}_x\text{N}_y\text{:H}$ Antireflexionsschicht der Firma *SolarWorld Innovations* erzeugt (Lieferdatum Wafer: 03/2013). Die 156x156 mm² Wafer wurden mittels Laser bei *LCP Laser-Cut-Processing GmbH* (Hermsdorf) in 9 Wafer mit einer Kantenlänge von 52x52 mm strukturiert und anschließend per Hand vereinzelt.

3.2 Methoden zur Vorderseitenmetallisierung von Solarzellen

3.2.1 Silber-Glas-Dispersionsherstellung

Zur Herstellung von siebdruckfähigen Silber-Glas-Dispersionen wurden die Glaspulver zunächst durch ein 63 µm Analysensieb (*Retsch*) gegeben, auf Oberschalen- (*Sartorius CP4202S*) oder Analysenwaagen (*Sartorius CP2245*) eingewogen und mit dem entsprechenden, abgewogenen Silberpulver vermengt. In einem Metallgefäß wurde die organische Dispersphase (Kapitel 3.1.1) vorgelegt und mittels Dissolver (*VMA-Getzmann Dissolver DISPERMAT CN40-F2*) gerührt. Das eingewogene Pulver wurde innerhalb von 1 h bei 280 rpm in der organischen Phase dispergiert; die Pulverzugabe erfolgte dabei portionsweise. Nach der vollständigen Zugabe wurde nochmals 10 min zur Homogenisierung gerührt. Die erhaltene Dispersion wurde anschließend über Nacht relaxieren gelassen. Anschließend erfolgte die finale Dispergierung auf einem Walzenstuhl (*EXAKT Advanced Technologies GmbH EXAKT 120E-250*) in mehreren Walzgängen, wobei der Spalt zwischen den Walzen sukzessiv verkleinert wurde. Die Mahlfeinheit wurde mittels Grindometer (*MASSI Grindometer 0-100 µm; VEB Maßindustrie Werdau*) bestimmt und sollte < 12 µm (4. Linie auf der feinen Skala) sein. Die Zusammensetzungen der

hergestellten Silber-Glas-Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 89 Gew% sind nachfolgend in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 7: Zusammensetzung aller in dieser Arbeit verwendeten Silber-Glas-Dispersionen

<i>Dispersion</i>	<i>Silber</i>		<i>Glas</i>		<i>Additiv</i>	
		Vol%		Vol%		Vol%
<i>D1-grob-0.44</i>	grob	95	Glas-NZV-0.44	5		
<i>D2-grob-0.40</i>	grob	95	Glas-NZV-0.40	5		
<i>D3-grob-0.33</i>	grob	85	Glas-NZV-0.33	5		
<i>D4-grob-Li</i>	grob	93	Glas-NW-Li	5		
<i>D5-grob-Na</i>	grob	93	Glas-NW-Na	5		
<i>D6-grob-Rb</i>	grob	93	Glas-NW-Rb	5		
<i>D7-grob-Ca</i>	grob	95	Glas-NW-Ca	5		
<i>D8-grob-Sb</i>	mittel	95	Glas-PI-Sb	5		
<i>D9-grob-Pb</i>	fein	95	Glas-PI-Pb	5		
<i>D10-mittel-0.33</i>	grob	95	Glas-NZV-0.33	5		
<i>D11-fein-0.33</i>	grob	95	Glas-NZV-0.33	5		
<i>D12-grob-0.33-Ag2O</i>	grob	95	Glas-NZV-0.33	5	Ag2O	10
<i>D13-grob-0.33-ZnCO3</i>	grob	95	Glas-NZV-0.33	5	ZnCO3	2
<i>D14-grob-0.33-KMnO4</i>	grob	95	Glas-NZV-0.33	5	KMnO4	2
<i>D15-grob-0.33-TiH2</i>	grob	95	Glas-NZV-0.33	5	TiH2	2
<i>D16-grob-Li-ig</i>	grob	95	Glas-NW-Li-ig	5		
<i>D17-grob-Na-ig</i>	grob	95	Glas-NW-Na-ig	5		
<i>D18-grob-Rb-ig</i>	grob	95	Glas-NW-Rb-ig	5		
<i>D19-grob-Ca-ig</i>	grob	95	Glas-NW-Ca-ig	5		
<i>D20-grob-Sb-ig</i>	grob	95	Glas-PI-Sb-ig	5		
<i>D21-grob-Pb-ig</i>	grob	95	Glas-PI-Pb-ig	5		

Die Bezeichnungen der in der Arbeit verwendeten Dispersionen setzen sich wie folgt zusammen:

- Dx-def-mn-pq: Dispersion (D) mit laufender Nummer (x), zusammengesetzt aus einem Silberpulver mit angegebener Partikelgröße gemäß Tabelle 2 (def) und einem Glas mit angegebener variierter Komponente gemäß Tabelle 3, Tabelle 4 oder Tabelle 5 (mn)

sowie gegebenenfalls Angabe ob das Glas thermisch vorbehandelt oder ein Additiv zugesetzt wurde

- Beispiele

- D9-grob-Pb besteht aus dem grobem Silberpulver und dem Glas-NW-Pb
- D21-grob-Pb-ig besteht aus dem grobem Silberpulver und dem Glas-NW-Pb-ig
- D14-grob-0.33-KMnO₄ besteht aus dem grobem Silberpulver, dem Glas-NZV-0.33 sowie dem Additiv KMnO₄

3.2.2 Abscheidung der Silber-Glas-Dispersion mittels Siebdruck

Das Siebdruckverfahren ist ein industriell eingesetzter Massenfertigungsprozess zur Erzeugung von funktionellen Schichten auf unterschiedlichsten Substraten. Es handelt sich dabei um ein maskenbasiertes Kontaktverfahren. Das heißt, dass die abzuscheidende Struktur von einer Maske (in diesem Falle das Sieb) vorgegeben wird und während des Druckvorganges entsteht ein kurzzeitiger Kontakt zwischen Sieb und Substrat. Die Struktur im Sieb wird mittels eines photolithographischen Prozesses erzeugt: Das Edstahlgewebe des späteren Siebes wird zunächst mit einer Polymeremulsion beschichtet. Die später abzuscheidenden Bereiche werden mittels einer Maske abgedeckt. Anschließend wird das Sieb belichtet, wobei die Polymersuspension aushärtet. In den abgedeckten Bereichen kann anschließend das nicht gehärtete Polymer ausgewaschen werden.

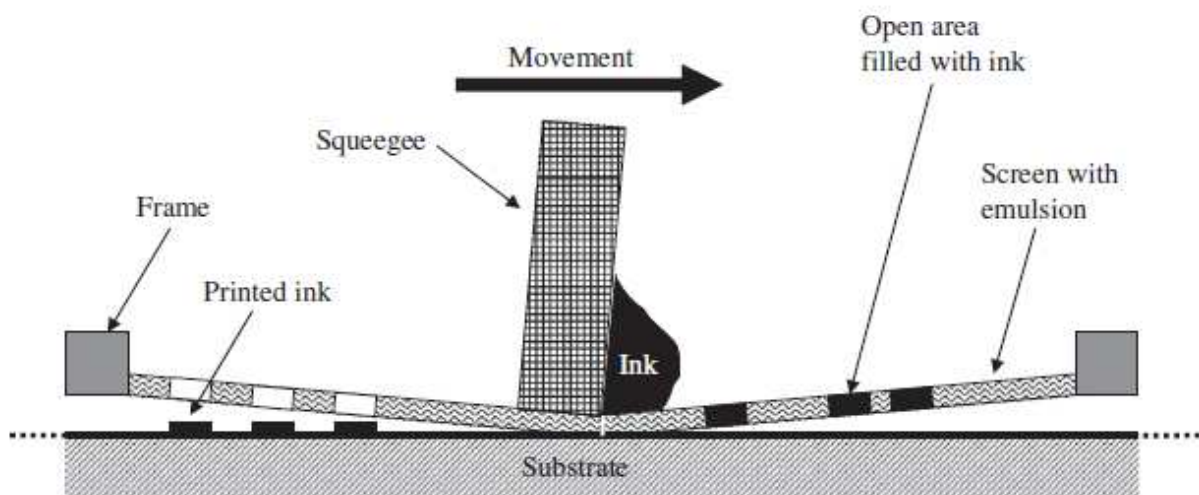


Abbildung 19: Schema des Siebdruckverfahrens während der Raketbewegung über das Sieb^[131]

Das Prinzip des Siebdruckes ist in Abbildung 19 gezeigt: Auf das Sieb wird die Silber-Glas-Dispersion (im Bild als „Ink“ bezeichnet) aufgebracht. Anschließend wird die Rake („Squeegee“)

mit Kontakt zum Sieb über jenes bewegt und füllt dabei die offenen Bereiche des Siebes mit Dispersion („Open area filled with ink“). Durch die Rakel wird das Sieb soweit durchgedrückt, dass im Bereich des Rakelgummis kurzzeitiger Kontakt zum Substrat herrscht und die Dispersion im offenen Siebgewebe auf das Substrat übertragen wird. Nachdem die Rakel passiert ist, hebt sich das Siebgewebe wieder vom Substrat ab und die Dispersion verbleibt auf dem Substrat („printed ink“). Die Qualität des Siebdruckes hängt neben den rheologischen Eigenschaften der verwendeten Silber-Glas-Dispersion zudem von den Siebparametern (mesh-Zahl, Fadenstärke, Bespannungswinkel) sowie von folgenden Siebdruckparametern ab: Rakelgummihärte (in dieser Arbeit konstant für Vorderseitendruck bei 85 shore und für Rückseitendruck bei 65 shore), Rakeldruck, Rakelgeschwindigkeit sowie dem Absprung (Abstand zwischen unbelasteten Sieb und Substrat). Diese Parameter wurden je nach verwendeter Dispersion angepasst, um eine möglichst gleichmäßige abgeschiedene Struktur zu erhalten. Als Rückseitenlayout wurde eine Vollfläche mit 50x50 mm² (Gewebeinheit 230 mesh) gewählt; für die Dispersionen D1-grob-0.44, D2-grob-0.40, D3-grob-0.33, D7-grob-Ca, D11-fein-0.33, D12-grob-0.33-Ag₂O, D13-grob-0.33-ZnCO₃, D14-grob-0.33-KMnO₄, D15-grob-0.33-TiH₂ und D19-grob-Ca-ig wurde eine Rückseitenmetallisierung der Firma *SolarWorld Innovations* (Entwicklungsmuster) sowie für die restlichen Dispersionen D4-grob-Li, D5-grob-Na, D6-grob-Rb, D8-grob-Sb, D9-grob-Pb, D16-grob-Li-ig, D17-grob-Na-ig, D18-grob-Rb-ig, D20-grob-Sb-ig sowie D21-grob-Pb-ig die Rückseitenmetallisierung PALF29-10 (*Monocrystal*) verwendet. Nach dem Druck der Rückseitenmetallisierung wurde die Struktur 10 Minuten bei Raumtemperatur nivellieren gelassen und anschließend 10 Minuten bei 150 °C getrocknet (*BINDER GmbH FDL 115*), um volatile Bestandteile der Suspension zu entfernen. Als Vorderseitenmetallisierungslayout (vergleichbar zu Abbildung 7) wurde eine Struktur mit einem Busbar (1 mm Breite) sowie 22 Leiterzügen (nominelle Breite im Sieb 100 µm) mit einer Gewebeeinheit von 325 mesh verwendet. Die Trocknung der Dispersionen erfolgte nach ebenfalls 10 Minuten Nivellierzeit bei 120 °C für 20 Minuten.

3.2.3 Einbrand der Solarzellen

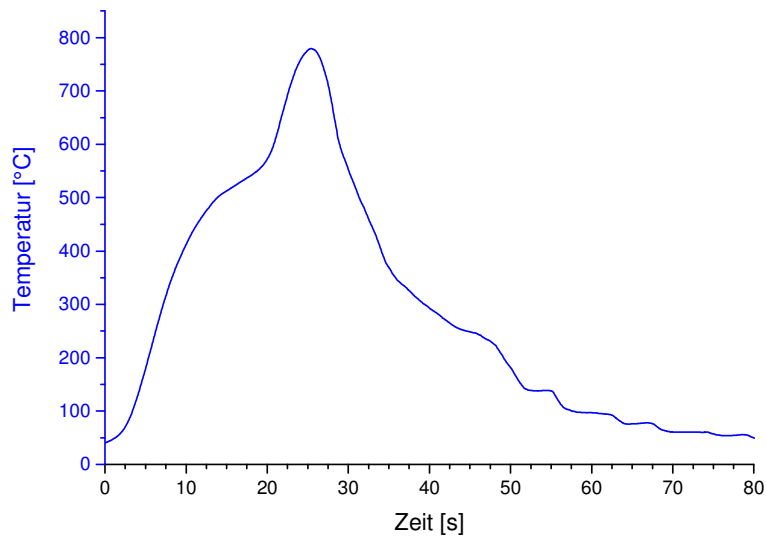


Abbildung 20: Temperaturprofil für den Einbrand von Solarzellen in dieser Arbeit mit einer Ist-Spitzen-temperatur von 760 °C (Zone 4; Soll-Temperatur 900 °C)

Der Einbrand der bedruckten Solarzellen erfolgte in einem Vier-Zonen-Infrarot-Durchlaufofen (*BTU PV309*). Diese Art von Öfen ermöglicht das rapid thermal processing, welches Aufheizen von mehreren Hundert Kelvin pro Sekunde ermöglicht. Ein in dieser Arbeit verwendetes Ofenprofil ist in Abbildung 20 gezeigt; hierfür wurden die 4 verfügbaren Ofenzonen auf folgende Soll-Temperaturen eingestellt: 680 °C, 625 °C, 625 °C, 900 °C. Diese Temperaturführung resultiert bis 470 °C (10 s nach Profilstart) in einer Heizrate von 45 K/s. Anschließend wird die Heizrate auf 9,5 K/s gesenkt; in diesem Bereich erfolgt die thermische Zersetzung der organischen, nicht-volatilen Bestandteile, welche aus der organischen Dispersion nach der Trocknung der Silber-Glas-Dispersion verblieben sind. Bis zum Erreichen der Spitzentemperatur wird die Heizrate erneut gesteigert; bei der hier gezeigten Soll-Spitzen-temperatur auf 42 K/s. Die anschließende Abkühlung erfolgt anschließend bis 300 °C mit einer Rate von bis zu 42 K/s. Im Bereich der Spitzentemperatur wurden die Soll-Spitzen-temperaturen (Ist-Spitzen-temperatur auf der Waferoberfläche) wie folgt variiert: 880 °C (740 °C), 900 °C (760 °C), 920 °C (775 °C), 940 °C (805 °C) sowie 960 °C (820 °C). In den nachfolgenden Kapiteln werden jeweils die Soll-Einbrandtemperaturen verwendet. Für jede Temperatur wurden drei Solarzellen eingebrannt.

3.2.4 Abbruchbrände für Untersuchungen von Ag-Glas-Wechselwirkungen

Zur Abschätzung der Diffusionskoeffizienten von Silber im Glas sowie für die Untersuchungen der Wechselwirkungen zwischen Silber und Glas wurden Abbruchbrände durchgeführt. Hierfür wurde zunächst jeweils eine Silber-Dispersion unter Verwendung des groben Silberpulvers und eine entsprechende Glas-Dispersion mit der organischen Dispersphase aus Kapitel 3.1.1 hergestellt. Anschließend wurde auf einem ARC-beschichteten Wafer eine Glasschicht (Quadrat $500 \times 500 \mu\text{m}^2$) mittels Siebdruck abgeschieden und getrocknet. Für die Untersuchungen des Diffusionskoeffizienten wurden diese Schichten mittels eines RTP-Batchofens (*Jipelec Jet-First*) mit einer Heizrate von $16,7 \text{ K/s}$ und einer Haltezeit von 10 s bei Spitzentemperatur eingebrannt. Die Einbrandtemperatur wurde anhand des jeweiligen Sinterendes aus den linearen Schwindungen abgeleitet. Für die Untersuchungen der Wechselwirkungen Silber-Glas wurden die Glasschichten nicht thermisch vorbehandelt. Anschließend erfolgten der Siebdruck der Silber-Dispersion (Quadrat $500 \times 500 \mu\text{m}^2$) deckungsgleich auf die Glasschicht und die anschließende Trocknung. Dieser Schichtaufbau wurde dann ebenfalls mit $16,7 \text{ K/min}$ und einer Haltezeit von 2 s bei Spitzeneinbrandtemperatur thermisch behandelt. Für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten betrug die Einbrandtemperatur $700 \text{ }^\circ\text{C}$ und für die Untersuchungen der Wechselwirkungen an der Silber-Glas-Grenzfläche sind die verwendeten Temperaturen aus den linearen Schwindungen abgeleitet worden und in Kapitel 4.3 angegeben. Anschließend erfolgte die Bildaufnahme mittels FESEM.

3.3 Charakterisierung

3.3.1 Pulvercharakterisierung

i. Korngrößenverteilung

Die Bestimmung der Korngrößenverteilung wurde mittels des *Mastersizer 2000* der Firma *Malvern* durchgeführt. Hierbei wird das zu untersuchende Pulver in Wasser oder Ethanol dispergiert und die KGV mittels Laserbeugung bestimmt. Die Suspension wird orthogonal von einem Laserstrahl durchleuchtet, welcher mittels eines optischen Systems verbreitert wurde und eine ebene Welle darstellt. Der Laserstrahl wird an den Partikeln in der Suspension gebeugt, reflektiert oder passiert diese unverändert; größere Partikel streuen dabei das Licht weniger als kleine Partikel. Nach dem Passieren der Suspension wird die winkelabhängige Streulichtintensität auf

einem Photodetektor gemessen, während das ungebeugte Licht fokussiert wird und so die Analyse nicht weiter beeinträchtigt^[132]. Das detektierte Beugungsmuster eines kugelähnlichen Partikels steht in Korrelation zur Partikelgröße; für ein einzelnes Partikel entsteht ein Beugungsmuster mit Ringstruktur. Der Abstand des ersten Intensitätsminimums vom Zentrum ist abhängig von der Partikelgröße und wird ausgewertet.

ii. Lineare Schwindung

Zur Messung der linearen Schwindung der verwendeten Pulver sowie von getrockneten Silber-Glas-Dispersionen wurde das Vertikal-Dilatometer *TMA 402 F1 Hyperion* der Firma *Netzsch-Gerätebau GmbH* verwendet. Für die Messung wurden die Pulver mittels der Zugprüfmaschine *H10KM* der Firma *Hegewald&Peschke* zu Zylindern mit einer Höhe und Durchmesser von jeweils 5 mm gepresst. Die reinen Glaspulver wurden hierbei mit 60 MPa und die silberhaltigen Pulver mit 24 MPa gepresst. Die Messung der linearen Schwindung erfolgte mit einer Anpresskraft von 6 mN und einer Heizrate von 10 K/min. Als Ofenatmosphäre wurde synthetische Luft verwendet. Die absoluten Schwindungen wurden anschließend in die prozentualen umgerechnet und zur Vergleichbarkeit der Schwindung auf 55 % Gründichte des gepressten Zylinders nach folgender Gleichung normiert:

$$\frac{dL}{L_0} = \left(\frac{L-L_0}{L_0} * 100 \right) * \left(\frac{\rho_{\text{grün}}}{0,55 * \rho_{\text{theo}}} \right) \quad \text{Gl. 15}$$

3.3.2 Elektrische Charakterisierung der Solarzellen

3.3.2.1 Elektrische Kenndaten der Solarzellen

Zur Charakterisierung der elektrischen Kenndaten der Solarzellen wurde ein in Kooperation mit der Firma *KMS Technology GmbH* am *Fraunhofer IKTS* entwickelter Messplatz verwendet. Als Lichtquelle wurde ein *Sun 2000 Solar Simulator* der Firma *Abet Technologies Inc.* mit einer Strahlungsintensität von 1000 W/m², einem simulierten AM1.5-Spektrum und kontinuierlicher Beleuchtung genutzt. Die Intensität wurde mittels einer Referenzzelle der Firma *Roth & Rau* (jetzt: *MeyerBurger Germany AG*) geprüft. Die Waferhalterung wurde mittels Thermostat auf 25 °C temperiert. Anschließend wurden die Diodenkennlinien mit und ohne Beleuchtung auf-

genommen. Dafür wird eine Vier-Punkt-Messung mit Kontaktspitzen auf dem Busbar der Vorderseite und auf der vollflächigen metallisierten Rückseite verwendet. Anhand der Kennlinien können dann die Kenndaten der Solarzelle abgeleitet werden.

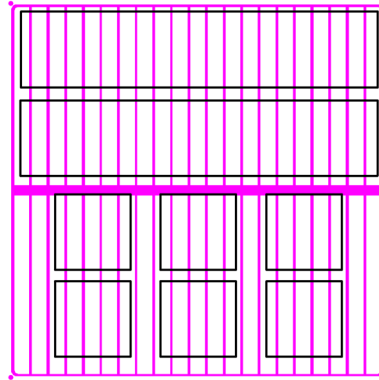


Abbildung 21: Layout der gedruckten Vorderseitenmetallisierung (lila), der Probenstücke für die Kontaktwiderstandsmessung (oben; schwarze Rechtecke über gesamte Waferbreite) sowie für Präparation von Querschliffen und Durchführungen von Rückätzungen zur Analyse mittels FESEM (unten; sechs schwarze Quadrate)

Der *ex-situ*-Kontaktwiderstand wurde mittels einer Vier-Punkt-Messung bestimmt. Hierfür wurden mittels Laser aus der Solarzelle Probenstücke gemäß Abbildung 21 herausgetrennt, so dass die einzelnen Leiterzüge voneinander elektrisch isoliert vorliegen. Anschließend wurde der Kontaktwiderstand nach einer angepassten Transferlängenmethode (TLM) gemessen. Zur Bestimmung wurde zwischen zwei Leiterzügen ein konstanter Strom vorgegeben und der Spannungsabfall gemessen; hierbei gehen der Kontaktwiderstand zwischen Silber-Glas-Dispersion und Silicium doppelt sowie der Flächenwiderstand des Emitters ein. Bei bekannten geometrischen Dimensionen (Leiterzugbreite und -länge sowie Abstand) kann der spezifische Kontaktwiderstand bestimmt werden (ausführliche Literatur in ^[133]).

3.3.2.2 *in-situ*-Kontaktwiderstandsmessung

Der *in-situ*-Kontaktwiderstand wurde mit Hilfe einer Eigenkonstruktion ermittelt; hierfür wurde ein Adapter für einen Datenlogger Modell *Q18* der Firma *DATAPAQ Limited* entwickelt^[134]. Der Adapter besteht aus einer Batterie mit 9 V als konstante Spannungsquelle, einem Linearregler zur Stabilisierung des Messsignals auf 6 V sowie einem Vorwiderstand und einem Parallelwiderstand. Dies ermöglicht eine Messung nach dem Vier-Punkt-Prinzip (Abbildung 22) während des Einbrandes sowie der gleichzeitigen Überwachung des verwendeten Temperaturprofils. Zur vereinfachten Handhabung werden die Golddrähte, welche vom Adapter bis

zum Punkt kurz vor der Probe das Vierpunktprinzip ermöglichen, zusammengeführt; ab diesem Punkt wurde die Messung als Zweipunktmessung durchgeführt. Um Überlagerungseffekte zwischen der eigentlichen Kontaktwiderstandsmessung und dem Übergangswiderstand Messspitze–Leiterzug zu vermindern, wurden die Spitzen mittels pastöser Silber-Glas-Dispersion auf dem Leiterzug fixiert. Um die Überlagerung des Messsignals durch den Leiterzugwiderstand des Goldes zu minimieren, wurde die Zweipunktmessstrecke so kurz wie möglich gehalten; zudem weist Gold einen niedrigen Widerstand auf, wodurch der Einfluss der partiellen Zweipunktmessung als minimal eingeschätzt werden kann. Das Prinzip wurde als Quasi-Vierpunkt-Messung bezeichnet.

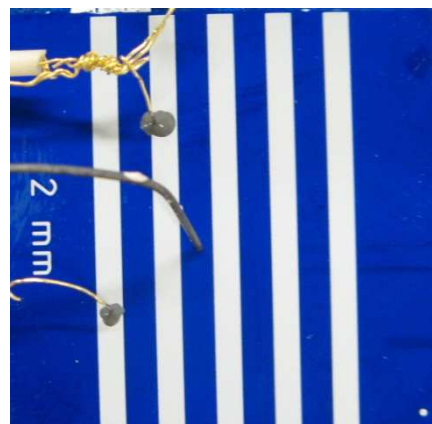


Abbildung 22: Aufbau der *in-situ*-Kontaktwiderstandsmessung mit Substrat (kleiner Wafer mit gedruckten Leiterbahnen), Kontaktspitzen zur Widerstandsmessung (Golddrähte auf Leiterzügen; Spitzen sind mit entsprechender Silber-Glas-Dispersion auf Substrat fixiert) sowie Thermoelement zur Profilüberwachung (graue Spitze Bildmitte)

3.3.3 Topographische Charakterisierung des Mikrogefüges

3.3.3.1 Präparation der Rückätzungen der eingebrannten Silber-Glas-Dispersion von Solarzellen

Für die Präparation der Rückätzungen der eingebrannten Silber-Glas-Dispersionen von Solarzellen wurden Quadrate von $1 \times 1 \text{ cm}^2$ aus den Zellen gemäß Abbildung 21 herausgetrennt. Diese wurden für 7 Minuten mit konzentrierter Salpetersäure (puriss. p.a., $\geq 65\%$; *Sigma-Aldrich*) bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ behandelt. Anschließend wurden die Proben mit destilliertem Wasser gespült und getrocknet.

3.3.3.2 FESEM-Aufnahmen des Mikrogefüges und EDX-Messungen

Für die FESEM-Aufnahmen (*engl.* field emission scanning electron microscop; *dt.* Feldemissions-Rasterelektronen-Mikroskop) der Querschliffe des Mikrogefüges der eingebrannten Solarzellen wurden Probenquadrate von $1 \times 1 \text{ cm}^2$ gemäß Abbildung 21 verwendet. Diese, die Proben aus Kapitel 3.3.3.1 sowie die Modellschichtaufbauten aus Kapitel 3.2.4 wurden in ein Polymerharz eingebettet, angeschliffen und poliert. Für die Aufnahmen wurde das Rasterelektronen-Mikroskop *NVision 40 Cross Beam (Carl Zeiss AG)* verwendet. Hierbei wird ein mittels Magnetspulen fokussierter, primärer Elektronenstrahl über die Probe gerastert. Dabei kommt es zum heraus lösen von Sekundärelektronen aus der Probe oder zum Reflektieren der Elektronen aus dem Primärstrahl. Die Detektion der Sekundärelektronen resultiert in einem Topographiekontrast, währenddessen die reflektierten Elektronen einen Materialkontrast ermöglichen – Elemente mit höherer Ordnungszahl reflektieren stärker und die entsprechenden Bereiche erscheinen heller. Mittels EDX-Messungen (*engl.* energy-dispersive X-ray spectroscopy; *dt.* Energie-dispersive Röntgenspektroskopie) wurde lokal die Zusammensetzung des Mikrogefüges bestimmt, um beispielsweise Diffusionskoeffizienten von Silber in Glas zu bestimmen. Hierfür wird die Probe mittels hochenergetischem Elektronenstrahl beschossen; es kommt zum Herausschlagen von Elektronen aus den inneren Schalen der Atome. Diese Leerstelle wird durch ein höherenergetisches Elektron aus einem höheren Atomorbital besetzt – bei diesem Prozess wird die überschüssige Energie des Elektrons in Form von Röntgenstrahlung freigesetzt. Diese wiederum ist charakteristisch für jedes Element.

3.3.3.3 Lichtmikroskopie

Die Aufnahme der Leiterzüge wurde mittels des Lichtmikroskops *Nikon SMZ-10A* mit Auflicht und einer 0,75-fachen Vergrößerung aufgenommen.

4. Ergebnisse

4.1 Intrinsische Einflussfaktoren auf die Silberlösung im Glas

4.1.1 Einfluss der Borsäureanomalie in Gläsern

Der Einfluss der Bor-Koordination in einem Glas in Abhängigkeit des Netzwerkwan-der-zu-Zwischenoxiden-Verhältnisses auf die Kontaktausbildung zwischen Silber-Glas-Disper-sionen und multikristallinem Silicium soll in diesem Abschnitt untersucht werden. Die Eigen-schaft des Bors, von einer dreiwertigen Koordination (trigonale $[\text{BO}_3]$ -Einheiten) zu tetraedi-schen $[\text{BO}_4]^-$ -Struktureinheiten mit steigendem Netzwerkwan-dergehalt überzugehen, sollte den Silberlösevorgang beeinflussen. Bedingt durch einen ersten Koordinationswechsel kann es zu einer Verfestigung des Glases durch stärkere Verknüpfung innerhalb des Glasnetzwerkes und somit zu einer zu höheren Temperaturen verschobenen Erweichung kommen. Durch das weitere Einbringen eines Netzwerkwandlers kann das Glas depolymerisiert werden, indem NBO ent-stehen. Silber als Netzwerkwandler kann diesen strukturellen Wechsel in der Bor-Koordination initiieren^[76]. Dieser Prozess senkt die Glasviskosität, was den Silberlöseprozess zusätzlich un-terstützen sollte. Mit steigendem Borgehalt sollte die Silberlöslichkeit im Glas bedingt durch die sinkende optische Basizität steigen.

In Tabelle 3 (Seite 42) ist die Zusammensetzungen der Gläser Glas-NZV-0.44, Glas-NZV-0.40 und Glas-NZV-0.33 sowie das Verhältnis Netzwerkwandler-zu-Oxiden mit dreiwertigen Kati-onen aufgelistet. Sogenannte Zwischenoxide können je nach Glaskomposition Netze-kerkbildner oder -wandler sein. Es wird gemäß der Vorbetrachtungen der Bortrioxid-Gehalt gesteigert und andere Glaskomponenten dementsprechend reduziert. Dieser Sachverhalt und die strukturellen Än-derungen im Glas sollten den Silbertransport beeinflussen. Sowohl das $\text{CaO}/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3)$ -Verhältnis als auch die optische Basizität sinken mit Steigerung des Bor-gehaltes.

In Abbildung 23 ist die lineare Schwindung der Gläser Glas-NZV-0.44 (rot gestrichelt), Glas-NZV-0.40 (grün gestrichelt) und Glas-NZV-0.33 (blau gestrichelt) in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt. Die beiden Gläser Glas-NZV-0.44 und Glas-NZV-0.40 weisen einen Schwindungsbeginn bei 570 °C auf. Das Sinterende ist für beide Gläser bei 615 °C erreicht.

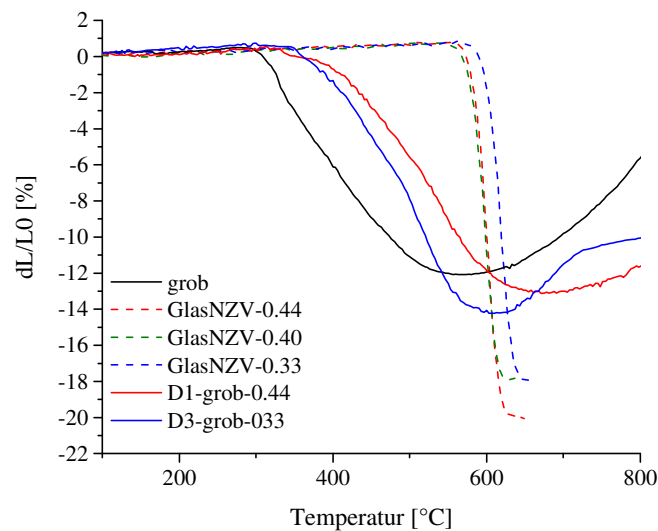


Abbildung 23: Lineare Schwindung des grobem Silberpulvers (schwarze Linie) und der Gläser Glas-NZV-0.44 (rot gestrichelt), Glas-NZV-0.40 (grün gestrichelt) und Glas-NZV-0.33 (blau gestrichelt) sowie der zugehörigen Silberdispersionen D1-grob-0.44 (rote Linie) und D3-grob-0.33 (blaue Linie) in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min

Das Glas-NZV-0.33 mit dem niedrigsten $\text{CaO}/(\text{B}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3)$ -Verhältnis beginnt bei 590 °C zu sintern. Die maximale Verdichtung ist bei 635 °C erreicht.

Das verwendete grobe Silberpulver beginnt bei 294 °C zu schwinden und ist bei 560 °C maximal verdichtet (schwarze Linie). Ebenfalls gezeigt sind die Schwindungen der zugehörigen Silber-Glas-Dispersionen (durchgezogene, farbige Linien). Der Schwindungsbeginn der Dispersion D1-grob-0.44 liegt bei 330 °C und das Sinterende bei 682 °C (rote Linie). Während der Schwindung sind Bereiche unterschiedlicher Sinterraten zu beobachten: Im Bereich zwischen 330 und 390 °C ist die Sinterrate mit 0,01 %/K am niedrigsten. Ab 390 °C kommt es zu einer ersten Beschleunigung der Sinterrate auf 0,05 %/K und ab 530 °C herrscht eine Sinterrate mit 0,08 %/K bis zur Maximalverdichtung vor. Der Sinterbeginn der Dispersion D3-grob-0.33 liegt bei 350 °C und die maximale Verdichtung ist bei 610 °C erreicht (blaue Linie). Die Sinterung erfolgt ebenfalls mit drei Bereichen unterschiedlicher Sinterrate: Im Bereich von 350 bis 415 °C ist die Sinterrate mit 0,04 %/K niedrig, wird zwischen 415–500 °C mit 0,06 %/K höher und erreicht ab 500 °C bis zum Sinterende das Maximum von 0,11 %/K.

In Abbildung 24 sind Querschliffe der Dispersion D2-grob-0.40 (Abbildung 24-a; eingebrannt bei 900 °C) und D3-grob-0.33 (Abbildung 24-b; eingebrannt bei 960 °C) gezeigt. Beide Dis-

personen zeigen im Mikrogefüge innerhalb des Silbers offene Porosität. Das Grenzgefüge Silber–Silicium weist eine diskontinuierliche Glasschicht auf. Diese amorphen Grenzschichten sind für beide Gläser, wie an den Querschliffen ebenfalls zu erkennen, dünn. In der nanometerdicken Schicht zwischen der Dispersion D2-grob-0.40 und dem Wafer sind vereinzelt Silberkolloide enthalten (Pfeilmarkierung Abbildung 24-a). Die Menge an Kolloiden ist bei der Verwendung des Glas-NZV-0.33 erhöht (Pfeilmarkierung Abbildung 24-b).

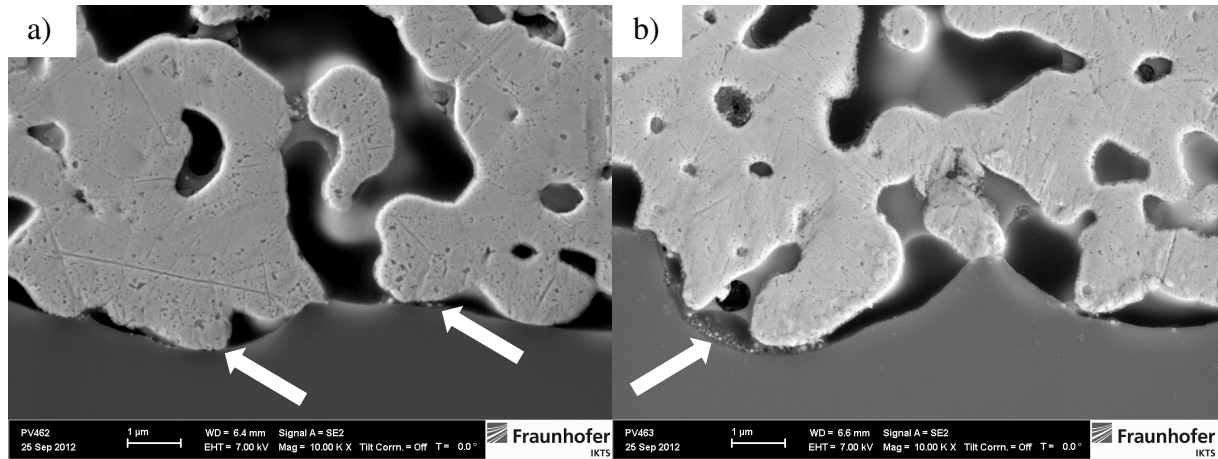


Abbildung 24: FESEM-Aufnahmen von Querschliffen der Grenzfläche zwischen eingebrannter Dispersion und Waferoberfläche im Elementkontrast mit 10.000-facher Vergrößerung. a) D2-grob-0.40 eingebrannt bei 900 °C; b) D3-grob-0.33 eingebrannt bei 960 °C. Pfeilmarkierungen werden im Text erläutert

Die dazugehörigen Rückätzungen der Silbermetallisierung mittels HNO_3 -Behandlung sind in Abbildung 25 gezeigt. Auf der Waferoberfläche mit D1-grob-0.44 (Abbildung 25-a) sind vereinzelte Kristallite mit einer lateralen Ausdehnung von circa 460 nm auf den Erhöhungen des Siliciums vorhanden. In der Nähe von Kristalliten ist die Glasschicht inhomogener als in Bereichen fehlender Kristallite auf der restlichen Waferoberfläche. Innerhalb der amorphen Grenzschicht sind keine Kolloide zu erkennen. Die Glasschicht D2-grob-0.40 ist homogen (Abbildung 25-b). Auf den Texturerhöhungen sind ebenfalls Kristallite mit einer Größe bis zu 1 µm vorhanden. Im Bereich der Silberausscheidungen ist die Glasschicht unregelmäßiger. Zudem sind vereinzelt Kolloide (Pfeilmarkierung Abbildung 25-b) sowie runde Strukturen im Glas zu erkennen, in denen vor der HNO_3 -Ätzung Kolloide mit keiner oder unzureichender Glasabdeckung waren (Kreismarkierung Abbildung 25-b). Abbildung 25-c zeigt die Waferoberfläche der D3-grob-0.33. Die Glasschicht ist dünn und homogen. Auf den Texturerhöhungen sind kleinere Kristallite (etwa 300 nm) vorhanden. Auf der Waferoberfläche verteilt sind Kolloide kleiner 10 nm vorhanden. Im Bereich der Kolloide sind zusätzlich kreisrunde Vertiefungen vorhanden.

Dies könnte auf kolloidale Silberausscheidungen hindeuten, welche während der Salpetersäurebehandlung aufgrund fehlender Glasbedeckung entfernt wurden.

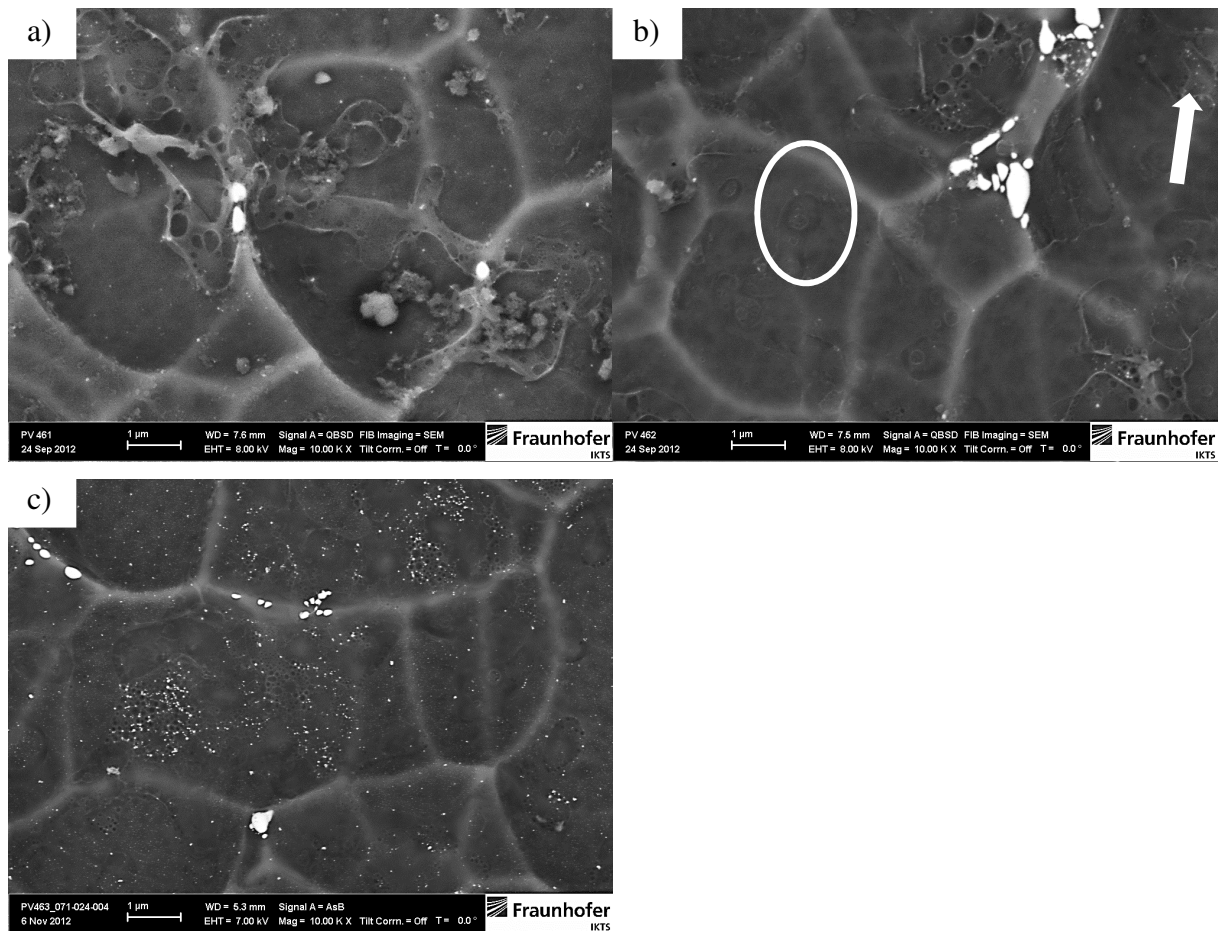


Abbildung 25: FESEM-Aufnahmen von Waferoberflächen mit mittels HNO_3 selektiv geätzter eingebrannter Dispersion (eingebrannt bei jeweils $900\text{ }^\circ\text{C}$) im Elementkontrast mit 10.000-facher Vergrößerung in Abhängigkeit des Glases: a) D1-grob-0.44; b) D2-grob-0.40; c) D3-grob-0.33. Markierungen werden im Text erläutert

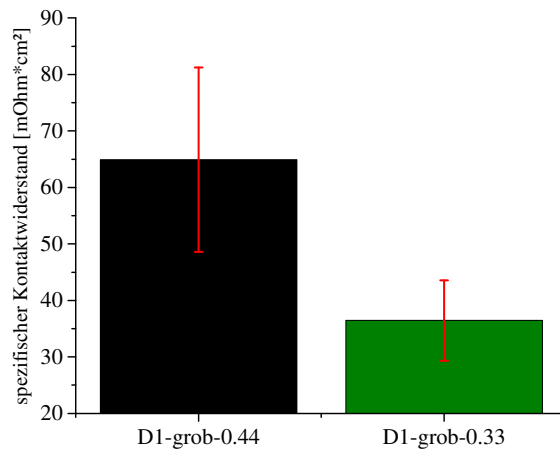


Abbildung 26: spezifische Kontaktwiderstände von Silbermetallisierungen auf Solarzellen eingebrannt bei 900 °C in Abhängigkeit der verwendeten Dispersion: schwarz – D1-grob-0.44, grün – D1-grob-0.33

In Abbildung 26 sind die spezifischen Kontaktwiderstände von Solarzellen eingebrannt bei 900 °C in Abhängigkeit der verwendeten Dispersion (schwarz – D1-grob-0.44, grün – D1-grob-0.33) gezeigt. Mit der Verringerung des NW/ZO-Verhältnisses im Glas von 0,44 auf 0,33 sinkt der spezifische Kontaktwiderstand von 64,9 mΩ*cm² auf 36,5 mΩ*cm².

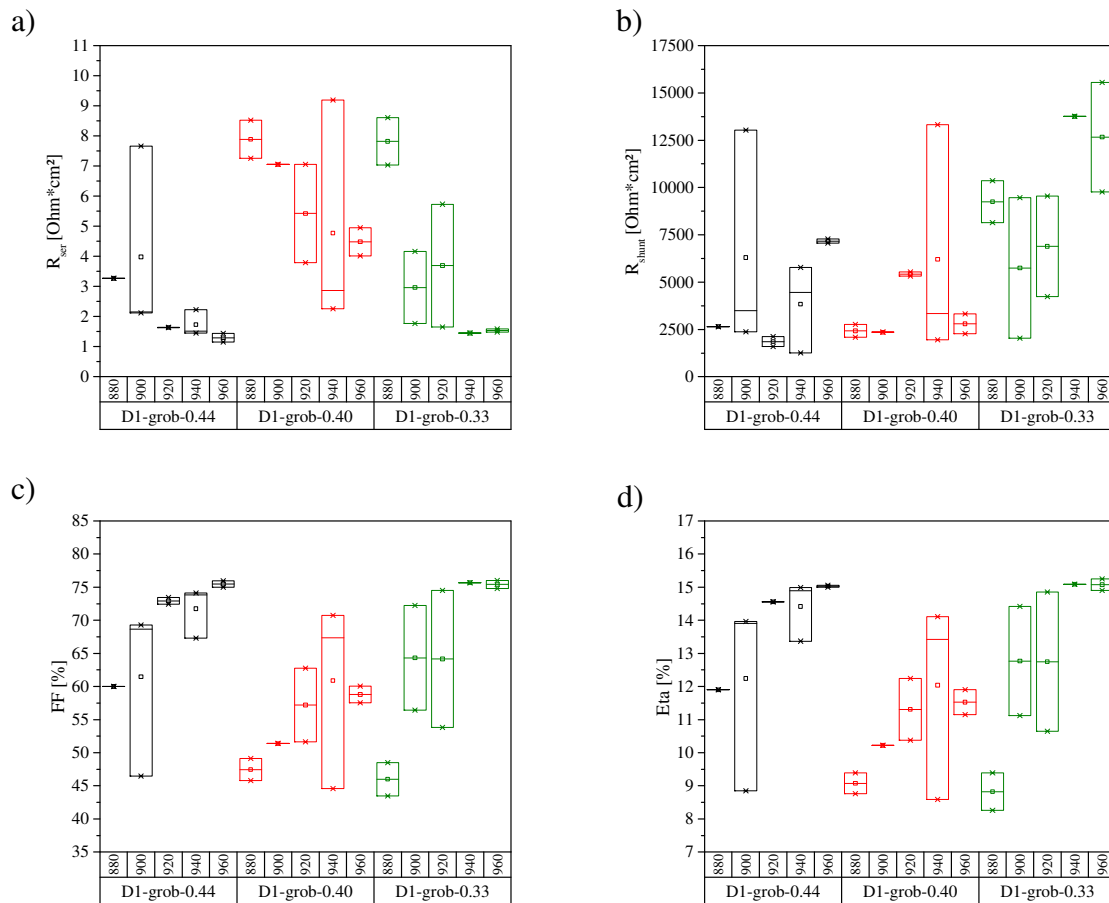


Abbildung 27: Elektrische Kenndaten von Solarzellen in Abhängigkeit von der für die Vorderseitenmetallisierung verwendeten Dispersion (schwarz – D1-grob-0.44; rot – D2-grob-0.40; grün – D3-grob-0.33) und der Soll-Spitzeinbrandtemperatur in Zone 4. a) serieller Widerstand; b) Shunt-Widerstand; c) Füllfaktor; d) Effizienz

In Abbildung 27 sind die elektrischen Kenndaten (Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung sind im Anhang 7.a gezeigt) von Solarzellen in Abhängigkeit von der für die Vorderseitenmetallisierung verwendeten Dispersion und den Einbrandtemperaturen aufgetragen. Die Silberdispersionen bestanden jeweils aus 95 Vol% Silber und 5 Vol% des jeweiligen Glases. Die Soll-Einbrandtemperatur wurde zwischen 880–960 °C in Zone 4 des Infrarotofens variiert. Der serielle Widerstand sinkt für alle Silber-Glas-Dispersionen mit sinkendem $\text{CaO}/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3)$ -Verhältnis in den Gläsern mit steigender Einbrandtemperatur (Abbildung 27-a). Für die Dispersion D1-grob-0.44 und einer Temperatur von 960 °C sinkt R_{ser} auf 1,3 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Die Verringerung des NW/ZO-Verhältnisses auf 0,40 im Glas führt zu einer Erhöhung des seriellen Widerstandes bei allen Temperaturen um Faktor 3. Die weitere Absenkung des Netzwerk-wandler-Zwischenoxid-Verhältnisses auf 0,33 resultiert für diese drei Dispersionen in der stärksten Temperaturabhängigkeit des Widerstandes. Das Minimum liegt bei

1,4 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ und 940 °C. Die Shunt-Widerstände sind für die Dispersionen D1-grob-0.44 sowie D2-grob-0.40 mit den höheren Verhältnissen 0,44 und 0,4 im Glas wenig temperatursensitiv und liegen in einer Größenordnung oberhalb 1500 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ (Abbildung 27-b). Mit dem niedrigsten CaO/Al₂O₃+B₂O₃-Verhältnis von 0.33 im Glas der Dispersion D3-grob-0.33 stellen sich höhere Shunt-Widerstände ein, vor allem bei den Einbrandtemperaturen 940 und 960 °C. Insgesamt liegt R_{shunt} oberhalb von 1000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ und sollte dadurch einen geringen Einfluss auf den Füllfaktor haben.

Sowohl Füllfaktor als auch Effizienz weisen für alle Dispersionen aller drei Gläser denselben Trend auf. Mit steigender Temperatur steigen sowohl FF als auch η ; zudem sinkt die Standardabweichung (Abbildung 27-c sowie Abbildung 27-d). Für das höchste und das niedrigste Verhältnis im Glas der Dispersionen wird das Maximum bei der höchsten Einbrandtemperatur 960 °C erreicht. Für beide beträgt der FF 75,5 %. Resultierend aus den elektrischen Kennwerten beträgt die Effizienz 15,0 % (D1-grob-0.44) und 15,1 % (D3-grob-0.33). Das Maximum für das mittlere Verhältnis liegt bei 940 °C mit 61 % und η von 12 % (D2-grob-0.40).

4.1.2 Einfluss der Ionenradien und -ladung des Netzwerkwandlers

Es soll der Einfluss des Netzwerkwandlers im Glas auf die Silberlösung während des Einbrandes und die Kontaktausbildung während des Einbrandes von Silber-Glas-Dispersionen auf mc-Si untersucht werden. Je kleiner der Netzwerkwandler ist, umso höher ist die Feldstärke bei gleicher Ladung und umso stärker ist die ionische Bindung, beziehungsweise deren Stärke, zwischen Netzwerkwandlerion und Sauerstoff im Glasnetzwerk^[135]; mit steigender Festigkeit dieser Bindung sollte der Silberlösevorgang erschwerter stattfinden. Das zweifach positiv geladene Calcium ist im Vergleich zum ähnlich großen Natrium an zwei Nichtbrückensauerstoffen im Glas und somit nochmals stärker gebunden. Die Silberlösung sollte in diesem Falle im Vergleich zum Na₂O-haltigen Glas verringert werden. In Tabelle 4 (Seite 42) sind die Zusammensetzungen der Gläser Glas-NW-Li, Glas-NW-Na, Glas-NW-Rb sowie Glas-NW-Ca sowie deren optische Basizität aufgeführt. Einerseits wird der Ionenradius des jeweiligen Netzwerkwandlers bei gleichbleibender Ladung (Glas-NW-Li, Glas-NW-Na, Glas-NW-Rb) und andererseits wird die Ladung des Netzwerkwandlers bei vergleichbarem Ionenradius (Glas-NW-Na, Glas-NW-Ca) variiert (Abbildung 28). Silber in ionischer Form ist einfach positiv geladen, hat einen Radius von 113 Å und ist somit vergleichbar zu Natrium.

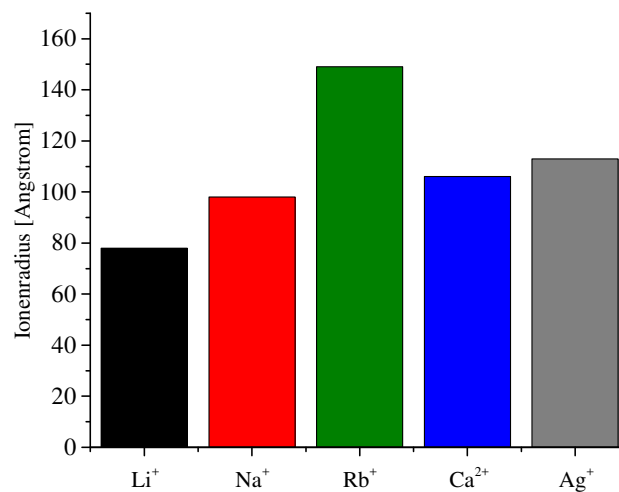


Abbildung 28: Ionenradien der verwendeten Netzwerkwardler Li⁺, Na⁺, Rb⁺ sowie Ca²⁺ im Vergleich zu Ag⁺

In den Abbildung 29–Abbildung 32 sind die linearen Schwindungen der Gläser Glas-NW-Li, Glas-NW-Na, Glas-NW-Rb sowie Glas-NW-Ca (jeweils Striche), des in den Dispersionen verwendeten Silberpulvers (jeweils Strich-Punkt-Punkt) und der entsprechenden Silber-Glas-Dispersionen (jeweils Linie) in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min aufgetragen. Die Gläser mit Alkaliionen als Netzwerkwardler weisen einen vergleichbaren Schwindungsbeginn im Temperaturbereich 480–500 °C auf. Das Glas-NW-Li beginnt bei 501 °C zu schwinden. Das Sinterende liegt bei 534 °C. Der Schwindungsbeginn der zugehörigen Silber-Glas-Dispersion D4-grob-Li liegt bei 350 °C. Die Schwindung weist hierbei drei Bereiche unterschiedlicher Sinterrate auf: Bis 430 °C schwindet die Dispersion mit 0,03 %/K langsam, anschließend wird die Sinterrate durch das erweichende Glas bis 540 °C auf 0,07 %/K erstmals und anschließend durch den Glaseinfluss nochmals auf 0,09 %/K beschleunigt. Das Glas-NW-Na beginnt bei 490 °C mit der Sinterung und endet bei 526 °C. Die zugehörige Silber-Glas-Dispersion D5-grob-Na beginnt bei 340 °C zu schwinden und die maximale Verdichtung wird bei 625 °C erreicht. Vergleichbar zur Dispersion D4-grob-Li sind drei Bereiche mit unterschiedlichen Sinterraten vorhanden, welche mit steigender Temperatur ebenfalls steigen: Eine erste Beschleunigung erfolgt bei 440 °C von 0,04 %/K auf 0,05 %/K und die zweite auf 0,09 %/K bei 520 °C bis zum Schwindungsende. Das Glas-NW-Rb zeigt im Temperaturbereich bis circa 450 °C eine Längenänderung von 4 %. Dies ist auf die Hygroskopie des Rubidiumoxides und der damit verbundenen Wasserabgabe des Glases beim Aufheizen zurückzuführen; eine technische Verwendung ist dadurch allerdings ausgeschlossen. Jedoch kann ein Vergleich zu

den anderen Gläsern zumindest im Rahmen in dieser Arbeit gezogen werden. Der Sinterbeginn liegt bei 465 °C und das Sinterende bei 504 °C. Die Dispersion D6-grob-Rb beginnt bei 370 °C zu sintern und die maximale Verdichtung ist bei 640 °C erreicht. Die Ausdehnung um 0,4 % im Temperaturbereich zwischen 230–370 °C könnte durch die Wasserabgabe des Glases erzeugt sein, welches aufgrund des verdichtenden Silbers nicht entweichen kann. Die Schwindung erfolgt im Bereich bis 530 °C mit einer Sinterrate von 0,09 %/K und anschließend mit einer Rate von 0,11 %/K. Das Glas-NW-Ca weist, wie durch die festere Bindung des zweiwertigen Netzwerkwandlers im Glas zu erwarten war, einen gegenüber den einwertigen Netzwerkwandlern deutlich höheren Schwindungsbeginn auf, welcher bei 629 °C liegt. Das Sinterende ist bei 671 °C erreicht. Die Dispersion D7-grob-Ca beginnt bei 340 °C bis 430 °C zu schwinden. Bis 480 °C ist die Schwindung verzögert. Anschließend sintert die Probe bis 630 °C mit einer Sinterrate von 0,13 %/K dicht.

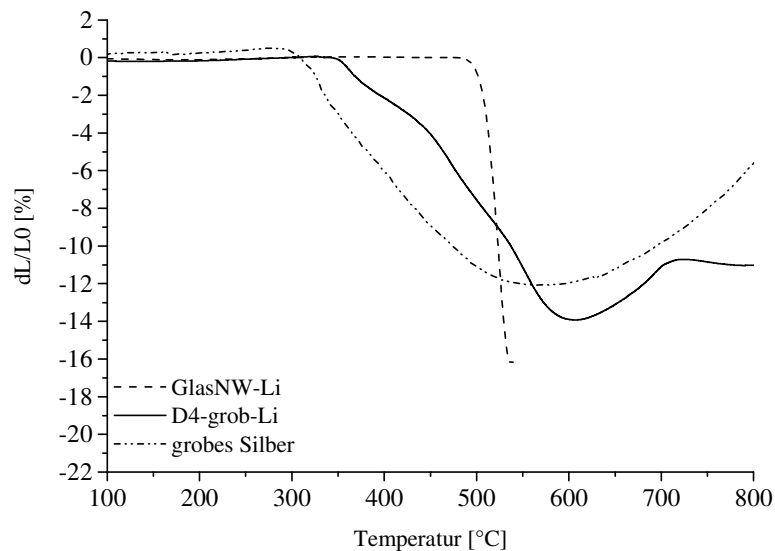


Abbildung 29: Lineare Schwindung Glas-NW-Li (Striche), des in den Silber-Glas-Dispersionen verwendeten groben Silbers (Strich-Punkt-Punkt) sowie der Dispersion D3-grob-Li (Linie) in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min

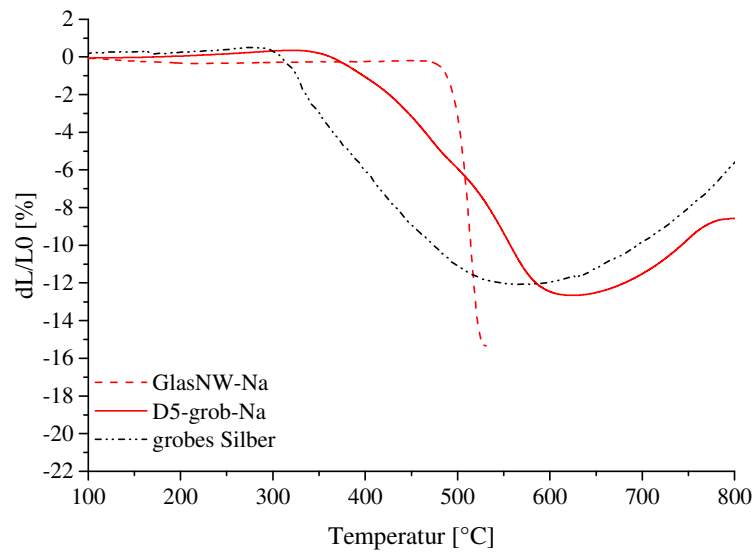


Abbildung 30: Lineare Schwindung des Glas-NW-Na (Striche), des in den Silber-Glas-Dispersionen verwendeten groben Silbers (Strich-Punkt-Punkt) sowie der Dispersion D5-grob-Na (Linie) in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min

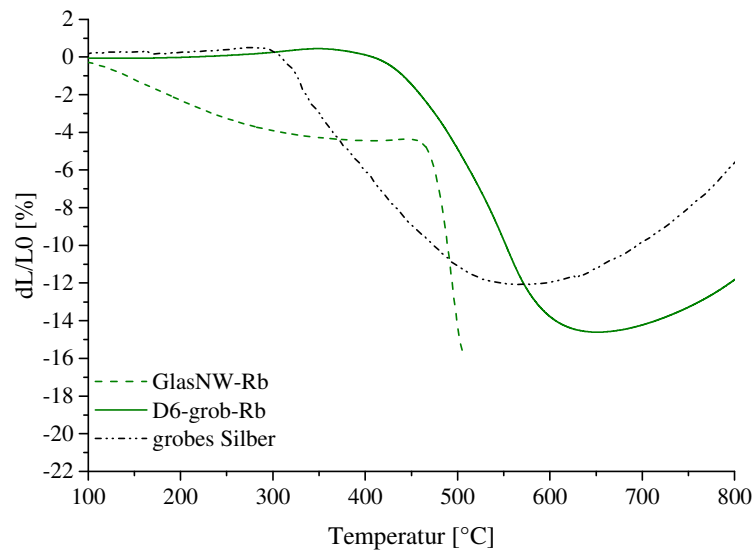


Abbildung 31: Lineare Schwindung des Glas-NW-Rb (Striche), des in den Silber-Glas-Dispersionen verwendeten groben Silbers (Strich-Punkt-Punkt) sowie der Dispersion D6-grob-Rb (Linie) in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min

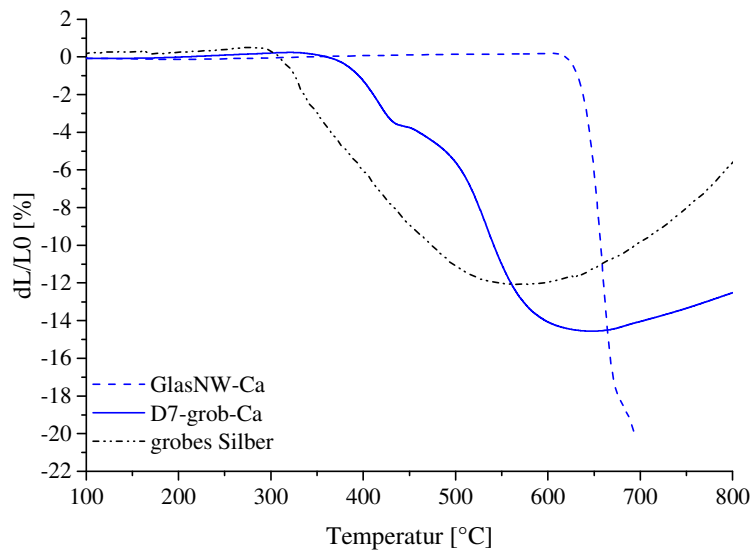


Abbildung 32: Lineare Schwindung des Glas-NW-Ca (Striche), des in den Silber-Glas-Dispersionen verwendeten groben Silbers (Strich-Punkt-Punkt) sowie der Dispersion D7-grob-Ca (Linie) in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min

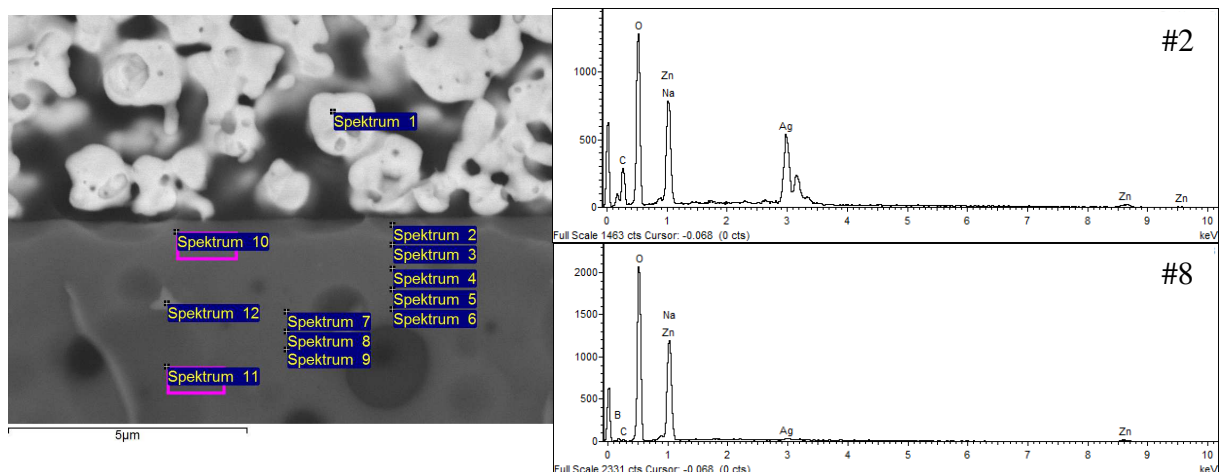


Abbildung 33: FESEM-Querschliff der Grenzfläche Glas-NW-Na und dem groben Silber mit Aufnahmeorten (links) der gemessenen, exemplarisch gezeigten EDX-Spektren (rechts)

Neben der Glasschwindungsbestimmung wird zudem der Diffusionskoeffizient bei 700 °C von Silber in den Gläsern Glas-NW-Li, Glas-NW-Na, Glas-NW-Rb sowie Glas-NW-Ca bestimmt. Hierfür wurde ein Mehrlagenaufbau (Abbildung 33 – links; restlichen Aufnahmen Anhang 7.b) verwendet, welcher aus einer dicht gesinterten Glasschicht auf einem Siliciumwafer besteht, auf die eine Schicht des groben Silbers abgeschieden wurde. Nachfolgend wurden Abbruchbrände durchgeführt und die Proben im FESEM mittels EDX charakterisiert. Zur Abschätzung der Silber-Diffusionskoeffizienten im Glas wird das EDX-Spektrum verwendet, welches noch

Silber-Peaks enthält, aber dessen Anregungsbirne nicht Silber aus der gedruckten Schicht detektieren sollte. Anhand des bekannten Einbrandprofils und der durch EDX-Messungen bestimmten Eindringtiefe des Silbers im Glas kann der Diffusionskoeffizient mittels folgender Gleichung abgeschätzt werden^[136]:

$$D = \frac{x^2}{4t} \quad \text{Gl. 16}$$

In Gl. 16 entspricht D – Diffusionskoeffizient Silber in Glas, x – Eindringtiefe Silber in Glas in cm und t – Zeit in Sekunden. Die daraus erhaltenen Koeffizienten bei einer Einbrandtemperatur von 700 °C sind nachfolgend in Abbildung 34 dargestellt.

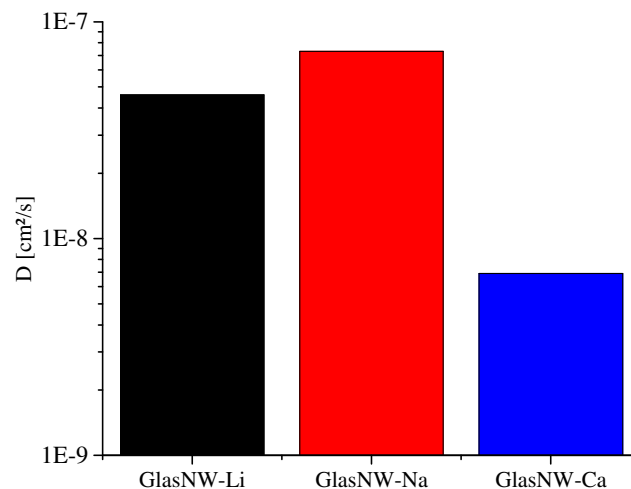


Abbildung 34: Diffusionskoeffizienten von Silber in den jeweiligen Gläsern (schwarz – Glas-NW-Li; rot – Glas-NW-Na; blau – Glas-NW-Ca) bei einer Einbrandtemperatur von 700 °C und einer Haltezeit von 1 s

Die erhaltenen Diffusionskoeffizienten liegen für die Gläser Glas-NW-Li sowie Glas-NW-Na mit $4,6 \cdot 10^{-8}$ cm²/s beziehungsweise $7,3 \cdot 10^{-8}$ cm²/s in einem vergleichbaren Bereich. Für das Glas-NW-Rb konnte mit der beschriebenen Methode kein Diffusionskoeffizient bestimmt werden. Der Wert für Glas-NW-CA beträgt $6,9 \cdot 10^{-9}$ cm²/s und ist wie erwartet eine Zehnerpotenz niedriger als für die alkalihaltigen Gläser.

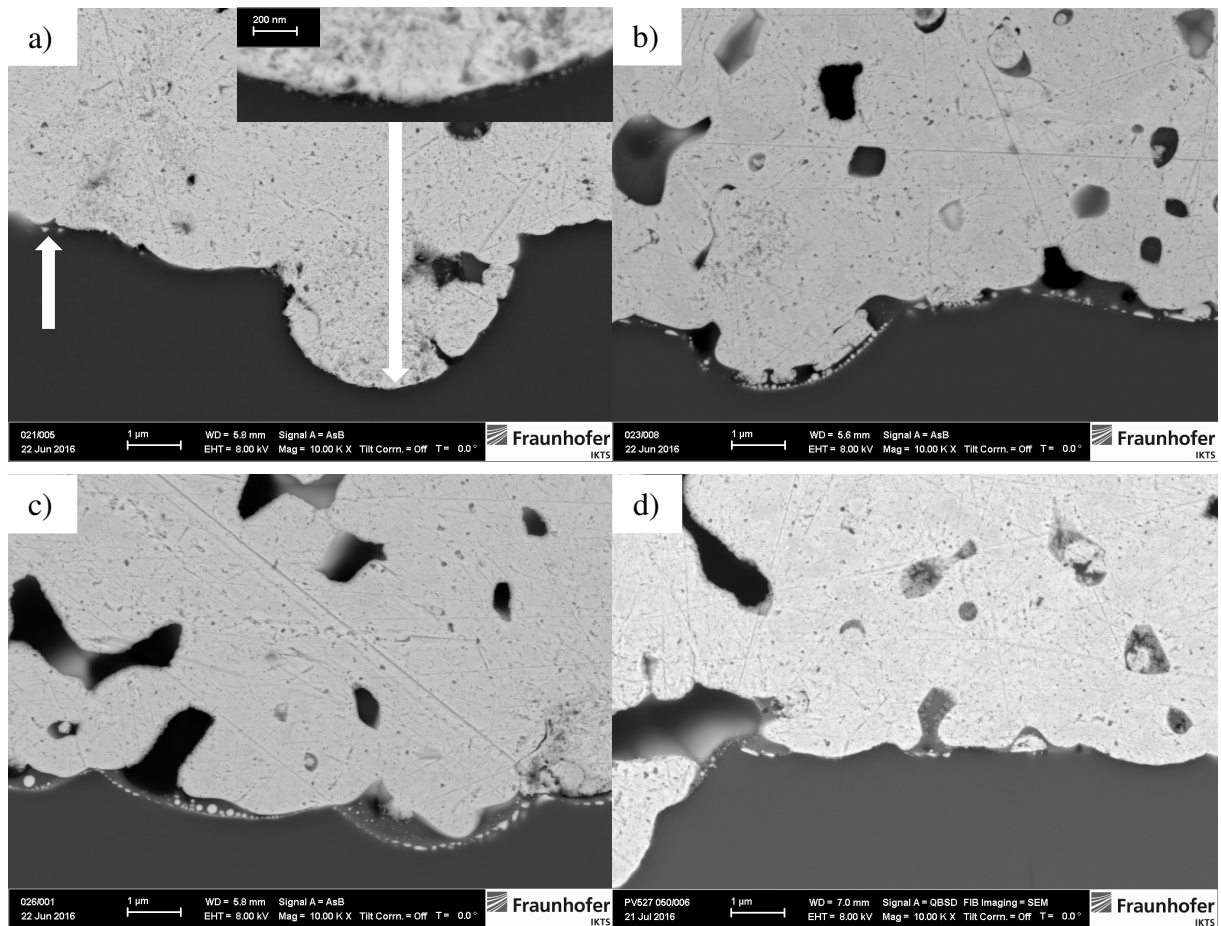


Abbildung 35: FESEM-Aufnahmen von Querschliffen der Grenzfläche zwischen eingebrannter Dispersion und Waferoberfläche (eingebrannt bei jeweils 900 °C) im Elementkontrast mit 10.000-facher Vergrößerung in Abhängigkeit des verwendeten Glases: a) D4-grob-Li (kleines Bild mit 40.000-facher Vergrößerung); b) D5-grob-Na; c) D6-grob-Rb; d) D7-grob-Ca. Markierungen werden im Text erläutert

In Abbildung 35 sind FESEM-Aufnahmen von Querschliffen der Grenzfläche zwischen eingebrannter Dispersion und Waferoberfläche bei konstanter Einbrandtemperatur von 900 °C gezeigt (a) D4-grob-Li; b) D5-grob-Na; c) D6-grob-Rb; d) D7-grob-Ca). Die amorphe Glasschicht zwischen eingebrannter Dispersion und Wafer ist bei Verwendung des Glas-NW-Li bis zu circa 70 nm dünn und von gleichmäßiger Dicke (Abbildung 35-a). In dieser sogenannten ultradünnen Schicht (<100 nm) sind Silbernanokolloide bis zu einer Größe von 35 nm enthalten (rechte Pfeilmarkierung markiert Aufnahmeort des kleinen Bildes in Abbildung 35-a). Zudem sind vereinzelt Kristallite mit einer lateralen Ausdehnung von bis zu 170 nm und vertikalen Ausdehnung ins Silicium von 100 nm vorhanden (linke Pfeilmarkierung in Abbildung 35-a). Die Mikrostruktur des Grenzgefüges zwischen der eingebrannten Dispersion D5-grob-Na ist durch eine unregelmäßige Glasschicht gekennzeichnet (Abbildung 35-b). Die amorphe Grenzschicht ist bis zu 530 nm dick und teilweise sind Poren vorhanden. Silberausscheidungen sind

über die gesamte Waferoberfläche gleichmäßig verteilt. Die Kolloide sind dabei bis zu 130 nm groß. Die Kristallite sind bis zu 460 nm lateral und 100 nm vertikal groß. Eine vergleichbare Morphologie weist das Grenzgefüge bei Verwendung der Dispersion D6-grob-Rb auf (Abbildung 35-c). Die amorphe Grenzschicht ist von unregelmäßiger Dicke (bis zu 730 nm) und von Silberkolloiden mit Durchmessern bis zu 200 nm durchsetzt, welche überwiegend im linken Teil der Aufnahme zu erkennen sind. Das Grenzgefüge im rechten Teil des Bildes enthält weniger Kolloide und die Silberausscheidungen sind in diesem Bereich hauptsächlich Kristallite mit einer Größe von bis zu 200 nm, sowohl lateral als auch vertikal. Sowohl bei der D6-grob-Rb als auch bei D5-grob-Na sind keine Bereiche vorhanden, in denen die Glasschicht als ultradünn (dünner als 100 nm; vergleichbar zu D4-grob-Li) bezeichnet werden kann. Im Gegensatz dazu sind bei Verwendung der Dispersion D7-grob-Ca sowohl entsprechende Bereiche als auch Glasschichtdicken vergleichbar zu D5-grob-Na und D6-grob-Rb zu finden. Die Dicke der Glasschicht schwankt von 30–400 nm. In den Bereichen mit dicker amorpher Grenzschicht sind hauptsächlich Kristallite zu finden, während die dünnen Schichten von Kolloiden durchsetzt sind, welche maximal 100 nm groß sind.

Zur Aufklärung von Unterschieden in der Grenzflächenzusammensetzung der verschiedenen Silberausscheidungsbereiche zwischen eingebrannter Silber-Glas-Dispersion D6-grob-Rb und dem Silicium (Abbildung 35-c) wurden EDX-Messungen durchgeführt. In Abbildung 36 – links ist die FESEM-Aufnahme eines Querschliffes der eingebrannten Dispersion D6-grob-Rb abgebildet. Jeweils an den mit Pfeilen markierten Punkten wurden EDX-Spektren aufgenommen: Spektrum #1 im Bereich der kolloidalen Silberausscheidungen und Spektrum #3 im Bereich der Kristallite. Die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 36 – rechts dargestellt. In beiden Spektren sind die Elemente Ag (Metallisierung), Si (Wafer), Zn (Glas), O und C vorhanden. Der Kohlenstoff resultiert aus der C-Beschichtung der Probe während der Präparation für die FESEM-Aufnahmen, welcher verwendet wird, um elektrische Aufladungen während der Aufnahmen zu vermeiden. Spektrum #1 enthält neben den genannten Elementen zusätzlich einen Peak bei 0,39 keV, welcher Stickstoff zugeordnet werden kann. Für weitere Untersuchungen des Kontaktgefüges wurden von den in Abbildung 35 gezeigten Proben zudem Rückätzungen angefertigt, um die Art und Verteilung der Silberausscheidungen unter den Leiterzügen sichtbar zu machen.

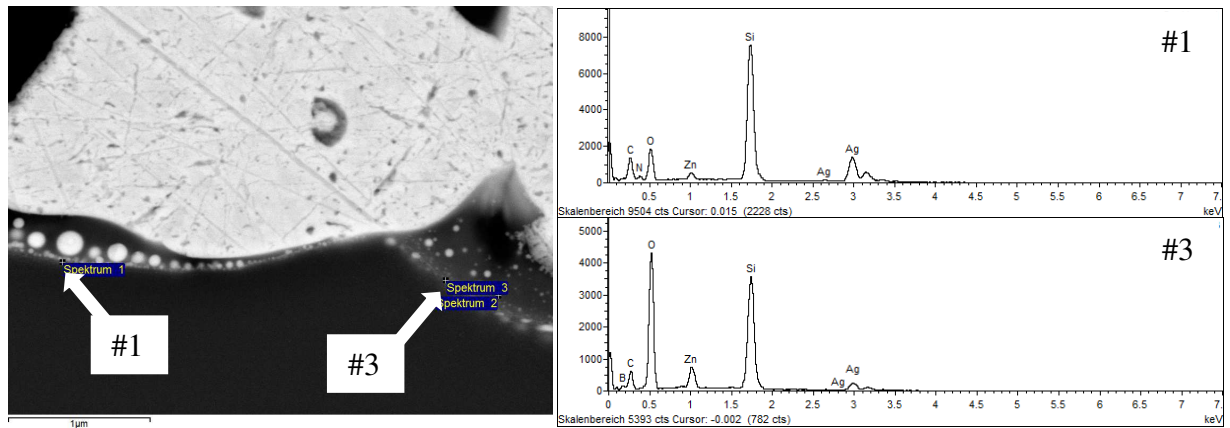


Abbildung 36: Querschnitt der Grenzfläche zwischen eingetragener Dispersion D6-grob-Rb und Waferoberfläche mit Aufnahmeorten (links) der gemessenen EDX- Spektren (rechts)

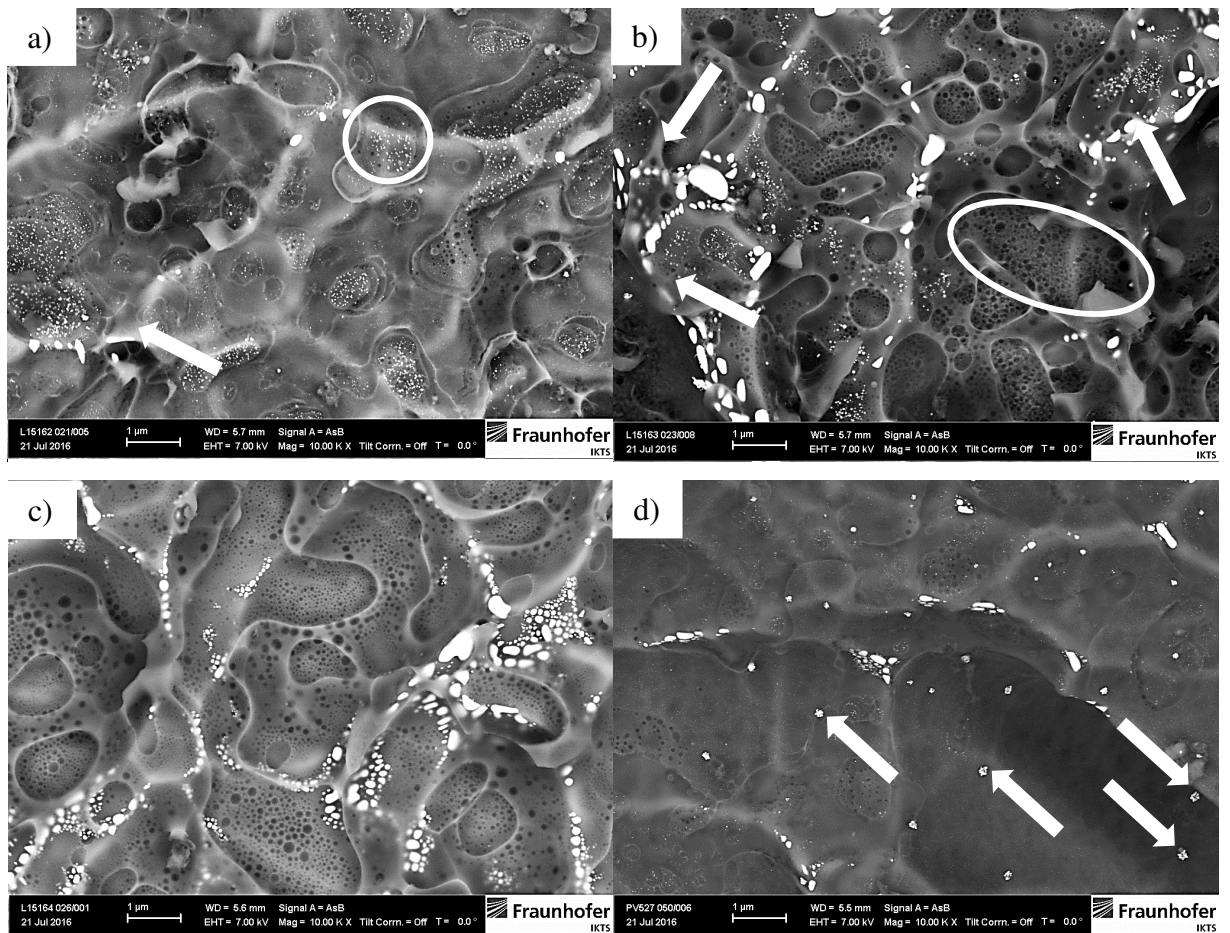


Abbildung 37: FESEM-Aufnahmen von Waferoberflächen mit mittels HNO_3 selektiv geätzter eingetragener Dispersion (eingetragene bei jeweils 900°C) im Elementkontrast mit 10.000-facher Vergrößerung in Abhängigkeit des Glases: a) D4-grob-Li; b) D5-grob-Na; c) D6-grob-Rb; d) D7-grob-Ca. Markierungen werden im Text erläutert

Abbildung 37 zeigt FESEM-Aufnahmen zwischen Silbermetallisierungen und Wafer nach der Rückätzung des Silbers mit Salpetersäure. Anhand dieser Aufnahmen können Rückschlüsse über die Gleichmäßigkeit der Glasschicht sowie der Art und Verteilung der Silberausscheidung erfolgen. Die Waferoberfläche mit mittels HNO_3 selektiv geätzter eingebrannter Dispersion D4-grob-Li ist regelmäßig (Abbildung 37-a) und durchsetzt mit Nanokolloiden. Diese sind vergleichbar zur Abbildung 35-a kleiner als 200 nm. Die größeren Kolloide sind nicht über die gesamte Waferoberfläche verteilt, sondern in Bereichen akkumuliert (Ringmarkierung Abbildung 37-a). Abbildung 38 zeigt eine 50.000-fache Vergrößerung der Waferoberfläche. Neben den Akkumulationen sind Kolloide mit einem Durchmesser kleiner 25 nm zu erkennen (Abbildung 38-a). Vereinzelt sind Kristallite auf den Texturerhöhungen zu sehen (Pfeilmarkierung Abbildung 37-a). Die amorphe Grenzschicht, welche nach der selektiven Rückätzung der Dispersion D5-grob-Na auf der Waferoberfläche verlieb (Abbildung 37-b), ist unregelmäßig und zeigt Erhöhungen sowie bis zu 300 nm große, kreisförmige dunkle Bereiche (Kreismarkierung Abbildung 37-b). Auf den Texturerhöhungen sind Kristallite im Größenbereich von 250–870 nm. Einige der Kristallite sind von einer dickeren Glasschicht bedeckt (Pfeilmarkierung Abbildung 37-b). Zudem sind in den Kristallit-Regionen Kolloide vorhanden. Vergleichbar zum Grenzgefüge der Dispersion D5-grob-Na-Glas ist das der Silber-Glas-Dispersion D6-grob-Rb (Abbildung 37-c). Es sind sowohl die Strukturen von geätzten Kolloiden sowie Kristallite, welche teilweise von Glas bedeckt sind, auf den Texturerhöhungen vorhanden. Nanokolloide in der Glasschicht hingegen sind nicht nachweisbar. Die Glasschicht ist inhomogen über der Waferoberfläche verteilt. Bei der Verwendung vom Glas-NW-Ca in der Silberdispersion D7-grob-Ca ist die amorphe Grenzschicht regelmäßig und dünn über der gesamten Waferoberfläche zu finden (Abbildung 37-d). Auf den Erhöhungen sind Kristallite bis zu einer Größe von 400 nm zu erkennen. Bei den Nanokolloiden sind sowohl die Strukturen von geätzten als auch Agglomerate von Kolloiden zu erkennen (Pfeilmarkierung Abbildung 37-c). Neben den bis zu 50 nm großen Partikeln sind zudem Nanopartikel im Größenbereich kleiner 15 nm zu erkennen (Abbildung 38-b), welche die gesamte Glasschicht durchsetzen.

Die bisherigen Untersuchungen zeigen, dass der Silbertransport vom verwendeten Netzwerk-wandler im Glas abhängig ist. Die Verwendung von großen, einwertigen Alkaliionen (Na^+ und Rb^+) resultiert in einem erhöhten Silberanteil in der amorphen Grenzschicht im Gegensatz zum kleineren Lithium- oder zweiwertigen Calciumion; dies korreliert mit der Feldstärke und der Stärke der ionischen Bindung im Glasnetzwerk zwischen NBO und Netzwerk-wandlerkation.

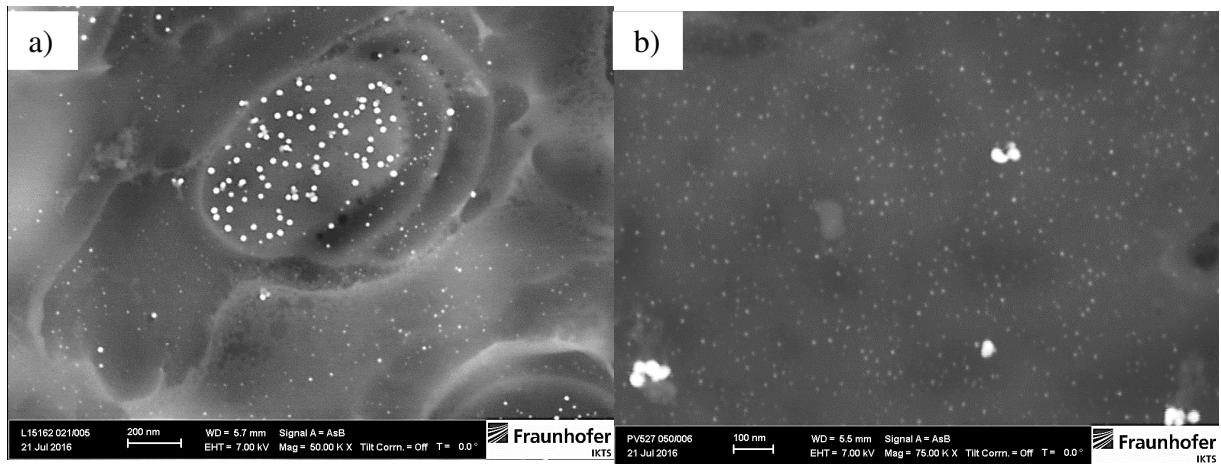


Abbildung 38: FESEM-Aufnahmen von Waferoberflächen nach selektiver Rückätzungen mit HNO_3 der eingebraunten Dispersion (eingebraunt bei jeweils 900°C) im Elementkontrast mit: a) 50.000-facher Vergrößerung für D4-grob-Li sowie b) 75.000-facher Vergrößerung für D7-grob-Ca

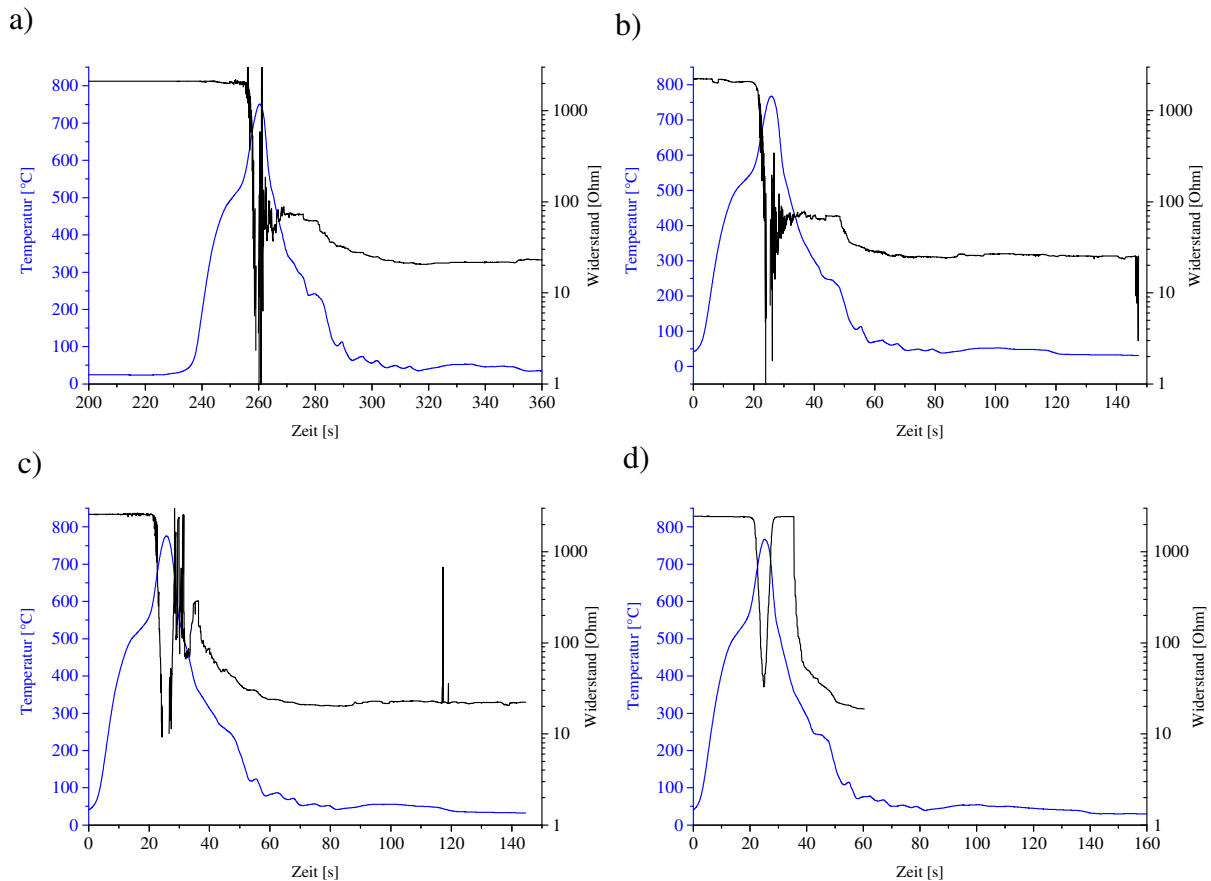


Abbildung 39: *in-situ*-Kontaktwiderstandsmessungen von Silber-Glas-Dispersionen zu Silicium in Abhängigkeit des Netzwerkwandlers im Glas bei gleichem Einbrandprofil: a) D4-grob-Li; b) D5-grob-Na; c) D6-grob-Rb; d) D7-grob-Ca

Zur näheren Untersuchung der Kontaktausbildung während des Einbrandes von Dispersionen zur Kontaktierung von multikristallinem Silicium wurden *in-situ*-Kontaktwiderstandsmessungen durchgeführt. Diese sind in Abbildung 39 in Abhängigkeit des in den Dispersionen verwendeten Glases abgebildet. Das Einbrandprofil ist für alle Dispersionen identisch und wurde anhand der höchsten Effizienz von Solarzellen mit der Metallisierung mit Silber-Dispersionen D5-grob-Na ausgewählt. Der anfängliche hohe Widerstand resultiert aus der elektrisch isolierenden ARC – ein Widerstand zwischen den beiden Leitfingern kann nicht gemessen werden und so entspricht dieser dem Vorwiderstand der verwendeten Schaltung. Der Widerstand für die D4-grob-Li (Abbildung 39-a) fällt bei 550 °C ab. Anschließend wird ein Widerstandsminimum bei 750 °C und 5 Ω durchlaufen. Die darauffolgenden Schwankungen beginnen bei der maximalen Einbrandtemperatur und resultieren in einem Maximum von 67 Ω bei 590 °C während der Abkühlung. Ab 400 °C wird ein Widerstandsplateau mit geringen Schwankungen erreicht. Bei 230 °C fällt der Widerstand ab und erreicht bei Temperaturen unterhalb von 100 °C den finalen Wert von 27 Ω. Der Verlauf des *in-situ*-Kontaktwiderstands für die D5-grob-Na (Abbildung 39-b) ist vergleichbar. Nach dem Abfall bei 600 °C wird ein Minimum von 15 Ω (760 °C) erreicht. Während der Abkühlphase des Einbrandprofils treten schnelle Widerstandsänderungen auf. Während des Widerstandschwankens wird mit einem Wert größer als 2000 Ω bei 560 °C ein Maximum durchlaufen. Bei 477 °C tritt ein Minimum von 72 Ω gefolgt von einem Maximum mit 290 Ω bei 394 °C auf. Anschließend fällt der Widerstand ab und erreicht vergleichbar zur D4-grob-Li bei Temperaturen kleiner 100 °C den finalen Wert von 20 Ω. Die Dispersion D6-grob-Rb (Abbildung 39-c) weist einen ähnlichen Widerstandsverlauf auf: Der Widerstand fällt bei 560 °C ab und durchläuft ein Minimum bei 733 °C und 7 Ω. Bei einer Erhöhung der Temperatur von 5 K wird ein Maximum bei 738 °C von mehr als 2000 Ω durchlaufen. Während der Abkühlphase wird ein Minimum bei 507 °C und 38 Ω erreicht. Anschließend steigt der Widerstand auf ein kurzes Plateau an, um bei Temperaturen kleiner 250 °C den Endwiderstand von 24 Ω zu erreichen. Der Verlauf des *in-situ*-Widerstandes der Silber-Dispersion D7-grob-Ca ist deutlich verschieden von den Dispersionen der Gläser, welche einwertige Alkalien enthalten (Abbildung 39-d). Der Widerstand wird bei 626 °C geringer, durchläuft bei 767 °C und 33 Ω ein Minimum und anschließend steigt der Widerstand auf den Initialwert an. Während der Abkühlung fällt der Widerstand dann bei 356 °C erneut ab und erreicht bei Temperaturen < 100 °C den finalen Wert von 19 Ω.

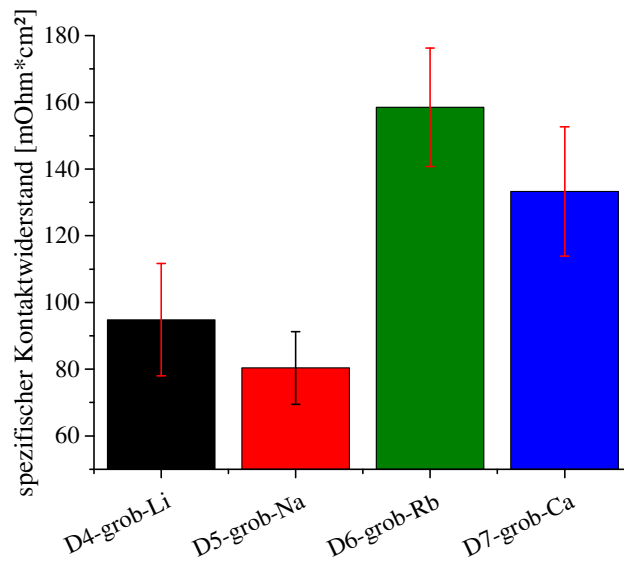


Abbildung 40: spezifische Kontaktwiderstände der Silbermetallisierungen auf Solarzellen eingebrannt bei 900 °C in Abhängigkeit des Netzwerkwandlers im verwendeten Glas: schwarz – D4-grob-Li, rot – D5-grob-Na, grün – D6-grob-Rb sowie blau – D7-grob-Ca

In Abbildung 40 sind die spezifischen Kontaktwiderstände von Solarzellen mit eingebrannter Silbermetallisierung bei 900 °C in Abhängigkeit des im Glas verwendeten Netzwerkwandlers gezeigt. Der Kontaktwiderstand für die Dispersion D4-grob-Li beträgt 94,8 mΩ*cm² und für D5-grob-Na 80,4 mΩ*cm². Für die Dispersion D6-grob-Rb liegt ρ_c bei 158 mΩ*cm² und für die Dispersion D7-grob-Ca liegt der spezifische Kontaktwiderstand bei 133 mΩ*cm².

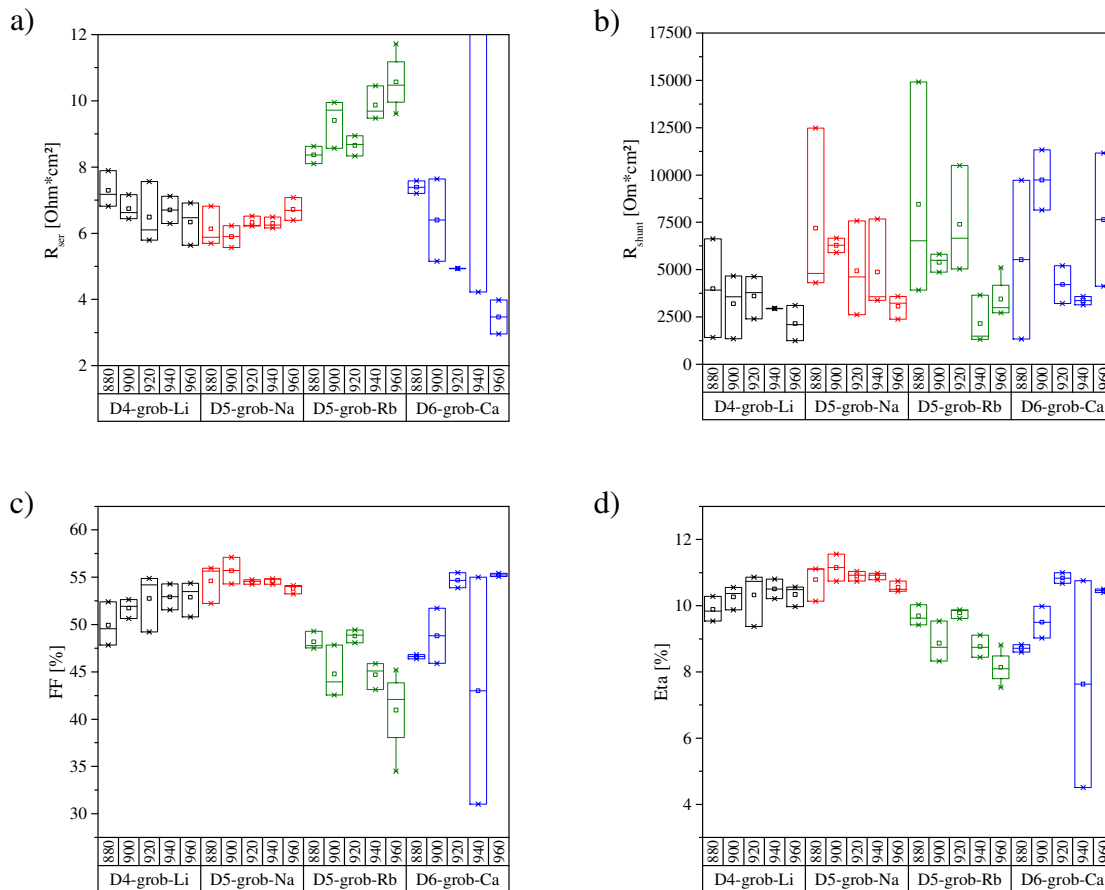


Abbildung 41: Elektrische Kenndaten von Solarzellen in Abhängigkeit vom Netzwerkwandler im für die Silberdispersion verwendeten Glas (schwarz – D4-grob-Li, rot – D5-grob-Na, grün – D6-grob-Rb sowie blau – D7-grob-Ca) und der Soll-Spitzeinbrandtemperatur in Zone 4: a) serieller Widerstand; b) Shunt-Widerstand; c) Füllfaktor; d) Effizienz

In Abbildung 41 sind die elektrischen Kenndaten in Abhängigkeit vom verwendeten Netzwerkwandler in der für die Dispersion verwendeten Gläser (schwarz – D4-grob-Li, rot – D5-grob-Na, grün – D6-grob-Rb sowie blau – D7-grob-Ca; Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung sind in Anhang 7.c abgebildet) und der Einbrandtemperatur der Solarzellen gezeigt. Der serielle Widerstand in Abbildung 41-a sinkt für die Metallisierung D4-grob-Li bei Erhöhung der Einbrandtemperatur von $7,3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (880 °C) auf $6,3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (960 °C). R_{ser} steigt für die Dispersion D5-grob-Na mit steigender Einbrandtemperatur von $6,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ auf $6,7 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Für die Metallisierung D6-grob-Rb und D7-grob-Ca ist der Temperatureinfluss beim seriellen Widerstand im Vergleich der Gläser am deutlichsten erkennbar. Für D6-grob-Rb steigt der Widerstand mit der Einbrandtemperatur von $8,4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ bei 880 °C auf $10,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ bei 960 °C an. Einen gegenläufigen Trend zeigt R_{ser} bei D7-grob-Ca: Der Widerstand sinkt von

7,4 auf 3,5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ mit steigender Einbrandtemperatur von 880 auf 960 °C. Der Shunt-Widerstand liegt für alle Temperatur-Dispersion-Kombinationen oberhalb von 2500 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ und sinkt für die Metallisierungen von Gläsern mit den einwertigen Netzwerk wandlerionen mit steigender Einbrandtemperatur ab. Die Dispersion D7-grob-Ca zeigt hingegen keinen eindeutigen Einbrandtemperatur-Trend. Bei 920 °C und 940 °C liegt der Shunt-Widerstand unterhalb 5000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ und darüber für die restlichen Einbrandtemperaturen.

Der Füllfaktor folgt für alle Silber-Glas-Dispersionen dem seriellen Widerstand. Mit durchschnittlich 55 % wird mit der Dispersion D5-grob-Na der höchste und über alle Einbrandtemperaturen zudem der stabilste Füllfaktor erreicht. In Kombination aller elektrischen Kenndaten resultiert eine maximale Effizienz von 11,1 % (900 °C). D4-grob-Li erreicht mit einem durchschnittlichen FF von 52,5 % eine Effizienz von 10,5 % (920 °C). Der Füllfaktor der Metallisierung D6-grob-Rb liegt unter 50 % (880 °C) und sinkt mit steigender Einbrandtemperatur auf 40 % ab. Diese Kenndaten resultieren in Effizienzen zwischen 8–10 %. Bei der Dispersion D7-grob-Ca wird ein Maximum im Füllfaktor bei der höchsten Einbrandtemperatur mit 55 % erreicht. Bei der Effizienz hingegen liegt das Maximum mit 10,8 % bei einer Einbrandtemperatur von 920 °C.

4.1.3 Einfluss von polyvalenten Zwischenoxiden im Glas

Um die Redox-Eigenschaften des in der Metallisierungsdispersion enthaltenen Glases und deren Einfluss auf den Silbertransportmechanismus zu untersuchen, werden zwei ternäre Gläser mit polyvalenten Ionen verwendet. Das im Glas-PI-Pb enthaltene Blei kann in unterschiedlichen Oxidationsstufen als Pb(II)-oxid, Pb(II, IV)-oxid und Pb(IV)-oxid vorliegen. Ebenfalls drei Oxide kann das im Glas-PI-Sb enthaltene Antimon ausbilden: Antimon(III)-oxid, Antimon(III, V)-oxid und Antimon(V)-oxid. Die Zusammensetzungen der Gläser sind in Tabelle 5 aufgeführt. Zudem wird ein Vergleich zum Glas-NW-Li ohne polyvalentes Ion gezogen.

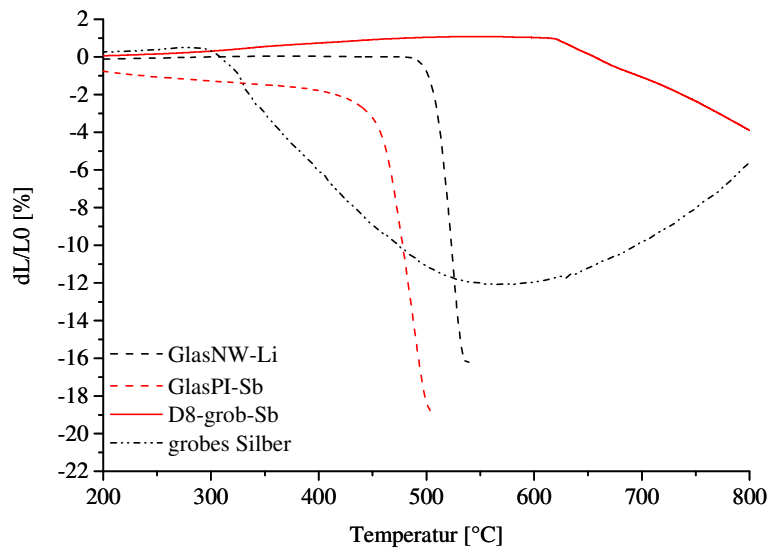


Abbildung 42: Lineare Schwindung des Glas-PI-Sb (rote Striche) im Vergleich zum Glas-NW-Li ohne polyvalente Ionen (schwarze Punkte), des in der Silber-Glas-Dispersion verwendeten groben Silbers (Strich-Punkt-Punkt) sowie der Dispersion D8-grob-Sb (rote Linie) in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min

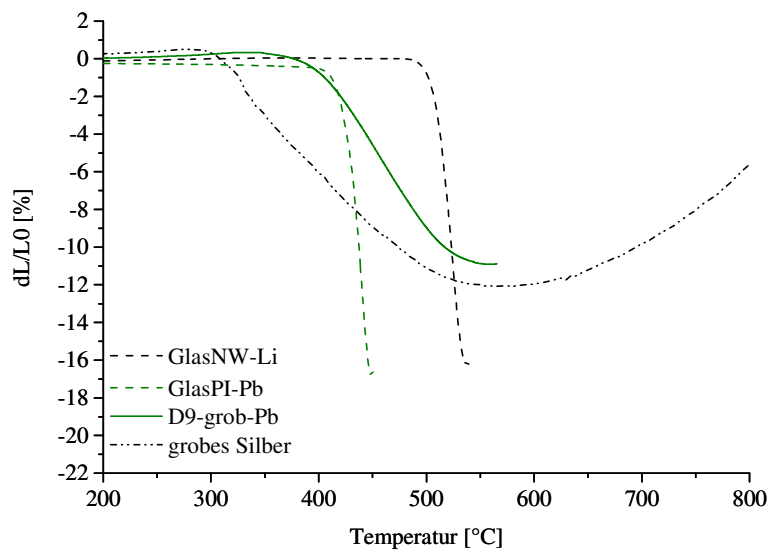


Abbildung 43: Lineare Schwindung des Glas-PI-Pb (grüne Striche) im Vergleich zum Glas-NW-Li ohne polyvalente Ionen (schwarze Punkte), des in der Silber-Glas-Dispersion verwendeten groben Silbers (Strich-Punkt-Punkt) sowie der Dispersion D9-grob-Pb (grüne Linie) in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min

Abbildung 42 und Abbildung 43 zeigen die linearen Schwindungen des Glas-PI-Sb und des Glas-PI-Pb im Vergleich zum Glas-NW-Li ohne polyvalente Ionen sowie des in den Silberdispersionen verwendeten groben Silbers und die entsprechenden Silberdispersionen D8-grob-Sb und D9-grob-Pb in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min. Der Schwindungsbeginn des Glas-PI-Sb liegt bei 445 °C. Das Schwindungsende ist bei 500 °C erreicht. Das anfängliche Schwinden um 2 % des Glases bis zum eigentlichen Schwindungsbeginn konnte in Wiederholungsmessungen bestätigt werden. Die genaue Ursache kann jedoch nicht geklärt werden. Ab 500 °C dehnt sich die Probe wieder aus, was mit einer möglichen Sauerstoffaufnahme des im Glas enthaltenen Sb_2O_3 korreliert werden kann. Die Silber-Glas-Dispersion D8-grob-Sb beginnt bei 615 °C mit einer Sinterrate von 0,03 %/K zu schwinden. Bis zu dieser Temperatur dehnt sich die Probe um 1 % aus. Im untersuchten und für den Einbrand von Solarzellen relevanten Temperaturbereich bis 830 °C kann keine maximale Verdichtung gemessen werden. Der Schwindungsbeginn des Glas-PI-Pb liegt bei 415 °C. Die vollständige Verdichtung ist bei 444 °C erreicht. Die Dispersion D9-grob-Pb beginnt bei 340 °C (Sinterrate 0,09 %/K) zu schwinden und erreicht vergleichbar zum verwendeten Silberpulver die maximale Verdichtung bei 550 °C. Die Schwindung beider Gläser mit polyvalenten Ionen erfolgt somit bei niedrigeren Temperaturen als die des Glas-NW-Li.

Der Diffusionskoeffizient von Silber im Glas-PI-Sb beträgt $2,8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Abbildung 44 – rot) und ist somit eine Zehnerpotenz niedriger als der Koeffizient für das Glas-NW-Li ohne polyvalente Ionen. Der Koeffizient für das Glas-PI-Pb beträgt $5,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ und ist vergleichbar zum Glas-NW-Li.

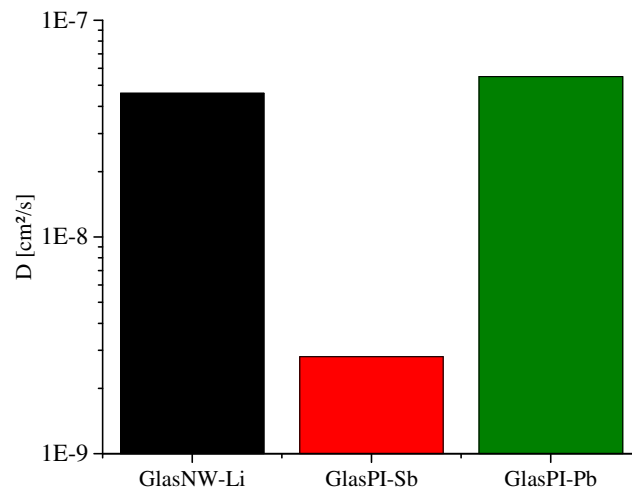


Abbildung 44: Diffusionskoeffizienten von Silber in den jeweiligen Gläsern (schwarz – Glas-NW-Li; rot – Glas-PI-Sb; grün – Glas-PI-Pb) bei einer Einbrandtemperatur von 700 °C und einer Haltezeit von 1 s; zugehörigen FESEM-Aufnahmen mit EDX-Spektren befinden sich im Anhang 7.d

Die in Abbildung 45 gezeigten Querschliffe wurden mit 5.000-facher Vergrößerung im Elementkontrast aufgenommen. Für die D8-grob-Sb (Abbildung 45-a) ist eine dünne Glasschicht auf der Waferoberfläche zu erkennen. In dieser sind Nanokolloide mit einem Durchmesser bis zu 100 nm eingebettet. Das Grenzgefüge zwischen Metallisierung und Wafer ist porös. Vereinzelt sind Kristallite zu erkennen (Pfeilmarkierung Abbildung 45-a). Das Grenzgefüge zwischen der Dispersion D9-grob-Pb und Waferoberfläche (Abbildung 45-b) zeigt

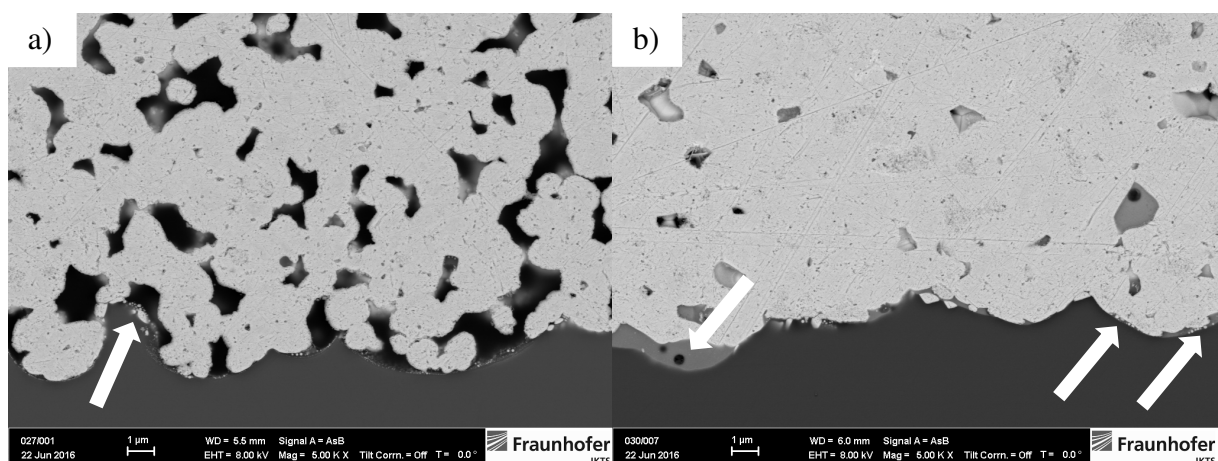


Abbildung 45: FESEM-Aufnahmen von Querschliffen der Grenzfläche zwischen eingebrannter Dispersion und Waferoberfläche im Elementkontrast mit 10.000-facher Vergrößerung in Abhängigkeit des verwendeten Glases: a) D8-grob-Sb (eingebrannt bei 960 °C Soll-Temperatur); b) D9-grob-Pb (eingebrannt bei 900 °C Soll-Temperatur). Markierungen werden im Text erläutert

eine unregelmäßige, bis zu 1,2 µm dicke Glasschicht. In der Waferoberfläche sind Silberkristallite zu finden, welche bis zu 800 nm lateral groß sind. Die Eindringtiefen ins Silicium sind bis zu 400 nm. In den Bereichen mit dicker Glasschicht sind Poren, während in Bereichen mit dünner Glasschicht Kolloide zu finden sind (Pfeilmarkierung Abbildung 45–b).

In Abbildung 46 sind eine höhere Vergrößerung eines Querschliffes der D8-grob-Sb sowie zwei EDX-Spektren mit zugehörigen Aufnahmeorten gezeigt. Im Bereich von Spektrum 1 sind mehrere Schichten auf der Waferoberfläche zu erkennen. Darauf ist eine Schicht, welche mit Nanokolloiden durchsetzt ist. Es konnte nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden, welche Zusammensetzung diese aufweist. In Spektrum 1 wird Stickstoff bei 0,39 keV angezeigt. Spektrum 5 zeigt Peaks für Silber, Silicium, Sauerstoff sowie Stickstoff. Ein Nachweis des Glases in Form eines Antimon-Peaks (3,2 keV) kann erbracht werden. In der Schicht zwischen dem Aufnahmeort des Spektrums 1 und der Silbermetallisierung ist eine Glasschicht, welche größere Kolloide enthält.

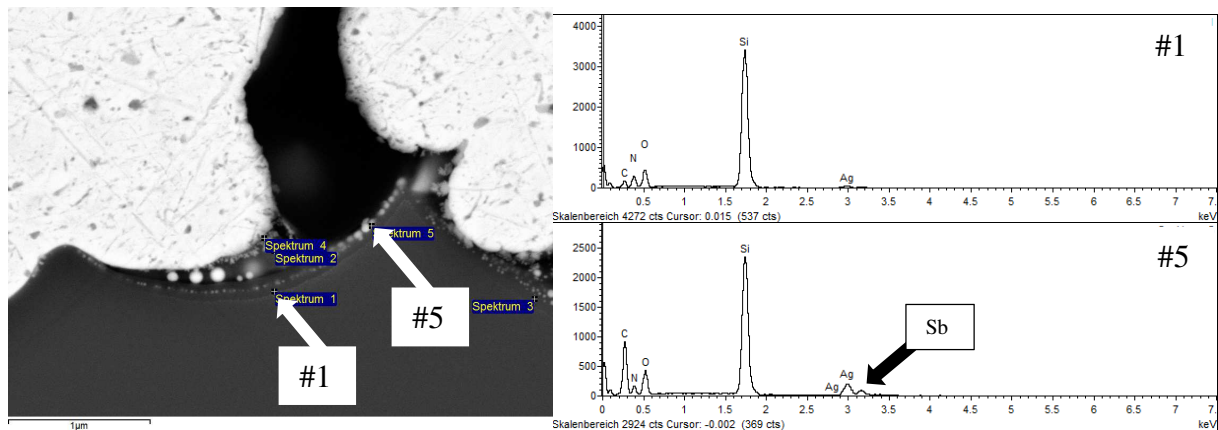


Abbildung 46: FESEM-Aufnahmen eines Querschliffes der Grenzfläche zwischen der Dispersion D8-grob-Sb und Waferoberfläche mit Aufnahmeorten (links) der gemessenen EDX-Spektren (rechts)

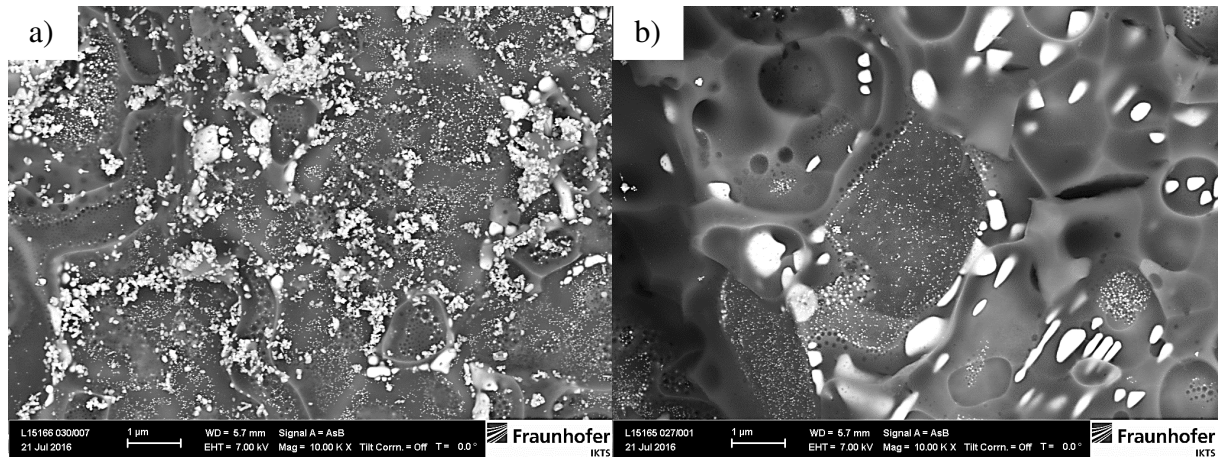


Abbildung 47: FESEM-Aufnahmen von Waferoberflächen mit mittels HNO_3 selektiv geätzter eingebrannter Dispersion im Elementkontrast mit 10.000-facher Vergrößerung in Abhängigkeit des Glases: a) D8-grob-Sb (eingebrannt bei 960°C Soll-Temperatur); b) D9-grob-Pb (eingebrannt bei 900°C). Markierungen werden im Text erläutert

Eine FESEM-Aufnahme nach selektivem Rückätzen des Silbers mittels HNO_3 zwischen Silbermetallisierungen und Waferoberfläche der D8-grob-Sb ist in Abbildung 47-a gezeigt. Die Oberfläche ist inhomogen. Auf der Glasschicht sind Ausscheidungen zu finden, welche EDX-Messungen zufolge sowohl Antimon als auch Silber enthalten (Abbildung 48). Auf den Texturerhöhungen sind Silberkristallite mit bis zu 900 nm Durchmesser. Die amorphe Schicht ist zudem von Silbernanokolloiden durchsetzt. Die Oberfläche der Waferoberfläche nach der Rückätzung der PbO-haltigen Metallisierung ist ebenfalls unregelmäßig. Es sind zahlreiche Silberkristallite zu erkennen, welche teilweise von einer dickeren Glasschicht bedeckt sind. Die Kristallite sind bis zu $1,3\text{ }\mu\text{m}$ groß. In den Bereichen, in denen die Glasschicht dünn und gleichmäßig ist, sind gleichmäßig Nanokolloide verteilt.

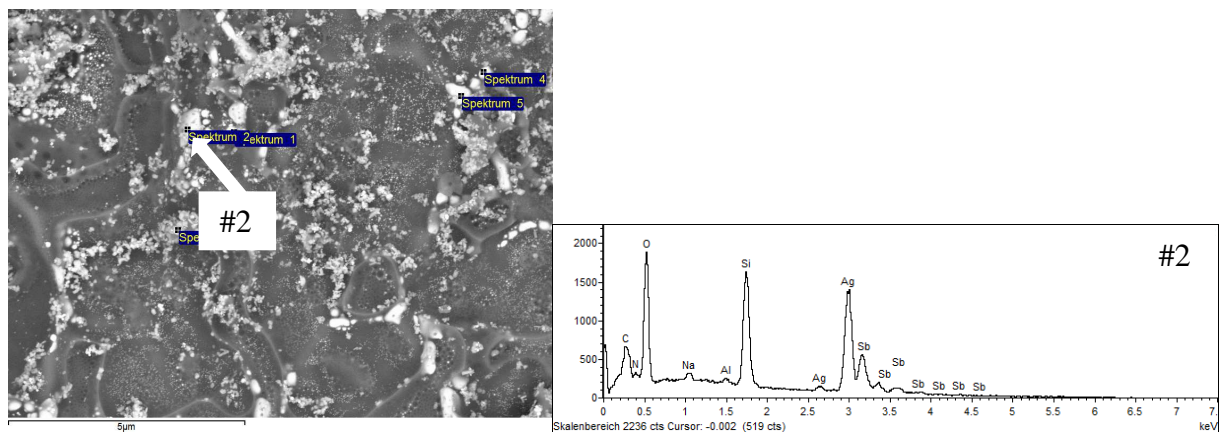


Abbildung 48: FESEM-Aufnahmen eines Waferoberfläche nach Rückätzung der D8-grob-Sb mit Aufnahmeorten (links) der gemessenen EDX-Spektren (rechts)

Die Ergebnisse zeigen, dass polyvalente Zwischenoxide den Silbertransport maßgeblich beeinflussen: durch die Verwendung der Dispersion D8-grob-Sb entsteht eine inhomogene Grenzschicht und die Antireflexionsschicht auf dem Wafer wird nicht vollständig entfernt. Bei D9-grob-Pb ist die amorphe Grenzschicht ebenfalls inhomogen, jedoch ist die ARC vollständig geöffnet; es konnte kein Stickstoff nachgewiesen werden. Für beide Dispersionen ist im Vergleich zu D4-grob-Li ein gesteigerter Silbertransport zu erkennen.

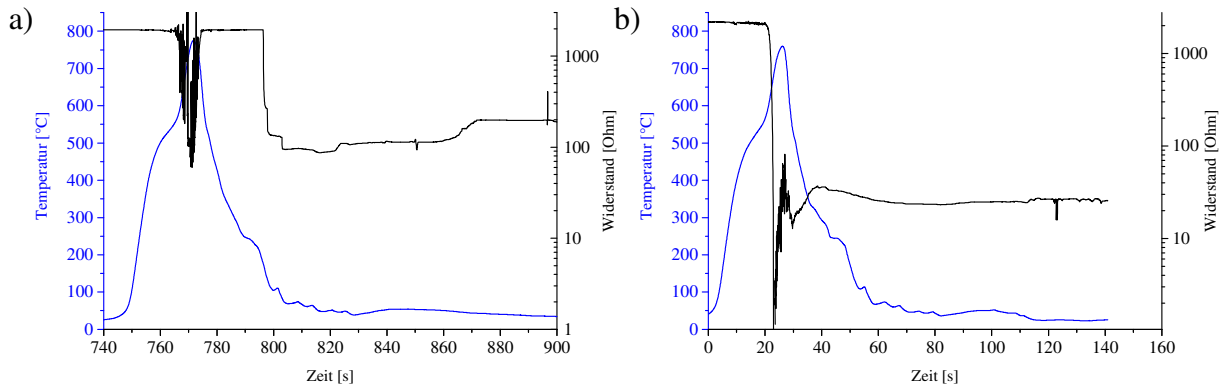


Abbildung 49: *in-situ*-Kontaktwiderstandsmessungen von Silber-Glas-Dispersionen zu Silicium in Abhängigkeit des polyvalenten Ions im für die Metallisierung verwendeten Glas bei gleichem Einbrandprofil: a) D8-grob-Sb; b) D9-grob-Pb

Für die Dispersionen D8-grob-Sb und D9-grob-Pb wurden *in-situ*-Widerstandsmessungen durchgeführt (Abbildung 49). Für beide Metallisierungen ist das gleiche Einbrandprofil gewählt worden. Der Abfall des Widerstands für D8-grob-Sb beginnt bei 560 °C (Abbildung 49-a). Vor Erreichen der Spitzeneinbrandtemperatur schwankt der Widerstand mit einem Maximum bei 720 °C und 1170 Ω. Beim Erreichen des Temperaturmaximums von 771 °C wird ein Widerstandsminimum mit 198 Ω durchlaufen. Anschließend steigt der Widerstand an und erreicht das Ausgangsniveau von 2260 Ω bei 716 °C während der Abkühlung. Bei 209 °C fällt der Widerstand erneut ab und erreicht den finalen Kontaktwiderstand von 99 Ω. Für D9-grob-Pb fällt der Widerstand bei 571 °C ab (Abbildung 49-b). Bei 679 °C durchläuft der Kontaktwiderstand ein Minimum von 0,24 Ω. Anschließend steigt der Widerstand auf ein Maximum von 81 Ω bei 748 °C während der Abkühlung an. Daraufhin wird ein lokales Minimum von 15 Ω bei 540 °C erreicht. Bei weiterer Abkühlung des Wafers steigt der Widerstand auf ein erneutes Maximum von 36,4 Ω bei 327 °C an. Beim Unterschreiten von 100 °C wird der finale Widerstand von 30 Ω erreicht.

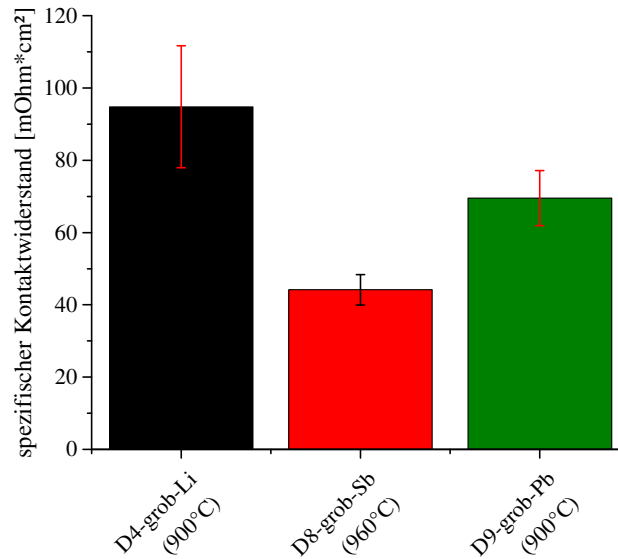


Abbildung 50: spezifische Kontaktwiderstände von Silbermetallisierungen auf Solarzellen in Abhängigkeit des polyvalenten Ions im verwendeten Glas: schwarz – D4-grob-Li, rot – D8-grob-Sb (eingebrannt bei 960 °C) sowie grün – D9-grob-Pb (eingebrannt bei 900 °C)

Die in Abbildung 50 spezifischen gezeigten Kontaktwiderstände in Abhängigkeit des polyvalenten Ions im für die Silber-Dispersionen verwendeten Glas betragen für D8-grob-Sb 44,2 mΩ*cm² und für D9-grob-Pb 69,5 mΩ*cm². Der spezifische Kontaktwiderstand für die Dispersion D8-grob-Sb wurde an einer Zelle eingebrannt bei 960 °C gemessen, da bei niedrigeren Einbrandtemperaturen ρ_K nicht bestimmt werden konnte. Zum Vergleich wurde das Ergebnis für D4-grob-Li mit aufgetragen.

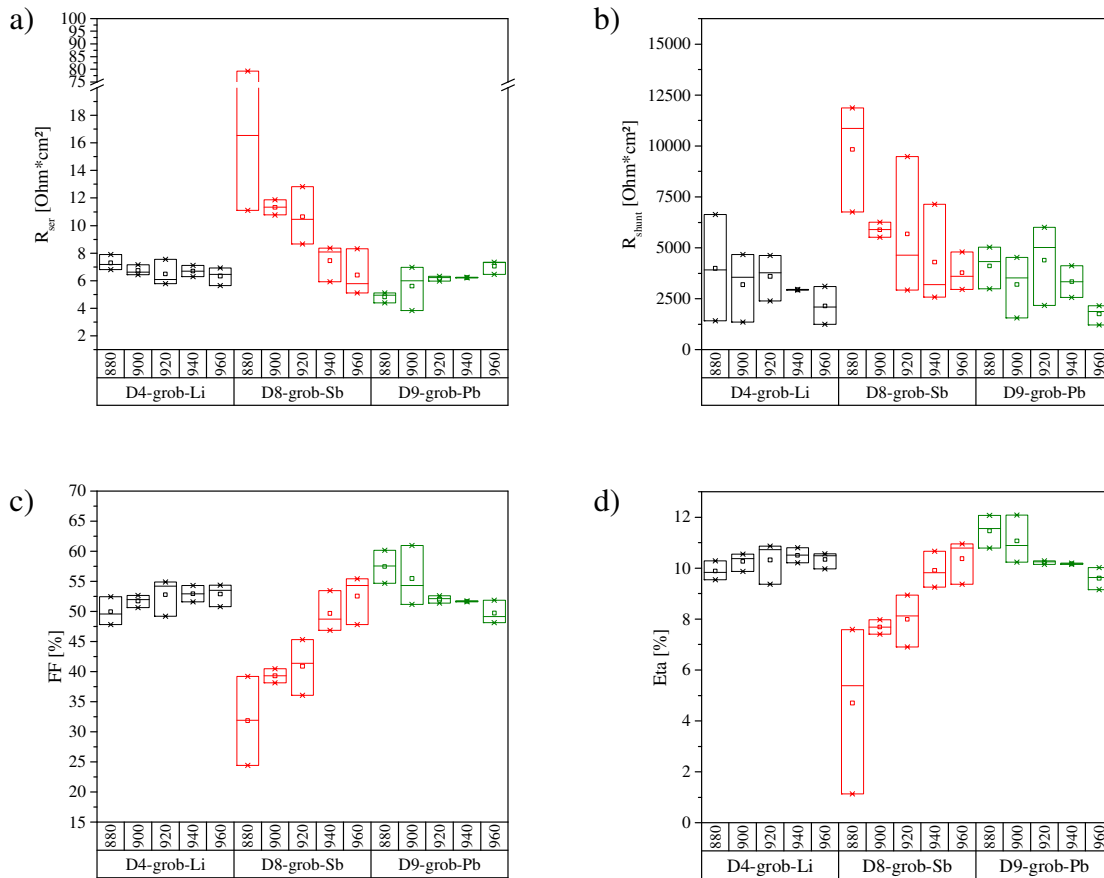


Abbildung 51: Elektrische Kenndaten in Abhängigkeit vom polyvalenten Ion im für die Ag-Dispersionen verwendete Glas (schwarz – D4-grob-Li; rot – D8-grob-Sb; grün – D9-grob-Pb) und der Soll-Spitzeinbrandtemperatur in Zone 4: a) serieller Widerstand; b) Shunt-Widerstand; c) Füllfaktor; d) Effizienz

Die elektrischen Kenndaten von Solarzellen in Abhängigkeit des polyvalenten Ions im Glas und der Einbrandtemperatur sind in Abbildung 51 gezeigt (Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung sind in Anhang 7.e gezeigt). Als Vergleich wurden die Kenndaten der Metallisierung D4-grob-Li mit aufgetragen. Der serielle Widerstand von Solarzellen mit D8-grob-Sb sinkt von $47 \Omega \cdot \text{cm}^2$ bei $880 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $6,3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ bei Erhöhung der Einbrandtemperatur. Den gegensätzlichen Temperaturtrend zeigt die Zellen mit der Dispersion D9-grob-Pb: R_{ser} steigt von $4,9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ($880 \text{ }^\circ\text{C}$) auf $7,0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ bei einer Einbrandtemperatur von $960 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Shunt-Widerstand liegt bei allen Einbrandtemperaturen für D8-grob-Sb oberhalb von $2500 \Omega \cdot \text{cm}^2$, wobei der höchste Wert bei $880 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $9800 \Omega \cdot \text{cm}^2$ und der niedrigste bei $960 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $3700 \Omega \cdot \text{cm}^2$ erreicht wird. Die Metallisierung D9-grob-Pb resultierte in wenig schwankenden Shunt-Widerständen zwischen $3300\text{--}4300 \Omega \cdot \text{cm}^2$ im Temperaturbereich $880\text{--}940 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Erhöhung der Temperatur auf $960 \text{ }^\circ\text{C}$ führt zur Absenkung von R_{shunt} auf $1800 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Bedingt durch den seriellen Widerstand steigt der Füllfaktor für die Dispersion D8-grob-Sb von $31,9 \%$ ($880 \text{ }^\circ\text{C}$)

auf 52,4 % (960 °C). Dies geht einher mit Effizienzen zwischen 4,6 % bis 10,4 %. Der Füllfaktor der Dispersion D9-grob-Pb sinkt von 57,4 % auf 49,6 % mit steigender Einbrandtemperatur. Damit resultieren Effizienzen im Bereich von 11,5 % (880 °C) bis 9,6 % (960 °C).

Der Einfluss der intrinsischen Faktoren auf die Silberlösung sowie den Transport in der Glasphase konnte anhand der Glaszusammensetzung gezeigt werden. Neben dem Effekt der Borsäureanomalie, welche bei geeigneter Variation des NW/ZO-Verhältnisses die Silberlösung begünstigt, konnte die Silberlösung durch die im Glas vorhandenen Netzwerkwardler beeinflusst werden: Große, schwach gebundene Kationen mit niedriger Feldstärke resultieren in einem erhöhten Silbertransport durch erhöhte Silberlösung. Der Transport kann zudem über polyvalente Zwischenoxide beeinflusst werden. Die Verwendung von PbO im Glas erhöht den Silbertransport im Gegensatz zum Sb₂O₃. Das Mikrogefüge der Kontaktfläche hängt wiederum von der Menge des im Glas gelösten Silbers ab; ein Gefüge mit einer dünnen Glasschicht mit Kristalliten auf den Texturerhöhungen des Wafers sowie Kolloide in der amorphen Grenzschicht resultieren in einem niedrigen Kontaktwiderstand und somit in höheren Effizienzen der Solarzellen.

4.2 Extrinsische Einflussfaktoren auf die Silberlösung im Glas

4.2.1 Dynamische Silber-Glas-Grenzfläche – Partikelgrößenvariation Silber

Die Kontaktfläche zwischen Silber und Glas kann über die Partikelgrößenverteilung der einzelnen Komponenten variiert werden. Dafür wurden drei Silberpulver ausgewählt, welche durch chemische Fällung identisch hergestellt wurden und unterschiedliche Partikelgrößenverteilungen aufweisen (Tabelle 2; nachfolgend werden die Silberpulver mit grob, mittel und fein benannt). Dadurch kann sichergestellt werden, dass ein Einfluss auf die elektrischen Kenndaten einzig aus der Korngrößenverteilung und nicht durch eine herstellungsbedingte, unterschiedliche Oberflächenbelegung des Silbers mit Tensiden oder ähnlichen organischen Verbindungen resultiert.

Während der linearen Schwindung der Dispersion verdichtet das Silber und kann dabei die Kontaktfläche zwischen Silber und dem in diesem Kapitel verwendeten, spät erweichenden Glas erhöhen; dies kann, wie in Abbildung 52 mit Pfeilen markiert, punktuell oder flächig (Kreismarkierung) erfolgen. Alle drei Silberpulver wurden mittels Dilatometer untersucht (Abbildung 53). Das grobe Silberpulver beginnt bei 294 °C zu schwinden und erreicht die maxi-

male Verdichtung bei 560 °C. Der Schwindungsbeginn des mittleren Silberpulvers ist vergleichbar zum groben Pulver und liegt bei 280 °C. Das Schwindungsende ist bedingt durch die höhere Schwindungsrate bei bereits 530 °C erreicht. Das feine Pulver beginnt bei der niedrigsten Temperatur von 247 °C zu schwinden. Die Schwindungsrate ist vergleichbar zum groben Pulver und die maximale Verdichtung ist bei 606 °C erreicht.

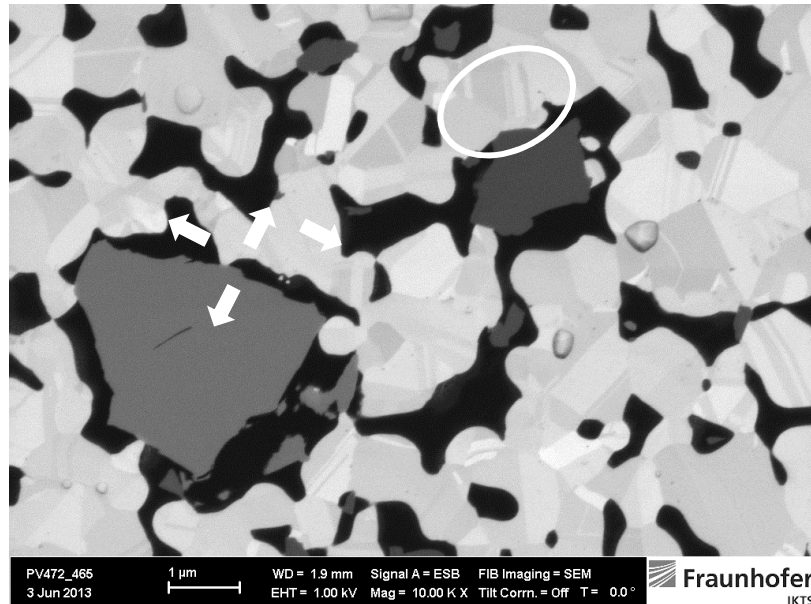


Abbildung 52: FESEM-Aufnahme eines Querschliffes eines Abbruchbrandes einer Silber-Glas-Dispersion (5 Vol% Glas G590) mit Spitzeneinbrandtemperatur von 465 °C, einer Heizrate von 16,7 K/s und einer Haltezeit von 2 s. Markierungen werden im Text erläutert

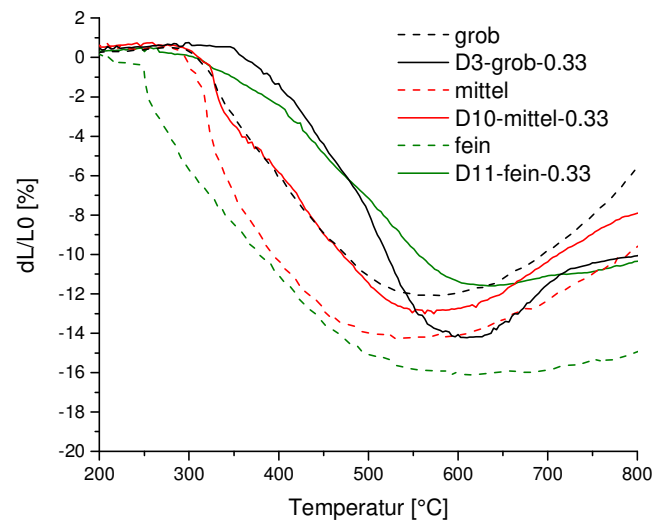


Abbildung 53: Schwindungskurven der verwendeten Silberpulver und die dazugehörige Silber-Glas-Dispersionen in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min: schwarz – grobes Silber (gestrichelt) und D3-grob-0.33 (Linie), rot – mittleres Silber (gestrichelt) und D10-mittel-0.33 (Linie), grün – feines Silber (gestrichelt) und D11-fein-0.33 (Linie)

Mit allen drei Silberpulvern wurden Modelldispersionen (Zusammensetzung Tabelle 7) hergestellt. Deren Schwindung ist in Abbildung 53 in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Bedingt durch das spät erweichende Glas-NZV-0.33 (lineare Schwindung in Abbildung 23; Seite 56) wird die Sinterung im Vergleich zu den reinen Silberpulvern verzögert. Der Schwindungsbeginn der Dispersion D3-grob-0.33 liegt bei 346 °C. Anschließend erfolgt die Sinterung mit einer Sinterrate von 0,07 %/K bis 495 °C. Ab dieser Temperatur ist die Sinterschwindung auf 0,10 %/K beschleunigt und das Sinterende ist bei 607 °C erreicht. Der Sinterbeginn der Silber-Glas-Dispersion D10-mittel-0.33 liegt bei 308 °C. Bei 338 °C verringert sich die Sinterrate von 0,10 %/K auf 0,06 %/K und bleibt bis zum Schwindungsende bei 560 °C konstant. Die Dispersion D11-fein-0.33 mit dem feinen Silberpulver beginnt bei 268 °C zu schwinden und weist im Vergleich aller Dispersionen die geringste Sinterrate (bis 400 °C 0,03 %/K; ab 400 °C 0,05 %/K) auf. Bei 631 °C ist die maximale Verdichtung erreicht.

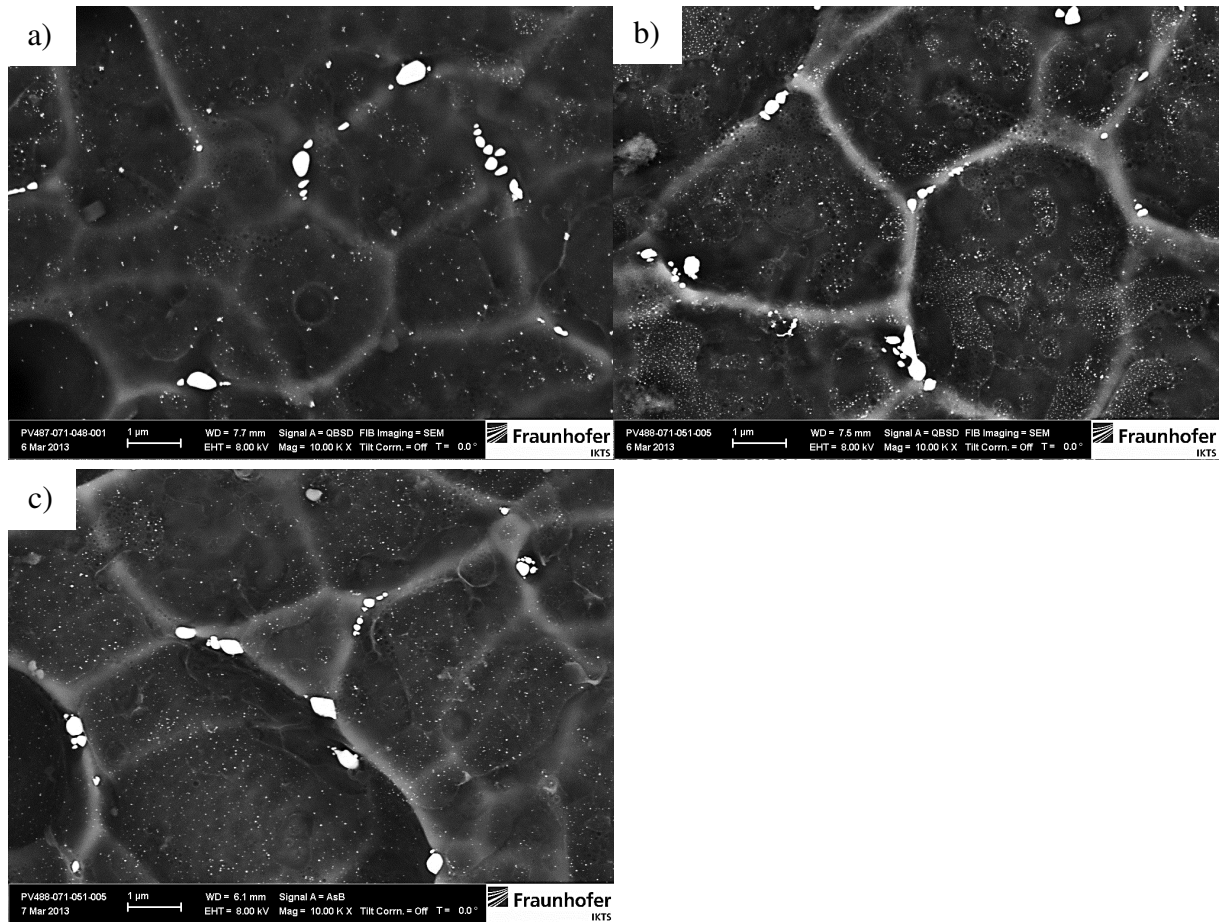


Abbildung 54: FESEM-Aufnahmen von Rückätzungen (nach HNO_3) der Silbermetallisierungen im Elementkontrast mit 10.000-facher Vergrößerung in Abhängigkeit der Partikelgröße des Silbers: a) D3-grob-0.33; b) D10-mittel-0.33; c) D11-fein-0.33. Alle Zellen wurden bei 900 °C eingebrannt

Abbildung 54 zeigt FESEM-Aufnahmen von Rückätzungen der Silbermetallisierungen in Abhängigkeit der Partikelgröße des verwendeten Silberpulvers. Die Verwendung des groben und des feinen Silberpulvers resultiert in vereinzelt Kristalliten auf der Waferoberfläche mit einer Größe bis zu 600 nm (Abbildung 54-a sowie c). In der dünnen, regelmäßigen Glasschicht sind vereinzelt Kolloide vorhanden. Die Kristallitgröße auf der Waferoberfläche der Metallisierung mit dem mittleren Silberpulver ist vergleichbar zu den beiden anderen Silberpulvern (Abbildung 54-b). Jedoch sind mehr Nanokolloide in der homogenen Glasschicht vorhanden.

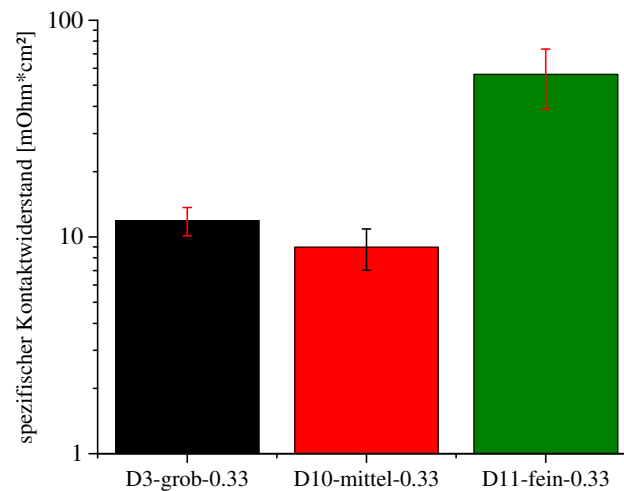


Abbildung 55: spezifische Kontaktwiderstände von Silbermetallisierungen auf Solarzellen eingebrannt bei 940 °C in Abhängigkeit der verwendeten Silberpartikelgröße in den Silber-Glas-Dispersionen: schwarz – D3-grob-0.33, rot – D10-mittel-0.33 sowie grün – D11-fein-0.33

Die spezifischen Kontaktwiderstände in Abhängigkeit der verwendeten Silberpartikelgrößenverteilung in der jeweiligen Silber-Glas-Dispersion sind in Abbildung 55 gezeigt. Der spezifische Kontaktwiderstand sinkt mit Verkleinerung der Partikelgröße des Ag von $11,9 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (D3-grob-0.33) auf $\rho_k = 9,0 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (D10-mittel-0.33). Eine weitere Verringerung der Partikelgröße resultiert in einer Erhöhung des spezifischen Kontaktwiderstandes auf $56,1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (D11-fein-0.33).

Die elektrischen Kenndaten der Solarzellen, welche mit den Dispersionen D3-grob-0.33, D10-mittel-0.33 sowie D11-fein-0.33 metallisiert wurden, sind in Abbildung 56 dargestellt (Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung sind im Anhang 7.f abgebildet). Der serielle Widerstand der Solarzellen, welche mit der groben Ag-Pulver-haltigen Dispersion D3-grob-0.33 kontaktiert wurden, sinkt mit steigender Einbrandtemperatur. Das Minimum, unter der Annahme dass die Zelle mit dem erhöhten Wert nicht repräsentativ ist, wird bei 920 °C mit $1,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ erreicht. Anschließend steigt der Widerstand mit weiterer Erhöhung der Temperatur an. Ein Sinken von R_{ser} mit steigender Einbrandtemperatur wird ebenfalls bei der mittleren Ag-Pulverhaltigen Dispersion D10-mittel-0.33 beobachtet. Das Minimum wird bei 940 °C mit $1,4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ erreicht. Im Vergleich zu den beiden Dispersionen mit den anderen KGV sind die Widerstandswerte über alle Einbrandtemperaturen niedriger. Die Verwendung vom feinen Ag-Pulver in der

Dispersion D11-fein-0.33 ergibt einen inkonsistenten Widerstandsverlauf über die Einbrandtemperatur. Bis 920 °C sinkt der serielle Widerstand ebenfalls ab, allerdings sind die erreichten Widerstände im Vergleich zu den anderen beiden Pulvern um den Faktor 2 höher – dies ist vergleichbar zu den spezifischen Kontaktwiderständen. Ab 940 °C steigt der Widerstand dann deutlicher als bei den beiden Dispersionen mit den größeren Silberpulvern an.

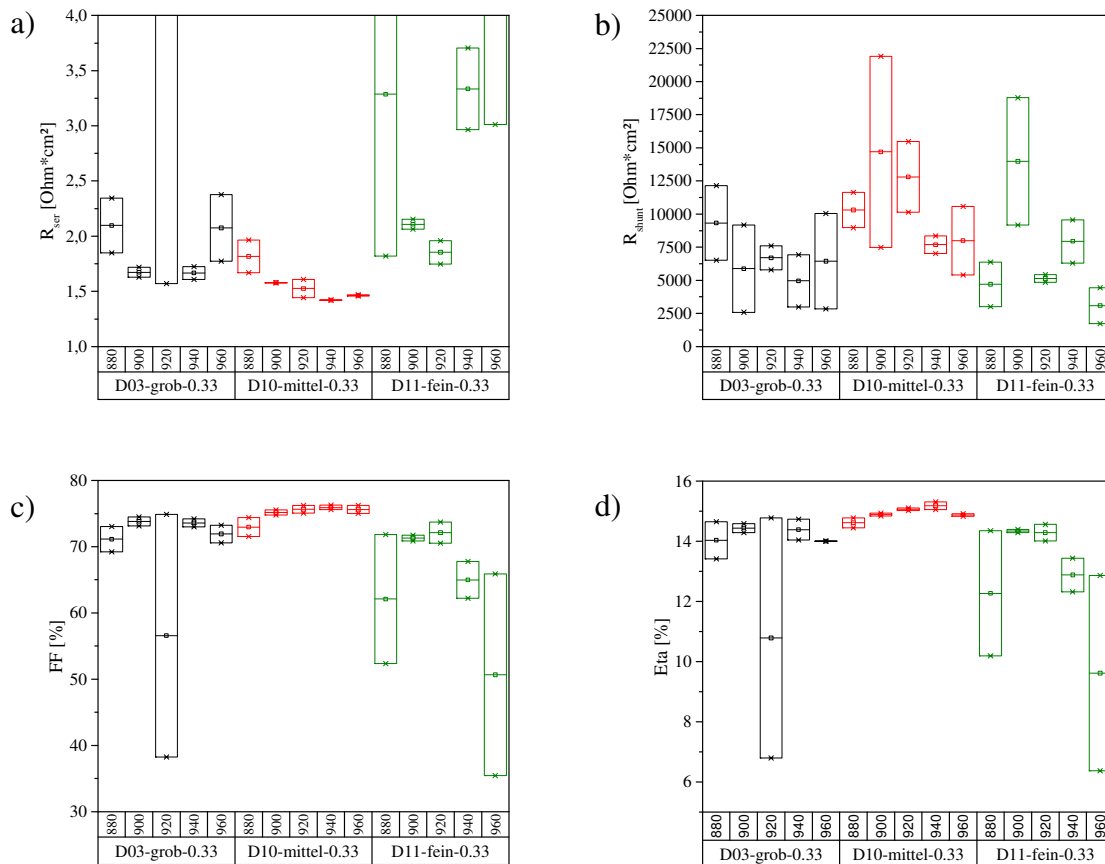


Abbildung 56: Elektrische Kenndaten von Solarzellen in Abhängigkeit der KGV des verwendeten Silberpulvers in der Metallisierung (schwarz – D03-grob-0.33; rot – D10-mittel-0.33; grün – D11-fein-0.33) und der Soll-Spitzeinbrandtemperatur in Zone 4: a) serieller Widerstand; b) Shunt-Widerstand; c) Füllfaktor; d) Effizienz

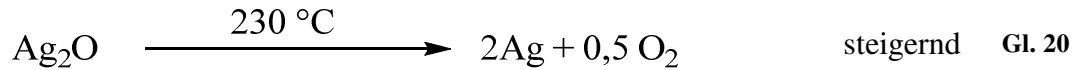
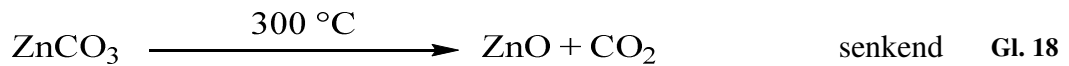
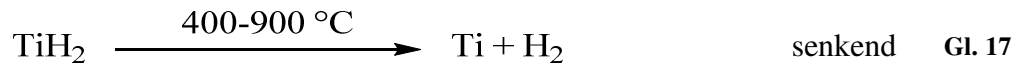
Der Shunt-Widerstand ist für alle Silberdispersion, unabhängig der KGV des verwendeten Silberpulvers sowie Einbrandtemperaturen, höher als $2500 \Omega \cdot cm^2$. Vergleichbar zum seriellen Widerstand verbessert sich R_{shunt} mit Verringerung der Partikelgröße des Silbers von grob zu mittel; bei der feinen Partikelgröße sinkt er hingegen wieder. Die Werte liegen zwischen denen der beiden anderen Silber-Glas-Dispersionen. Die Füllfaktoren für die Solarzellen mit der Silber-Glas-Dispersion D3-grob-0.33 zeigen die gleiche Temperaturabhängigkeit wie der serielle Widerstand mit einem Maximum von 74,8 % bei 920 °C. Bei der Silber-Glas-Dispersion

D10-mittel-0.33 liegt FF für alle Einbrandtemperaturen ab 900 °C über 75 % mit einem Maximum von 75,9 % bei 940 °C. Die Temperaturabhängigkeit der Silber-Pulver-Dispersion D11-fein-0.33 ist mit einem deutlichen Maximum von 72,1 % bei 920 °C wiederum stärker ausgeprägt. Im Vergleich zu den Dispersionen mit den anderen Silberpulvern ist der Füllfaktor bei der Verwendung des feinen Silberpulvers – aufgrund des höheren seriellen Widerstandes – geringer, was auch anhand der Effizienzen deutlich wird. Die Effizienzen verläuft für alle drei Metallisierungen vergleichbar zum Füllfaktor. Das Maximum wird dabei bei der Dispersion D10-mittel-0.33 bei 940 °C mit $\eta = 15,2 \%$ erreicht.

Die Variation der Silber-Glas-Kontaktfläche bestimmt neben den in Kapitel 4.1 beschriebenen intrinsischen Einflussfaktoren den Silberlöseprozess: Die Verwendung eines zu feinen Silbers resultiert in der schnellen Sinterung zu groben Partikeln, wodurch die Kontaktfläche verringert wird; das Mikrogefüge der Dispersion D11-fein-0.33 mit dem feinen ist vergleichbar zu dem der Dispersion D03-grob-0.33 mit dem groben Silberpulvers, bei welchem die initiale Kontaktfläche von Anfang an geringer war. Die Verwendung der mittleren Korngrößenverteilung in der Dispersion D10-mittel-0.33 resultiert in einem Mikrogefüge mit Kristalliten und Kolloiden: Die Kontaktfläche wurde nicht durch anfängliches, schnelles Verdichten verkleinert und so konnte die Silberlösung großflächiger stattfinden. Dadurch konnte ein niedriger spezifischer Kontaktwiderstand und somit eine höhere Effizienz erreicht werden.

4.2.2 Mikroatmosphäre während des Einbrandes in der verdichtenden Silberdispersion

Die Lösung von Silber in Gläsern und anderen oxydischen Systemen ist abhängig vom Sauerstoffpartialdruck in der Einbrandatmosphäre^[28,81], welcher entweder über die Ofenatmosphäre gesteuert oder durch den Einsatz von anorganischen Additiven beeinflusst werden kann. Die in dieser Arbeit gewählten Additive werden den glashaltigen Silberdispersionen beigemischt und zersetzen sich thermisch während des Einbrandprozesses. Diese Zersetzungsprodukte haben direkten Einfluss auf den Sauerstoffpartialdruck im Mikrogefüge des sinternden Materialverbundes. Die nachfolgenden Reaktionen listen die eingesetzten Additive, deren Zersetzungstemperatur, die Zersetzungsprodukte sowie deren wahrscheinliche Wirkung auf den Sauerstoffpartialdruck auf:



Es wurden zwei p_{O_2} -senkende Additive (TiH_2 [Gl. 17] und ZnCO_3 [Gl. 18]) und zwei p_{O_2} -steigernde Additive (KMnO_4 [Gl. 19] und Ag_2O [Gl. 20]) eingesetzt. Die Steigerung beziehungsweise die Senkung von p_{O_2} sollte die Silberlösung und den daraus resultierenden Transport erhöhen beziehungsweise verringern. Mit allen Additiven wurden Modelldispersionen bestehend aus dem bleioxidfreiem Glas-NZV-0.33, dem grobem Silber und den entsprechenden Additiven hergestellt. Die Zusammensetzungen sind in Kapitel 3.2.1 (Tabelle 7) aufgelistet.

Um Einflüsse des Leiterzugwiderstandes auf den seriellen Widerstand und somit auf die elektrische Leistungsfähigkeit der Zellen zu minimieren, wird der Anteil der anorganischen Additive gering gehalten. Ausnahme dabei ist das Silberoxid, da nach der thermischen Zersetzung Silber im System verbleibt, welches zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen kann. Nachfolgend sind FESEM-Aufnahmen der Wafer-Oberflächen nach selektivem Rückätzen der Metallisierung gezeigt (Abbildung 57).

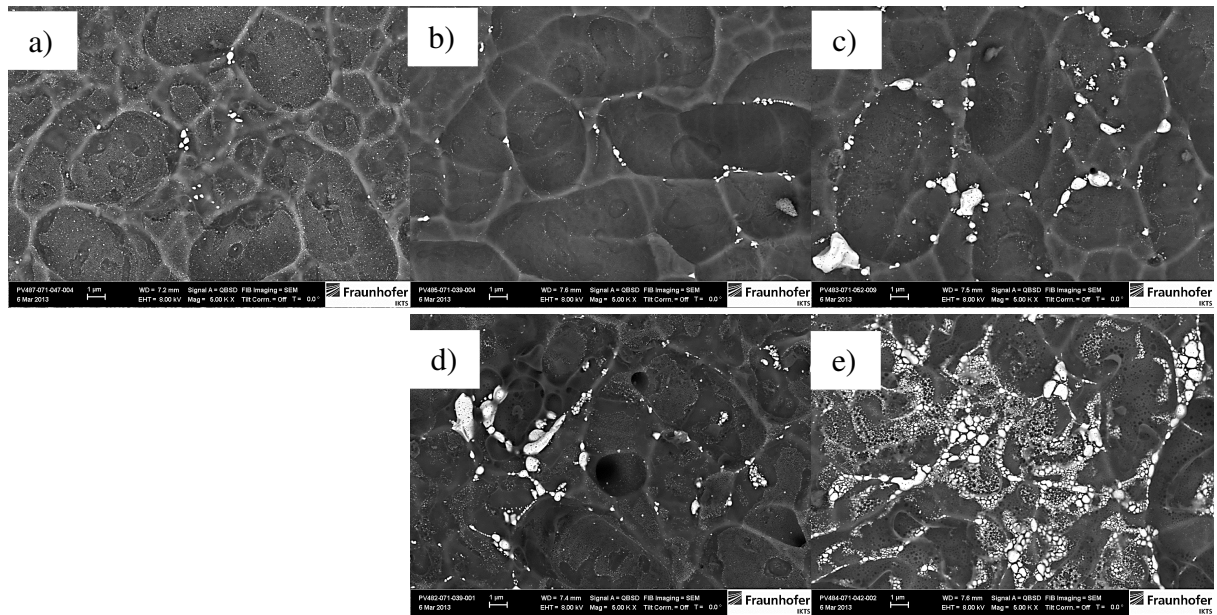


Abbildung 57: FESEM-Aufnahmen von Wafer-Oberflächen nach selektivem Rückätzen der Silbermetallisierung mit HNO_3 . a) D3-grob.0.33; b) D15-grob.0.33- TiH_2 ; c) D13-grob.0.33- ZnCO_3 ; d) D12-grob.0.33- Ag_2O ; e) D14-grob.0.33- KMnO_4 . Einbrandtemperatur für alle Zellen $960\text{ }^\circ\text{C}$

Die Verwendung von Additiven verändert das Mikrogefüge im Vergleich zur Referenzsilberdispersion D3-grob.0.33 ohne Additive (Abbildung 57-a). Ohne Additive sind vereinzelt Silberkristallit auf den Texturerhöhungen und flächendeckend Silberkolloide in der amorphen Schicht erkennbar. Durch Zugabe des sauerstoffpartialdrucksenkenden Additives TiH_2 (Abbildung 57-b) wird die Anzahl der Kolloide verringert, wobei die Kristallitgröße und -verteilung konstant bleibt. Die Silberkonfiguration ändert hingegen sich deutlich durch das ebenfalls sauerstoffpartialdrucksenkende ZnCO_3 . Die Kristallite sind in Anzahl sowie Größe gewachsen und die Kolloide nahezu vollständig verschwunden. Die Steigerung des Oxidationspotentials mit Ag_2O resultiert in einem Anwachsen der Silberkristallite und zusätzlich sind in der Glaschicht wieder Kolloide vorhanden. Die Anzahl und Größe von beiden Silberausscheidungen – Kristallite und Kolloide – wird mit KMnO_4 nochmals deutlich gesteigert, wobei der Wafer stellenweise vollständig mit Silberausscheidungen bedeckt ist.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass bei der Verwendung des gleichen Glases und Silberpulvers in der Silber-Glas-Dispersion – das heißt der Silberdiffusionskoeffizient ins Glas sowie die dynamische Kontaktfläche während des Einbrandes wurden konstant gehalten – der Silbertransport direkt mit der gelösten Silbermenge korreliert. Der Silberlöseprozess, hier durch Additive gefördert oder gehemmt, ist somit offensichtlich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der thermischen Kontaktierung des multikristallinen Siliciums.

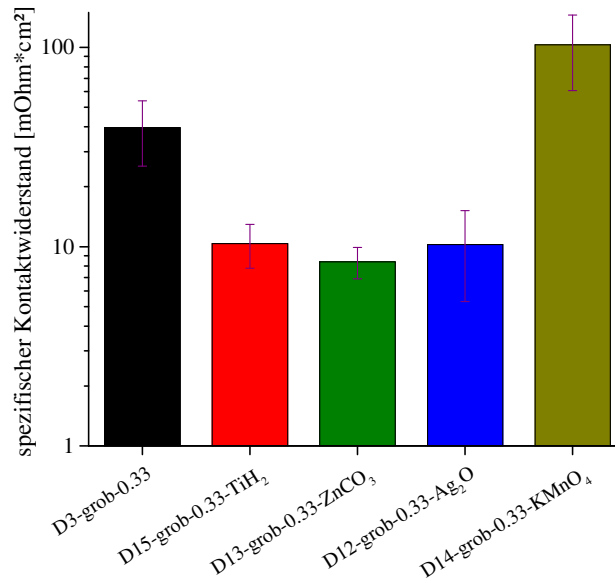


Abbildung 58: spezifische Kontaktwiderstände von Silbermetallisierungen auf Solarzellen eingebrannt bei 960 °C in Abhängigkeit von anorganischen Additiven (schwarz – D3-grob-0.33; rot – D15-grob-0.33-TiH₂ [reduzierend]; grün – D13-grob-0.33-ZnCO₃ [reduzierend]; blau – D12-grob-0.33-Ag₂O [oxidierend]; olivgrün – D14-grob-0.33-KMnO₄ [oxidierend])

In Abbildung 58 sind die spezifischen Kontaktwiderstände von Silbermetallisierungen auf Solarzellen eingebrannt bei 960 °C in Abhängigkeit des verwendeten Additivs gezeigt. Durch die Verwendung der reduzierenden Additive konnte der spezifische Kontaktwiderstand von 39,6 mΩ*cm² (D3-grob-0.33) auf 10,4 mΩ*cm² (D15-grob-0.33-TiH₂) bzw. 8,4 mΩ*cm² (D13-grob-0.33-ZnCO₃) gesenkt werden. Durch das p_{O₂}-steigernde Additiv Ag₂O ist ρ_k im Vergleich zur additivfreien Paste auf 10,2 mΩ*cm² (D12-grob-0.33-Ag₂O) gesenkt worden. Die Verwendung von KMnO₄ resultiert in einer Erhöhung des spezifischen Kontaktwiderstandes auf 103,2 mΩ*cm² (D14-grob-0.33-KMnO₄).

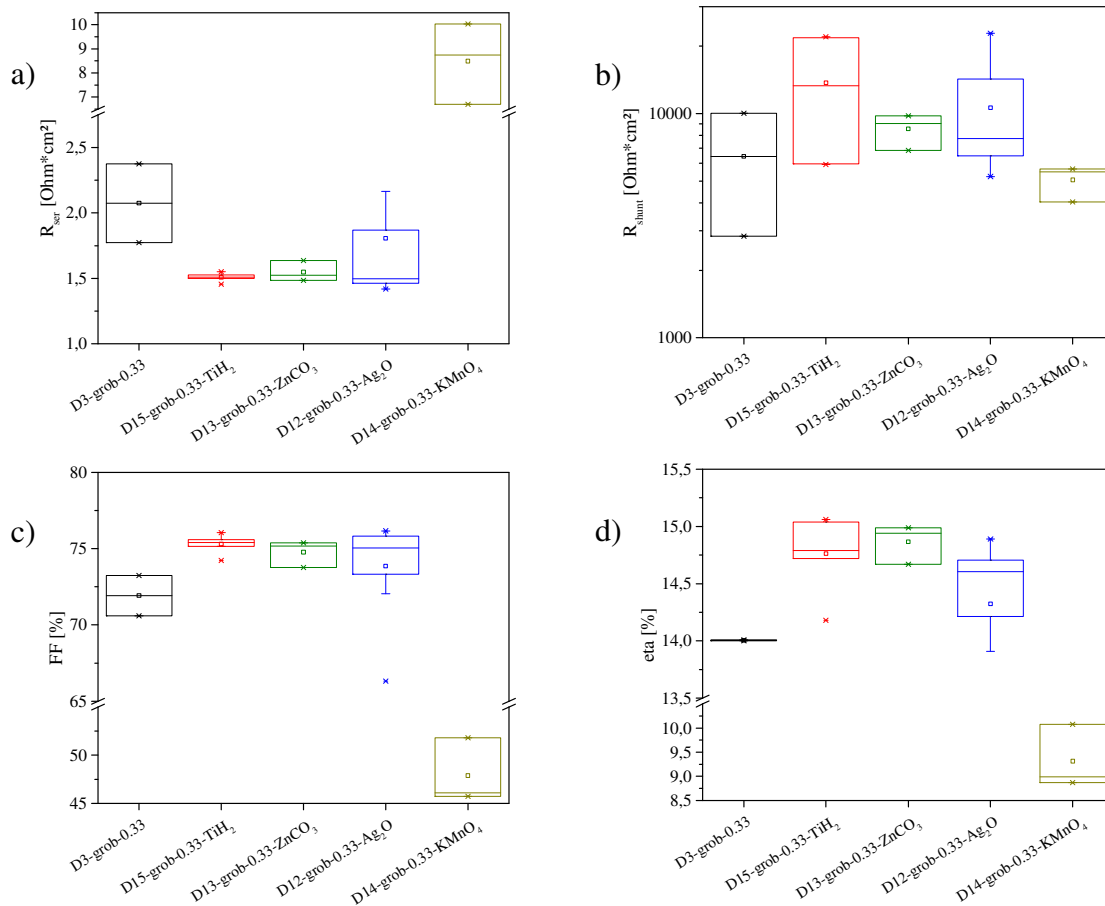


Abbildung 59: Elektrische Kenndaten in Abhängigkeit von anorganischen Additiven (schwarz – D3-grob-0.33; rot – D15-grob-0.33-TiH₂; grün – D13-grob-0.33-ZnCO₃; blau – D12-grob-0.33-Ag₂O; olivgrün – D14-grob-0.33-KMnO₄). a) serieller Widerstand; b) Shunt-Widerstand; c) Füllfaktor; d) Effizienz. Alle Zellen wurden bei der Soll-Spitzeinbrandtemperatur von 960 °C in Zone 4 eingebrannt

In Abbildung 59 sind die elektrischen Kenndaten der Solarzellen, metallisiert mit den additivhaltigen Modelldispersionen und eingebrannt bei 960 °C, abgebildet (Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung sind in Anhang 7.g gezeigt). Die Zellen mit der Dispersion D3-grob-0.33 weisen einen seriellen Widerstand im Mittelwert von 2,1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ und einen Shunt-Widerstand oberhalb von 1000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ auf (Abbildung 59-a sowie b). Der Füllfaktor beträgt 71,9 % und es resultiert eine Effizienz von 14,0 %. Durch Zugabe der Additive TiH₂, ZnCO₃ und Ag₂O können die elektrischen Kennwerte positiv beeinflusst werden. Die beiden sauerstoffpartialdrucksenkenden Additive verringern den seriellen Widerstand auf 1,5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ und erhöhen den Shunt-Widerstand. Durch die Verwendung von Silber(I)-oxid wird der serielle Widerstand ebenfalls gesenkt, allerdings ist die Standardabweichung deutlich erhöht. Durch die Verwendung der drei Additive TiH₂, ZnCO₃ und Ag₂O in Silberdispersionen wird der Füllfaktor auf ungefähr 75 % gesteigert. Insgesamt wird die Effizienz im Vergleich zur additiv-freien Metallisierung D3-grob-0.33 um bis zu 0,8 % absolut für die reduzierend wirkenden Additive und

0,5 % absolut für Silberoxid gesteigert. Eine weitere Erhöhung des Oxidationspotentials unter Verwendung von Kaliumpermanganat in der Dispersion D14-grob-0.33-KMnO₄ führt zu einem Anstieg des seriellen Widerstandes auf im Mittel 8,5 Ω*cm². Der Shunt-Widerstand weist im Vergleich zur additiv-freien Metallisierung D3-grob-0.33 geringe Änderungen auf. Die Erhöhung des seriellen Widerstands um Faktor 6 senkt den Füllfaktor auf kleiner 50 % und die Effizienz auf < 10 %.

Die Variation des Sauerstoffpartialdruckes resultierte in deutlich unterschiedlichen Mikrogefügen: Sauerstoffpartialdrucksenkende Additive verringerten den Silberlöse- sowie -transportprozess und umgekehrt. Zudem wird die Dicke der amorphen Grenzschicht aufgrund der unterschiedlichen Ag-Gehalte und der damit einhergehenden Glasviskositätsänderung beeinflusst. Eine Verringerung der amorphen Grenzschichtdicken bei konstanter (TiH₂) oder leicht gesteigerter (ZnCO₃) Silberausscheidungsmenge verringerte den Kontaktwiderstand und erhöhte die Effizienz. Eine weitere Steigerung der Silberlösung verringerte die Glasviskosität und erhöhte die Grenzschichtdicke; beide Prozesse wirken gegenläufig auf den Kontaktwiderstand. Dies konnte anhand der p_{O_2} -steigernden Additive nachgewiesen werden: Mit dem stark oxidierenden KMnO₄ wurde die Silberlösung deutlich erhöht, jedoch steigen die Glasschichtdicke sowie der Kontaktwiderstand an und die Effizienz sinkt.

4.2.3 Thermische Vorbehandlung zur Silberanreicherung in Gläsern

In den Kapiteln 4.1, 4.2.1 und insbesondere 4.2.2 wurde gezeigt, dass die Lösung des Silbers im Glas als Ag₂O höchstwahrscheinlich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt beim Silbertransport während des Einbrandes von Solarzellen ist. Diese These soll in diesem Kapitel anhand der thermischen Vorbehandlung von Glaspulvern verifiziert werden. Die Vorbehandlung der Gläser mittels Ionentausch soll zu einer Silberanreicherung im Glas vor der Silber-Glas-Dispersionsherstellung führen. Dies verringert das zeitliche Budget der Silberlösung während des schnellen Einbrandes, die Silberlösung kann somit in einem Gleichgewichtszustand erfolgen und die Kontaktierung der Solarzelle sollte durch die homogenere Verteilung des Silbers im Glas zuverlässiger und gleichmäßiger ermöglicht werden, woraus eine Effizienzsteigerung resultieren sollte. Hierfür werden die Gläser aus den Kapiteln 4.1.2 und 4.1.3 verwendet.

4.2.3.1 Ionenradien und -ladung der Gläser

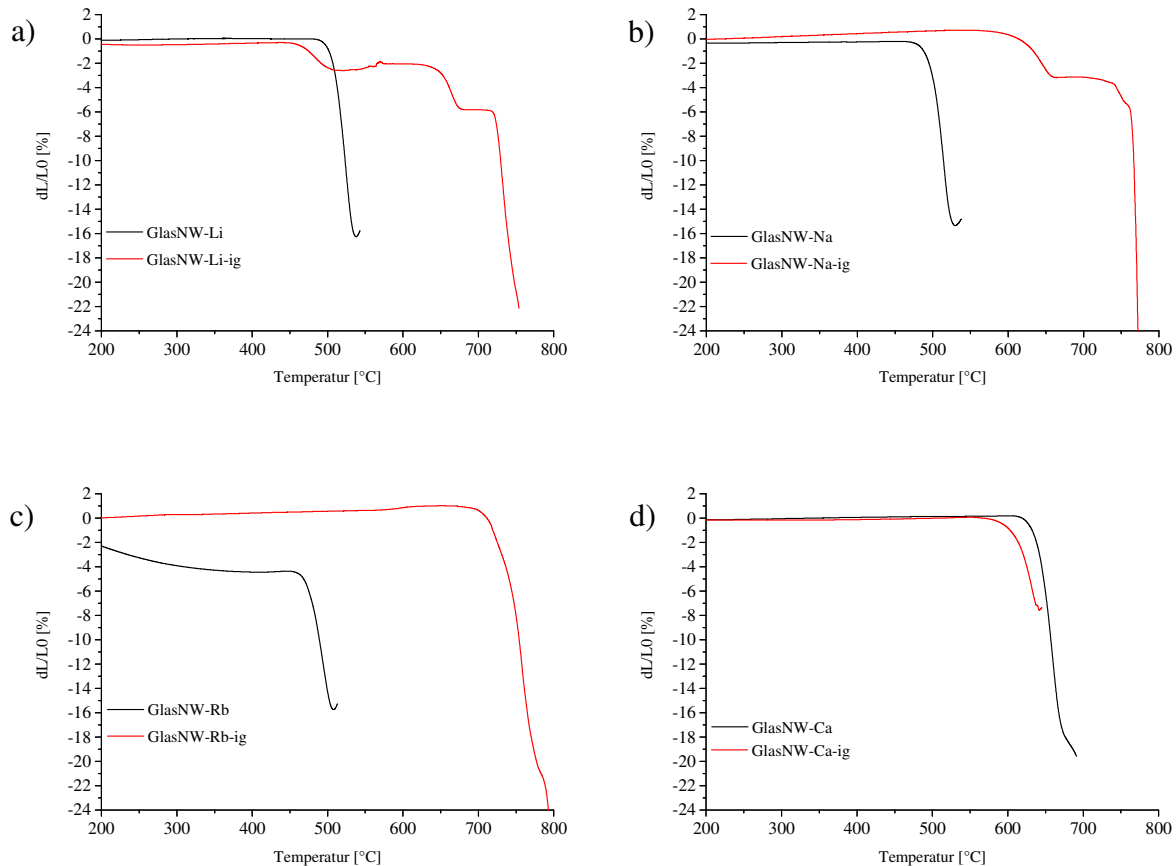


Abbildung 60: Lineare Schwindungen von Gläsern vor (schwarz) und nach (rot) der thermischen Vorbehandlung dieser in Abhängigkeit vom verwendeten Netzwerkwalder sowie der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min: a) Glas-NW-Li und Glas-NW-Li-ig; b) Glas-NW-Na und Glas-NW-Na-ig; c) Glas-NW-Rb und Glas-NW-Rb-ig; d) Glas-NW-Ca und Glas-NW-Ca-ig

In Abbildung 60 sind die Schwindungskurven der Gläser Glas-NW-Li (Abbildung 60-a), Glas-NW-Na (Abbildung 60-b), Glas-NW-Rb (Abbildung 60-c) sowie Glas-NW-Ca (Abbildung 60-d) als Vergleich vor (schwarze Kurven) und nach (rote Kurven) dem Ionentausch in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Die Heizrate betrug bei allen Messungen 10 K/min. Für alle alkalihaltigen Gläser ist die Schwindungskurve nach der thermischen Vorbehandlung in der Salzschnmelze sowohl in Form als auch im Temperaturbereich der Schwindung verändert und zeigt teilweise Anomalien, die typisch für mehrphasige Systeme mit Phasenumwandlungen sind. Bei dem Glas-NW-Li-ig (Abbildung 60-a) liegt der Schwindungsbeginn mit 465 °C 35 K unter dem Beginn des unbehandelten Glases. Anschließend wird die Schwindung des Glaspulvers im Temperaturbereich 510–630 °C verzögert, wobei zwischen 510–570 °C sogar ein Ausdehnen um 0,4 % zu erkennen ist. Nach der Sinterblockade kommt es bei 650 °C zu einem

zweiten Verdichtungsschritt, welcher bei 670 °C beendet ist. Nach einer weiteren Temperaturerhöhung von 50 K erfolgt bei 720 °C ein dritter Sinterbeginn. Dieser ist der Beginn der finalen Schwindungsphase mit einer maximalen Verdichtung bei 738 °C. Bis zum Schwindungsbeginn des Glas-NW-Na-ig, welcher gegenüber dem unbehandelten Glas-NW-Na um 120 K auf 600 °C verschoben ist, dehnt sich die Probe um 0,7 % aus. Die Schwindungskurve des Glas-NW-Na-ig (Abbildung 60-b) ist ab ~600 °C vergleichbar zur Schwindung vom Glas-NW-Li-ig. Bis zu 656 °C erfolgt eine erste, gefolgt von einer verzögerten Schwindung bis 736 °C. Anschließend erfolgt die finale Verdichtung, wobei bei 750 °C die Sinterrate nochmals von 0,1 %/K auf 1,0 %/K steigt. Das Schwindungsende kann aufgrund der hohen Schwindungsrate nicht genau bestimmt werden. Im Gegensatz zum unbehandelten Glas-NW-Rb (Abbildung 60-c) kommt es beim Glas-NW-Rb-ig nicht zu einer geringen Schwindung (Verlust von Wasser) bis zum Sinterbeginn. Bis zum Sinterbeginn bei 707 °C ist ein Ausdehnen der Probe um 1 % messbar. Bei 750 °C steigt die Sinterrate von 0,16 %/K auf 0,48 %/K vergleichbar zur Glas-NW-Na-ig an. Das Schwindungsende ist bei 778 °C erreicht. Die lineare Schwindung des Glas-NW-Ca-ig unterscheidet sich von den linearen Schwindungen der Alkaliionen-haltigen Gläsern und ist nach dem Ionentausch zu niedrigeren Temperaturen verschoben (Abbildung 60-d). Der Schwindungsbeginn liegt bei 588 °C. Nach dem Erreichen einer Schwindung von 6 %, dehnt sich die Probe aus (hier nicht gezeigt aufgrund der nur bedingten Auswertbarkeit), so dass eine zuverlässige Sinterendbestimmung auch in Wiederholungsmessungen nicht möglich war.

Für den Nachweis, in welcher Form das eingebrachte Silber – elementar oder oxydisch – im Glas vorliegt, wurden Röntgendiffraktometerspektren aufgenommen. Zusätzlich kann anhand der Spektren auf weitere, kristalline Phasen, welche die Sinterschwindung beeinflussen können, rückgeschlossen werden (Abbildung 61). Die gemessenen Reflexe wurden anschließend mit Datenbanken abgeglichen. Nach Reflexlagen übereinstimmende Verbindungen wurden mit farbigen Symbolen für das Glas-NW-Na-ig beispielhaft eingezeichnet und in Tabelle 8 aufgeführt.

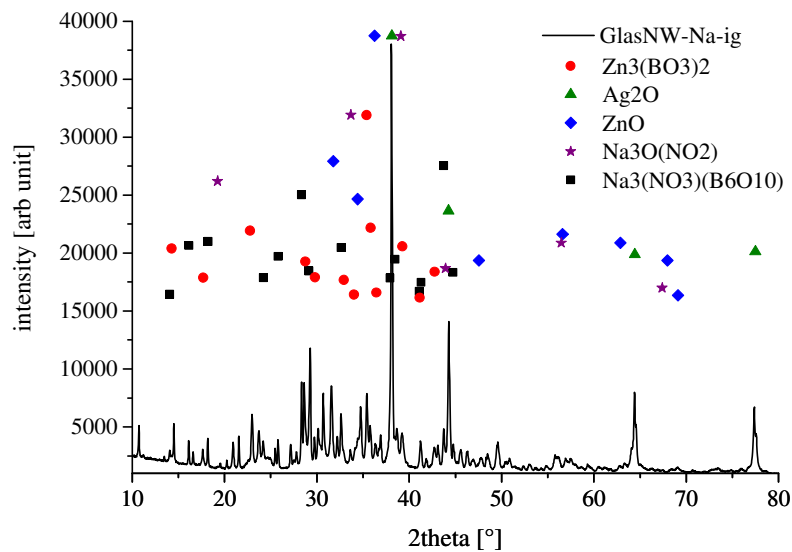


Abbildung 61: XRD-Spektrum des Glases Glas-NW-Na-ig. Schwarze Linie – aufgenommenes Spektrum; farbige Symbole – Reflexlagen der kristallinen Phasen nach Literaturdaten (Übersicht in Tabelle 8)

Tabelle 8: Auflistung der im XRD-Spektrum des Glas-NW-Na-ig gefundenen kristallinen Phasen sowie deren farbliche Codierung in Abbildung 61

<i>Glas</i>	<i>kristallinen Phasen</i>	<i>Schmelzpunkt [°C]</i>
<i>Glas-NW-Na-ig</i>	Zn ₃ (BO ₃) ₂	> 800 (Mischung Einzelkomponenten) ^[137]
	Ag ₂ O	> 200 (Zersetzung) ^[138]
	ZnO	1975 ^[139]
	Na ₃ O(NO ₂)	350 ^[140]
	Na ₃ (NO ₃)(B ₆ O ₁₀)	bis jetzt nicht bestimmt ^[141]

Der stufenförmige Verlauf der Schwindungskurven der Gläser – insbesondere des Glas-NW-Li-ig und Glas-NW-Na-ig – deutet darauf hin, dass die Sinterschwindungen durch kristalline Phasen beeinflusst werden. Die im XRD-Spektrum des Na₂O-haltigen Glases (Abbildung 61) gefundenen Reflexlagen weisen kristalline Verbindungen nach, welche in Tabelle 8 mit ihrem jeweiligen Schmelzpunkt oder -bereich aufgeführt sind. Das in den Schwindungsmessungen (Abbildung 60) gefundene sequentielle Aufschmelzen kann mit den verschiedenen kristallinen Phasen korreliert werden. Eine Restglasphase bedingt die Schwindung bis 656 °C (Abbildung 60-a – rote Kurve). Die daraufhin folgende Sinterblockade bis 736 °C wird durch im Glas gebildete Kristallphase wie Zn₃(BO₃)₂ und ZnO verursacht. Im Bereich des Schmelzpunktes der nicht-amorphen Bestandteile von circa 750 °C erfolgt die vollständige Verdichtung. Alter-

nativ ist in diesem Temperaturbereich auch eine erneute Glasbildung möglich. Die Glas-
schmelze des initialen Glases Glas-NW-Na aus den Ausgangs-oxiden erfolgte im vergleichbaren
Temperaturbereich von ungefähr 775 °C. Zur Bestimmung der Glaszusammensetzung der an-
deren drei Gläser im Hinblick auf Silberkonfiguration sowie kristalline Phasen wurden eben-
falls XRD Spektren aufgenommen. Die Übersicht der gefundenen Verbindungen ist in Tabelle
9 aufgeführt; die zugehörigen Spektren sind im Anhang 7.h gezeigt.

**Tabelle 9: Auflistung der in XRD-Spektren gefundenen kristallinen Phasen der Gläser Glas-NW-Li-ig, Glas-
NW-Rb-ig und Glas-NW-Ca-ig**

<i>Glas</i>	<i>kristalline Phasen</i>	<i>Schmelzpunkt [°C]</i>
<i>Glas-NW-Li-ig</i>	$Zn_3(BO_3)_2$	> 800 (Mischung Einzelkomponenten) ^[137]
	Ag_2O	> 200 (Zersetzung) ^[138]
	$LiBO_2$	845 ^[142]
	$AgNO_3$	212 (Zersetzung) ^[143]
	Li_2O	1427 ^[144]
<i>Glas-NW-Rb-ig</i>	$Zn_3(BO_3)_2$	> 800 (Mischung Einzelkomponenten) ^[137]
	Ag	961 ^[145]
	Ag_2O	> 200 (Zersetzung) ^[138]
	$AgNO_3$	212 (Zersetzung) ^[143]
	$NaNO_3$	306 ^[146]
	ZnO	1975 ^[139]
	Rb_3AgO_2	620 ^[147]
<i>Glas-NW-Ca-ig</i>	Ag	961 ^[145]
	Ag_2O	> 200 (Zersetzung) ^[138]
	$NaNO_3$	306 ^[146]

Die ermittelten kristallinen Phasen im Glas-NW-Li-ig sind Lithiumoxid Li_2O , Lithiummetabo-
rat $LiBO_2$ sowie Zinkborat $Zn_3(BO_3)_2$. Zudem treten Reflexe für Silberoxid Ag_2O sowie Silber-
nitrat $AgNO_3$ auf. Das Silbernitrat kann auf den Prozess des Ionenaushautes zurückgeführt wer-
den. Die Schwindungskurve des Glases weist drei Stufen auf, welche durch die kristallinen
Phasen erzeugt werden. Der erste Schwindungsbeginn wird bei 465 °C und 35 K unterhalb des
Beginnes des initialen Glas-NW-Li durch eine Glasphase erzeugt. Der nachfolgende Schwin-
dungsverlauf ist vergleichbar mit dem des Glas-NW-Na-ig. Ebenfalls bei 750 °C beginnt die
vollständige Schwindung, welche im Schmelzbereich der enthaltenen kristallinen Phasen sowie

der Schmelztemperatur des Ausgangsglases Glas-NW-Li erfolgt. Die ermittelten Phasen im Glas-NW-Rb-ig sind neben Ag und Ag_2O Rückstände aus dem Ionentauschprozess (AgNO_3 sowie NaNO_3). Zudem wurden Reflexe von ZnO , Rb_3AgO_2 und $\text{Zn}_3(\text{BO}_3)_2$ gemessen. Die Schwindungskurve verläuft jedoch nicht stufenförmig. Es kann ein Schwindungsbeginn bei 707°C ermittelt werden, welcher mit der Schmelztemperatur des Ausgangsglases übereinstimmt. Im Gegensatz zu den Gläsern Glas-NW-Li-ig und Glas-NW-Na-ig scheint keine oder nur ein geringer Anteil einer Restglasphase vorhanden zu sein, wodurch keine Sinterschwindung im Temperaturbereich bis 707°C auftritt. Die Schwindung des Glas-NW-Ca-ig verläuft im Gegensatz zu den alkaliionenhaltigen Gläsern ohne Stufen und der im Vergleich zum initialen Glas niedrigen Schwindungsbereich lässt sich auf die beiden im XRD-Spektrum gefundenen, bei niedrigen Temperaturen schmelzenden Verbindungen Ag_2O sowie NaNO_3 (Rückstand aus Ionentausch) zurück führen.

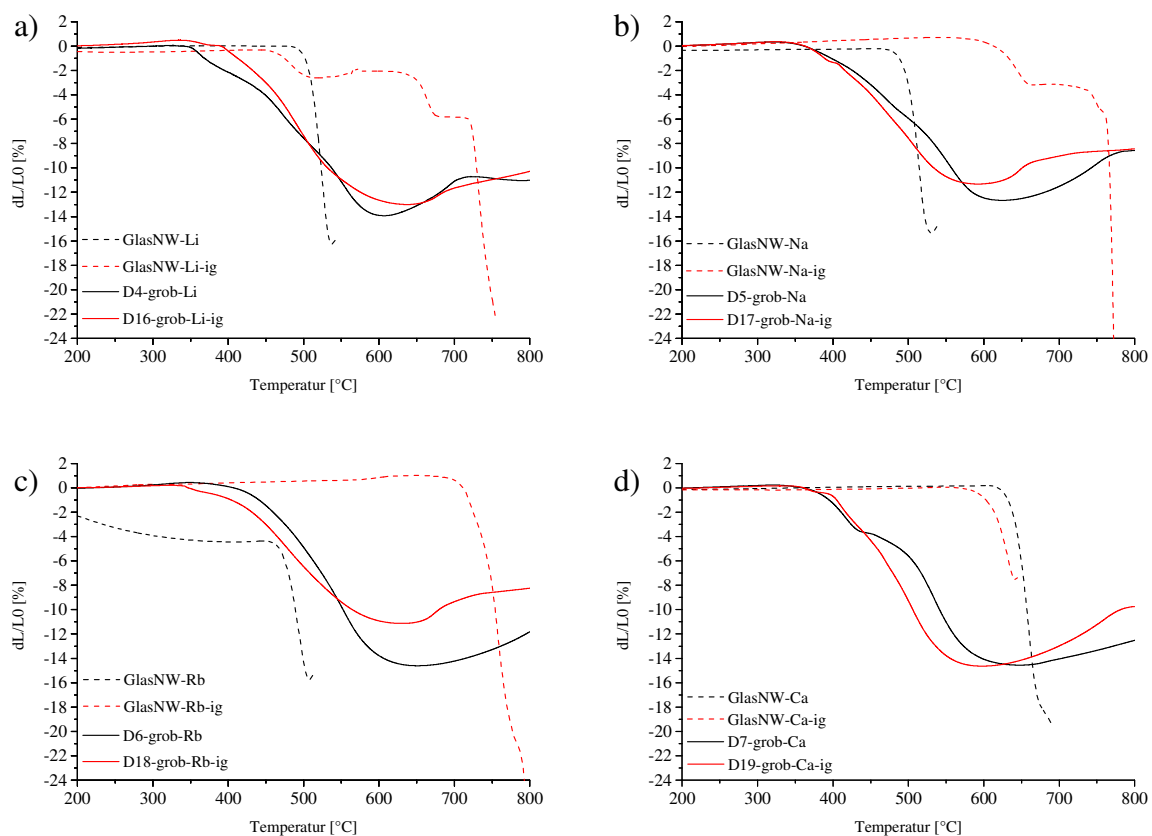


Abbildung 62: Lineare Schwindung von Gläsern (gestrichelt) sowie die zugehörigen Silberdispersionen (Li-nien) vor (schwarz) und nach (rot) der thermischen Vorbehandlung der Gläser in Abhängigkeit vom verwendeten Netzwerkwalder der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min : a) Glas-NW-Li; b) Glas-NW-Na; c) Glas-NW-Rb; d) Glas-NW-Ca

In Abbildung 62 sind die linearen Schwindungen von Gläsern (gestrichelt) sowie die zugehörigen Silberdispersionen vor (schwarze Linie) und nach (rote Linie) dem Einbringen von Silberionen mittels Ionentausch in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min und den im Glas enthaltenen Netzwerkwandlern aufgetragen. Die Schwindungen der unbehandelten Gläser sowie die zugehörigen Silber-Glas-Dispersionen sind im Kapitel 4.1.2 in Abbildung 29 bis Abbildung 32 (Seite 63ff.) sowie die lineare Schwindung der behandelten Gläser in Abbildung 60 (Seite 96) bereits beschrieben und sind hier nur zum Vergleich gezeigt. Der erste Schwindungsbeginn der Silberdispersion D16-grob-Li-ig (Abbildung 62-a) liegt bei 340 °C und ist vergleichbar zur Dispersion D4-grob-Li mit dem unbehandelten Glas-NW-Li. Anschließend ist die Schwindung gehemmt und der Hauptsinterschritt beginnt bei 390 °C mit einer abgestuften Sinterrate vergleichbar zur Silberdispersion D4-grob-Li. Ab dem Temperaturbereich 430–450 °C bis zu 530 °C verläuft die Schwindung mit einer Steigerung der Sinterrate von 0,06 %/K auf 0,1 %/K; danach wird die Rate bis zur Maximalverdichtung bei 640 °C mit 0,04 %/K wieder geringer. Der Schwindungsbeginn der Silberdispersion D17-grob-Na-ig (Abbildung 62-b) mit dem vorbehandelten Glas-NW-Na-ig liegt bei 340 °C und ist identisch zur Dispersion D5-grob-Na. Anschließend schwindet die Dispersion bis 450 °C mit einer Sinterrate von 0,06 %/K und ab 405 °C bis zur Maximalverdichtung bei 590 °C mit 0,08 %/K schneller als die Silber-Glas-Dispersion mit dem unbehandelten Glas-NW-Na. Die Silberdispersion D18-grob-Rb-ig mit dem vorbehandelten Glas-NW-Rb-ig (Abbildung 62-c) beginnt bei 340 °C mit 0,01 %/K zu schwinden – 30 K eher als die unbehandelte Glas-NW-Rb enthaltende Silberdispersion D6-grob-Rb. Bei 400 °C erhöht sich die Sinterrate auf 0,07 %/K, welche niedriger als die der Dispersion D6-grob-Rb ist. Die Maximalverdichtung wird bei 630 °C erreicht. Die Dispersion D19-grob-Ca-ig mit dem behandeltem Glas-NW-Ca-ig beginnt bei 340 °C zu schwinden – dies entspricht dem Sinterbeginn der Dispersion D7-grob-Ca (Abbildung 62-d). Bis 400 °C ist die Schwindung verzögert. Anschließend schwindet die Silberdispersion mit einer Sinterrate von 0,09 %/K im Gegensatz zur Dispersion mit dem unbehandelten Glas-NW-Ca bis zur Maximalverdichtung bei 600 °C.

In Abbildung 63 sind FESEM-Querschliffe von eingebrannten Silbermetallisierungen auf multikristallinem Silicium in Abhängigkeit des in der Dispersion verwendeten Glases gezeigt. Bei der Dispersion D16-grob-Li-ig (Abbildung 63-a) ist die Waferoberfläche kontinuierlich von einer Glasschicht bedeckt, wobei die Dicke dieser zwischen 60–400 nm schwankt. Die amorphe Grenzschicht ist mit Silberkolloiden im Größenbereich bis 140 nm angereichert. An einigen

Stellen ist der Wafer durch eine ultradünne Glasschicht bedeckt, wobei teilweise Silber scheinbar in den Wafer oder die Si_xN_y -Schicht der ARC eingedrungen ist (Pfeilmarkierung Abbildung 63-a). Die Metallisierung mit der Dispersion D17-grob-Na-ig (Abbildung 63-b) ist durch eine dünne Glasschicht (Dicke < 300 nm) von der Waferoberfläche separiert. In dieser Schicht sind zahlreiche Kolloide mit Durchmessern bis zu 100 nm enthalten. An zahlreichen Stellen sind Kristallite auf der Waferoberfläche entstanden (Pfeilmarkierungen Abbildung 63-b). Diese weisen laterale Ausdehnungen bis zu 400 nm auf. Ebenfalls von einer durchgängigen Glasschicht bedeckt ist die Waferoberfläche der Metallisierung mit der Dispersion D18-grob-Rb-ig (Abbildung 63-c), welche bis zu 300 nm dick ist. Die darin enthaltenen Kolloide sind bis zu 250 nm im Durchmesser. Hierbei sind Kristallite nicht zu finden, aber Bereiche in denen die Glasschicht ultradünn und von Nanokolloiden durchsetzt ist (kleines Bild Abbildung 63-c); Pfeil markiert Ort der Aufnahme). Die Glasschicht bei der Metallisierung mit der Dispersion D19-grob-Ca-ig (Abbildung 63-d) ist dünn bis teilweise nicht nachweisbar. Es gibt Bereiche, in denen die Metallisierung nur von einer ultradünnen Glasschicht vom Wafer separiert ist. In der Glasschicht sind zudem nur wenige Kolloide zu erkennen (Pfeil Abbildung 63-d).

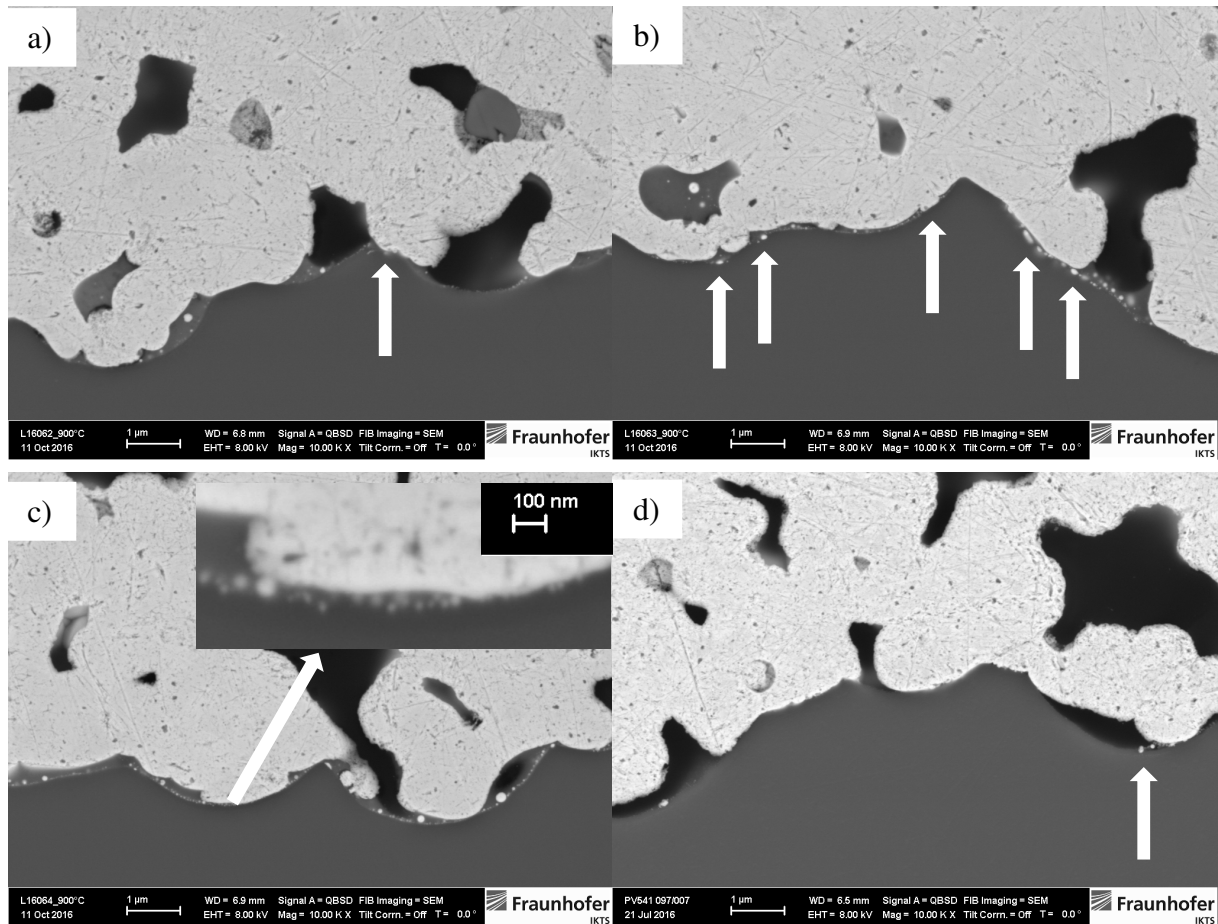


Abbildung 63: FESEM-Aufnahmen von Querschliffen der Silbermetallisierungen (eingebrannt bei jeweils 900 °C) im Elementkontrast mit 10.000-facher Vergrößerung in Abhängigkeit des verwendeten Glases: a) D16-grob-Li-ig; b) D17-grob-Na-ig; c) D18-grob-Rb-ig; d) D19-grob-Ca-ig. Markierungen werden im Text erläutert

Die Waferoberflächen nach der Rückätzung der Metallisierung mittels HNO_3 in Abhängigkeit des in der Dispersion verwendeten Glases sind in Abbildung 64 gezeigt. Die glasbedeckte Waferoberfläche nach der Rückätzung der Dispersion D16-grob-Li-ig (Abbildung 64-a) ist unregelmäßig und enthält akkumuliert in separierten Bereichen Silbernanopartikel, welche 20–50 nm groß sind. Auf den Texturerhöhungen sind Kristallite entstanden, welche bis zu 600 nm lang sind; diese sind in kleinen Bereichen und nicht auf der Mehrzahl der Texturerhöhungen zu finden.

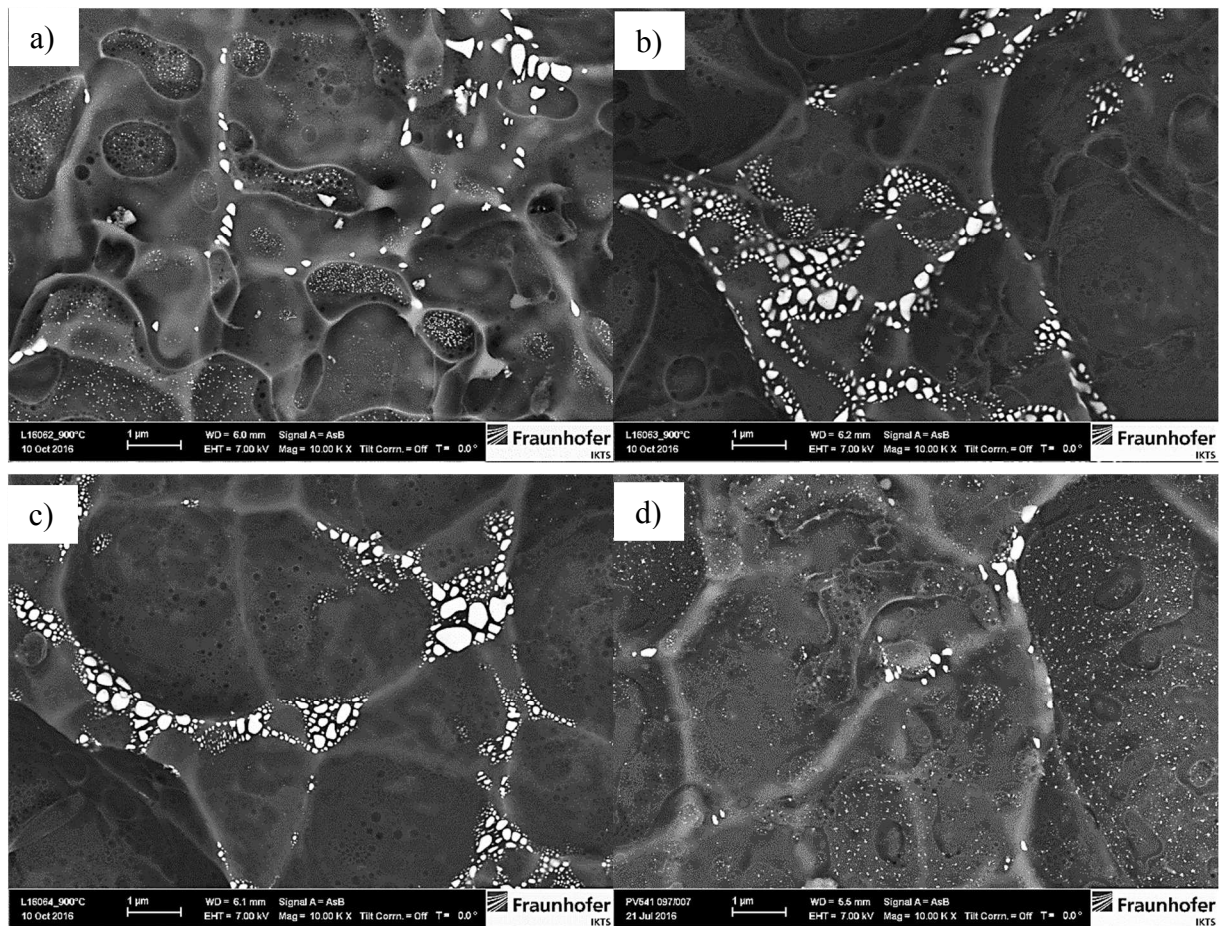


Abbildung 64: FESEM-Aufnahmen von Wafer-Oberflächen nach selektivem Rückätzen der Silbermetallisierung mit HNO_3 (eingebrannt bei jeweils 900°C) im Elementkontrast mit 10.000-facher Vergrößerung in Abhängigkeit des verwendeten Glases: a) D16-grob-Li-ig; b) D17-grob-Na-ig; c) D18-grob-Rb-ig; d) D19-grob-Ca-ig

Die Glasschicht auf der Waferoberfläche nach der selektiven Rückätzung der Metallisierung mit der Dispersion D17-grob-Na-ig (Abbildung 64-b) ist homogen und enthält keine Kolloide. Die Kristallite auf der Waferoberfläche sind zwischen 30–500 nm groß und auf der Mehrzahl der Texturerhöhungen zu finden. Ein vergleichbares Mikrogefüge ist durch die Verwendung des Glas-NW-Rb-ig in der Silberdispersion D18-grob-Rb-ig entstanden (Abbildung 64-c). Die Kristallite sind bis zu 700 nm groß. Neben den Kristalliten sind in der Glasschicht Vertiefungen vorhanden, welche vor der Ätzung mit Salpetersäure mit Silberkolloiden gefüllt waren. Die Silberausscheidungen sind nicht vollflächig unter dem Leiterzug vorhanden, sondern lokal auf Bereiche von 25–75 μm im Durchmesser begrenzt, wodurch die effektive Kontaktfläche sinkt und der Kontaktwiderstand steigt (Abbildung 65). Die homogene Glasschicht auf der Waferoberfläche nach der Rückätzung der Metallisierung mit der Dispersion D19-grob-Ca-ig (Abbildung 64-d) ist von vereinzelt bis zu 40 nm großen Kolloiden durchsetzt. Auf den Erhöhungen

des Wafers sind Kristallite bis zu einer Größe von 600 nm vorhanden. Die ausgeschiedene Silbermenge im Vergleich der vier Dispersion kann wie folgt anhand der im jeweiligen Glas verwendeten Netzwerkwandler geordnet werden: CaO ($F_d = 0,35 \text{ \AA}^{-2[58]}$) \approx Li_2O ($F_d = 0,23 \text{ \AA}^{-2[58]}$) $<$ Na_2O ($F_d = 0,19 \text{ \AA}^{-2[58]}$) \approx Rb_2O ($F_d = 0,12 \text{ \AA}^{-2[148]}$); dies korreliert mit der Feldstärke des jeweiligen Netzwerkwandlers und somit zur Bindungsstärke zu den NBO des Glasnetzwerkes.

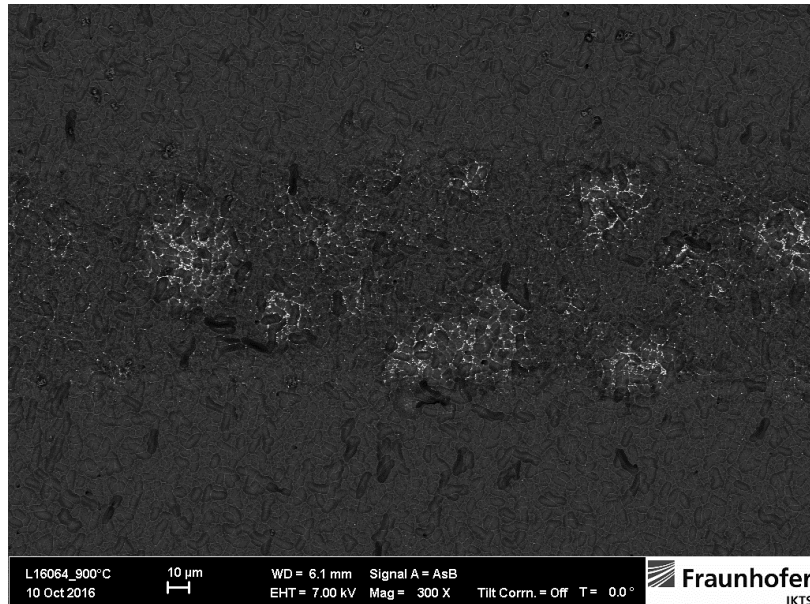


Abbildung 65: FESEM-Aufnahmen einer Wafer-Oberfläche nach selektivem Rückätzen der Silbermetallisierung mit der Dispersion D18-grob-Rb-ig mit HNO_3 (eingebrannt bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$) im Elementkontrast mit 300-facher Vergrößerung

In Abbildung 66 sind *in-situ*-Kontaktwiderstandsmessungen von Silber-Glas-Dispersionen zu Silicium in Abhängigkeit des Netzwerkwandlers im in der Dispersion verwendeten, thermisch vorbehandelten Glas aufgetragen. Die Einbrandbedingungen sind bei allen Messungen gleich und wurden für eine direkte Vergleichbarkeit anhand der Profile aus Kapitel 4.1.2 gewählt. Für die Silberdispersion D16-grob-Li-ig fällt der Widerstand bei $593 \text{ }^\circ\text{C}$ ab (Abbildung 66-a). Bei Erreichen der Peak-Einbrandtemperatur durchläuft der Widerstand ein Minimum von $2,9 \text{ } \Omega$ bei $723 \text{ }^\circ\text{C}$. Während der Abkühlphase steigt der Widerstand auf das Ausgangsniveau. Der zweite Abfall von R erfolgt bei $330 \text{ }^\circ\text{C}$, wobei bei $296 \text{ }^\circ\text{C}$ abermals ein Maximum von $1290 \text{ } \Omega$ durchlaufen wird. Anschließend fällt der Widerstand stetig und erreicht den finalen Wert von $29 \text{ } \Omega$ bei Temperaturen unterhalb von $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Widerstandsabfall für die Silber-Glas-Dispersion D17-grob-Na-ig beginnt bei $628 \text{ }^\circ\text{C}$. Anschließend schwankt der Widerstand mit einem Maximum von $2437 \text{ } \Omega$ bei $771 \text{ }^\circ\text{C}$. Daraufhin folgen ein Minimum von $2,3 \text{ } \Omega$ ($776 \text{ }^\circ\text{C}$) sowie ein weiteres Minimum von $36,9 \text{ } \Omega$ bei $538 \text{ }^\circ\text{C}$ während der Abkühlung. Bei $368 \text{ }^\circ\text{C}$ wird ein lokales

Maximum von 187Ω durchlaufen. Anschließend fällt R_k bis auf den finalen Widerstand von $30,5 \Omega$ unterhalb von $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ab. Der Widerstandverlauf der Dispersion D18-grob-Rb-ig ähnelt dem der Silberdispersion D16-grob-Li-ig (Abbildung 66-c). Der Widerstandsabfall beginnt bei $602 \text{ }^\circ\text{C}$ und durchläuft direkt danach ein Minimum von $2,1 \Omega$ im Bereich der Spitzentemperatur von $778 \text{ }^\circ\text{C}$. Anschließend steigt der Widerstand auf den initialen Wert, wobei bei $698 \text{ }^\circ\text{C}$ ein Maximum von 9479Ω erreicht wird. Im Temperaturbereich $406\text{--}341 \text{ }^\circ\text{C}$ bleibt R_k während der Abkühlung konstant. Anschließend fällt der Widerstand auf $33,6 \Omega$ bei Temperaturen unterhalb $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ab. Der Widerstandsverlauf für die Dispersion D19-grob-Ca-ig ist in Abbildung 66-d gezeigt. Der Anfangsbereich der Messung ist trotz mehrfacher Wiederholung nicht vollständig nachvollziehbar. Dennoch kann der Abfall des Widerstands bei $525 \text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt werden. Der Widerstand schwankt im Temperaturbereich $640 \text{ }^\circ\text{C}$ (Aufheizkurve) bis $540 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abkühlung) mit einem Minimum von $0,1 \Omega$ bei $750 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Maximum von 607Ω bei $755 \text{ }^\circ\text{C}$. Beide Extreme liegen im Bereich der Spitzeneinbrandtemperatur. Während der Abkühlung wird zunächst bei $553 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $2,1 \Omega$ ein Maximum gefolgt von einem Minimum bei $149 \text{ }^\circ\text{C}$ und $0,4 \Omega$ durchlaufen. Anschließend steigt R bei Temperaturen unterhalb $80 \text{ }^\circ\text{C}$ auf 1Ω an.

In Abbildung 67 sind die spezifischen Kontaktwiderstände von Silbermetallisierungen auf multikristallinem Silicium in Abhängigkeit des Netzwerkwandlers im verwendeten Glas in der jeweiligen Silber-Glas-Dispersion nach der thermischen Vorbehandlung gezeigt. Für die Dispersion D16-grob-Li-ig beträgt der spezifische Kontaktwiderstand $11,0 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Die spezifischen Kontaktwiderstände der die drei anderen Gläser enthaltenen Dispersionen liegen in einem ähnlichen Bereich und betragen für die Dispersion D17-grob-Na-ig $\rho_k = 60,1 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, für D18-grob-Rb-ig $\rho_k = 123 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ und für D19-grob-Ca-ig $\rho_k = 112 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$.

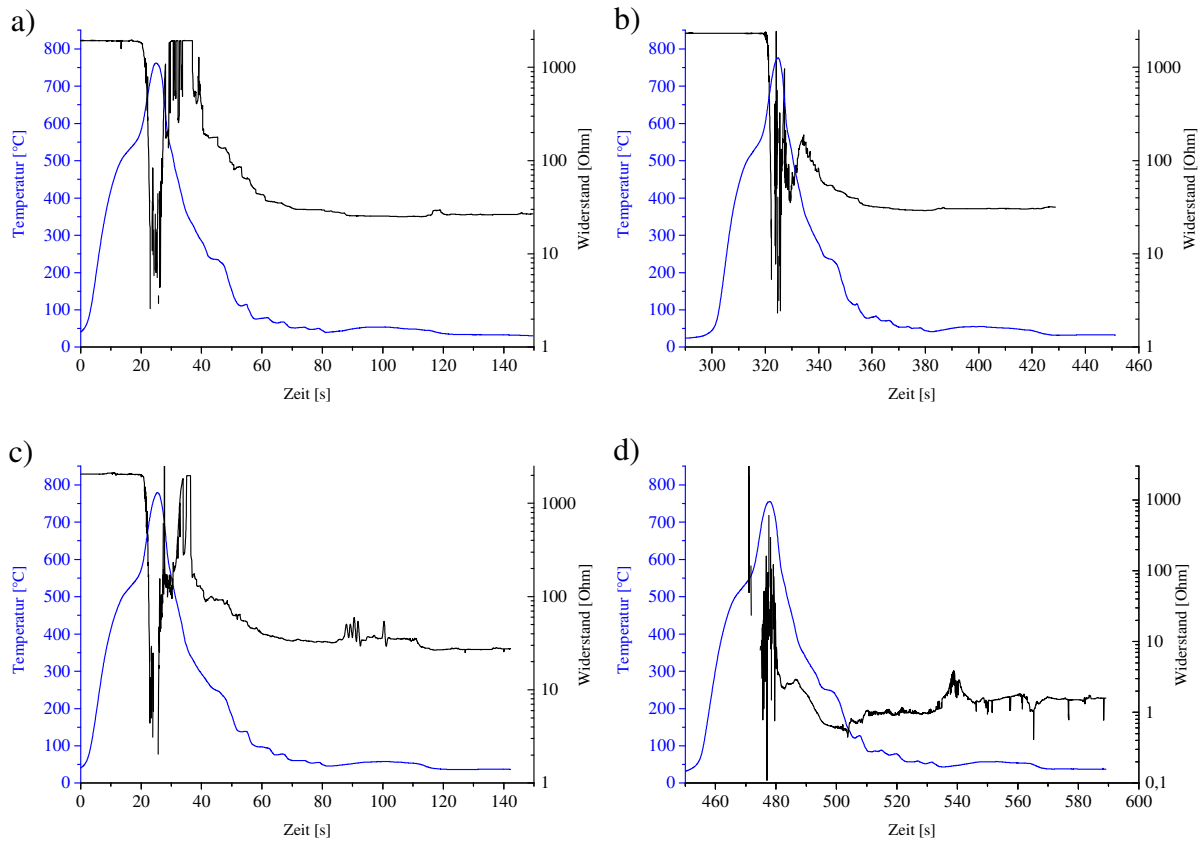


Abbildung 66: *in-situ*-Kontaktwiderstandsmessungen von Silber-Glas-Dispersionen zu Silicium in Abhängigkeit des Netzwerkwandlers im Glas nach der thermischen Vorbehandlung dieser bei gleichem Einbrandprofil: a) D16-grob-Li-ig; b) D17-grob-Na-ig; c) D18-grob-Rb-ig; d) D19-grob-Ca-ig

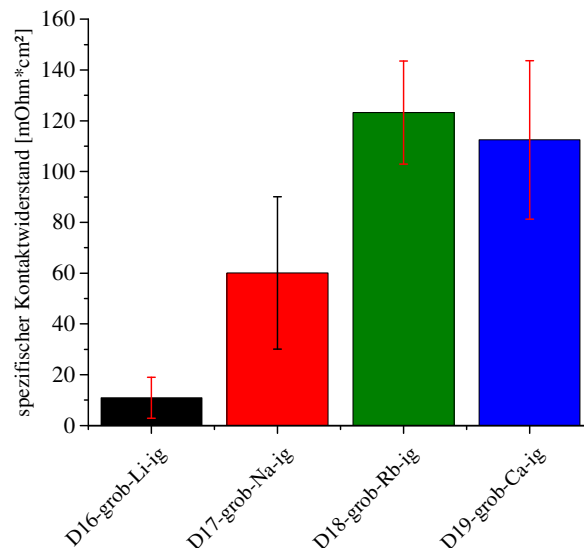


Abbildung 67: spezifische Kontaktwiderstände von Silbermetallisierungen auf Solarzellen eingebrannt bei 900 °C in Abhängigkeit des Netzwerkwandlers im für die jeweilige Dispersion verwendeten Glas nach der thermischen Vorbehandlung: schwarz – D16-grob-Li-ig; rot – D17-grob-Na-ig; grün – D18-grob-Rb-ig sowie blau – D19-grob-Ca-ig

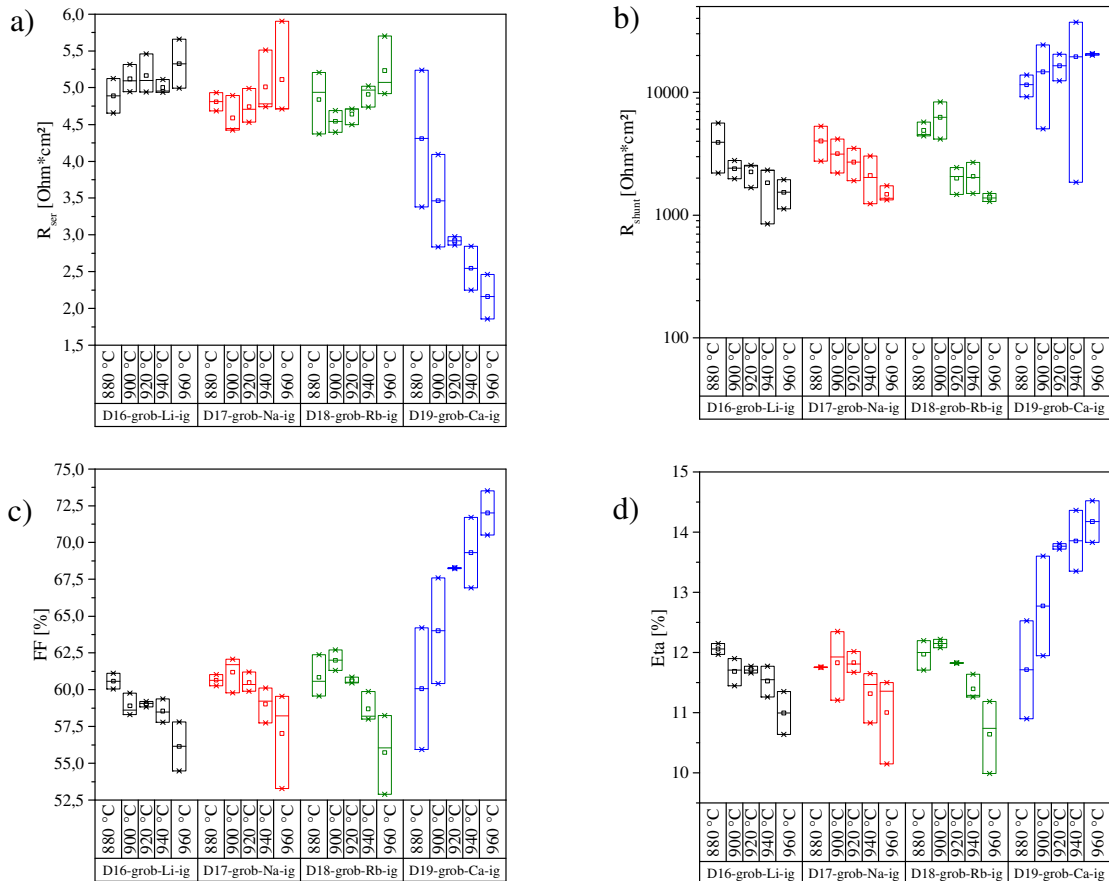


Abbildung 68: Elektrische Kenndaten von Solarzellen in Abhängigkeit vom Netzwerkandler im für die Silberdispersion verwendeten Glas nach der thermischen Vorbehandlung (schwarz – D16-grob-Li-ig; rot – D17-grob-Na-ig; grün – D18-grob-Rb-ig; blau – D19-grob-Ca-ig) und der Soll-Spitzeinbrandtemperatur in Zone 4: a) serieller Widerstand; b) Shunt-Widerstand; c) Füllfaktor; d) Effizienz

Die elektrischen Kenndaten von Solarzellen in Abhängigkeit vom Netzwerkandler im für die Silberdispersion verwendeten, thermisch vorbehandelten Glas von Solarzellen sind in Abbildung 68 dargestellt (Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung sind in Anhang 7.i gezeigt). Für die Metallisierung mit der Dispersion D16-grob-Li-ig liegt der serielle Widerstand (Abbildung 68-a) im gesamten Temperaturintervall in einem Bereich zwischen $4,9\text{--}5,3 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Dabei ist eine Temperaturabhängigkeit gegeben: R_{ser} steigt mit der Einbrandtemperatur. Ein ähnlicher Verlauf ist für die Silberdispersion D17-grob-Na-ig erkennbar: Mit steigender Temperatur steigt der serielle Widerstand von $4,8$ auf $5,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$, wobei ein Minimum von $4,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ bei 900 °C durchlaufen wird. Ebenfalls bei 900 °C weist R_{ser} der Metallisierung mit der Dispersion D18-grob-Rb-ig ein Minimum von $4,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ auf. Bei Erhöhung der Einbrandtemperatur steigt R_{ser} auf $5,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Die Silberdispersion D19-grob-Ca-ig als Metallisierung zeigt die deutlichste Temperaturabhängigkeit: R_{ser} sinkt von $4,3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (880 °C) auf $2,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ bei 960 °C .

Der Shunt-Widerstand sinkt für die Silberdispersionen mit den drei alkaliionenhaltigen, thermisch vorbehandelten Gläsern mit steigender Einbrandtemperatur. Bei der Metallisierung mit Dispersion D16-grob-Li-ig erfolgt dies im Bereich von $3900 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ($880 \text{ }^\circ\text{C}$) bis $1600 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ($960 \text{ }^\circ\text{C}$). Vergleichbar dazu liegt R_{shunt} für die Dispersion D17-grob-Na-ig zwischen $4000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ($880 \text{ }^\circ\text{C}$) und $1500 \Omega \cdot \text{cm}^2$ bei $960 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Widerstände für die Silber-Glas-Dispersion D18-grob-Rb-ig befinden sich im Bereich zwischen 6000 und $1400 \Omega \cdot \text{cm}^2$ mit einem Maximum bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Höhere Einbrandtemperaturen sind für den Shunt-Widerstand der Silberdispersion D19-grob-Ca-ig hingegen förderlich: R_{shunt} steigt von $11.500 \Omega \cdot \text{cm}^2$ bei $880 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $21.000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ bei $960 \text{ }^\circ\text{C}$. Der resultierende Füllfaktor für die Metallisierung D16-grob-Li-ig beträgt $60,5 \%$ bei $880 \text{ }^\circ\text{C}$ und 56% bei $960 \text{ }^\circ\text{C}$. Daraus ergeben sich Effizienzen zwischen $12,1 \%$ ($880 \text{ }^\circ\text{C}$) und 11% bei $960 \text{ }^\circ\text{C}$. Sowohl FF als auch η folgen dabei dem Trend von R_{ser} und R_{shunt} . Die Werte für die Metallisierungen D17-grob-Na-ig und D18-grob-Rb-ig liegen im Bereich der Metallisierung D-16-grob-Li-ig, wobei das Maximum sowohl im Füllfaktor ($61,7$ bzw. $62,0 \%$) als auch bei der Effizienz ($11,9$ bzw. $12,1 \%$) bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt. Bei der Silberdispersion D19-grob-Ca-ig steigen sowohl FF als auch η mit steigender Einbrandtemperatur. Bei $880 \text{ }^\circ\text{C}$ beträgt $FF = 60,1 \%$ und $\eta = 11,7 \%$. Nach Erhöhung der Einbrandtemperatur auf $960 \text{ }^\circ\text{C}$ beträgt $FF = 72,0 \%$ und die Effizienz $14,2 \%$.

In Abbildung 69 sind Lichtmikroskop-Aufnahmen von den untersuchten Leiterzügen auf Solarzellen in Abhängigkeit des in der Dispersion verwendeten Glases sowie der Position auf der Zelle gezeigt. Die Leiterzüge der Dispersion D16-grob-Li-ig sind am Waferrand (Abbildung 69-a) gleichmäßig und vollständig. Vergleicht man die Silberleitbahnen auf derselben Solarzelle neben dem Busbar (Abbildung 69-c), so sind diese nicht vollständig vorhanden beziehungsweise nicht durchgängig; in diesen Bereichen steigt der Widerstand von $0,03 \text{ m}\Omega$ (gemessen am Waferrand) auf $> 7 \text{ m}\Omega$ (gemessen nahe Busbar). Bei der Dispersion D18-grob-Rb-ig sind an beiden Aufnahmestellen die Leiterzüge vollständig und gleichmäßig ausgeführt (Abbildung 69-b sowie -d). Bedingt durch die Aussetzer in den Leiterzügen der Silber-Glas-Dispersion D16-grob-Li-ig wird der serielle Widerstand der Solarzellen gemäß Gl. 4 ansteigen; R_{ser} wird in diesem Falle höchstwahrscheinlich nicht vom Kontaktwiderstand sondern viel mehr vom Leitbahnwiderstand der Metallisierung erhöht. Währenddessen resultiert der erhöhte serielle Widerstand der Silber-Glas-Dispersion D18-grob-Rb-ig eher aus dem Kontaktwiderstand als durch den Leitbahnwiderstand der Vorderseitenmetallisierung.

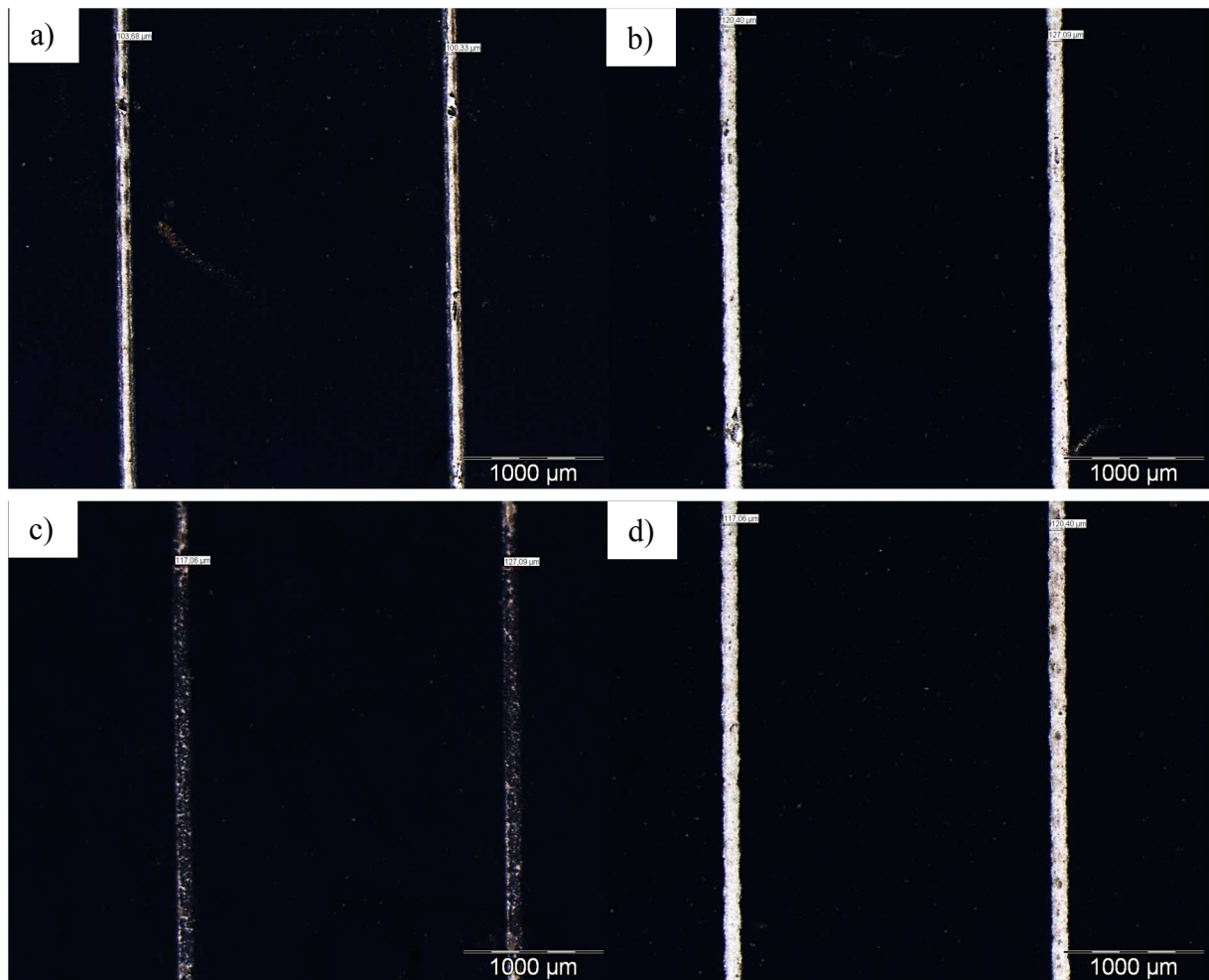


Abbildung 69: Lichtmikroskop-Aufnahmen von Leiterzügen auf Solarzellen (Einbrandtemperatur 900 °C) in Abhängigkeit des in der Dispersion verwendeten Glases und Position auf dem Wafer: a) D16-grob-Li-ig / Waferrand; b) D18-grob-Rb-ig / Waferrand; c) D16-grob-Li-ig / neben Busbar; d) D18-grob-Rb-ig / neben Busbar

4.2.3.2 Polyvalente Ionen

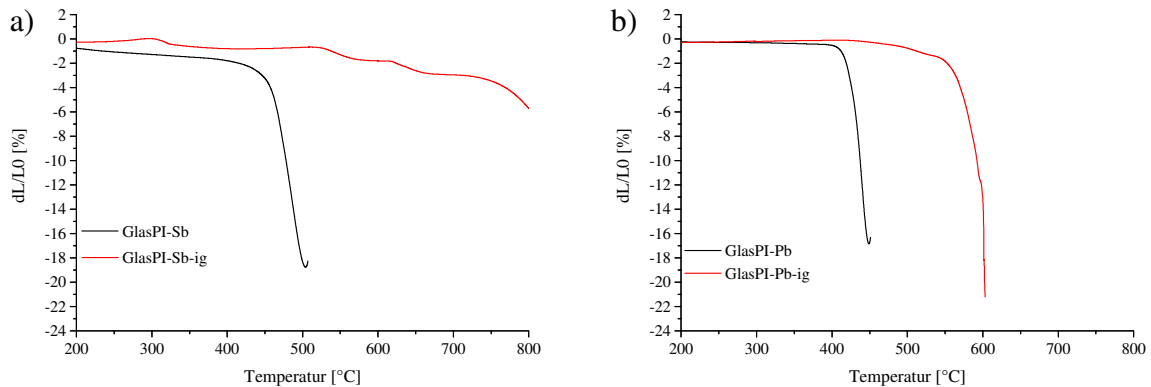


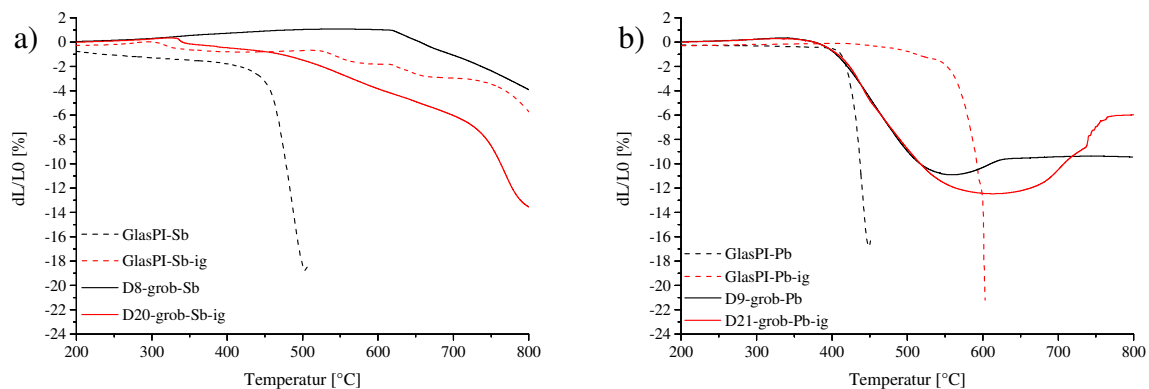
Abbildung 70: Schwindungskurven von Gläsern vor (schwarz) und nach (rot) der thermischen Vorbehandlung in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min: a) Glas-PI-Sb-ig; b) Glas-PI-Pb-ig

Die Schwindungskurven der Gläser mit polyvalenten Ionen (Sb_2O_3 und PbO) vor und nach der thermischen Vorbehandlung in Abhängigkeit der Temperatur sind in Abbildung 70 dargestellt. Das Glas-PI-Sb-ig schwindet 3 % im Temperaturbereich von 300–800 °C. Die Längenänderung erfolgt dabei in drei Stufen: Stufe I bei 307 °C, Stufe II bei 524 °C und Stufe III bei 618 °C. Der finale Sinterbeginn liegt bei 730 °C und das Schwindungsende ist bei 922 °C erreicht. Im Vergleich zum unbehandelten Glas-PI-Sb ist die Schwindungskurve um 477 K zu höheren Temperaturen verschoben. Der Schwindungsbeginn des Glas-PI-Pb-ig liegt bei 429 °C. Bedingt durch die hohe Sinterrate von 0,31 %/K ist das Sinterende nicht genau bestimmbar, liegt jedoch im Bereich von 600 °C.

Für beide Gläser wurden XRD-Spektren aufgenommen (Anhang 7.j) und die anhand der Reflexlagen gefundenen Verbindungen sind in Tabelle 10 aufgeführt. Für das Glas-PI-Sb-ig konnten neben Ag und Ag_2O zudem Antimonoxid sowie Rückstände des Ionentausches (AgNO_3 sowie NaNO_3) nachgewiesen werden. Im Glas-PI-Pb-ig sind neben Ag und Ag_2O zudem NaNO_3 sowie $\text{Ag}_{99,5}\text{Pb}_{0,5}$, $\text{Pb}_{1,5}(\text{BO}_{2,25})_2$, $\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$ und Na_3AgO_2 enthalten.

Tabelle 10: Auflistung der in XRD-Spektren gefundenen kristallinen Phasen der Gläser Glas-PI-Sb-ig und Glas-PI-Pb-ig

Glas	kristalline Phase	Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]
Glas-PI-Sb-ig	Ag_2O	> 200 (Zersetzung) ^[138]
	Ag	961 ^[145]
	Sb_2O_3	656 ^[149]
	AgNO_3	212 (Zersetzung) ^[143]
	NaNO_3	306 ^[146]
Glas-PI-Pb-ig	Ag_2O	> 200 (Zersetzung) ^[138]
	Ag	961 ^[145]
	$\text{Ag}_{99.5}\text{Pb}_{0.5}$	900 ^[40]
	$\text{Pb}_{1.5}(\text{BO}_{2.25})_2$	bis jetzt nicht bestimmt
	$\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$	660 (Zersetzung mit simultanem Schmelzen) ^[150]
	NaNO_3	306 ^[146]
	Na_3AgO_2	300-700 (Zersetzung) ^[151]


Abbildung 71: Lineare Schwindung von Gläsern (gestrichelt) sowie der zugehörigen Silberdispersionen (Linien) vor (schwarz) und nach (rot) der thermischen Vorbehandlung in Abhängigkeit des polyvalenten Ions im Glas sowie der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min: a) Glas-PI-Sb-ig; b) Glas-PI-Pb-ig

In Abbildung 71 sind die linearen Schwindungen von Gläsern (gestrichelt) sowie der zugehörigen Silberdispersionen (Linien) vor (schwarz) und nach (rot) der thermischen Vorbehandlung in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min und den im Glas enthaltenen polyvalenten Ionen aufgetragen. Die Schwindungen der unbehandelten Gläser sowie die der zugehörigen Silber-Glas-Dispersionen sind im Kapitel 4.1.3 in Abbildung 42 und Abbildung 43

(Seite 76 f.) sowie die lineare Schwindung der behandelten Gläser in Abbildung 70 bereits beschrieben und sind hier zum Vergleich gezeigt. Die Silberdispersion D20-grob-Sb-ig mit dem vorbehandelten Glas-PI-Sb-ig (Abbildung 71-a) beginnt bei 330 °C zu schwinden. Die lineare Schwindung verläuft zunächst mit einer niedrigen Sinterrate ($6,7 \cdot 10^{-3} \text{ \%}/\text{K}$), welche sich mit steigender Temperatur jeweils bei circa 460 °C ($0,02 \text{ \%}/\text{K}$) und 720 °C ($0,12 \text{ \%}/\text{K}$) erhöht. Vergleichbar zur Dispersion D8-grob-Sb ist die Verdichtung im untersuchten und für den Einbrand von Solarzellen relevanten Temperaturbereich bis 830 °C nicht abgeschlossen, aber zumindest voran geschritten. Der Beginn der linearen Schwindung der Silber-Glas-Dispersion D21-grob-Pb-ig mit dem vorbehandelten Glas-PI-Pb-ig liegt bei 340 °C. Der Schwindungsverlauf ist bis 500 °C identisch. Die Dispersion D21-grob-Pb-ig ist bei 610 °C vollständig verdichtet, während die Dispersion D9-grob-Pb mit dem unbehandelten Glas-PI-grob-Pb bereits 60 °C eher das Schwindungsende erreicht hat.

Die FESEM-Aufnahmen von Querschliffen der Silbermetallisierungen mit den Dispersionen D20-grob-Sb-ig und D21-grob-Pb-ig sind in Abbildung 72 gezeigt. Die amorphe Grenzschicht zwischen der Metallisierung D20-grob-Sb-ig und dem Wafer ist gleichmäßig, maximal 120 nm dick und durchgängig mit Silberkolloiden durchsetzt (Abbildung 72-a). Diese sind bis zu 100 nm im Durchmesser groß. An einigen Stellen (kleines Bild Abbildung 72-a) ist die Glasschicht dünner als 25 nm und enthält Silberkolloide. Die amorphe Grenzschicht zwischen Wafer und Metallisierung D21-grob-Pb-ig ist unregelmäßig dick im Bereich von 100 bis 750 nm (Abbildung 72-b). Die Silberausscheidungen sind ungleichmäßig verteilt. Es gibt Bereiche, in denen Kolloide akkumuliert vorliegen, während es Stellen mit nur wenigen Ausscheidungen gibt.

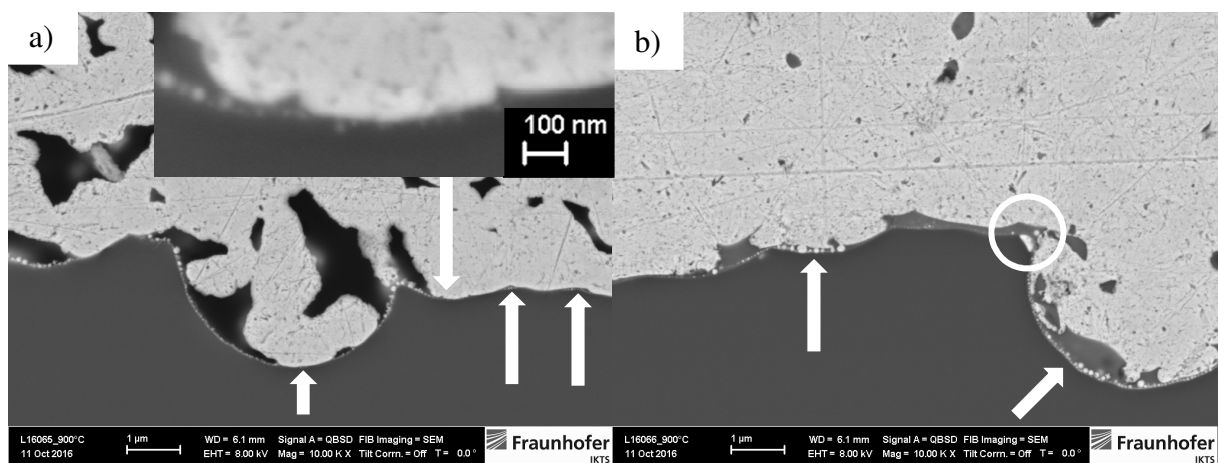


Abbildung 72: FESEM-Aufnahmen von Querschliffen der Silbermetallisierungen (eingebrennt bei jeweils 900 °C) im Elementkontrast mit 10.000-facher Vergrößerung in Abhängigkeit des verwendeten Glases: a) D20-grob-Sb-ig; b) D21-grob-Pb-ig. Markierungen werden im Text erläutert

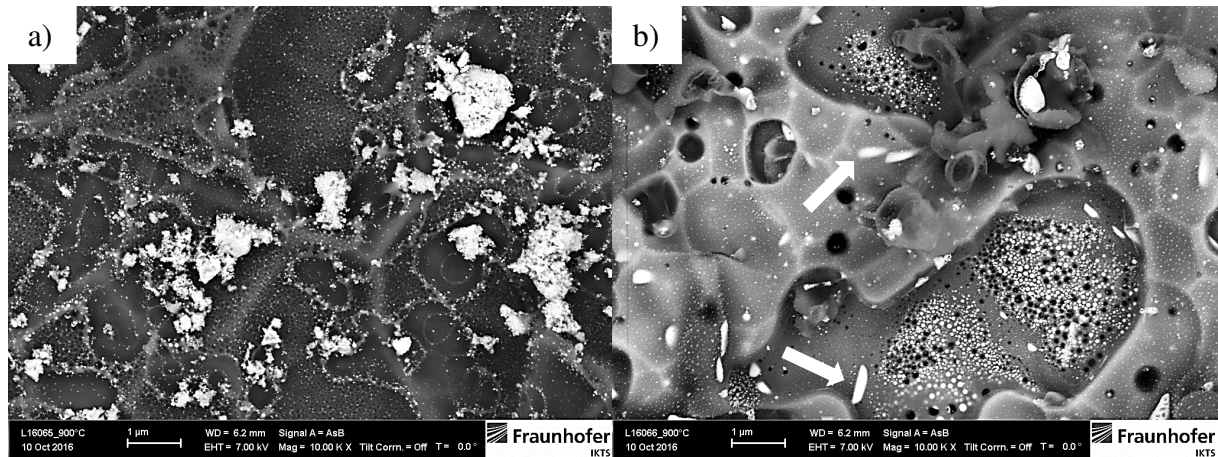


Abbildung 73: FESEM-Aufnahmen von Rückätzungen (nach HNO_3) der Silbermetallisierungen (eingebraut bei jeweils $900\text{ }^\circ\text{C}$) im Elementkontrast mit 10.000-facher Vergrößerung in Abhängigkeit des verwendeten Glases: a) D20-grob-Sb-ig; b) D21-grob-Pb-ig. Markierungen werden im Text erläutert

Zudem schwankt die Dicke der amorphen Schicht zwischen Silberausscheidungen und Metallisierung D21-grob-Pb-ig zwischen wenigen Nanometern und 500 nm (Pfeilmarkierungen Abbildung 72-b). Neben den Kolloiden treten vereinzelt Kristallite mit einer Größe von 300 nm lateral und einer Höhe von 200 nm auf (Kreismarkierung Abbildung 72-b).

In Abbildung 73 sind Rückätzungen der Silbermetallisierungen D20-grob-Sb-ig und D21-grob-Pb-ig abgebildet. Die Oberfläche der rückgeätzten Metallisierungen D20-grob-Sb-ig ist von einer gleichmäßigen Glasschicht bedeckt (Abbildung 73-a). Auf der amorphen Schicht sind Strukturen vorhanden, welche mittels EDX-Messungen als Silber-Glas-Mischung identifiziert wurden. Im Gegensatz zu den Querschliffen (Abbildung 72-a) sind nur wenige Silberkolloide auf der Waferoberfläche zu finden. Es sind kreisförmige Strukturen vorhanden, welche auf das Vorhandensein von Silberkolloiden, die nicht oder nur unzureichend von Glas bedeckt waren, schließen lassen. Diese wurden während der selektiven Rückätzung mit Salpetersäure entfernt. Die Anzahl sowie die Größe dieser Strukturen sind vergleichbar zu denen der Silberkolloide im Querschliff (Abbildung 72-a). Die Glasschicht auf der Waferoberfläche der bleihaltigen Metallisierung D21-grob-Pb-ig ist unregelmäßig und dicker als die der Sb_2O_3 -Glas-haltigen Silberdispersion D20-grob-Sb-ig. In Bereichen dünneren Glases sind Akkumulationen von Nanokolloiden zu finden. Diese sind zwischen 30 und 100 nm groß. Zudem sind Kristallite ($100\text{--}700\text{ nm}$ lateral) in der Waferoberfläche vorhanden, welche sowohl von dünneren oder dickeren Glasschichten bedeckt sein können (Pfeile Abbildung 73-b).

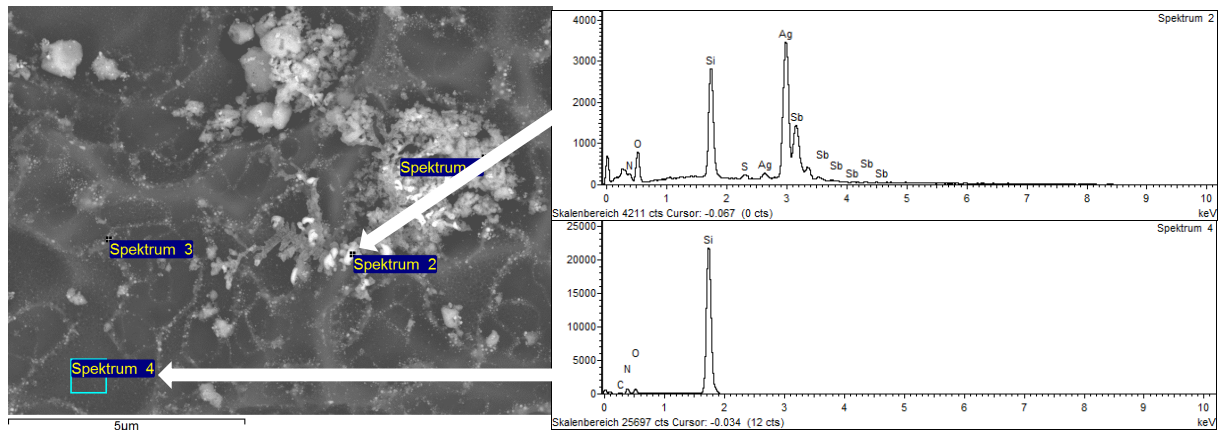


Abbildung 74: FESEM-Aufnahme der Waferoberfläche nach selektivem Rückätzen der Silbermetallisierung D20-grob-Sb-ig mit Aufnahmeorten (links) der gemessenen EDX-Spektren (rechts)

In Abbildung 74 ist die FESEM-Aufnahme der Waferoberfläche nach selektivem Rückätzen der Silbermetallisierung D20-grob-Sb-ig mit dem vorgebehandelten Sb_2O_3 -Glas mit Aufnahmeorten (links) der gemessenen EDX-Spektren (rechts) gezeigt. In beiden Spektren ist bei 0,39 keV ein Peak für Stickstoff vorhanden, was auf eine nicht vollständig durchdrungene ARC schließen lässt. Die Ausscheidungen auf der Oberfläche (Spektrum 2) bestehen hauptsächlich aus Antimon sowie Silber; der Si-Peak stammt vom Wafer.

Die *in-situ*-Kontaktwiderstandsmessungen für die beiden Dispersionen D20-grob-Sb-ig und D21-grob-Pb-ig bei gleichem Einbrandprofil sind in Abbildung 75 dargestellt. Der Kontaktwiderstand zwischen dem Wafer und der Dispersion D20-grob-Sb-ig fällt bei 543 °C ab und durchläuft ein Minimum bei 772 °C und 13,8 Ω (Abbildung 75-a). Im Spitztemperaturbereich schwankt der Widerstand. Anschließend steigt R_k auf das Ausgangsniveau an, welches bei 504 °C während der Abkühlung erreicht wird. Anschließend bleibt R_k bei 1900 Ω . Dies wurde auch in Wiederholungsmessungen bestätigt. Der Abfall des Kontaktwiderstandes zwischen dem Wafer und der Metallisierung D21-grob-Pb-ig erfolgt bei 538 °C (Abbildung 75-b). Vor dem Erreichen der höchsten Temperatur wird ein Minimum von $R_k = 3,6 \Omega$ bei 642 °C durchlaufen. Anschließend steigt der Widerstand auf ein Maximum im Spitztemperaturbereich von $R_k = 2820 \Omega$. Während der Abkühlung sinkt der Widerstand auf 13,2 Ω (582 °C) ab. Darauf folgend steigt R_k auf den finalen Wert von 100 Ω bei Temperaturen unterhalb 100 °C an.

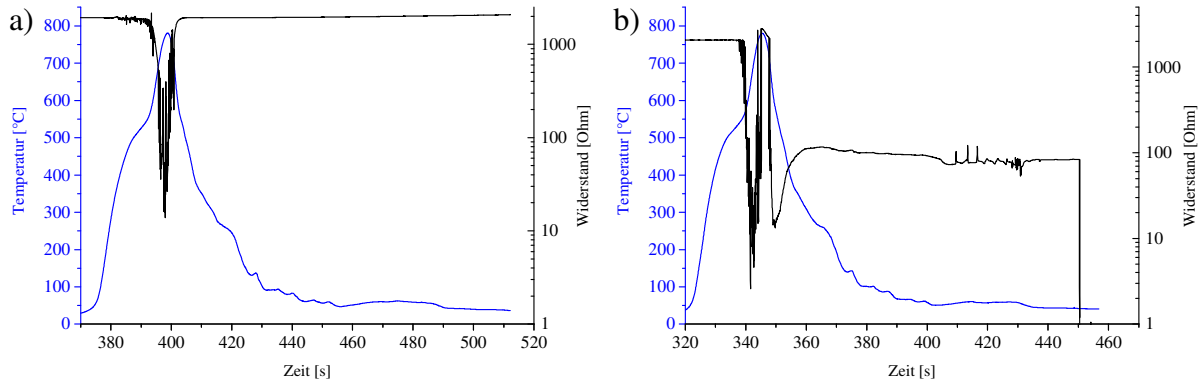


Abbildung 75: *in-situ*-Kontaktwiderstandsmessungen von Silber-Glas-Dispersionen zu Silicium in Abhängigkeit des polyvalenten Ions im für die Silberdispersionen verwendeten Glas nach der thermischen Vorbehandlung bei gleichem Einbrandprofil: a) D20-grob-Sb-ig und b) D21-grob-Pb-ig

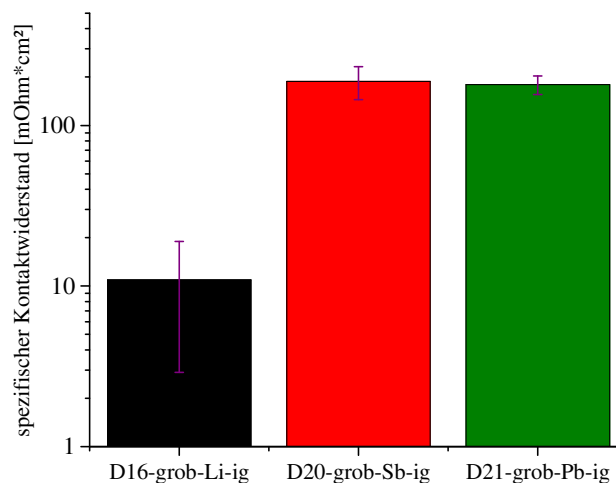


Abbildung 76: spezifische Kontaktwiderstände von Silbermetallisierungen auf Solarzellen eingebrannt bei 900 °C in Abhängigkeit des polyvalenten Ions im für die Silberdispersionen verwendeten Glas nach der thermischen Vorbehandlung: schwarz – D16-grob-Li-ig; rot – D20-grob-Sb-ig; grün – D21-grob-Pb-ig

In Abbildung 76 sind die spezifischen Kontaktwiderstände von Silbermetallisierungen auf Solarzellen eingebrannt bei 900 °C in Abhängigkeit des polyvalenten Ions im für die Silberdispersionen verwendeten Glas nach der thermischen Vorbehandlung aufgetragen. Die Verwendung vom Glas-PI-Sb-ig in der Metallisierung D20-grob-Sb-ig führt zu einer Widerstandserhöhung im Vergleich zur Dispersion D16-grob-Li-ig ($\rho_k = 11,0 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$) auf $\rho_k = 188 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Der Kontaktwiderstand bei der Verwendung vom Glas-PI-Pb-ig für die Silberdispersion D21-grob-Pb-ig beträgt $\rho_k = 179 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Die hohen Kontaktwiderstände korrelieren mit der

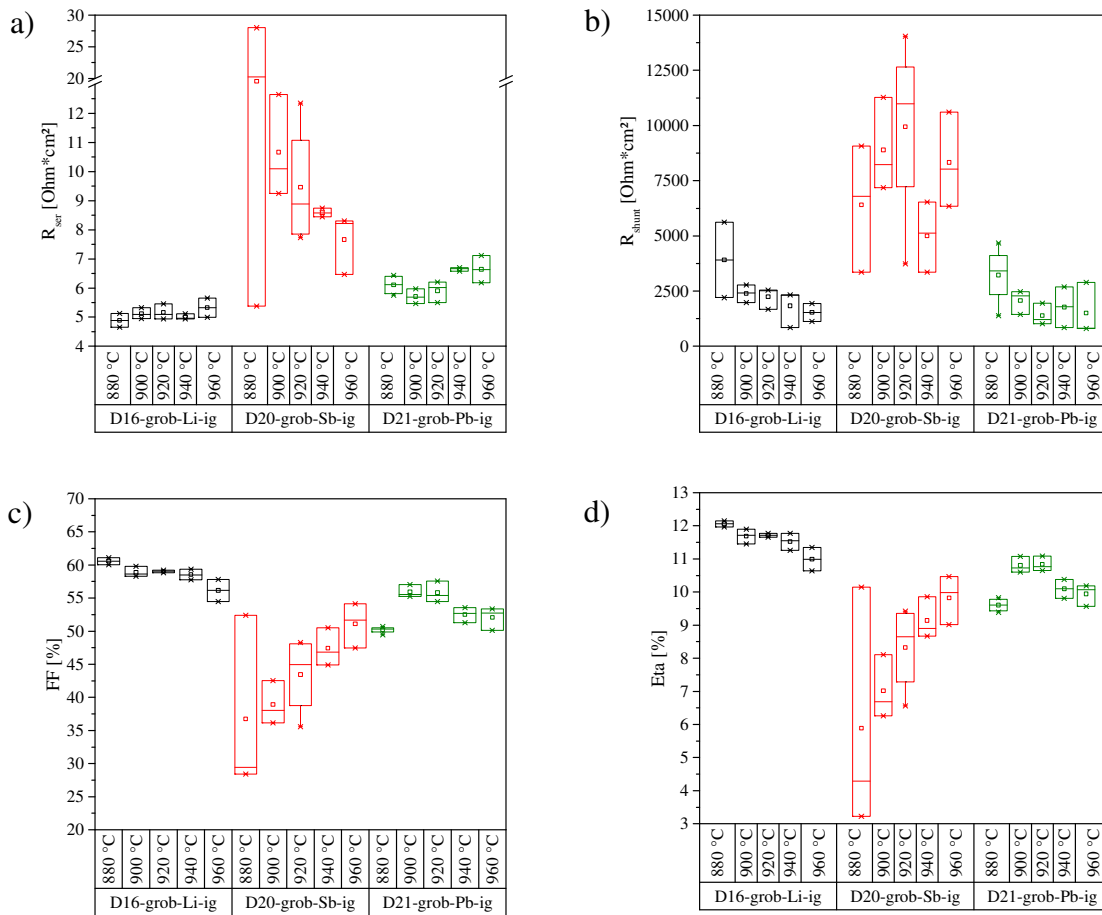


Abbildung 77: Elektrische Kenndaten von Solarzellen in Abhängigkeit des polyvalenten Ions im für die Silberdispersionen verwendeten Glas nach der thermischen Vorbehandlung (schwarz – D16-grob-Li-ig; rot – D20-grob-Sb-ig; grün – D21-grob-Pb-ig) und der Soll-Spitzeinbrandtemperatur in Zone 4: a) serieller Widerstand; b) Shunt-Widerstand; c) Füllfaktor; d) Effizienz

noch vorhandenen ARC (D20-grob-Sb-ig) oder der Dicke der amorphen Grenzschicht (D21-grob-Pb-ig).

In Abbildung 77 sind die elektrischen Kenndaten von Solarzellen in Abhängigkeit der Einbrandtemperatur sowie der polyvalenten Ionen nach dem Ionentausch im für die Silberdispersionen verwendeten, thermisch vorbehandelten Glas gezeigt (Kurzschlussstrom sowie Leerlaufspannung sind in Anhang 7.k gezeigt). Zum Vergleich sind die Kenndaten von Solarzellen mit der Silbermetallisierung D16-grob-Li-ig abgebildet (Abbildung 77 – schwarz). Der serielle Widerstand der Dispersion D20-grob-Sb-ig sinkt mit steigender Einbrandtemperatur von $20 \Omega \cdot cm^2$ (880 °C) auf $7,7 \Omega \cdot cm^2$ bei 960 °C (Abbildung 77-a – rot). R_{ser} der Solarzellen, welche mit der Silber-Dispersion D21-grob-Pb-ig metallisiert worden, ist für alle Einbrandtemperaturen unterhalb von $10 \Omega \cdot cm^2$ (Abbildung 77-a – grün). Bei 880 °C beträgt $R_{ser} = 6,1 \Omega \cdot cm^2$

und sinkt anschließend bei Erhöhung der Einbrandtemperatur um 20 K auf $5,7 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Eine weitere Steigerung der Temperatur resultiert in einem höheren seriellen Widerstand, wobei bei $960 \text{ }^\circ\text{C}$ das Maximum von $6,7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ erreicht wird. Der Shunt-Widerstand der Silber-Dispersion D20-grob-Sb-ig ist bei einer Einbrandtemperatur von $920 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $R_{\text{shunt}} = 9900 \Omega \cdot \text{cm}^2$ maximal (Abbildung 77-b – rot). Bei Senkung der Temperatur auf $880 \text{ }^\circ\text{C}$ fällt der Widerstand auf $6350 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Durch eine Erhöhung auf $960 \text{ }^\circ\text{C}$ fällt der Widerstand auf $8320 \Omega \cdot \text{cm}^2$, wobei ein Minimum von $5030 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ($940 \text{ }^\circ\text{C}$) durchlaufen wird. Für alle Einbrandbedingungen weisen die Messwerte starke Streuungen auf. Der höchste Shunt-Widerstand der Silberdispersion D21-grob-Pb-ig mit $R_{\text{shunt}} = 3250 \Omega \cdot \text{cm}^2$ wird bei $880 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht (Abbildung 77-b – grün). Anschließend fällt der Widerstand mit steigender Einbrandtemperatur auf $1510 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ($960 \text{ }^\circ\text{C}$). Die Temperaturabhängigkeit von R_{ser} beeinflusst deutlich den Füllfaktor und somit die Effizienz der Metallisierung D20-Sb-grob-ig mit dem Glas-PI-Sb-ig (Abbildung 77-c sowie -d – rot): Mit steigender Einbrandtemperatur steigt FF von $36,6 \%$ auf $50,9 \%$ bei $960 \text{ }^\circ\text{C}$. Damit einhergehend resultieren Effizienzen im Bereich von $5,9 \%$ bei $880 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $9,8 \%$ bei $960 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Füllfaktor erreicht bei der Metallisierung mit der Dispersion D21-grob-Pb-ig die höchsten Werte von $55,9 \%$ bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ beziehungsweise $920 \text{ }^\circ\text{C}$. Damit ergibt sich eine Effizienz von $10,8 \%$. Eine Verringerung der Temperatur reduziert den Füllfaktor auf $50,2 \%$ ($\eta = 9,6 \%$). Die Erhöhung der Einbrandtemperatur verringert FF auf $52,5 \%$, was zu einer Effizienz von $10,0 \%$ führt.

4.3 Wechselwirkung an der Silber-Glas-Grenzfläche

Die in diesem Kapitel untersuchten Gläser sind Mehrkomponentengläser, welche im Rahmen von Projektarbeiten untersucht wurden. Das Glas-NZV-0.33 wurde ebenfalls in Kapitel 4.1.1 in Silber-Glas-Dispersionen untersucht und ist zudem das Ursprungsglas, aus dem die ternären Modellgläser, welche in dieser Arbeit hauptsächlich verwendet wurden, abgeleitet wurden; die in diesem Kapitel gefundenen Ergebnisse sollten sich somit auch auf die Modellgläser beziehen lassen. Das Glas G592 ist ein Mehrkomponentenglas, welches polyvalente Ionen in Form des Sb_2O_3 enthält; die Oxide, welche in diesem System als Hauptbestandteile verwendet wurden, finden sich auch im Modellglas Glas-PI-Sb wieder. Es war jedoch nicht möglich, im Rahmen der Arbeiten die Versuche mit dem ternären Modellglas Glas-PI-Sb durchzuführen. Der Einfluss von Sb_2O_3 sollte jedoch in beiden Gläsern ähnlich und die Übertragbarkeit gegeben sein.

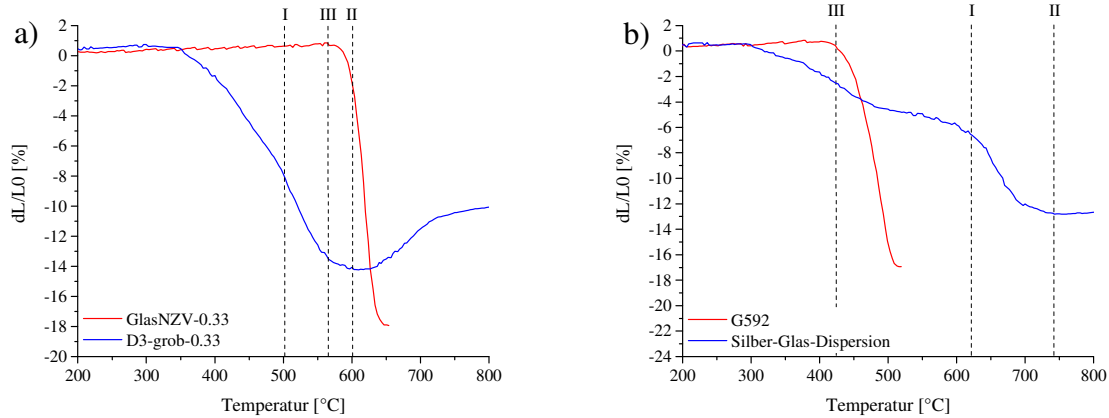


Abbildung 78: Lineare Schwindungen von Silberdispersionen (blau) mit jeweils 5 Vol% folgender Gläser (rot): a) G590 sowie b) G592. Gestrichelte, senkrechte Linien zeigen die in Abbildung 79 beziehungsweise Abbildung 80 angegebenen Temperaturen der Abbruchbrände an, welche anhand von charakteristischen Punkten der jeweiligen linearen Schwindung bestimmt wurden

Zur Bestimmung des Silbereinflusses auf die Glasverdichtung in Metallisierungspasten werden lineare Schwindungsmessungen (Abbildung 78) der einzelnen Gläser (rote Kurven) sowie der getrockneten Silber-Glas-Dispersionen (blaue Kurven) aufgenommen. Es werden zwei Gläser untersucht: das PbO-freie Glas-NZV-0.33 (Abbildung 78-a) und das PbO-freie, Sb_2O_3 -haltige G592 (Abbildung 78-b). Die Temperaturen wurden anhand der linearen Schwindung des jeweiligen Glases und der zugehörigen Silberdispersion ausgewählt. Ziel sollte sein, den Einfluss des Silbers auf das Glasschwindungsverhalten und die Glasviskosität bei vergleichbaren Sinterstadien des Glases beziehungsweise der jeweiligen Silberdispersion zu bestimmen.

In Abbildung 79 und Abbildung 80 sind Querschliffe von Mehrlagenaufbauten bestehend aus Silber und den verschiedenen Glaspulvern abgebildet. Die Proben sind bei aus der Schwindungskurve in Abbildung 78 abgeleiteten charakteristischen Temperaturen (gekennzeichnet mit vertikalen Linien I, II und III) eingebrannt.

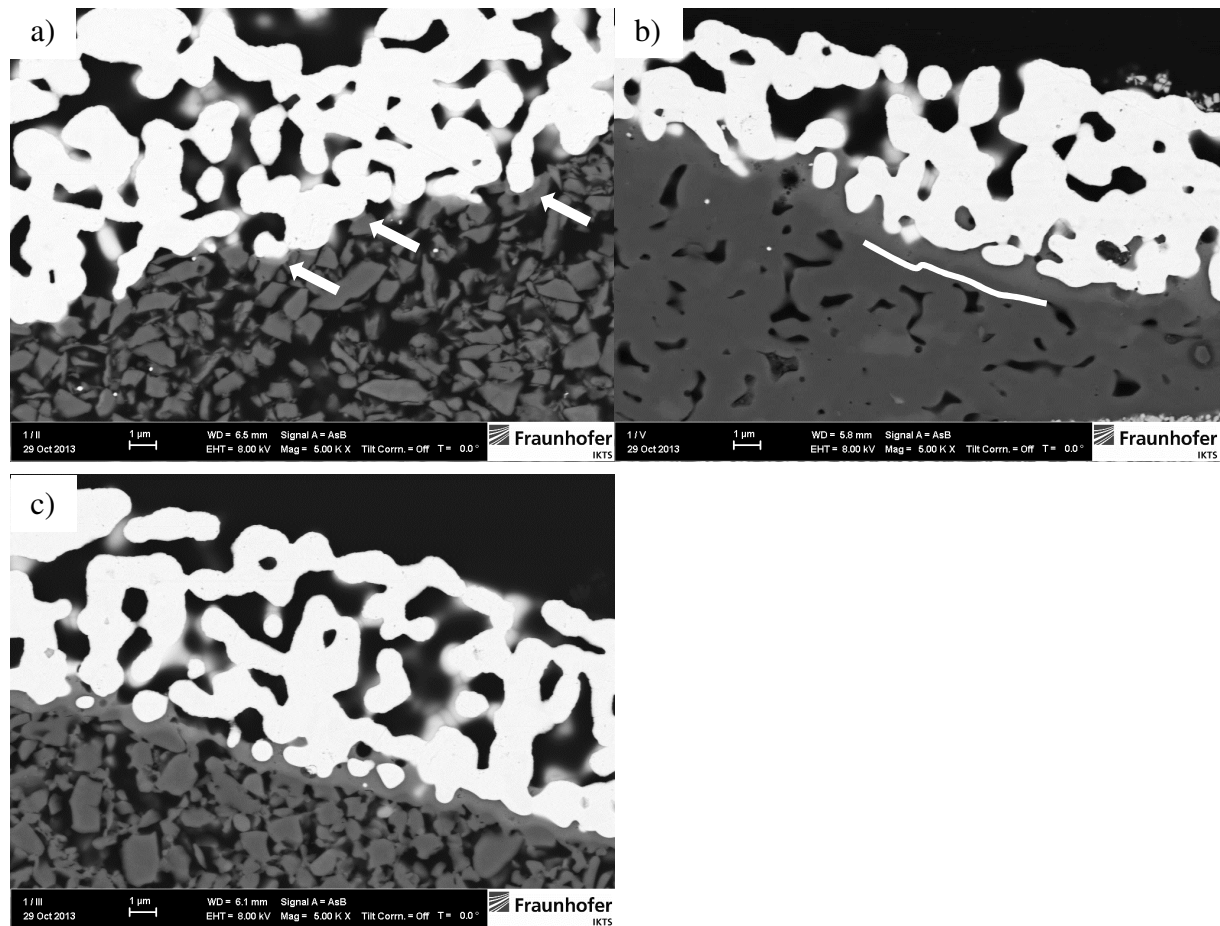


Abbildung 79: FESEM-Aufnahmen von Querschliffen von Mehrlagenaufbauten des Glas-NZV-0.33 und Silber: a) halbe Schwindung Silber-Glas-Dispersion 502 °C; b) Sinterende Silber-Glas-Dispersion 601 °C; c) Sinterbeginn Glas 565 °C. Markierungen werden im Text erläutert

Das Glas-NZV-0.33 liegt bei der Abbruchbrandtemperatur 502 °C (Abbildung 79-a halbe Schwindung Silber-Glas-Dispersion) noch scharfkantig vor. Das Silberpulver (helle Partikel; im Bild oben) weist bereits eine fortgeschrittene Verdichtung mit zahlreichen Sinterhälsen auf. An der Grenzfläche Silber–Glas sind erste Diffusionsprozesse mit Silber-Eindringtiefen von bis zu 0,2–0,3 μm zu erkennen (Abbildung 79-a markiert mit Pfeilen; Aufhellung im Glas). Die Erhöhung der Einbrandtemperatur auf 601 °C (Abbildung 79-b Sinterende Silber-Glas-Dispersion) resultiert in einer fortgeschrittenen Verdichtung des Glases und des Silbers. Das Glas hat teilweise das noch poröse Silber an der Grenzfläche Silber–Glas infiltriert. Zudem ist eine Diffusionsfront des Silbers ins Glas zwischen 0,5–0,65 μm erkennbar (Kennzeichnung weiße Linie). Abbildung 79-c zeigt eine FESEM-Aufnahme eines Querschliffes der Probe, welche bei 565 °C (Sinterbeginn Glas) eingebrannt wurde. Die Glaspartikel entfernt vom Silber beginnen abzurunden. An der Grenzfläche Silber–Glas ist das Glas jedoch bereits vollständig verdichtet;

dies bedeutet, dass an der Grenzfläche Silber–Glas das Sinterende bereits 71 K vor dem Sinterende des reinen Glases erreicht wurde. Dies entspricht einer lokalen Viskositätsabnahme von $10^{8,6}$ Pa*s auf $10^{6,8}$ Pa*s. Die Schichtdicke des vollständig verdichteten Glases liegt zwischen 0,4–0,5 μm .

Das Glas G592 ist bei 621 °C verdichtet, zeigt jedoch Poren auf (Abbildung 80-a). Das Silberpulver ist im vom Glas weiter entfernten Bereich stärker verdichtet als in der Nähe des Glases (Grenze durch blaue Linie markiert). Die Zwischenräume des porösen Silbers nahe des Glases sind teilweise von Glas infiltriert.

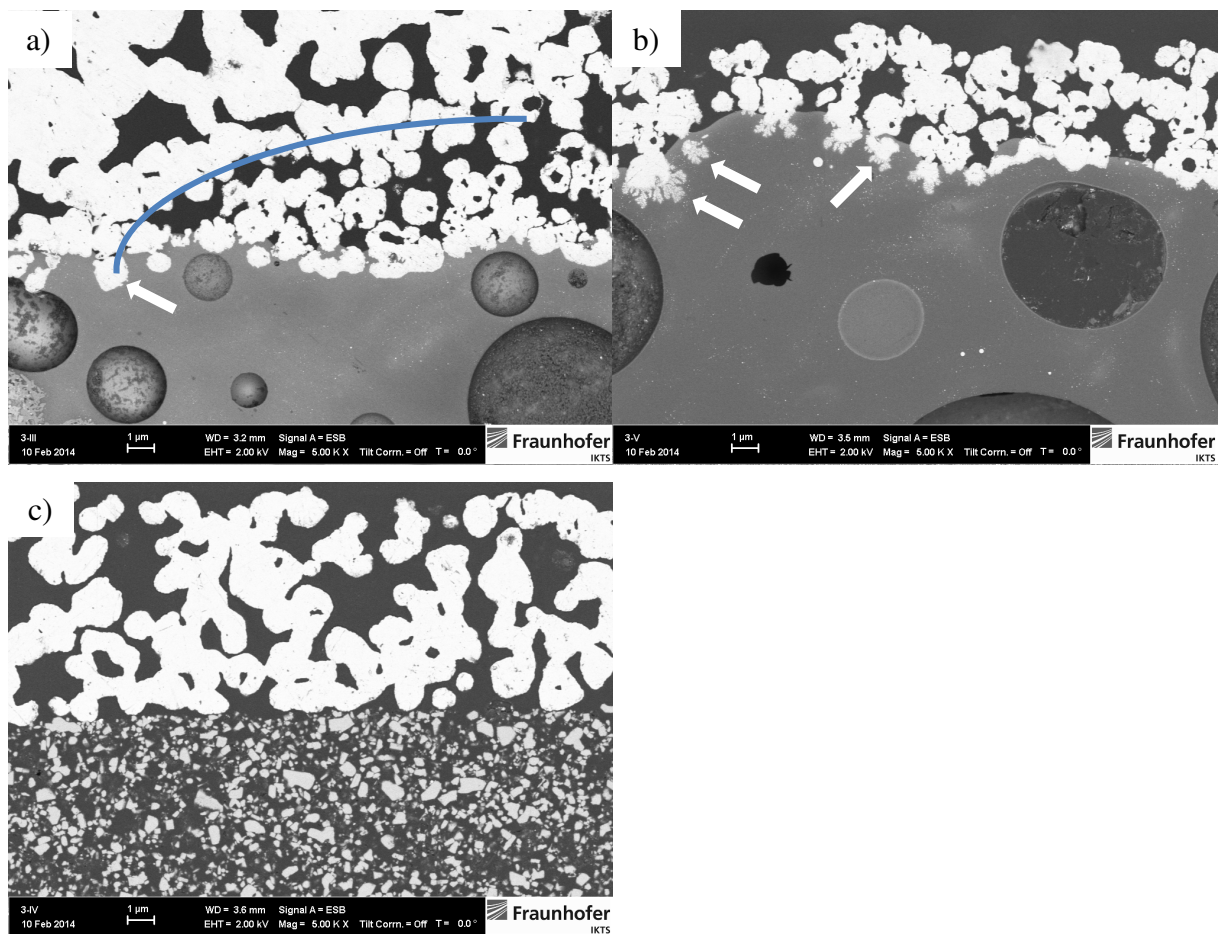


Abbildung 80: FESEM-Aufnahmen von Querschliffen von Mehrlagenaufbauten des Glases G592 und Silber: a) halbe Schwindung Silber-Glas-Dispersion 621 °C; b) Sinterende Silber-Glas-Dispersion 742 °C; c) Sinterbeginn Glas 424 °C. Markierungen werden im Text erläutert

Die Oberfläche der Silberpartikel im Bereich des Glases ist unregelmäßig (Abbildung 80-a weißer Pfeil). Bei Erhöhung der Einbrandtemperatur auf 740 °C (Abbildung 80-b) ändert sich das Erscheinungsbild nur geringfügig. An der Grenzfläche Silber–Glas sind Silber-Dendriten ausgehend von den Silberpartikeln mit einer Tiefe von bis zu 0,4 μm erkennbar (Abbildung 80-b

Pfeilmarkierung). Diese sind aus den in Abbildung 80-a markierten unregelmäßigen Oberflächen entstanden. Entspricht die Einbrandtemperatur dem Sinterbeginn des Glases (420 °C), sind die Glaspartikel abgerundet und die Silberschicht beginnt gleichmäßig zu verdichten. Eine Wechselwirkung Silber–Glas ist im Vergleich zum G590-Glas ebenfalls nicht zu erkennen.

5. Diskussion

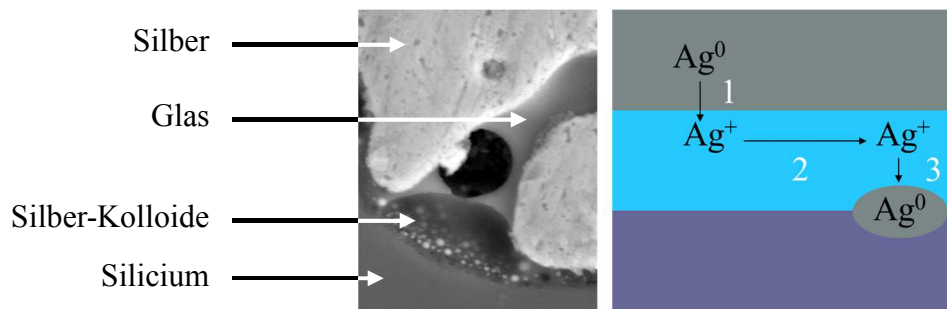


Abbildung 81: Links – Querschliff einer Vorderseitenmetallisierung mit gekennzeichneten Phasen (Silber, Glas und Silicium); rechts – schematische Darstellung des Grenzgefüges zwischen Metallisierung und Wafer (grau – Silber, hellblau – Glas, dunkelblau – Wafer) mit den Prozessen des Silbertransportes während des Einbrandes: 1 – Silberlösung ins Glas unter Oxidation, 2 – Silbertransport im Glas durch Diffusion und Konvektion und 3 – Silberausscheidung durch Reduktion des Silbers

In Abbildung 81 wird schematisch der Silbertransport während des Einbrandes der Silber-Glas-Dispersion für Vorderseitenmetallisierung von Solarzellen gezeigt. Für den Silbertransport sind mindestens drei Schritte notwendig: 1 – Silberlösung ins Glas unter Oxidation des Silbers, 2 – Silbertransport zur Waferoberfläche im Glas mittels Diffusion und Konvektion sowie 3 – Silberausscheidung unter Reduktion des Silbers und Oxidation des Siliciumnitrides auf der Waferoberfläche. Die im Kapitel 4 beschriebenen Resultate werden anhand dieses Schemas diskutiert und in einen Zusammenhang gesetzt. Als Maß für den Silbertransport werden die entsprechenden FESEM-Aufnahmen der Querschliffe sowie Rückätzungen hinsichtlich der Silberausscheidungen ausgewertet. Die Qualität des Kontaktes wird über den spezifischen Kontaktwiderstand ρ_k der Zellen bewertet. Um wenig bis keinen Einfluss auf den seriellen Widerstand und dadurch auf den Füllfaktor der Zelle zu haben, sollte $\rho_k < 10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ sein. Des Weiteren werden folgende elektrische Kenndaten diskutiert: serielle Widerstand R_{ser} , Shunt-Widerstand R_{shunt} , Füllfaktor FF sowie die Effizienz η (J_{sc} und U_{oc} sind im Anhang aufgeführt).

Der Löseprozess des in der Vorderseitenmetallisierung enthaltenen Silbers in oxydischen Materialien – wie dem enthaltenen Glas – kann unter Oxidation des Silbers zu Silberoxid erfolgen^[28]. Für diesen Prozess sind folgende Aspekte entscheidend: *i*) Zusammensetzung des verwendeten Glases (intrinsische Einflussfaktoren), *ii*) die Ofenatmosphäre bzw. der Sauerstoffpartialdruck im Mikrogefüge des verdichtenden Leiterzugs sowie *iii*) die Kontaktfläche Silber–Glas hinsichtlich Partikelgröße sowie Sinterverdichtung der Bestandteile der Silber-Glas-Dispersion (extrinsische Einflussfaktoren).

5.1 Zusammensetzung des verwendeten Glases

Um den Zusammenhang zwischen Silbertransport, Mikrogefüge an der Waferoberfläche und elektrische Kenndaten zu untersuchen, werden ternäre Modellgläser verwendet. Diese basieren auf Zinkboratgläsern, welche sich einzig in der Art des Netzwerkwandlers unterscheiden (Kapitel 4.1.2). Als Wandler werden die einwertigen Alkalimetalloxide Lithium-, Natrium- und Rubidiumoxid sowie das zweiwertige Erdalkalimetalloxid Calciumoxid untersucht. In der Alkalireihe steigt der Ionenradius bei gleichbleibender Wertigkeit an: Li^+ ($r = 78 \text{ \AA}$) ist kleiner als, Na^+ ($r = 98 \text{ \AA}$) vergleichbar zu und Rb^+ ($r = 149 \text{ \AA}$) ist größer als Ag^+ ($r = 113 \text{ \AA}$). Mit steigendem Ionenradius sollten die Silberlöslichkeit und der -transport aufgrund der Auflockerung des Glasnetzwerkes steigen. Je größer der Ionenradius des Alkaliions ist, umso geringer ist der Anteil an strukturverfestigenden $[\text{BO}_4]^-$ -Einheiten und umso höher ist der Anteil an Nichtbrückensauerstoffen im Glasnetzwerk^[152–154]. Die daraus resultierende niedrigere Viskosität und die sinkende Bindungsstärke in derselben Reihenfolge wie der Ionenradius, bedingt durch die abnehmende Feldstärke der Alkaliionen, sollten den Silberlöseprozess begünstigen. Dem entgegen steht die optische Basizität: Je basischer ein Glas ist, umso schlechter ist die Lösung des ebenfalls basischen Silberoxides^[90]. Die Aufweitung des Glasnetzwerkes wird durch die Schwindungskurven in Abbildung 29–Abbildung 32 bestätigt. Das Glas-NW-Li weist den höchsten und das Glas-NW-Rb den niedrigsten Sinterbeginn auf. Insgesamt liegen die beiden Gläser und das Glas-NW-Na jedoch in einem vergleichbaren Temperaturbereich hinsichtlich ihrer Schwindung, was den Einfluss der Glasviskosität auf den Silbertransport minimiert und eine direkte Vergleichbarkeit ermöglicht. Die Diffusionskoeffizienten des Silbers bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ in das Glas-NW-Li sowie das Glas-NW-Na liegen in einem Bereich, wobei D mit Erhöhung des Ionenradius ebenfalls tendenziell steigt (Abbildung 34). Dies bestätigt die These, dass mit steigendem Ionenradius die Glasnetzwerkstruktur geweitet und die Silberlösung erleichtert wird. Aus welchem Grund der Koeffizient für das Glas-NW-Rb nicht bestimmt werden konnte, bleibt offen. Beim Vergleich der linearen Schwindung der zugehörigen Silberdispersionen D4-grob-Li, D5-grob-Na und D6-grob-Rb (Abbildung 29–Abbildung 32) ist auffällig, dass der Schwindungsbeginn, im Gegensatz zu den reinen Gläsern, mit steigendem Alkaliionenradius steigt. Ag weist den höchsten Diffusionskoeffizienten im Glas-NW-Na auf. Dadurch werden im Glas NBO erzeugt und die Viskosität sowie der Sinterbeginn sinken daraufhin. Daraus resultiert eine lineare Schwindung mit drei sich jeweils steigenden Sinterraten in den Temperaturbereichen bis $440 \text{ }^\circ\text{C}$, $440\text{--}520 \text{ }^\circ\text{C}$ und ab $520 \text{ }^\circ\text{C}$. Bis Temperaturen von $500 \text{ }^\circ\text{C}$ kann das Glas die

Schwindung des Silberpulvers verzögern, nimmt jedoch Silber auf. Dies senkt die Glasviskosität lokal in den Bereichen, in denen zwischen Silber und Glas ausreichend Kontaktfläche bestand und eine Silberlösung möglich war (Vergleich Abbildung 79), woraus eine erste Sinterratenbeschleunigung resultiert. Ab 520 °C beginnt die lineare Schwindung des reinen Glases, wodurch die Sinterrate nochmals beschleunigt wird. Ein ähnlicher Effekt tritt beim Glas-NW-Li auf – hier ist zwar der Diffusionskoeffizient im Vergleich zum Glas-NW-Na geringfügig niedriger – dafür ist der viskositätsabsenkende Effekt durch das gelöste, größere Silber aufgrund der ionenradiusabhängigen Konzentration der $[\text{BO}_4]$ -Einheiten stärker ausgeprägt^[152–154]. Die lineare Schwindung der Silber-Glas-Dispersion D4-grob-Li erfolgt mit drei unterschiedlichen Sinterraten in den Temperaturbereichen bis 450 °C, zwischen 450–540 °C sowie oberhalb von 540 °C. Diese Temperaturbereiche entsprechen denen der Silber-Glas-Dispersion D5-grob-Na: Die Wirkung des Silberoxides sind in beiden Gläsern vergleichbar. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte sein, dass die Aufweitung des Glas-NW-Li Netzwerkes hier nicht nur durch die Bildung von NBO, sondern auch durch den Größenunterschied zwischen dem Silber- und dem Lithium-Ion initiiert werden könnte^[154], wodurch das Netzwerk geweitet und dem des Glas-NW-Na ähnlicher wird. Bei Verwendung des Glas-NW-Rb ist der Sinterbeginn der Silber-Glas-Dispersion D6-grob-Rb im Vergleich am höchsten; ein Diffusionskoeffizient konnte bei diesem Glas nicht festgestellt werden. Bedingt durch die hohe optische Basizität des Glases im Vergleich zum Glas-NW-Li und Glas-NW-Na sollte die Silberlöslichkeit zudem verringert sein. Wenn Silber im Glas gelöst wird, kann es im Gegensatz zu den beiden anderen Gläsern aufgrund des großen Ionenradius des Rb^+ -Ions auch zu keiner zusätzlichen Ionenradius-induzierten Aufweitung des Netzwerkes kommen. Aus diesem Grund wird der Viskositätsabfall im Vergleich zum reinem Glas sowie den beiden anderen Alkaliionen-haltigen Gläsern geringer sein und die Sinterung des Silberpulvers in der Silberdispersion D6-grob-Rb wird länger verzögert. Der Vergleich der Sinterraten mit den beiden anderen Alkaliionen-haltigen Gläsern bestätigt die verringerte Silberaufnahme; im Gegensatz zu D4-grob-Li und D5-grob-Na tritt nur eine Sinterratenbeschleunigung bei 530 °C auf. Diese korreliert wie bei den anderen beiden Gläsern in diesem Temperaturbereich mit dem Sinterbeginn des reinen Glases.

Neben den Alkalimetalloxiden wird das Erdalkalimetalloxid CaO mit einem Ionenradius des Ca^{2+} -Ions von 106 Å verwendet. Es ist im Radius vergleichbar mit Natrium sowie Silber, besitzt jedoch zwei positive Ladungen und wird dementsprechend von zwei NBO im Glasnetzwerk koordiniert, was zu einer Verfestigung des Netzwerkes – zusätzlich bedingt aus der höchsten Feldstärke aller betrachteten Netzwerk wandlerionen – mit einhergehend höherer Glasviskosität

und somit zu einer möglichen Verringerung des Silbertransportes führen sollte. Die Verfestigung des Netzwerkes als erste Annahme wird durch die hohe Temperatur des Schwindungsbeginnes verdeutlicht. Der im Vergleich zum Glas-NW-Na um eine Zehnerpotenz verringerte Diffusionskoeffizient bestätigt die zweite Annahme der möglichen Verringerung des Silber-Transportes ebenfalls. Die direkte Vergleichbarkeit zu den Alkaliionengläsern ist aufgrund des Erweichungsverhaltens auf die chemische Zusammensetzung eingeschränkt; die Viskosität als Einflussfaktor wird in dieser Arbeit an diesem Punkt vernachlässigt. Um den Diffusionskoeffizienten bei ähnlicher Glasviskosität zu betrachten, hätte der Versuch bei höheren Temperaturen durchgeführt werden müssen. Dies wäre jedoch nicht zielführend gewesen, da der Temperaturbereich für den Einbrand von Solarzellen zwischen 700–800 °C liegt. Bedingt durch die hohe Erweichungstemperatur und der geringeren Silberlösegeschwindigkeit verzögert das Glas-NW-Ca die Schwindung der Silberdispersion zunächst. Der erste Schwindungsbeginn bis 430 °C wird hauptsächlich vom Silber bestimmt. Der zweite Sinterbeginn ab 480 °C mit der hohen Sinterrate hingegen wird vom erweichenden Glas dominiert. Dieser Temperaturbereich ist vergleichbar zur zweiten Sinterratenbeschleunigung der Dispersionen D4-grob-Li beziehungsweise D5-grob-Na. In Abbildung 79 sind Querschliffe von Abbruchbränden des Glases NZV-0.33 gezeigt. Eine Vergleichbarkeit der beiden Gläser Glas-NZV-0.33 und Glas-NW-Ca ist insoweit gegeben, dass das Glas-NW-Ca als Modellglas aus dem Glas-NZV-0.33 abgeleitet wurde und die Verhältnisse aller Glas-NW-Ca Bestandteile denen der drei Hauptkomponenten des Glas-NZV-0.33 entsprechen. An der Kontaktfläche Silber–Glas bei den Abbruchbrandtemperaturen 601 °C (maximale Verdichtung Silber-Glas-Dispersion; Abbildung 79-b) sowie 565 °C (Sinterbeginn Glas; Abbildung 79-c) ist das Glas in der Verdichtung weitervoran geschritten als in den Bereichen ohne Silber. Das Sinterende ist in diesem Modellaufbau lokal bereits 70 K vor dem Sinterende des reinen Glases erreicht. Dies zeigt den durch Silberdiffusion erzeugten Effekt der Viskositätsabsenkung und dem damit einhergehenden beschleunigten Verdichtungsverhalten des Glases im Materialverbund mit Silber im Gegensatz zum reinen Glas. Daran kann die Sinterratenbeschleunigung der Silber-Glas-Dispersion mit dem Glas-NW-Ca im gleichen Temperaturbereich wie bei den beiden Alkaliionengläsern erklärt werden.

Die Querschliffe in Abbildung 35 zeigen die amorphe Grenzsicht Metallisierung–Wafer, deren Dicke, Gleichmäßigkeit und die darin enthaltene Menge der Silberausscheidung vom Netzwerk wandler im jeweils verwendeten Glas abhängt. Für die Dispersion D4-grob-Li, welche den höchsten Erweichungspunkt und den niedrigsten Silberdiffusionskoeffizienten (Abbildung 34)

aufwies, resultierte im Vergleich der Alkalioxidgläser die dünnste Glasschicht mit den wenigsten und kleinsten Silberausscheidungen (Abbildung 35-a). Durch die bei niedrigen Temperaturen schwindende Silberdispersion wird der Glasfluss durch das verdichtende Mikrogefüge verringert sein; eine Bestätigung hierfür ist in der homogenen, lateralen Verteilung des Glases auf der Waferoberfläche zu finden (Abbildung 37-a). Die Verwendung der größeren Alkaliionen (Na^+ und Rb^+) in Gläsern für die Herstellung der Dispersionen D5-grob-Na sowie D6-grob-Rb, welche einen ähnlichen Schwindungsbeginn aufweisen, resultiert in untereinander vergleichbaren Grenzgefügen: Die Glasschicht ist unregelmäßig dick, es sind Poren und Silberkristallite sowie -kolloide vorhanden. Im Grenzgefüge zwischen Waferoberfläche und der Dispersion D5-grob-Na, welche das Glas-NW-Na mit dem höchsten Diffusionskoeffizienten, sind Kolloide und Kristallite über die gesamte Waferoberfläche verteilt. Die Kristallite sind auf den Texturerhöhungen und von einer Glasschicht bedeckt, welche unregelmäßig dick ist (Abbildung 37-b). Bedingt durch den im Vergleich zur Silber-Glas-Dispersion D4-grob-Li zu höheren Temperaturen verschobenen Schwindungsbeginn kann das länger in einem viskosen Zustand befindliche Glas über einen längeren Zeitraum durch das offenporige Mikrogefüge fließen. Auf der Glasoberfläche sind zudem runde, dunkle Strukturen im Durchmesserbereich von 100–400 nm vorhanden, in denen sich vor der Rückätzung Silberkolloide befanden. Beim Vergleich von Querschliff und Aufnahmen der Waferoberfläche nach Rückätzung wird deutlich, dass die Kolloidanzahl geringer ist als in den Aufnahmen der Querschliffe (Abbildung 35-b). Die Kolloide waren nicht oder unvollständig von einer Glasschicht bedeckt, sind somit während der Rückätzung durch die Salpetersäure aufgelöst worden und so entstanden die Strukturen auf der unregelmäßig dicken Glasschicht. Die Waferoberflächen nach jeweiliger Rückätzung der Silberdispersionen D5-grob-Na und D6-grob-Rb sind vergleichbar. In der unregelmäßig dicken Glasschicht sind neben den Kristalliten auf den Texturerhöhungen die Strukturen von entfernten Kolloiden zu erkennen. In der Glasschicht bei der Silber-Glas-Dispersion D6-grob-Rb selbst sind keine Kolloide vorhanden. Der Vergleich der linearen Schwindungen der Silber-Glas-Dispersionen D5-grob-Na und D6-grob-Rb zeigt, dass zwar der Sinterbeginn bei der Dispersion D6-grob-Rb bei höheren Temperaturen liegt und somit in diesem Bereich ein viskoses Fließen des Glas stattfinden kann, aber bei höherer Temperatur die Sinterrate im Vergleich um 0,02 %/K höher ist. Dadurch kann in diesem Bereich der Glasfluss im Gegensatz zur Dispersion D5-grob-Na durch das verdichtende Mikrogefüge verringert werden. Durch diesen Effekt ist die Mikrostruktur des Grenzgefüges hinsichtlich Glasschichtdicke sowie Silberausscheidungsmenge vergleichbar.

Aufgrund des vergleichbaren Mikrogefüges sowie des vergleichbaren thermischen Verdichtungsverhaltens und daraus abgeleitetem ähnlichem Temperatur-Viskositäts-Verhalten sollte der Silbertransport bei den Gläsern mit Natrium- sowie Rubidiumoxid als Netzwerkwandler hinsichtlich Silberlösegeschwindigkeit und maximaler Silberlöslichkeit sowie viskosen Fließverhaltens des Glases während des Einbrandes als vergleichbar eingestuft werden können trotz der nicht bestimmbaren Diffusionskoeffizient von Silber ins Glas-NW-Rb. Dies wird durch die ähnliche Mikrostruktur zur Silber-Glas-Dispersion D5-grob-Na sowohl in den Aufnahmen der Querschliffe als auch der Waferoberfläche verdeutlicht. Die Art der Silberausscheidung im Mikrogefüge der Silber-Glas-Dispersion D6-grob-Rb ist auf einem Wafer jedoch ortsabhängig: Auf der linken Seite der FESEM-Aufnahme in Abbildung 35-c sind hauptsächlich Kolloide, während auf der rechten Seite überwiegend Kristallite zu finden sind. Aufgrund dieser Unterschiede wurden EDX-Spektren der Waferoberfläche in der jeweiligen Region aufgenommen (Abbildung 36). In beiden Spektren wurden die Glasbestandteile (ZnO , B_2O_3) sowie Silber und Silicium vom Wafer detektiert. Zudem ist im Spektrum #1 ein Stickstoffpeak bei 0,39 keV vorhanden. Dieser deutet auf das Vorhandensein der Antireflexionsschicht hin, welche aus $\text{Si}_x\text{N}_y\text{:H}$ besteht. Im Umkehrschluss deutet das Fehlen des Stickstoff-Peaks auf eine vollständigere Öffnung der ARC am Messort hin. Das Ergebnis bestätigt – zumindest in Teilen – die Arbeiten von Li et al.^[47], welcher davon ausgeht, dass sich auf der ARC bei niedriger Einbrandtemperatur eine Silberkolloid-angereicherte Glasschicht ausbildet. Bei Erhöhung zur optimalen Temperatur (eingebrennte Solarzellen wiesen die maximale Effizienz auf) wird die ARC innerhalb kürzester Zeit geöffnet und die Kontaktierung findet gleichmäßig statt. Die Verwendung einer zu hohen Temperatur führte zu Kristalliten und damit verbunden zu Emitter- und Zellschädigung. Die EDX-Spektren in Abbildung 36 sind jedoch auf einem Wafer mit einer Einbrandtemperatur gemessen und es sind Strukturen vorhanden, die von Li et al. sowohl bei zu niedriger als auch zu hoher Einbrandtemperatur beschrieben wurden. Die Kontaktierung erfolgt somit – zumindest für dieses Glas – unregelmäßig über die Waferoberfläche verteilt und ist in den Bereichen der Kristallitbildung eher vergleichbar zu Ballif et al.^[30]. Die Glasschicht zwischen Wafer und Leiterzug ist bei Verwendung der Dispersion D6-grob-Rb unregelmäßig. Eine dünne Glasschicht korreliert in diesem Fall mit dem Vorhandensein der ARC: Somit ist nicht nur die Menge an im Glas gelösten und transportierten Silbers, sondern auch die Reaktionsintensität, bedingt durch die Glasmenge, für die ARC-Öffnung entscheidend.

Die amorphe Grenzschicht der Metallisierung D7-grob-Ca mit dem geringsten, messbaren Diffusionskoeffizienten ist dünn sowie regelmäßig (Abbildung 35-d). Das Glas-NW-Ca erweicht

erst bei höheren Temperaturen; dies und das schon verdichtende Mikrogefüge begrenzen das viskose Glasfließen während des Einbrandes. Nach der Rückätzung der Silbermetallisierung sind in der dünnen, homogenen Glasschicht auf der Waferoberfläche Akkumulationen von Silberkolloiden sowie einzelne Kristallite vorhanden (Abbildung 37-d). Zudem sind Strukturen von geätzten Silberkolloiden vorhanden; diese sind nicht gleichmäßig über die Waferoberfläche verteilt, sondern räumlich begrenzt: In Korrelation zum Querschliff wird angenommen, dass an diesen Stellen ein Kontakt zwischen Silbermetallisierung und Waferoberfläche vorhanden war, welcher durch eine ultradünne Glasschicht getrennt wurde; an den Stellen fehlender Kolloidrückätzungsstrukturen war eine Pore zwischen Metallisierung und Waferoberfläche. Die Poren in Aufnahmen des Querschliffs sind in Größe sowie Verteilung vergleichbar mit den Silber-Glas-Dispersionen D5-grob-Na und D6-grob-Rb, währenddessen die Art, Verteilung sowie die Größe der Silberausscheidungen vergleichbar zur der Metallisierung D4-grob-Li sind.

Zusammenfassend bedeutet dies, dass der Silbertransport von den Komponenten Glaschemie und Sinterverdichtung der Silberdispersion abhängt. Bei einem hohen Silberdiffusionskoeffizienten wird, wie im Falle des Glas-NW-Na, viel Silber in einem kürzeren Zeitraum gelöst. Durch eine moderate Sinterrate der Dispersion im niedrigen Temperaturbereich kann das durch das gelöste Silber bei früheren Temperaturen erweichende Glas viskos zur Waferoberfläche fließen, woraus eine dicke Glasschicht resultiert. Liegt der Sinterbeginn des reinen Glases – wie beim Glas-NW-Li beziehungsweise Glas-NW-Ca – bei höheren Temperaturen, aber der Sinterbeginn des verwendeten Silbers in der Dispersion bei niedrigeren Temperaturen, so wird der Silbertransport durch Glaskonvektion gemindert und die resultierende amorphe Grenzschicht ist dünn sowie mit wenigen Silberausscheidungen angereichert.

Die *in-situ*-Kontaktwiderstandsmessungen der Silber-Glas-Dispersionen D4-grob-Li, D5-grob-Na und D6-grob-Rb sind in ihrem Verlauf qualitativ vergleichbar (Abbildung 39-a bis -c). Nach einem Widerstandsabfall folgt ein Temperaturbereich, in dem der Widerstand stark schwankt. Während der Abkühlung stieg der Widerstand an und fiel bei Temperaturen kleiner 250 °C auf den Endwiderstand ab. Der erste Widerstandsabfall resultiert aus der Öffnung der elektrisch isolierenden Antireflexionsschicht. Dies geschieht bei einer Glasviskosität, welche niedriger als $10^{4,5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ist^[128]. In diesem Bereich ist das erweichende Glas – unterstützt durch das im Glas gelöste Silber sowie die enthaltenen Alkaliionen – elektrisch leitend und ein Minimum des Kontaktwiderstandes wird erreicht. Die Schwankungen im Widerstandsverlauf resultieren aus Reaktionen an der Waferoberfläche, wie beispielsweise die Oxidation des Siliciums und Ausscheidungsprozesse des Silbers durch Reduktion. Der Anstieg während der Abkühlung ist

auf das Erstarren der Glasphase und den wegfallenden Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit zurückzuführen. Bei weiterer Abkühlung sinkt der Widerstand wahrscheinlich durch das Unterschreiten der Löslichkeitsgrenze des Silbers im Glas und der anschließenden Bildung der Silberausscheidungen auf den Endwiderstand ab.

Der Vergleich der *in-situ*-Widerstandsverläufe der Alkaliionen-haltigen Gläser verdeutlicht, dass der Widerstandsabfall in einem ähnlichen Temperaturbereich erfolgt, was in guter Korrelation zu den vergleichbaren Schwindungsverläufen steht. Die nachfolgende Intensität im Zeitraum 20–40 s der Grenzflächenreaktionen (entspricht den Widerstandsschwankungen im Spitztemperaturbereich) hängt vom Glas in der Silberdispersion ab: Bei Verwendung des Glas-NW-Li in der Dispersion D4-grob-Li schwankt der Widerstand mit 340Ω in einem Zeitintervall von 0,5 s nur wenig. Das Mikrogefüge der Metallisierung zeigt eine dünne amorphe Grenzschicht, was die geringe Reaktionsintensität und -zeit aufgrund der marginalen Glasmenge bestätigt. Zudem ist bedingt durch das ultradünne Glas (Dicke $< 100 \text{ nm}$) auch der geringe Anstieg während der Abkühlung begründet. Diese Schicht wird eine geringere isolierende Wirkung aufweisen als beispielsweise die dickere, inhomogenere Glasschicht zwischen Waferoberfläche und Dispersion D5-grob-Na. Der Widerstand der Silbermetallisierung D5-grob-Na schwankt um 3000Ω im Zeitraum von 22 s stärker und länger als R_k der Silberdispersion D4-grob-Li. Da Silber im Glas-NW-Na einen höheren Diffusionskoeffizienten besitzt, wird während des Einbrandes mehr Silber zur Waferoberfläche transportiert. Dadurch kommt es beispielsweise zu einer lokalen Absenkung der Glasviskosität von $10^{8,6} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (Sinterbeginn Glas) auf $10^{6,8} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (Sinterende; Abbildung 79)^[155]. Dies bedeutet, dass während des Einbrandes eine dynamische Glasviskosität auftritt, welche niedriger ist als die gemessene der reinen Gläser ohne Silberkontakt und der Glasfluss findet somit verstärkt statt. Das verdeutlicht, weshalb im Vergleich bei der Dispersion D5-grob-Na eine dickere amorphe Grenzschicht und die daraus resultierende höhere Reaktionsintensität zur Silber-Glas-Dispersion D4-grob-Li trotz der ähnlichen Schwindungsverläufe der reinen Gläser auftreten. Während der Abkühlkurve steigt der Widerstand durch das Erstarren des Glases und der damit verbundenen temporären Leitfähigkeitsverringering der amorphen Grenzschicht an. Die nachfolgende Widerstandsverringering entsteht durch das Ausscheiden des Silbers in metallischer Form und die Bildung der finalen Grenzschicht.

Der Vergleich der *in-situ*-Kontaktwiderstandsmessung der Silberdispersion D6-grob-Rb mit den beiden anderen Dispersionen weist Gemeinsamkeiten der Dispersionen sowohl mit Glas-NW-Li als auch mit dem Glas-NW-Na auf: Der Abfall und der Wiederanstieg während des Ab-

kühlens des Widerstandes sind ähnlich dem R_k -Verlauf der Dispersion D4-grob-Li. Währenddessen ist die Reaktionsintensität mit 2950 Ω Widerstandsschwankung ähnlich ausgeprägt wie bei der Silber-Glas-Dispersion D5-grob-Na, was das vergleichbare Mikrogefüge mit der ähnlichen Glasschichtdicke bestätigt. Jedoch war die Zeit des Reaktionsintervalls mit 6,1 s deutlich kürzer als bei der Metallisierung D5-grob-Na, wodurch die Zeit für den Silbertransport verringert wurde. Dies kann anhand der teilweise noch vorhandenen ARC in den FESEM-Aufnahmen der Waferoberfläche nach Rückätzung bestätigt werden (Abbildung 36).

Der Verlauf von R_k der Silberdispersion D7-grob-Ca ist hingegen deutlich verschieden von dem der Silberdispersionen mit den Alkalioxidgläsern. Der Widerstand fällt bedingt durch die im Vergleich zu den Alkaliionen-haltigen Gläser höhere Glasviskosität erst bei Temperaturen von 625 °C ab. Dies entspricht dem Sinterbeginn des reinen Glases, welcher bei einer Glasviskosität von $10^{8,6}$ Pa*s eintritt^[156]. Dieser Sachverhalt kann wiederum auf die dynamische Glasviskosität während des Einbrandes durch die Silberdiffusion zurückgeführt werden (Abbildung 79). Im Glas-NW-Ca sind an ein Calciumion zwei Nichtbrückensauerstoffe gebunden. Beim Ersatz von Ca^{2+} durch Ag^+ sind die NBO nur noch mit einem Netzwerkwanderion koordiniert; das Glasnetzwerk ist dadurch weniger vernetzt, so dass die Viskosität bei niedrigeren Temperaturen bereits unter auf $10^{4,5}$ Pa*s sinkt und die ARC geöffnet wird. Anschließend durchläuft der Widerstand ein Minimum ohne Schwankungen. Dies bedeutet, dass die Oberflächenreaktionen mit geringer Intensität aufgrund einer marginalen Glasmenge auf der Waferoberfläche ablaufen. Im R_k -Minimum ist die Glasleitfähigkeit maximal und wird durch das im Glas gelöste Silber zusätzlich erhöht. Der Widerstandsanstieg wird mit hoher Wahrscheinlichkeit durch die Erstarrung des Glases hervorgerufen. Es wird angenommen, dass bis zu dem Moment an dem das Silber vollständig ausgeschieden ist und das Mikrogefüge die finale Ausprägung erhält, der Widerstand hoch bleibt.

Zusammengefasst bedeuten die Ergebnisse, dass der Abfall des Widerstandes und somit die ARC-Öffnung sowie der R_k -Wiederanstieg hauptsächlich von der Glasviskosität gesteuert werden. Die Glasviskosität während des Einbrandes ist nicht nur temperaturabhängig, sondern auch abhängig vom Silbergehalt im Glas. Die Intensität der Oberflächenreaktion wird durch die Schwankungen im Widerstand bestimmt und ist von der Glasmenge sowie dem Silbergehalt im Glas abhängig. Mit der gezielten Variation der verwendeten Netzwerkwanderer könnte die Silbermenge sowie die Art und Größe der Ag-Ausscheidungen im Grenzgefüge gesteuert werden.

Der spezifische *ex-situ*-Kontaktwiderstand ρ_k entwickelt sich gegensätzlich zum Trend des Diffusionskoeffizienten der Gläser – ein hoher Diffusionskoeffizient (Glas-NW-Na) resultierte in einem niedrigeren Kontaktwiderstand und umgekehrt. Die sehr dünne Glasschicht bei der Silber-Glas-Dispersion D4-grob-Li zwischen Metallisierung und Waferoberfläche mit den zahlreichen Kolloiden bis hin zu einem Durchmesser von 25 nm (Abbildung 38) und die unregelmäßige Glasschicht der Dispersion D6-grob-Rb ohne Kolloidansammlungen in der Grenzschicht – sowohl vor als auch nach der Rückätzung – resultieren in unterschiedlichen spezifischen Kontaktwiderständen. Die Kontaktierung über eine flächige Verteilung der Silberkolloide in einer dünnen Glasschicht (D4-grob-Li) ist gegenüber einer reinen Kontaktierung über Silberkristallite in einer unregelmäßigen Glasschicht (D6-grob-Rb) zuverlässiger. Zudem ist ρ_k für die Silber-Glas-Dispersion D6-grob-Rb trotz vergleichbarem Mikrogefüge – hinsichtlich Glasschichtdicke, Silberkristallitgröße und -menge – zur Dispersion D5-grob-Na höher. Ein Unterschied sind die Kolloide in der amorphen Grenzschicht nach der Rückätzung der Silber-Glas-Dispersion D5-grob-Na. Auch dies deutet darauf hin, dass die Kontaktierung über Kolloide, welche in der amorphen Grenzschicht eingebettet sind und nicht nur aufliegen, in tendenziell niedrigeren spezifischen Kontaktwiderständen im Vergleich zu einer reinen Silberkristallit-gestützte Kontaktierung resultiert. Die Grenzschicht zwischen Waferoberfläche und der Silber-Glas-Dispersion D7-grob-Ca ist der der Dispersion D4-grob-Li sehr ähnlich; jedoch liegen die geringfügig größeren Kolloide in Akkumulationen vor. Die amorphe Schicht ist zudem ebenfalls von Kolloiden kleiner 30 nm durchsetzt. Der Kontaktwiderstand ist mit $133 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ höher als der der Alkaliionen-haltigen Gläser; dies korreliert mit dem niedrigeren Diffusionskoeffizienten und der durch die akkumulierten Nanopartikel resultierenden nicht-flächigen Kontaktierung.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass bei einer dünnen, von Kolloiden angereicherten Glasschicht (D4-grob-Li) die Kontaktierung flächig erfolgt. Akkumulieren diese Partikel hingegen (D7-grob-Ca), entstehen lokal begrenzte Kontaktpunkte. Diese sind ähnlich zu Kristalliten, penetrieren das Silicium hingegen nicht, wodurch der Kontaktwiderstand nochmals steigt. Entstehen dahingegen Kristallite und eine dickere Glasschicht auf der Waferoberfläche, so dürfen die Kristallite nur von einer dünnen Glasschicht bedeckt sein und die elektrische Leitfähigkeit sollte von kolloidalem Silber zusätzlich getragen werden (D5-grob-Na). Fehlt dieses (D6-grob-Rb), so steigt der Kontaktwiderstand an.

Der Vergleich der elektrischen Kenndaten, welche über einen breiteren Temperaturbereich als die bisher diskutierten Ergebnisse bestimmt wurden, zeigten ebenfalls die Abhängigkeit des

verwendeten Netzwerkwandlers im Glas (Abbildung 41). Die Dispersionen D4-grob-Li beziehungsweise D5-grob-Na wiesen beide einen ähnlichen seriellen Widerstand auf, welcher hauptsächlich vom spezifischen Kontaktwiderstand beeinflusst wird. Dabei ist R_{ser} von der Silber-Glas-Dispersion D5-grob-Na analog zu ρ_k niedriger. Bei der Dispersion D4-grob-Li sank R_{ser} mit steigender Einbrandtemperatur: Dies korreliert mit der linearen Schwindung und der höchsten Erweichungstemperatur im Vergleich der Alkaliionen-haltigen Gläser; je höher die Einbrandtemperatur ist, desto niedrig viskoser ist das Glas und damit wird der Silbertransport effektiver sein, welcher die Menge an Silberausscheidungen im Grenzgefüge erhöht und den seriellen Widerstand absenkt. Die Silber-Glas-Dispersion D6-grob-Rb weist gegenüber den anderen beiden Alkalioxid-Gläsern-haltigen Dispersionen einen erhöhten seriellen Widerstand auf, welcher mit steigender Einbrandtemperatur steigt. Dies korreliert mit der linearen Schwindung, welche bei der geringsten Temperatur aller Alkalioxid-Gläser im Bereich von 465–504 °C erfolgt. Dadurch wächst die Dicke der amorphen Grenzschicht bei höherer Einbrandtemperatur; der spezifische Kontaktwiderstand steigt im Vergleich der Alkaliionenglas-Silber-Dispersionen auf den höchsten Wert und somit steigt auch der serielle Widerstand. Durch die Metallisierung mit der Dispersion D7-grob-Ca, welche den höchsten Schwindungsbereich der Gläser in Kapitel 4.1.2 aufwies, sinkt der serielle Widerstand mit steigender Einbrandtemperatur. Dieser Effekt wird mit hoher Wahrscheinlichkeit durch einen erhöhten Silbertransport aufgrund der sinkenden Glasviskosität erzeugt. Mit allen Gläsern werden Shunt-Widerstände oberhalb von 2500 Ohm*cm² erreicht, so dass der Einfluss auf den Füllfaktor als gering einzustufen ist. Die Begrenzung des Füllfaktors auf maximal 55 % wird somit hauptsächlich durch R_{ser} bestimmt, wodurch die Effizienz 12 % nicht übersteigt.

Neben der Art des Netzwerkwandlers kann zudem das Verhältnis von Netzwerkwandler-zu-Zwischenoxiden (NW/ZO) variiert werden. Durch die Variation dieses Verhältnisses bei Borosilikatgläsern werden [BO₃]- in [BO₄]-Einheiten gewandelt – hierbei steigt zunächst die Viskosität, durchläuft bei weiterer Zugabe von Netzwerkwandlern ein Maximum und sinkt anschließend wieder; dieser Effekt wird Borsäureanomalie (Kapitel 2.3.2) genannt^[75]. Bereits geringe Variationen im Netzwerkwandlergehalt einwertiger Ionen wie beispielsweise Silber können diesen Effekt durch die Bildung von NBO hervorrufen^[77]. Damit geht die Erhöhung des Sinterbeginnes um 20 K beim Glas-NZV-0.33 (NW/ZO = 0,33) im Vergleich zu Glas-NZV-0.4 (NW/ZO = 0,4) sowie Glas-NZV-0.44 (NW/ZO = 0,44) (Abbildung 23) einher. Vergleicht man die Rückätzungen der Silber-Glas-Dispersionen D1-grob-0.44 sowie D2-grob-0.40, so wird deutlich, dass zunächst mit sinkenden NW/ZO die Silberkristallite auf den Texturerhöhungen

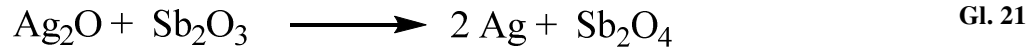
der Waferoberfläche zahlreicher und größer wurden. Zudem sind Muster von geätzten Kolloiden, welche auf der amorphen Grenzschicht waren, nur beim niedrigeren Verhältnis zu erkennen. Das erneute Verringern auf $NW/ZO = 0,33$ in der Silber-Glas-Dispersion D3-grob-0.33 resultiert in weniger Silberausscheidungen auf den Texturerhöhungen, jedoch sind Nanokolloide im Glas zu erkennen. Dies kann einerseits durch die erhöhte Glasviskosität begründet sein, welche die Silberdiffusion und den konvektiven Silbertransport begrenzt. Andererseits wird in aluminiumhaltigen Borosilikatgläsern mit Erdalkalitionen zunächst das Bornetzwerk durch die zweiwertigen Netzwerk wandler beeinflusst und es kommt zur Bildung von $[BO_4]^-$ -Einheiten. Bei der Zugabe von Alkaliionen wie Natrium wird bevorzugt das Al_2O_3 -Netzwerk zu $[AlO_4]^-$ -Einheiten modifiziert. Ein Glas der Zusammensetzung $Na_2O-CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ kann als eine Mischung folgender zweier Systeme betrachtet werden: *i*) $Na_2O-Al_2O_3$ und *ii*) $RO-B_2O_3-SiO_2$ mit $R = Na_2$ oder Ca ^[157]. Da sich Silberoxid ähnlich in Gläsern verhält wie Natriumoxid^[61], kann der sinkende Silbertransport während des Einbrandes für Glas-NZV-0.40 und Glas-NZV-0.33 mit dem sinkenden Al_2O_3 -Gehalt von 5 mol% auf 2,5 mol% korreliert werden. Der erhöhte Silbertransport beim Glas-NZV-0.33 im Vergleich zum Glas-NZV-0.44 kann mit der optischen Basizität begründet und mit der linearen Schwindung der Silber-Glas-Dispersionen D1-grob-0.44 und D3-grob-0.33 (Abbildung 23; Seite 56) bestätigt werden. Mit der Verringerung des CaO-Gehaltes sinkt die optische Basizität A , wodurch die Stabilität des Silberoxides im Glas begünstigt wird^[90] und zur Erhöhung der Silberlöslichkeit führen sollte. Vergleicht man die linearen Schwindungen der Dispersionen D1-grob-0.44 und D3-grob-0.33, so wird deutlich, dass die Sinterrate bei der Glas-NZV-0.33 haltigen Dispersion deutlich höher war als die der Glas-NZV-0.44 haltigen Dispersion; die erhöhte Silberlöslichkeit senkte die Glasviskosität bedingt durch die Wirkung des Silbers als Netzwerk wandler, wodurch dann wiederum die Sinterrate erhöht wird. Durch den erhöhten Silbertransport entstanden im Vergleich zur D1-grob-0.44 zusätzliche Kolloide, wodurch der spezifische Kontaktwiderstand (Abbildung 26) der Metallisierung mit der Dispersion D3-grob-0.33 bei ähnlicher Silberkristallitanzahl mit $\rho_k = 36,5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ im Verhältnis zur Metallisierung mit der Dispersion D1-grob-0.44 nur halb so hoch ist ($\rho_k = 68,1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$). Diese Mikrostruktur-Kontaktwiderstands-Beziehung korreliert mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.1.2: Silbernanokolloide (Li_2O -/ Na_2O -Glas) verringern den Kontaktwiderstand im Verhältnis zu einer reinen Silberkristallitkontaktierung (Rb_2O -Glas).

Die Variation des Netzwerk wandlers-zu-Zwischenoxid Verhältnisses und den dadurch induzierten Koordinationswechsel des Bortrioxides im Glas – die gezielte Verwendung des Effektes der

Borsäureanomalie – kann der Silberlöseprozess und die Viskosität gesteuert werden. Somit sind die Silberkonfiguration (Kristallite oder Kolloide) im Mikrogefüge und dadurch der spezifische Kontaktwiderstand kontrollierbar. Dies kann anhand des seriellen Widerstandes von Solarzellen bestätigt werden: Für das höchste (0,44) und das kleinste (0,33) NW/ZO-Verhältnis ist R_{ser} geringer, bedingt durch den bei diesen Dispersionen auftretenden erhöhten Silbertransport bei gleichzeitig dünner amorpher Grenzschicht im Vergleich zum Mikrogefüge der Dispersion mit dem Glas-NZV-0.40. Durch die hohe lineare Schwindungstemperatur der Gläser sinkt der serielle Widerstand erwartungsgemäß mit steigender Einbrandtemperatur; durch die erhöhte Temperatur wird das in der Silber-Glas-Dispersion enthaltene Glas niedrig viskoser, wodurch der Silberlösevorgang sowie der konvektive Silbertransport während des Einbrandes unterstützt wird. Dabei sinkt mit steigender Einbrandtemperatur zudem die Standardabweichung der elektrischen Kenndaten: dies deutet auf eine zuverlässigere Kontaktierung und somit auf einen gleichmäßigeren Silbertransport hin. Die Shunt-Widerstände sind für alle drei Silber-Glas-Dispersionen höher als $2500 \Omega \cdot \text{cm}^2$ und für das Verhältnis 0,33 sogar höher als $5000 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Die Widerstandswerte resultieren in Füllfaktoren von 45–75 %, wobei für die Dispersion D2-grob-0.40 der serielle Widerstand den Füllfaktor gegenüber den beiden anderen Verhältnissen verringert. Der hohe serielle Widerstand wird durch den geringen Silberanteil hervorgerufen. Bedingt durch den höheren R_{shunt} beim niedrigsten Verhältnis, welcher durch den geringen Silberkristallitanteil in der amorphen Grenzschicht und der daraus resultierenden geringeren Wafer-Oberflächenschädigung hervorgerufen wird, können die höchsten Füllfaktoren und somit Effizienzen erreicht werden.

Außer den Netzwerkwandlern und der variierten Borkoordination wurde der Einfluss von Oxiden, welche mehrere Oxidationsstufen im Glas ausbilden können, untersucht (Tabelle 5). Ausgehend vom Glas-NW-Li (Kapitel 4.1.2) waren der Glasbildner B_2O_3 sowie der Netzwerkwandler Li_2O konstant und es wurde ZnO gegen Sb_2O_3 (Glas-PI-Sb) beziehungsweise PbO (Glas-PI-Pb) ausgetauscht. Beide Gläser beginnen im Vergleich zum Glas-NW-Li bei niedrigeren Temperaturen zu schwinden. Das Glas-PI-Sb zeigt eine reproduzierbare Schwindung um 2 % bis zum Schwindungsbeginn auf. Dieser lag mit 445 °C 30 K höher als beim Glas-PI-Pb. Der Diffusionskoeffizient liegt für das Glas-PI-Sb mit $D = 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ eine Zehnerpotenz niedriger als für das Glas-NW-Li ohne polyvalentes Ion. Antimonoxid kann sowohl als Netzwerkbildner als auch -wandler im Glas fungieren^[118]. Antimon(III)-oxid nimmt beim Erwärmen über

500 °C Sauerstoff auf und wird zu Antimon(III, V)-oxid oxidiert^[158]. Diese Reaktion führt aufgrund des fehlenden Luftsauerstoffes innerhalb des Glases zu einer sofortigen Reduktion des unter Oxidation ins Glas diffundierten Silbers nach folgender Reaktion:



Dies führt zu dendritischem Wachstums von ausgeschiedenem Silber in der Glasphase (Abbildung 80-a sowie -b). Dieser Prozess kann den Silberdiffusionskoeffizienten und somit die Eindringtiefe des Silbers in das Glas reduzieren – aufgrund dessen sind die Silberausscheidungen lokal auf die Regionen der Silber–Glas Kontaktstellen begrenzt. Der Diffusionskoeffizient für Ag in das Glas-PI-Pb ist mit $D = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ vergleichbar zum Glas-NW-Li. Das im Glas vorhandene Bleioxid kann je nach Zusammensetzung des Glases als Netzwerkwandler oder -bildner auftreten^[159]. Zudem beeinflusst Silberoxid im Glassystem $\text{Li}_2\text{O-PbO-B}_2\text{O}_3$ bereits in geringen Mengen die Konzentration an $[\text{BO}_4]^-$ -Einheiten und somit die Eigenschaften des Glases^[77]. Beide Eigenschaften sollten eine hohe Silberlöslichkeit durch die Variabilität des Glasnetzwerkes in Abhängigkeit der Netzwerkwandlerkonzentration bewirken.

Das Gefüge zwischen der Metallisierung mit der Dispersion D8-grob-Sb und Waferoberfläche ist bei einer Einbrandtemperatur von 960 °C porös und die Glasschicht an der Grenzfläche zwischen Metallisierung und Wafer ist dünn (Abbildung 45). Im Vergleich zur Grenzfläche zwischen der eingebrannten Dispersion D4-grob-Li und der Waferoberfläche ist die amorphe Grenzschrift bis zu 30 nm dicker, was mit dem niedrigeren Schwindungsbeginn im Vergleich von Glas-PI-Sb und Glas-NW-Li korreliert. Auf der Waferoberfläche sind zahlreiche Kolloide vorhanden, welche teilweise in Glas eingebettet sind. Zudem sind mehrere Schichten auf der Oberfläche zu erkennen (Abbildung 46), welche mittels EDX charakterisiert wurden. In den Spektren #1 sowie #5 sind Peaks für Stickstoff (0,39 keV) vorhanden, welche der Nachweis einer zumindest partiell intakten ARC-Schicht sind. Auf der Antireflexionsschicht ist eine Glasschicht vorhanden, welche anhand des Bor-Peaks (0,18 keV) detektiert wurde. Neben den Kolloiden sind sowohl im Querschliff als auch in den Aufnahmen der Rückätzung Kristallite vorhanden. Diese bestehen aus Silber und Antimon. Mittels EDX (Abbildung 48) ist Stickstoff nachweisbar, was die erneute Bestätigung des Vorhandenseins der Antireflexionsschicht ist. Die vorhandene ARC ist aufgrund der Reaktion von Silber(I)-oxid mit Antimon(III)-oxid zu Antimon(III, V)-oxid erklärbar (Gl. 21). Vorhandenes Silberoxid wird vom Sb_2O_3 zu Silber reduziert und steht somit nicht mehr zur Oxidation der Antireflexionsschicht zur Verfügung. In Bereichen, in denen ein Überangebot – aufgrund von beispielsweise kurzen Diffusionswegen – an

Silberoxid bestand, kann lokal die ARC geöffnet werden. An diesen Stellen entstehen später die Ag-Sb-Kristallite. In der Grenzfläche sind zudem zahlreiche Kolloide sowie Strukturen von entfernten Kolloiden vorhanden. Das Mikrogefüge ist in diesen Bereichen vergleichbar zu dem der Silber-Dispersion D4-grob-Li bei einer Einbrandtemperatur von 900 °C (Abbildung 35 sowie Abbildung 37). Der Kontaktwiderstand beträgt für die Metallisierung mit der Dispersion D8-grob-Sb $44,2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ und ist somit um den Faktor 2 kleiner als der der Metallisierung mit der Dispersion D4-grob-Li (Abbildung 50). Es treten vermehrt Silberkristallite auf den Texturerhöhungen des Wafers unter Verwendung von D8-grob-Sb bei der höheren verwendeten Einbrandtemperatur auf als bei der Metallisierung mit der Dispersion D4-grob-Li mit vergleichbarer amorpher Grenzschichtdicke. Die erklärt die Absenkung des spezifischen Kontaktwiderstandes, auch im Vergleich zur Silberdispersion D6-grob-Rb mit deutlich dickerer amorpher Grenzschicht. Die Mikrostrukturaufnahmen der Grenzfläche zwischen eingebrannter Silberdispersion D9-grob-Pb und Wafer zeigen eine dichte Metallisierung mit wenigen Glaseinschlüssen sowie eine amorphe Grenzschicht, welche Schichtdicken im Bereich von wenigen Nanometern bis hin zu $1,2 \mu\text{m}$ aufweist. In dieser sind Nanokolloide (25 nm) und Kristallite vorhanden. Zwischen den Kristalliten und der Metallisierungsschicht ist stets eine mindestens nanometerdicke Glasschicht vorhanden. Der spezifische Kontaktwiderstand beträgt $69,5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ und ist somit im Vergleich zur Dispersion D4-grob-Li niedriger. Dies korreliert mit dem geringfügig höheren Diffusionskoeffizienten, der daraus resultierenden gesteigerten Silberlösung sowie der geringeren Glasviskosität und der damit verbundenen verstärkten Glaskonvektion. Vergleicht man die Silberkristallite auf der Waferoberfläche, so sind diese bei Verwendung der Dispersion D9-grob-Pb sowohl häufiger als auch größer als bei den beiden anderen Dispersionen D8-grob-Sb sowie D4-grob-Li. Der Silbertransport während des Einbrandes war somit effektiver, was ebenfalls aus den Silberdiffusionskoeffizienten abgeleitet werden kann. Bedingt durch die Möglichkeiten des Bor- und Bleioxides im Glasnetzwerk in Abhängigkeit der Zusammensetzung verschiedene Koordinationen anzunehmen, wird angenommen, dass die maximale Silberaufnahmekapazität erhöht wird. Jedoch sind zahlreiche Ausscheidungen von einer dickeren Glasschicht bedeckt, womit diese nicht zur Leitfähigkeit zwischen Wafer und Metallisierung beitragen können, die effektive Kontaktierungsfläche gegenüber zwischen Wafer und eingebrannter Dispersion D8-grob-Sb sogar verringert ist und so der Kontaktwiderstand steigt (Abbildung 50).

In Abbildung 49 sind die *in-situ*-Widerstandsmessungen der Dispersionen D8-grob-Sb und D9-grob-Pb dargestellt. Der Widerstandsverlauf unter Verwendung der Dispersion D8-grob-Sb

weist lokale Schwankungen auf. Bei 560 °C fällt der Widerstand ab – dies entspricht einer Glasviskosität $<10^{4,5}$ Pa*s – und durchläuft ein Minimum beim Temperaturmaximum. Während diesem Widerstandsverlauf kommt es zudem zu lokalen Schwankungen von bis zu 2800 Ω . Der Widerstandsverlauf ist dem Öffnen der ARC sowie der Kontaktierung des Siliciums und der zusätzlichen Leitfähigkeit des erweichenden Glases zuzuordnen. Die lokalen Schwankungen resultieren aus Leitfähigkeitsunterschieden in der Glasphase: Bei Verwendung vom Glas-PI-Sb in der Dispersion D8-grob-Sb wird das in das Glas eindiffundierte Silberoxid umgehend reduziert. Jedoch kann nichtoxidiertes Silber als Netzwerkwanter wirken und die Glasübergangstemperatur beziehungsweise die Viskosität erhöhen, da einerseits bei Erhöhung des Netzwerkwanteranteiles aus $[\text{SbO}_3]$ -Einheiten $[\text{SbO}_6]^-$ -Einheiten zur Ladungskompensation der positiven Ladung des Netzwerkwanterers gebildet werden und es dadurch zur Vernetzung des Glasnetzwerkes kommt^[160]. Andererseits kann Sb_2O_3 selbst in binären $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ -Gläsern als Netzwerkwanter wirken^[161]. Durch die Zugabe eines weiteren Netzwerkwanterers (Silber) in das Glas können aus $[\text{BO}_3]$ - weitere strukturverfestigende $[\text{BO}_4]^-$ -Einheiten gebildet und die Glasviskosität zusätzlich erhöht werden. Nach dem Temperaturmaximum verfestigt sich das Glas und die Leitfähigkeit nimmt wieder ab, bis zu dem Punkt, an dem die Silberausscheidungen vollständig gebildet werden. Der Verlauf des *in-situ*-Kontaktwiderstandes Metallisierung mit der Dispersion D8-grob-Sb ist vergleichbar zu dem, welcher aus der Verwendung der Dispersion D7-grob-Ca im Kapitel 4.1.2 resultiert (Abbildung 39). Beim Vergleich der beiden Dispersionen hinsichtlich des Temperaturbereiches der Schwindung wird jedoch ein Unterschied des Erweichungsverhaltens deutlich: Der Schwindungsbeginn des reinen Glas-NW-Ca liegt 185 K (Schwindungsende 170 K) über dem des reinen Glas-PI-Sb. Trotzdem ist der Widerstandsabfall der beiden entsprechenden Silberdispersionen D7-grob-Ca und D8-grob-Sb während der *in-situ*-Widerstandsmessung nur 60 K voneinander entfernt. Dieser Effekt kann erneut über die unterschiedlichen Wirkweisen des Silbers in den verschieden zusammengesetzten Gläsern erklärt werden. Silber wirkt beim Glas-NW-Ca viskositätssenkend; die festeren Bindungen zwischen den NBO und dem Calciumion werden durch schwächere Bindungen zwischen Silber und den NBO ersetzt. Der Netzwerkwanter Li_2O ist beim Glas-PI-Sb hingegen bereits einwertig. Durch das Einbringen von Silber ändert sich das Glasnetzwerk hinsichtlich der Bor- sowie der Antimonkonfiguration und somit wird die Viskosität während des Einbrandes erhöht. Zudem kann die Reduktion des Silbers durch das Sb^{3+} -Ion weitere $[\text{SbO}_6]^-$ -Einheiten erzeugen, welche zusätzlich die Viskosität erhöhen können. Dies wird auch am linearen Schwindungsverlauf der zugehörigen Silber-Glas-Dispersion D8-grob-Sb deutlich (Abbildung 42): Die Schwin-

dung wird im Vergleich zum Silber zu hohen Temperaturen verzögert und selbst nach dem Sinterbeginn des reinen Glases erfolgt zunächst keine Schwindung bedingt durch die Verfestigung der Glasstruktur.

Der *in-situ*-Widerstandsverlauf für die Metallisierung mit der Dispersion D9-grob-Sb zeigt einen scharfen Widerstandsabfall, eine gemäßigte Reaktionsintensität (=Widerstandsschwankungen) und eine Überlagerung der Abnahme der Glasleitfähigkeit sowie eine Widerstandsverringerng durch Silberausscheidungen im Bereich der Abkühlung aufgrund der geringen Viskosität. Der *in-situ*-Kontaktwiderstand der Dispersion D9-grob-Pb fällt bei 571 °C auf das Minimum während der Messung ab. In diesem Bereich ist die Leitfähigkeit des silberhaltigen Glases maximal. Die Reaktionsintensität ist im Vergleich zur Dispersion D4-grob-Li ($\Delta R_k = 340 \Omega$) trotz einer erhöhten Menge an Glas auf der Waferoberfläche mit 80 Ω in einem Zeitraum von 6,8 s geringer. Das wird in den jeweiligen Aufnahmen der Rückätzungen sowie Querschliffe deutlich. Der nachfolgende Anstieg des Widerstandes ist bei der Metallisierung mit der Dispersion D9-grob-Pb gering, da die Glaserstarrung und somit die Leitfähigkeitsverringerng erst bei niedrigen Temperaturen erfolgt. Dieser Prozess wird durch die Silberausscheidung überlagert und der Widerstand bleibt vergleichsweise niedrig.

Da die Leiterzüge auf der Solarzelle unter Verwendung der Silber-Glas-Dispersion D8-gob-Sb, wie Abbildung 45-a gezeigt, im Vergleich zu Leiterzügen bestehend aus D4-grob-Li deutlich poröser sind, ist der serielle Widerstand bei niedrigeren Einbrandtemperaturen erhöht (Abbildung 51-a). Die hohe Schwindungstemperatur der Dispersion D8-grob-sb sowie die gehemmte Silberlöslichkeit aufgrund der Reduktionsreaktion Gl. 21 – welche den konvektiven Silbertransport vermindert – ermöglichen keine vollständige Entfernung der Antireflexionsschicht. Dies wird vor allem bei niedrigen Einbrandtemperaturen deutlich. Eine Erhöhung der Einbrandtemperatur verringert die Glasviskosität, erhöht somit die Reaktivität des Glases, die ARC wird flächiger durchdrungen und der serielle Widerstand sinkt. Aufgrund der lokalen beziehungsweise sogar unzureichenden Kontaktierung ist der Emitter der Solarzellen nur geringfügig geschädigt und der Shunt-Widerstand ist für alle Temperaturen höher als $2500 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Für Temperaturen unter 920 °C steigt R_{shunt} sogar höher als $5000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ und somit höher als bei der Metallisierung mit der Dispersion D4-grob-Li (Abbildung 51-a). Dies gleicht den höheren seriellen Widerstand der Solarzellen mit der Metallisierung mit der Dispersion D8-grob-Sb zum Teil aus und resultiert in einem ähnlichen *FF* der Solarzellen mit den eingebrannten Dispersionen D4-grob-Li sowie D8-grob-Sb. Die Verwendung der Silber-Glas-Dispersion D9-grob-Pb

zur Metallisierung von Solarzellen resultiert, bedingt durch die erhöhte Anzahl an Silberkristalliten auf der Waferoberfläche, in einem gleichmäßigeren R_{ser} -Verlauf über den gesamten Temperaturbereich (Abbildung 47-b) im Vergleich zur Dispersion D8-grob-Sb. Der niedrige Temperaturbereich der linearen Schwindung beim Glas-PI-Pb resultiert in einer erhöhten Silberlöslichkeit^[83], jedoch wächst die Dicke der amorphen Grenzschicht mit steigender Einbrandtemperatur^[84]. Diese zwei Prozesse sind gegenläufig in ihrer Wirkung auf den spezifischen Kontakt- und somit auf den seriellen Widerstand: Mit steigender Temperatur steigt dieser aufgrund der amorphen Grenzschichtdicke. R_{shunt} weist den zu R_{ser} gegenläufigen Temperaturtrend auf: Die Verwendung einer zu hohen Einbrandtemperatur resultiert in einem erhöhten Glasanteil auf der Waferoberfläche während der Kontaktierung, welche aufgrund der Reaktivität der Glasschmelze in einer verstärkten Oberflächenreaktion^[129] und somit in einer Emitterschädigung resultieren kann^[162], welche den Shunt-Widerstand verringert. Beide Widerstände limitieren den Füllfaktor, wobei die Temperaturabhängigkeit von R_{ser} den Verlauf von FF über das gesamte Einbrandintervall dominiert (Abbildung 51-c) und Effizienzen für die Metallisierung mit der Dispersion D8-grob-Sb im Bereich zwischen 1–11 % sowie für die Silber-Glas-Dispersion D9-grob-Pb im Bereich 10–12 % resultieren (Abbildung 51-d).

5.2 Atmosphäre im Mikrogefüge des verdichtenden Leiterzugs

Neben den im Kapitel 5.1 diskutierten intrinsischen Einflussfaktoren können zudem extrinsische Einflüsse den Silbertransport beeinflussen. Zur Steuerung des Silberlöseprozesses wird der Sauerstoffpartialdruck im Mikrogefüge des verdichtenden Leiterzugs untersucht. Hierfür wird aufgrund der verfügbaren, experimentellen Rahmenbedingungen der Sauerstoffpartialdruck über Additive und nicht über die Ofenatmosphäre gesteuert. Die ansonsten notwendige Variation des Ofens hätte zur Folge gehabt, dass die Einbrandbedingungen hinsichtlich der Temperaturprofilführung für diese Solarzellen nicht vergleichbar zu den anderen, in dieser Arbeit hergestellten Solarzellen gewesen wären. Ein eindeutiger Einfluss der Ofenatmosphäre wäre somit schwierig zu bewerten gewesen.

Das Mikrogefüge der additiv-freien Dispersion D3-grob-0.33 weist vereinzelt Kristallite auf den Texturerhöhungen sowie zahlreiche Nanokolloide in der dünnen, amorphen Grenzschicht auf (Abbildung 57-a). Durch die Verwendung des Titandihydrids änderte sich die Mikrostruktur im Vergleich wenig: Größe und Verteilung der Kolloide bleiben vergleichbar, während jedoch Kolloidanzahl und -größe geringfügig verringert ist (Abbildung 57-b). TiH_2 zersetzt sich im

Bereich 400–900 °C und setzt dabei Wasserstoff frei (Gl. 17)^[163]. Da die Silberlösung im Glas ebenfalls in diesem Temperaturbereich stattfindet, ist der Einfluss auf den Silbertransport während der Silberoxidation als hemmend einzustufen; dies wird durch ein Mikrogefüge mit geringfügig gesunkenen Silberanteil in der amorphen Grenzschicht bestätigt. Der verminderte Silbertransport wiederum senkt die Glasviskosität weniger herab, wodurch die amorphe Grenzschicht dünner und gleichmäßiger als bei der additiv-freien Silber-Glas-Dispersion D3-grob-0.33 ist (Abbildung 57-b). Der während des Einbrandes freigesetzte Wasserstoff, sowohl aus der Antireflexionsschicht als auch aus dem Titandihydrid, kann in den Defekten des multikristallinem Siliciums (Korngrenzen, Versetzungen) diffundieren und diese passivieren^[22]. Zudem können durch den Kontaktierungsprozess mögliche, erzeugte Rekombinationszentren *in-situ* ebenfalls passiviert werden, wodurch Leerlaufspannung und dadurch Füllfaktor verbessert werden können (Abbildung 59). Holt et al. erzeugten $\text{Si}_x\text{N}_y\text{:H}$ -Schichten, welche bis zu 18 at% H-Atome enthielten; dies entspricht im Mittel der von ihm angegebenen Wasserstoffgehalte $7,6 \cdot 10^{22}$ H-Atome/cm³ in der ARC^[20]. Unter der Annahme, dass die in dieser Arbeit verwendeten Antireflexionsschichten eine vergleichbare Konzentration an Wasserstoffatomen aufweisen und 80 nm dick sind, sind bei einer Zellfläche von 27,04 cm² $6,1 \cdot 10^{17}$ H-Atome/cm² enthalten und können während des Einbrandes Defekte passivieren. Die durch das in der Silberdispersion D15-grob-TiH₂ enthaltene Titandihydrid freigesetzte Menge an Wasserstoffatomen beträgt $1,7 \cdot 10^{17}$ H-Atome/cm²; das heißt, durch die Zugabe von TiH₂ sind nahezu doppelt so viele Wasserstoffatome verfügbar, um Defekte zu passivieren und die Lebensdauer der Ladungsträger zu erhöhen – dies verbessert den Füllfaktor erheblich. Die Verbesserung des seriellen Widerstandes wird hauptsächlich durch die Verringerung des spezifischen Kontaktwiderstandes von 39,6 mΩ*cm² (D3-grob-0.33) auf 10,4 mΩ*cm² hervorgerufen (Abbildung 58). Dies ist ein Effekt einer verringerten amorphen Grenzschichtdicke.

Nach der thermischen Zersetzung des Additives ZnCO₃ bei 300 °C verbleibt ZnO in der Silberdispersion D13-grob-0.33-ZnCO₃ (Gl. 18), welches das Mikrogefüge hinsichtlich der Größe der Silberausscheidungen im Vergleich zur additiv-freien Silberdispersion D3-grob-0.33 auf den Texturerhöhungen ändert – diese sind deutlich größer geworden (Abbildung 57-c); die Silberkolloide in und die Strukturen von entfernten Silberkolloiden auf der Glasschicht hingegen sind unverändert geblieben. Zinkoxid verzögert in der Silber-Glas-Dispersion D13-grob-0.33-ZnCO₃ die lineare Schwindung, wodurch das Mikrogefüge während des Einbrandes länger offen porös bleibt und der konvektive Silbertransport in der Glasphase verstärkt stattfinden kann. Die Verwendung von ZnCO₃ als Additiv in der Silber-Glas-Dispersion

D13-grob-0.33-ZnCO₃ für die Kontaktierung von Silicium resultiert in einer Verringerung des spezifischen Kontaktwiderstandes im Gegensatz zur additiv-freien Silber-Glas-Dispersion D3-grob-0.33 um 32 mΩ*cm² auf 8 mΩ*cm². Zinkoxid soll die Antireflexionsschicht auch ohne zusätzliche Glasphase durchdringen und eine Zn-Si-O-Phase bilden können, welche von Silberausscheidungen durchsetzt ist – es wird davon ausgegangen, dass sich aus ZnO, Luftsauerstoff, Silberoxid sowie dem Silicium des Wafers eine glasartige Verbindung bildet und die Kontaktbildung analog zur Kontaktierung mit herkömmlichen Silber-Glas-Dispersionen stattfinden kann^[134]. Dem entgegen stehen die hohen Schmelztemperaturen des binären Systems ZnO-SiO₂, welche oberhalb von 1450 °C liegen^[164] sowie die thermische Zersetzung von reinem Silberoxid^[138], wenn es in keiner Glasmatrix eingebettet ist. Ein eindeutiger Nachweis für die Wirkung von ZnO in Silber-Glas-Dispersionen zur Kontaktierung von Solarzellen kann nicht erbracht werden. Zinkoxid selbst ist ein Halbleiter, welcher undotiert meist intrinsisch n-leitend ist^[165]. Der Übergang zwischen Silber und ZnO ist ein Metall-Halbleiter-Kontakt – die Austrittsarbeit des Metalls ist niedriger als die des Halbleiters. Dadurch bildet sich ein Übergang mit einer Anreicherung an Majoritätsladungsträgern; dies bedeutet, dass nur eine geringe Barriere für den Elektronenübergang zwischen Silber und Zinkoxid vorhanden ist, denn die Anreicherungsschicht bildet eine niederohmige Zwischenschicht^[166]. Durch diesen Effekt kann die Absenkung des spezifischen Kontaktwiderstandes gedeutet werden.

Reines Silber(I)-oxid zersetzt sich bei Temperaturen ab 190 °C; währenddessen wird Sauerstoff freigesetzt (Gl. 20). Die FESEM-Aufnahmen der Waferoberfläche nach der selektiven Rückätzung der Metallisierung mit der Silber-Glas-Dispersion D12-grob-0.33-Ag₂O in Abbildung 57-d zeigen im Vergleich zur Referenzsilberdispersion ohne Additive D3-grob-0.33 größere Silberausscheidungen auf den Texturerhöhungen, welche der Nachweis für den erhöhten Transport bedingt durch die additiv-unterstützte Ag-Lösung ist. In der dünnen, amorphen Grenzschicht sind zudem Nanokolloide vergleichbar zur Referenzmetallisierung vorhanden. Ob die Silberlösung im Glas sowie der Silbertransport durch Konvektion durch das der Silber-Glas-Dispersion zugegebene, bereits oxidierte Silberion in Ag₂O erfolgt oder durch einen Zersetzungsprozess des zugegebenen Ag₂O, den daraus resultierenden erhöhten Sauerstoffpartialdruck und einer erneuten Silberoxidation des metallischen Silbers – sowohl des durch den Zersetzungsprozess entstandenen und fein verteilten Silbers als auch des verwendeten Silberpulvers – stattfindet, kann nicht belegt werden; beide Prozesse finden parallel in demselben Temperaturbereich statt und können sich überlagern. Eine Steigerung des Silbertransportes ist in jedem Fall vorhanden. Der spezifische Kontaktwiderstand beträgt

vergleichbar zur Titandihydrid-haltigen Dispersion D15-grob-0.33-TiH₂ 10,2 mΩ*cm² und ist somit 2,2 mΩ*cm² höher als bei Verwendung der Dispersion D13-grob-0.33-ZnCO₃ zur Metallisierung. Die Silberausscheidungen sind jedoch ähnlich zum Grenzgefüge zwischen Waferoberfläche und der Dispersion D13-grob-0.33-ZnCO₃. Die elektrisch isolierende, amorphe Grenzschicht ist hingegen bei der Verwendung der Dispersion D12-grob-0.33-Ag₂O dicker und unregelmäßiger; dies begründet den im Vergleich zur Metallisierung mit D13-grob-0.33-ZnCO₃ erhöhten spezifischen Kontaktwiderstand. Die Verteilung und Größe der Silberausscheidungen in den FESEM-Aufnahmen der Waferoberflächen nach den Rückätzungen der Metallisierungen mit den Dispersionen D12-grob-0.33-Ag₂O und D14-grob-0.33-KMnO₄ unterscheiden sich deutlich (Abbildung 57). Bei der Verwendung des starken Oxidationsmittels KMnO₄, welches sich ab 230 °C unter Sauerstoffabgabe zersetzt (Gl. 19), sind zahlreiche Ausscheidungen über die gesamte Waferoberfläche und nicht nur punktuell wie bei der Verwendung von Ag₂O als Additiv vorhanden. Bedingt durch die erhöhte Silberlösung während des Einbrandes durch den erhöhten Sauerstoffpartialdruck ist die Glas-schicht von Kolloiden und Strukturen von entfernten Silberkolloiden durchsetzt. Durch den erhöhten Silbergehalt wird die Glasviskosität während des Einbrandes abgesenkt und dementsprechend ist die amorphe Grenzschicht unregelmäßiger und dicker im Vergleich zu denen bei Verwendung anderer additivhaltiger Silberdispersionen. Diese erhöht den spezifischen Kontaktwiderstand auf 103 mΩ*cm².

Anhand der Rückätzungen der Silbermetallisierung in Abbildung 57 wird ersichtlich, dass die Sauerstoff-freisetzenden Additive den Silbertransport gesteigert haben. Die Zersetzung erfolgt bei Temperaturen zwischen 200–300 °C. In diesem Bereich erfolgt die Silberlösung unter Oxidation im Glas^[29]. Dies zeigt, wenn die Silberlösung gesteigert wird, der konvektive Transport in der Glasphase sowie die Silberausscheidungsmenge in der amorphen Grenzschicht zwischen Metallisierung und Waferoberfläche gesteigert werden kann. Somit ist die Ag-Lösung im verwendeten Glas von Silber-Glas-Dispersionen höchstwahrscheinlich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt während der thermischen Kontaktierung von multikristallinem Silicium. Die Kontaktwiderstände der Additiv-haltigen Silber-Glas-Dispersionen mit TiH₂, ZnCO₃ und Ag₂O resultieren in seriellen Widerständen, welche unterhalb von 2 Ω*cm² liegen. Zudem sind die zugehörigen Shunt-Widerstände auf Werte > 8000 Ω*cm² gestiegen. Der Einfluss der beiden Widerstände auf den Füllfaktor ist somit als gering einzustufen: *FF* der Solarzellen mit den additiv-haltigen Dispersionen stieg im Vergleich zur additiv-freien durchschnittlich um 2,5 %. Diese Kenndaten resultieren in einem Effizienzgewinn von 0,8 % absolut. Die Verwendung von

Silber(I)-oxid in der Dispersion D12-grob-0.33-Ag₂O resultiert jedoch in einer im Gegensatz zu den Dispersionen D13-grob-0.33-ZnCO₃ sowie D15-grob-0.33-TiH₂ größeren Standardabweichung der elektrischen Kenndaten. Die Schwindung des aus Kapitel 4.2.1 verwendeten groben Silberpulvers beginnt bei 300 °C, währenddessen Silberoxid sich ab 190 °C thermisch aktiviert zersetzt. Der möglicherweise, entstandene Sauerstoff als aktive Spezies kann entweder durch das noch nicht verdichtende Mikrogefüge entweichen oder kann durch die Oxidation des im Druckträger enthaltenen Polymers reduziert werden; die thermische Zersetzung des Polymers findet ebenfalls im Temperaturbereich 200–300 °C statt. Diese zwei wenig beeinflussbaren Möglichkeiten mindern die Reproduzierbarkeit der Kontaktierung von Solarzellen mit Silber(I)-oxid-haltigen Silber-Glas-Dispersionen und erhöhen die Standardabweichung der elektrischen Kenndaten im Gegensatz zu ZnCO₃- und TiH₂-haltigen Silberdispersionen, bei denen die aktive Spezies entweder im System verbleibt (Gl. 18) oder erst bei höheren Temperaturen gebildet wird (Gl. 17). Derselbe Effekt tritt bei der Verwendung des Kaliumpermanganats auf. Der durch die gestiegenen Glasschichtdicke zwischen Metallisierung und Waferoberfläche erhöhte spezifische Kontaktwiderstand zwischen Leiterzug und Silicium bei der Verwendung der Silber-Glas-Dispersion D14-grob-0.33- KMnO₄ erhöht den seriellen Widerstand in der Solarzelle und reduziert somit den Füllfaktor auf < 55 %. Der Shunt-Widerstand ist höher als 1000 Ω*cm² und reduziert dadurch den FF nicht. Dies resultiert in Effizienzen kleiner 10 %.

5.3 Kontaktfläche Silber–Glas während des Einbrandes

Der Silbertransport hängt neben der Einbrandtemperatur und dem maximalen Silberlösevermögen des Glases außerdem von der Atmosphäre im Mikrogefüge sowie von der Kontaktfläche Silber–Glas während des Einbrandes ab. Letzteres kann über die Partikelgrößen des Silbers gezielt beeinflusst werden. Kleinere Partikel weisen eine größere Kontaktfläche untereinander auf als grobe. Durch die Verringerung der Silberpartikelgröße wird die Kontaktfläche mit dem in der Paste vorhandenen Glas erhöht, wodurch die Silberlösung effektiver stattfindet (Abbildung 52). Mit der Partikelgrößenverringern des Silbers geht zudem ein zu niedrigeren Temperaturen verschobener Schwindungsbeginn einher (Abbildung 53). Dieser kontrolliert den Silberlöseprozess in der Glasphase: Wird ein Silberpulver gewählt, dessen Schwindungsbeginn deutlich vor dem des Glases liegt, so kann das Glas während des Einbrandes in der Schicht eingeschlossen werden. Dem entgegen steht die höhere Austauschfläche zwischen den beiden Phasen und die durch den Silberlöseprozess gesenkte Glasviskosität, welche wiederum den Silbertransport begünstigt.

Bei der Betrachtung der Schwindungsverläufe des in der Arbeit verwendeten feinen und groben Silberpulvers, fällt auf, dass die maximale Verdichtung in einem ähnlichen Temperaturbereich stattfindet. Das bedeutet, dass der Glasfluss während des Einbrandes für beide Silberpulver ähnlich lange stattfinden sollte. Bei Betrachtung der Rückätzungen der entsprechenden Silber-Glas-Dispersionen D3-grob-0.33 und D11-fein-0.33 (Abbildung 54) sind die Waferoberflächen unter den Metallisierungen mit dem groben und dem feinen Pulver ähnlich. Beim Vergleich der Schwindungsverläufe der dazugehörigen Metallisierungen fällt jedoch die unterschiedliche Sinterrate auf (Abbildung 53). Die Dispersion mit dem feinem Silberpulver beginnt zeitig zu verdichten und dadurch entstehen bei der D11-fein-0.33 zunächst gröbere Partikel, welche eine langsamere Schwindungsgeschwindigkeit im höheren Temperaturbereich aufweisen^[99]. Dies bedeutet, dass die Kontaktfläche Silber–Glas bei der Dispersion D11-fein-0.33 zunächst verringert wird. Dadurch kann das Glas mit weniger Silber angereichert werden und der Silbertransport wird eingeschränkt. Einen Hinweis für die geringe aufgenommene Silbermenge ist die konstante Sinterrate, welche durch eine hohe Glasviskosität gehemmt wird und keine Beschleunigung durch eine Silber-induzierte Viskositätsabsenkung des Glases stattfindet. Bedingt durch die langsame Verdichtung kann das Glas jedoch länger zur Waferoberfläche fließen und dort Silberausscheidungen bilden. Die Verdichtung des groben Silberpulvers beginnt später; durch die verzögerte Verdichtung bleibt die Silber-Glas-Kontaktfläche groß und die Silberaustauschzeit wurde verlängert. Dadurch wird die Glasviskosität dynamisch verringert (Vergleich Abbildung 79) und die Sinterrate wird bei 495 °C höher, was den Glasfluss kontrolliert und reduziert. Währenddessen sind die Silberausscheidungen in der amorphen Grenzschicht zwischen Waferoberfläche und Metallisierung durch die Silber-Glas-Dispersion D10-mittel-0.33 kleiner und es sind zudem Kolloide vorhanden. Der Schwindungsbeginn ist vergleichbar zum groben Silberpulver, jedoch verdichtet das mittlere Pulver bis 340 °C deutlich schneller. Das spät verdichtende Glas-NZV-0.33 (Schwindungskurve Abbildung 23) wird, bevor es vollständig erweichen kann, im schwindenden Ag partiell eingeschlossen und die Schwindung kann nicht beschleunigt werden (Abbildung 53). Der Vergleich von ρ_k für die unterschiedlichen Metallisierungen ist in Abbildung 55 gezeigt. Der spezifische Kontaktwiderstand sinkt zunächst mit Verringerung der Silberpartikelgröße in den verwendeten Dispersionen von 11,9 m Ω *cm² (D3-grob-0.33) auf 9,0 m Ω *cm² (D10-mittel-0.33). Bei vergleichbarer Silberkristallitgröße auf den Texturerhöhungen sind mehr flächig verteilte Silberkolloide in der amorphen Grenzschicht bei der Metallisierung mit der Dispersion D10-mittel-0.33 zu erkennen, welche die Kontaktierung verbessern. Die weitere Verringerung der Silberpartikelgröße vermindert die Kolloidanzahl und der Kontaktwiderstand steigt auf 56,1 m Ω *cm² (D11-fein-0.33).

Der serielle Widerstand der Silber-Glas-Dispersion D3-grob-0.33 ist temperaturabhängig und durchläuft ein Minimum bei den Einbrandtemperaturen 900–940 °C (Abbildung 56–a). Die Verwendung einer zu niedrigen Einbrandtemperatur kann bedingt durch die hohe Glasviskosität zu einem verringerten viskosen Fließen des Glases führen und dadurch zu einem verringerten konvektiven Silbertransport sowie zu unzureichenden Oberflächenreaktionen auf der Waferoberfläche. Bei einer zu hoch gewählten Einbrandtemperatur wird das Glas aufgrund der Silber-induzierten Viskositätsverringerung zu niedrig viskos, wodurch die isolierenden Eigenschaften der amorphen Grenzschicht den Kontakt und somit den seriellen Widerstand dominieren. Die Verwendung des mittleren Silberpulvers in den Silber-Glas-Dispersionen D10_mittel-0.33 resultiert in einem seriellen Widerstand, welcher bis 940 °C mit steigender Einbrandtemperatur sinkt: Bedingt durch die zeitige Verdichtung der Dispersion D10-mittel-0.33 wird die Silber-Glas-Kontaktfläche zwar vergrößert, aber die, im Vergleich zur Dispersion D3-grob-0.33, zeitigere Verdichtung verringert den Glasfluss sowie den konvektiven Silbertransport durch den Einschluss des Glases im bereits verdichtenden Silber. Mit steigender Einbrandtemperatur sinkt die Glasviskosität, was neben der, durch die bei niedrigen Temperaturen verdichtende Dispersion, erhöhten Silber-Glas-Kontaktfläche die Silberlösung verstärken sollte. Dies beeinflusst die Kontaktierung des Siliciums durch den erhöhten Silberanteil in der durch die Verdichtung des Gefüges kontrollierten Glaskonvektion positiv. Bei der Verwendung des feinen Silberpulvers in der Silber-Glas-Dispersion D11-fein-0.33 ist der serielle Widerstand im Vergleich zu den anderen beiden Silberpulverpartikelgrößen erhöht und temperatursensitiver. Die während des Einbrandes verkleinernde Silber-Glas-Kontaktfläche vermindert die Silberlösung, woraufhin nur eine geringere dynamische Glasviskositätsverringerung auftritt und bedingt dadurch der viskose Glasfluss nur mäßig stattfindet. Dies wiederum führt zu einer verringerten Oberflächenreaktion zwischen Silber-Glas-Dispersion und Waferoberfläche; der serielle Widerstand bleibt erhöht. Eine Erhöhung der Einbrandtemperatur senkt zunächst R_{ser} . Durch die langsame Sinterrate bleibt das Gefüge länger offen porös, wodurch der Glasfluss länger ungehindert möglich ist und eine Kontaktierung des Siliciums erfolgen kann. Durch eine weitere Erhöhung der Temperatur wird das Glas noch niedrig viskoser und die amorphe Grenzschichtdicke zwischen Metallisierung und Waferoberfläche wächst, aber der gelöste Silberanteil wird, bedingt durch die verringerte Silber-Glas-Kontaktfläche, nicht höher – beides erhöht den seriellen Widerstand. Die Shunt-Widerstände liegt für alle drei Silber-Glas-Dispersionen unabhängig vom verwendeten Silberpulver oberhalb von $2500 \Omega \cdot \text{cm}^2$; aufgrund des hochviskosen und somit im Temperaturbereich wenig reaktiven Glases ist eine Emitterschädigung oder gar -durchdringung nicht aufgetreten. Der Füllfaktor spiegelt den Trend von R_{ser} wieder und

liegt für D11-fein-0.33 im gesamten Einbrandtemperaturintervall im Bereich unterhalb von 70 %. Die Metallisierungen mit den Dispersionen D3-grob-0.33 und D10-mittel-0.33 sind höher als 70 %. Verursacht durch die höchsten Shunt-Widerstände werden Effizienzen im Bereich von 15,0 % unter Verwendung der Dispersion D10-mittel-0.33 erreicht.

5.4 Thermische Vorbehandlung zur Silberanreicherung in Gläsern

Die bisher diskutierten Ergebnisse zeigen, dass der Silbertransport während des Einbrandes mit den in Abbildung 81 gezeigten drei Stufen 1 – Silberlösung, 2 – Silbertransport und 3 – Silberausscheidung höchstwahrscheinlich hauptsächlich vom ersten Schritt, der Lösung, abhängt. Die Ausscheidung des Silbers unter Reduktion des Silberoxides und die Oxidation des $\text{Si}_x\text{N}_y\text{:H}$ zu SiO_2 sowie N_2 ist energetisch favorisiert, so dass diese Reaktion während des Einbrandes spontan ablaufen kann ($\Delta_{\text{R}}G = -331,3 \text{ kJ/mol}$ bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$). Der Silbertransport ist von folgenden Faktoren abhängig: der linearen Schwindung der Silberdispersion, der Glasviskosität und dem Silbergehalt im Glas. Die thermische Verdichtung kann durch die Wahl der Komponenten und ihrer Eigenschaften (Partikelgröße sowie Additive) gesteuert werden. Der Einfluss der Glasviskosität sowie deren Einfluss auf die lineare Schwindung sind wiederum von der Glaszusammensetzung allgemein und im Speziellen vom Silbergehalt im Glas abhängig. Der Silbergehalt ist neben der Glaszusammensetzung zudem von der Geschwindigkeit der Silberlösung während des RTP abhängig. Dies wird insbesondere an den Silberdispersionen ohne und mit oxidierenden Additiven aus Kapitel 4.2.2 verdeutlicht. Somit werden die Schritte zwei und drei vom ersten Schritt begrenzt und die Silberlösung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt während der thermischen Kontaktierung von multikristallinem Silicium. Um diese These zu validieren, ist der Schritt der Silberlösung in dieser Arbeit *ex-situ*, also vor der Silberdispersionsherstellung und dem Einbrand der Solarzellen-Metallisierung, erfolgt. Hierfür wurde eine thermische Vorbehandlung zur Silberanreicherung der Gläser aus den Kapiteln 4.1.2 und 4.1.3 vorgenommen. Die Silberanreicherung erfolgte für die Gläser sowohl mit variiertem Netzwerk-wandler als auch die mit verschiedenen polyvalenten Ionen aus experimenteller Sicht identisch. Damit wird sichergestellt, dass die Silberlösung einzig vom Glas und nicht von geänderten Prozessparametern abhängig ist.

Die linearen Schwindungen der vorbehandelten Gläser mit Alkaliionen als Netzwerk-wandler weisen alle einen stufenförmigen Verlauf auf (Abbildung 60). Jede dieser Stufen wird als Sin-

terblockade bezeichnet. Die Anzahl der Sinterblockaden nimmt dabei mit steigendem Ionenradius des Alkaliions ab. Gläser, welche Alkaliionen als Netzwerkwandler beinhalten, zeigen in Abhängigkeit des verwendeten Ions eine unterschiedlich ausgeprägte Kristallisationsneigung, welche mit steigendem Ionenradius abnimmt^[66,67]. Alle weisen bei Temperaturen im Bereich von 700 bis 750 °C einen letzten Sinterbeginn auf, welcher anhand von XRD-Spektren hauptsächlich mit dem in jedem der drei Gläser enthaltenen $Zn_3(BO_3)_2$ korreliert. Zudem können weitere kristalline Phasen bestimmt werden, welche den linearen Schwindungsverlauf beeinflussen. Die lineare Schwindung vom Glas-NW-Ca-ig ist zu niedrigeren Temperaturen verschoben und weist keine Sinterblockaden auf. Dies und die in XRD-Spektren gefundenen Phasen deuten darauf hin, dass generell keine beziehungsweise keine für eine Sinterblockade ausreichenden Mengen an kristallinen Phasen vorhanden sind. In den Spektren aller vier Gläser sind Silber- oder Silber(I)-oxid-Reflexe vorhanden. Zudem deutet das Absinken der Temperatur des initialen Sinterbeginns auf eine Silberaufnahme hin. Die Schwindungsverläufe der vier Silberdispersionen D16-grob-Li-ig, D17-grob-Na-ig, D18-grob-Rb-ig sowie D19-grob-Ca-ig haben sich trotz der unterschiedlichen linearen Schwindungsverläufe der einzelnen Gläser sowohl in Sinterbeginn und -ende als auch in Sinterrate angenähert. Die Querschliffe der Grenzflächen zwischen Wafer und Metallisierung in Abhängigkeit des verwendeten Netzwerkwandlers im Glas der jeweiligen Silber-Dispersion sind in Abbildung 63 gezeigt und bestätigen die Ergebnisse der Schwindungsmessungen. Die Grenzgefüge der vier Silberdispersionen sind hinsichtlich der Glasschichtthomogenität, -dicke sowie der Silbermenge in der amorphen Grenzschicht vergleichbarer geworden. Für die Dispersionen D16-grob-Li-ig und D19-grob-Ca-ig sind die amorphen Grenzschichten dicker, für die Dispersionen D17-grob-Na-ig sowie D18-grob-Rb-ig sind die Grenzschichten dünner geworden. Der Schwindungsbeginn von Glas-NW-Li-ig beziehungsweise Glas-NW-Ca-ig ist durch die thermische Vorbehandlung zu niedrigeren Temperaturen verschoben, während für die Gläser Glas-NW-Na-ig und Glas-NW-Rb der Schwindungsbeginn jeweils bei höheren Temperaturen im Vergleich zum unbehandelten Glas liegt. Dies erklärt die Schichtdickenänderungen der jeweiligen amorphen Grenzschicht zwischen Wafer und Metallisierung im Vergleich zu den Silberdispersionen mit unbehandelten Gläsern. Für alle Gläser ist die laterale Homogenität der Grenzschicht über die Waferoberfläche gleichmäßiger geworden (Abbildung 64). Bedingt durch die kristallinen Phasen in den Gläsern und den daraus resultierenden hohen Erweichungstemperaturen wird das viskose Fließen während des Einbrandes verringert. Der Vergleich der FESEM-Aufnahmen der Wafer-Oberflächen nach der Rückätzung der Silberdispersionen mit Gläsern ohne (Abbildung 37) und mit thermischer Vorbehandlung (Abbildung 64) zeigt, dass im Fall der Silber-Glas-Dispersion D16-grob-Li-ig die

Silberkristallite größer und zahlreicher geworden sind. Zudem ist die Glasschicht prägnanter geworden und enthält zusätzlich Kolloide. Bei den Metallisierungen mit deD17-grob-Na beziehungsweise D18-grob-Rb-ig sind die Glasschichten regelmäßiger sowie dünner geworden; bei beiden Silberdispersionen ist die Kristallitgröße gesunken aber deren Anzahl gestiegen. Zudem sind die Strukturen von geätzten Silberkolloiden sowie Silberkolloide in der Glasschicht selbst weniger geworden.

Die *in-situ*-Kontaktwiderstandsmessungen der Silberdispersionen mit den thermisch vorbehandelten Gläsern (Abbildung 66) zeigen je nach verwendetem Glas einen charakteristischen Verlauf auf. Bei der Dispersion D16-grob-Li-ig fällt der Widerstand ab, durchläuft ein Minimum mit schwankendem Widerstand und während der Abkühlung steigt der Widerstand an (Abbildung 66-a). Auffällig ist im Vergleich zur Messung mit der Metallisierung mit der das unbehandelte Glas enthaltene Dispersion D4-grob-Li (Abbildung 39-a) der Wiederanstieg von R_k während der Abkühlphase sowie die geringere Widerstandsschwankung von 77Ω innerhalb von 3,4 s im Spitztemperaturbereich. Bedingt durch die Kristallisationsneigung des thermisch vorbehandelten Glas-NW-Li-ig verfestigt sich dieses im Vergleich zum unbehandelten Glas-NW-Li bereits bei höheren Temperaturen. Dadurch sinkt die Leitfähigkeit der amorphen Phase und bis zum Ausbilden der finalen Silberkonfiguration bleibt R_k erhöht. Der Vergleich der spezifischen Kontaktwiderstände der Metallisierungen von unbehandeltem und vorbehandeltem Glas (D4-grob-Li und D16-grob-Li-ig) zeigt, dass mit dem Glas-NW-Li ein um den Faktor 10 niedrigerer ρ_k möglich ist. Dies korreliert mit den Silberausscheidungen in den FESEM-Aufnahmen der Waferoberfläche nach der selektiven Rückätzung (Abbildung 64-a); eine dünne Glasschicht durchsetzt mit vereinzelt Kristalliten sowie bereichsweise mit Kolloiden. Der *in-situ*-Kontaktwiderstandsverlauf der Dispersion D17-grob-Na-ig ist im Vergleich zur Dispersion D5-grob-Na nur geringfügig verschieden. Die Reaktionsintensität mit 750Ω innerhalb von 6,1 s ist deutlich geringer geworden und das Minimum beim Erreichen der Spitztemperatur während des Einbrandes ist weniger deutlich ausgeprägt. Dies deutet darauf hin, dass weniger Glas an der Grenzfläche vorhanden ist und somit die Oberflächenreaktionen weniger intensiv ablaufen. Dies resultiert aus der erhöhten Schwindungstemperatur vom Glas-NW-Na-ig und korreliert mit der dünneren, gleichmäßigeren amorphen Grenzschicht in den FESEM-Aufnahmen (Abbildung 63-b). Während der Abkühlung ist bei beiden Dispersionen D5-grob-Na und D17-grob-Na-ig ein Maximum vorhanden – in diesem Punkt verfestigt sich das in der Dispersion enthaltene Glas und der Widerstand steigt; dem entgegen steht der Silberausscheidungsprozess, welcher den Widerstand anschließend wieder verringert. Der spezifische

ex-situ-Kontaktwiderstand zwischen Wafer und der Metallisierung unter Verwendung der Dispersion D17-grob-Na-ig ist durch die Vorbehandlung des Na₂O-Glases um 20 mΩ*cm² gesunken, was ein Resultat der dünneren amorphen Grenzschicht ist (Vergleich Abbildung 35-b und Abbildung 63-b). Beim Vergleich der Rückätzungen der Metallisierung mit D16-grob-Li-ig beziehungsweise D17-grob-Na-ig wird deutlich, dass bei ersterer überwiegend Silberkolloide und wenig -kristallite vorhanden sind. Diese verringern den Kontaktwiderstand vergleichbar zur Metallisierung mit der Dispersion D17-grob-Na-ig, bei dem die Kontaktausbildung nahezu vollständig über Kristallite und vereinzelt über Kolloide erfolgt.

Der *in-situ*-Kontaktwiderstandsverlauf der Silberdispersion D18-grob-Rb-ig weist ein Minimum vor der Spitztemperatur und kurz danach ein Maximum auf. Während der Abkühlung steigt der Widerstand tendenziell auf das Ausgangsniveau zurück. Das behandelte Glas-NW-Rb-ig besitzt einen zu hohen Temperaturen verschobenen Sinterbeginn auf Grund der Teilkristallinität; diese kontrolliert das viskose Fließens des Glases und verringert somit die Reaktionsintensität sowie den konvektiven Silbertransport im Vergleich zum unbehandelten Glas. Durch die Verwendung der Dispersion D18-grob-Rb-ig als Metallisierung ist der spezifische Kontaktwiderstand um 20 mΩ*cm² gestiegen. Beim Vergleich der amorphen Grenzschichten (Abbildung 37-c und Abbildung 64-c), wird zwar einerseits die homogenere Glasschicht bei der Metallisierung mit der Dispersion D18-grob-Rb-ig deutlich, welche den Kontaktwiderstand verringern sollte, aber andererseits fehlen die Strukturen von Kolloiden, welche nur unvollständig oder nicht von Glas bedeckt waren sowie die Kolloide in der amorphen Grenzschicht selbst. Zudem ist die Ausbildung des Kontaktes zwischen Metallisierung und Waferoberfläche nicht flächig, sondern räumlich begrenzt auf Areale mit einem Durchmesser von 25–75 μm erfolgt (Abbildung 65). Dadurch steigt der Kontaktwiderstand im Vergleich zur eingebrannten Dispersion D6-grob-Rb trotz der dünneren Glasschicht und den vorhandenen Silberausscheidungen an; der hohe Sinterbeginn und Kristallinität verringern nicht nur den Glasfluss, sondern zudem die Silberlöslichkeit und resultieren in einem inhomogenen, konvektiven Silbertransport. Die im Vergleich zu den Dispersionen D16-grob-Li-ig beziehungsweise D17-grob-Na-ig fehlenden Kolloide in der amorphen Grenzschicht sowie die Inhomogenität der Kontaktfläche erhöhen ρ_k . Der *in-situ*-Widerstandsverlauf zwischen dem Wafer und der Dispersion D19-grob-Ca-ig zeigt starke Schwankungen im Spitztemperaturbereich. Obwohl der Sinterbeginn des Glases mit 590 °C in einem hohen Temperaturbereich liegt und somit das viskose Fließen des Glases während des Einbrandes nur begrenzt möglich sein sollte, deutet der R_k -Verlauf auf eine hohe Reaktionsintensität mit einer Schwankung von 600 Ω innerhalb von 8 s und somit einen hohen

Anteil von Glas oder durch das Glas transportiertes Silber hin. Dem entgegenstehen die FE-SEM-Aufnahmen der Waferoberfläche nach der selektiven Rückätzung mit HNO_3 (Abbildung 64-d): Die Glasschicht ist homogen und dünn. Die Kristallite auf den Texturerhöhungen des Wafers sind im Vergleich zur Dispersion D7-grob-Ca nicht größer geworden oder in der Anzahl gestiegen. Die Kolloide in der amorphen Grenzschicht zwischen Waferoberfläche und der ein-gebrannten Dispersion D19-grob-Ca-ig liegen im Vergleich mit der Dispersion D7-grob-Ca hin-gegen nicht mehr als Agglomerate, sondern fein verteilt über die Waferoberfläche vor und er-möglichen eine flächigere Kontaktierung vergleichbar zur Metallisierung mit der Dispersion D4-grob-Li. Dies zeigt auch der spezifische Kontaktwiderstand, welcher um $20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ durch die Verwendung vom Glas-NW-Ca-ig gesunken ist; bedingt durch die geringere Anzahl an Kris-talliten ist der Kontaktwiderstand, im Vergleich zur Silber-Glas-Dispersion D16-grob-Li-ig, je-doch höher. Zudem liegt ρ_k im Bereich der Metallisierung mit der Dispersion D18-grob-Rb-ig. Eine Erklärung für die scheinbar hohe Reaktionsintensität könnte die vollflächigere Reaktion auf der Waferoberfläche sein woraus ein schwankender Widerstand resultiert. Die während des Einbrandes ablaufenden Prozesse sind, neben der Oberflächenreaktion, die Silberlösung sowie -ausscheidung. Zudem wirken Silberionen als Netzwerkwandler, welcher die Viskosität verrin-gert und die Leitfähigkeit erhöht. Durch die Ausscheidung des Silbers steigt die Glasviskosität an und die Leitfähigkeit des Glases sinkt.

Die thermische Vorbehandlung der Gläser aus Kapitel 4.1.2 resultiert für die Gläser mit einwertigen Alkaliionen als Netzwerkwandler in teilkristallisierten Systemen, welche im Vergleich zu den unbehandelten Gläsern zu höheren Temperaturen verschobene, lineare Schwindung auf-weisen. Die Verwendung dieser Gläser resultiert durch das verringerte viskose Fließen während des Einbrandes in einer kontrollierten Oberflächenreaktion im Gegensatz zu den unbehandelten Gläsern. Für alle Metallisierungen mit den die vorbehandelten Gläser enthaltenen Sil-ber-las-Dispersionen – außer D18-grob-Rb-ig – kann der spezifische Kontaktwiderstand ver-ringert werden, wodurch der serielle Widerstand im Vergleich zu den Metallisierungen mit den Dispersionen, welche die Gläser ohne thermische Vorbehandlung enthalten, ebenfalls gesenkt wird. Für die Dispersionen mit den einwertigen, vorbehandelten Alkaliionen-haltigen Gläsern sind die Shunt-Widerstände in einem Widerstandsbereich oberhalb von $1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$; bedingt durch R_{ser} resultiert ein Füllfaktor zwischen 55–60 % und eine Effizienz von bis zu 12 %. Auf-grund der spezifischen Kontaktwiderstände der Metallisierungen D17-grob-na-ig beziehungs-weise D18-grob-Rb-ig, welche in einer Größenordnung liegen, sind auch R_{ser} und somit die Füllfaktoren vergleichbar zu einander. Für die Silber-Glas-Dispersion D16-grob-Li-ig ist ρ_k auf

11 m Ω *cm² gesunken und sollte somit R_{ser} sowie FF nur geringfügig negativ beeinflussen, jedoch ist der serielle Widerstand im gleichen Bereich wie der der Zellen mit der Dispersion D18-grob-Rb-ig: Dieser Sachverhalt kann mit der unzureichenden Qualität der Leiterzüge auf der Solarzelle erklärt werden (Abbildung 69). Im Gegensatz zur Silber-Glas-Dispersion D18-grob-Rb-ig sind die Leiterzüge partiell nicht durchgängig und der Flächenwiderstand ist lokal um mehr als das 200-fache erhöht. Nach Gl. 4 setzt sich der serielle Widerstand neben den Widerständen im Silicium sowie den Kontaktwiderständen zwischen Silicium und Metallisierung zudem auch aus dem Widerstand in den Metallisierungsschichten selbst zusammen. Durch die lokale Schichtwiderstandserhöhung in der Metallisierung wird der serielle Widerstand erhöht und der Füllfaktor sowie die Effizienz sinken auf das Niveau der Metallisierung mit der Dispersion D18-grob-Rb-ig. Der Shunt-Widerstand der Metallisierung mit der Silber-Glas-Dispersion D19-grob-Ca-ig liegt oberhalb von 10.000 Ω *cm² – zudem sinkt der serielle Widerstand mit steigender Einbrandtemperatur – wodurch Füllfaktoren zwischen 60–72 % sowie Effizienzen bis zu 14,5 % erreicht werden.

Die Gläser mit polyvalenten Ionen aus Kapitel 4.2.3.2 sind ebenfalls zur Silberanreicherung thermisch vorbehandelt worden. Dies resultiert für beide Gläser, sowohl Glas-PI-Sb-ig als auch Glas-PI-Pb-ig, in einer Verschiebung der linearen Schwindung hin zu höheren Temperaturen. Dabei verläuft die lineare Schwindung vom Glas-PI-Sb-ig stufenförmig, wobei die Stufen jeweils ungefähr 1 % betragen. Die finale Schwindung beginnt erst ab 730 °C. Im Glas konnte neben Silber- und Silber(I)-oxid-Reflexen auch kristallines Sb₂O₃ im XRD-Spektrum nachgewiesen werden. Das Antimon(III)-oxid nimmt während des Erhitzens auf Temperaturen über 500 °C Sauerstoff auf und reagiert zu Sb(III, IV)-oxid. Das Ausdehnen des unbehandelten Glas-PI-Sb begann ab 500 °C (hier nicht gezeigt aufgrund der nur bedingten Auswertbarkeit) und kann mit der Sauerstoffaufnahme sowie -abgabe korreliert werden. Im Bereich um 300 °C sowie um 500 °C sind Änderungen in der linearen Schwindung des behandelten Glas-PI-Sb-ig erkennbar – die erste Stufe kann ebenfalls aus der Zersetzung des im Glas enthaltenen Silber(I)-oxides stammen. Die in Tabelle 10 aufgeführten Komponenten mit niedrigen Schmelz- oder Zersetzungstemperaturen scheinen die Schwindungskurve nur marginal zu beeinflussen; die Sinterung ist bis in den hohen Temperaturbereich gehindert. Die lineare Schwindung ist durch die thermische Vorbehandlung vom Glas-PI-Pb-ig zu höheren Temperaturen verschoben. Im Glas sind neben Silber und Silberoxid zudem Reflexe für Ag_{99,5}Pb_{0,5} sowie Li₄B₂O₅ und Na₃AgO₂ im XRD-Spektrum vorhanden; diese können die Schwindungstemperatur erhöhen. Zudem initiiert der erhöhte Silbergehalt höchstwahrscheinlich die strukturelle Änderung der

Bor-Koordination im Glas hin zu $[\text{BO}_4]^-$ -Einheiten, welche strukturverfestigend sind und somit die Glasviskosität erhöhen.

Der Vergleich der FESEM-Aufnahmen der Querschliffe der Grenzflächen zwischen Wafer und Metallisierung mit den Silberdispersionen D8-grob-Sb und D20-grob-Sb-ig zeigt in der Dicke der amorphen Grenzschicht nur geringe Unterschiede (Abbildung 45-a und Abbildung 72-a): Bei beiden Dispersionen ist die Glasschicht dünn und mit Nanokolloiden durchsetzt. Dies geht mit den linearen Schwindungen der Silberdispersionen einher (Abbildung 71-b); beide Dispersionen weisen einen Schwindungsbeginn auf, welcher bei deutlich höheren Temperaturen liegt als der spätere Einbrand der Zellen erfolgt. Zudem ist für beide Proben bei EDX-Messungen auf der Waferoberfläche die ARC anhand von Stickstoff-Peaks nachweisbar (Abbildung 48 sowie Abbildung 74). Die Waferoberfläche ist bei beiden Metallisierungen, sowohl D8-grob-Sb als auch D20-grob-Sb-ig, vergleichbar geblieben (Abbildung 47-a und Abbildung 73-b). Es sind neben Silber-Antimon-Ausscheidungen zudem Kolloide in der amorphen Grenzschicht vorhanden. Die amorphe Grenzschicht bei der Dispersion D21-grob-Pb-ig ist durch die Vorbehandlung hingegen dünner und gleichmäßiger geworden (Abbildung 45-a und Abbildung 72-b). Dies korreliert mit der linearen Schwindung des reinen behandelten Glas-PI-Pb-ig, welche im Vergleich zum unbehandelten Glas-PI-Pb zu höheren Temperaturen verschoben ist. Dadurch ist das viskose Fließen des Glases während des Einbrandes gemindert. Zudem sind weniger und kleinere Kristallite auf der Waferoberfläche im Querschliff zu erkennen; gleichzeitig ist die Silberkolloidzahl gestiegen. Dies wird durch die FESEM-Aufnahmen der Waferoberflächen nach der selektiven Rückätzungen der Metallisierungen D9-grob-Pb und D21-grob-Pb-ig bestätigt (Abbildung 47-b und Abbildung 73-b). Die geringere Silberkristallitdichte kann ebenfalls mit der linearen Schwindung vom Glas-PI-Pb-ig und der zugehörigen Silberdispersion D21-grob-Pb-ig (Abbildung 71-b) korreliert werden: Bedingt durch die kürzere Zeitdauer, in der das Glas niedrig viskos ist, wird die Oberflächenreaktion aufgrund der geringeren Glaskonvektion kontrolliert und es entstehen weniger Ätzgruben im Silicium in denen nachfolgend Silberkristallite entstehen würden.

Der Widerstandsverlauf bei der *in-situ*-Kontaktwiderstandsmessung zwischen Wafer und der Silber-Glas-Dispersion D20-grob-Sb-ig ist durch die thermische Vorbehandlung vom Glas-PI-Sb-ig nur geringfügig beeinflusst worden: Nach dem Widerstandsabfall bei 550 °C wird ein Minimum durchlaufen und anschließend steigt der Widerstand wieder auf den initialen Wert an. Im Spitzentemperaturbereich sind geringe Widerstandsschwankungen vorhanden, welche auf

eine geringe Reaktionsintensität hinweisen. Der Verlauf des *in-situ*-Kontaktwiderstandes korreliert mit der in EDX-Messungen gefundenen Antireflexionsschicht, welche nur unvollständig und lokal entfernt wurde, und R_k erhöht. Die Leitfähigkeit im Bereich der Spitzeneinbrandtemperatur wird durch die leitfähige Glasschmelze sowie die entstehenden Punktkontakte im Bereich der später entstehenden Silberkristallite erzeugt. Im Vergleich ist der Anteil an Silberkristalliten gesunken, wodurch der spezifische *ex-situ*-Kontaktwiderstand im Vergleich zur Metallisierung mit der Dispersion D8-grob-Sb um $140 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ gestiegen ist. Die *in-situ*-Kontaktwiderstandsmessung zwischen Wafer und der Silber-Glas-Dispersion D21-grob-Pb-ig zeigt im Vergleich zur Messung der Silberdispersion D9-grob-Pb deutliche Unterschiede auf. Während bei D9-grob-Pb sich der Widerstand während der Abkühlung nur kurzzeitig erhöht und anschließend wieder abfällt, erreicht R_k bei der Messung der D21-grob-Pb-ig kurzzeitig den initialen Widerstandswert. Dieser Effekt tritt im Bereich der Spitzeneinbrandtemperatur auf und zeigt eine erhöhte Reaktionsintensität an, welche ein Zeichen für eine erhöhte Glas- und Silbermenge auf der Waferoberfläche während des Einbrandes ist^[129]. Dem entgegenstehen die FESEM-Aufnahmen der Querschliffe der Gefüge zwischen Wafer und Metallisierung D21-grob-Pb-ig sowie deren selektive Rückätzung, welche eine geringe Glasschichtdicke bei gesunkener Silberausscheidungsmenge im Vergleich zur Silberdispersion D9-grob-Pb zeigen. Dieses Mikrogefüge wird durch den spezifischen *ex-situ*-Kontaktwiderstand bestätigt, welcher durch die Verwendung der Dispersion D21-grob-ig um $100 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ gestiegen ist.

Die Vorbehandlung der Gläser mit polyvalenten Oxiden resultiert in Gläsern, welche kristalline Phasen enthalten. Diese erhöhen den Temperaturbereich der linearen Schwindung beider Gläser (Glas-PI-Sb-ig und Glas-PI-Pb-ig) und beeinflussen die Kontaktierung: Für beide Silber-Glas-Dispersionen D20-grob-Sb-ig und D21-grob-Pb-ig ist der Kontaktwiderstand im Vergleich zu D8-grob-Sb beziehungsweise D9-grob-Pb gestiegen, was auf die verringerte Silbermenge im Grenzgefüge zurückzuführen ist. Die elektrischen Kenndaten werden negativ durch die Vorbehandlung der Gläser mit polyvalenten Ionen im Vergleich zu den unbehandelten Gläsern beeinflusst. Bedingt durch die höheren Sintertemperaturen und der dadurch gestiegenen Glasviskosität der teilkristallinen Gläser wird sowohl die Silberlöslichkeit als auch der konvektive Silbertransport reduziert. Der durch das geänderte Mikrogefüge gestiegene spezifische Kontaktwiderstand resultiert in einem gestiegenen seriellen Widerstand, welcher maßgeblich den Füllfaktor beeinflusst. Bedingt dadurch wird mit der Dispersion D20-grob-Sb-ig ein Füllfaktor von maximal 55 % erreicht, wodurch in Kombination mit dem Shunt-Widerstand, welcher höher als $5000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ist, die maximale Effizienz $< 10,5 \%$ bleibt. Die Vorbehandlung des

PbO-Glases verringerte die amorphe Grenzschichtdicke sowie die Menge an Silberausscheidungen im Mikrogefüge zwischen Wafer und Metallisierung mit der Dispersion D21-grob-Pb. Aufgrund dessen stieg der Kontaktwiderstand im Vergleich zur Silber-Glas-Dispersion D9-grob-Pb, wodurch wiederum der serielle Widerstand der Solarzellen steigt. Zudem sank R_{shunt} , woraufhin der Füllfaktor auf maximal 55 % begrenzt ist; dies entspricht einer Verringerung des FF im Vergleich zur Metallisierung mit D9-grob-Pb um mindestens 2,5 % absolut. Die Effizienz beträgt dadurch maximal 10,8 %.

Je nach Ausgangsglas kann die Verwendung von thermisch vorbehandelten Gläsern – zur Herstellung von Silber-Glas-Dispersionen und anschließend zur Metallisierung von Solarzellen – in einer Steigerung der elektrischen Kenndaten resultieren. Dies ist abhängig von einer geeigneten Glaszusammensetzung. Die Verwendung von Gläsern mit polyvalenten Ionen führt zu ambivalenten Ergebnissen: Die Kenndaten von Solarzellen mit einer vorbehandelten PbO-Glas-haltigen Metallisierung (D21-grob-Pb-ig) verschlechtern sich im Vergleich zu unbehandelten PbO-Glas-Silber-Dispersionen (D9-grob-Pb), jedoch kann das Einbrandtemperaturintervall verbreitert und somit die Prozesskontrolle in den verwendeten Öfen vereinfacht werden. Die Differenzen zwischen maximaler Effizienz sind bei der Silber-Glas-Dispersion mit dem unbehandelten Glas von 1,9 % (880 °C und 960 °C) auf 1,1 % (880 °C und 920 °C) unter Verwendung des vorbehandelten Glases gesunken. Die elektrischen Kenndaten der Sb_2O_3 -Glas-haltigen Dispersionen (D20-grob-Sb-ig und D8-grob-Sb) verhalten sich ähnlich. Mit Gläsern ohne polyvalente Ionen können jedoch Steigerungen im FF um bis zu 17 % absolut und von η bis zu 3,7 % absolut (Vergleich D7-grob-Ca und D19-grob-Ca-ig; 960 °C) durch die thermische Vorbehandlung erreicht werden. Zudem sind die Einbrandtemperaturintervalle für die Silber-Glas-Dispersionen mit den einwertigen Alkalioxiden ebenfalls größer geworden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Silber-Glas-Dispersionen werden in der Herstellung von Solarzellen zur Ausbildung des Vorderseitenkontaktes großtechnisch seit vielen Jahren eingesetzt. Nichtsdestotrotz ist der Kontaktbildungsmechanismus bis jetzt nicht vollständig verstanden. Die in der Literatur vorgestellten Ergebnisse beziehen sich zur Zeit auf die nicht-systematische, empirische Variation der Zusammensetzung der verwendeten Dispersionen sowie die Mikrostruktur des eingebrannten Kontaktes, betrachten jedoch die Transportphänomene des Silbers während des Einbrandes und die Korrelation zu den Eigenschaften wie lineare Verdichtung der jeweiligen Silber-Glas-Dispersion selten im Detail.

In dieser Arbeit wurden Lösungs-, Transport- und Ausscheidungsprozesse von silberhaltigen Glasschmelzen in Silber-Glas-Dispersionen während der thermischen Kontaktierung von multikristallinem Silicium untersucht. Hierfür wurden systematisch Änderungen in der Zusammensetzung der Gläser sowie der Silber-Glas-Dispersionen verwendet, um Einzeleffekte zu separieren. Die Gläser wurden mit Silber zu Modelldispersionen verarbeitet und auf Siliciumwafer zu Herstellung von Solarzellen mittels Siebdruck abgeschieden und eingebrannt. Sowohl die Einzelkomponenten als auch die hergestellten Dispersionen wurden hinsichtlich ihrer thermisch-aktivierten, linearen Schwindung untersucht. Die hergestellten Solarzellen wurden elektrisch sowie mittels FESEM in ihrer Mikrostruktur charakterisiert. Es konnten Zusammenhänge zwischen diesen Untersuchungen hinsichtlich der 1 – Silberlösung im Glas unter Oxidation, 2 – dem Silbertransport im Glas mittels Diffusion oder Konvektion sowie 3 – der Silberausscheidung unter Reduktion an der Waferoberfläche (Abbildung 81) hergestellt und Einzeleffekte für den Silbertransport während des Einbrandes von Solarzellen identifiziert werden.

Die Untersuchungen des Mikrogefüges zwischen dem Leiterzug einer Vorderseitenmetallisierung und dem Silicium der Solarzelle zeigen, dass das eingesetzte Glas bei der Verwendung desselben Silberpulvers die Ausbildung des Kontaktes maßgeblich beeinflusst. Hierbei ist die Glaschemie und weniger die Glasviskosität des reinen Glases für die Silberlösung und somit für die Kontaktausbildung entscheidend. Dies wird anhand der Gläser mit einwertigen Alkaliionen und einem zweiwertigem Erdalkaliion Ca^{2+} deutlich. Das resultierende Kontaktgefüge kann über die Dicke und Homogenität der amorphen Grenzschicht sowie über die Menge und Art der Silberausscheidungen beschrieben werden. Die Grenzschichtdicke wird durch die Silberlöslichkeit und der daraus resultierenden, dynamischen Glasviskosität beeinflusst: Bei vergleichbarer Viskosität des reinen Glases entsteht bei dem Glas mit der höheren Silberlöslichkeit

die dickere amorphe Grenzschicht. Die Kontaktierung kann dabei lokal über Silberkristallite, flächig über Kolloide oder über eine Mischung beider erfolgen. Hierbei sind die Silberkolloide für das Erreichen eines niedrigen, spezifischen Kontaktwiderstandes (ρ_k) unabdingbar: Bei vergleichbarer Glasschichtdicke und Silberkristallitmenge/-größe kann ρ_k durch die Anwesenheit von Kolloiden um die Hälfte reduziert werden. Hierbei sollten die Kolloide allerdings flächig, fein verteilt und nicht agglomeriert vorliegen, da ansonsten der spezifische Kontaktwiderstand wieder ansteigt. Dies zeigt ebenfalls, dass eine flächige Kontaktierung (Silberkolloide) gegenüber einer punktuellen Kontaktierung (Silberkristallite) vorteilhaft ist.

Die Abstimmung des thermischen Verdichtungsverhaltens von Silberpulver und Glas kann ebenfalls zur Kontrolle der Silber-Glas-Kontaktfläche beziehungsweise des Mikrogefüges verwendet werden. Die Silberlösung im Glas kann durch Erhöhung oder Verringerung der Silberpulverpartikelgröße beeinflusst werden, wodurch die Glasviskosität und somit der konvektive Silbertransport kontrolliert werden kann. Dadurch und durch das Sinterverhalten des Silberpulvers selbst kann der Glasfluss während des Einbrandes und somit das Mikrogefüge des Kontaktes beeinflusst werden. Ein bei niedrigen Temperaturen verdichtendes Pulver kann das Glas während der Schwindung im Gefüge einschließen. Ein Silberpulver mit einer mittleren Korngrößenverteilung in Kombination mit dem hier untersuchten, bei hohen Temperaturen erweichenden Glas resultiert in einem niedrigen spezifischen Kontaktwiderstand und einer erhöhten Solarzelleneffizienz. Dass der Silberlösevorgang der geschwindigkeitsbestimmende Schritt während des Einbrandes von Silber-Glas-Dispersionen zur Kontaktierung von multikristallinem Silicium ist, kann anhand der Ergebnisse als These aufgestellt werden.

Die Silberlösung kann neben der chemischen Zusammensetzung der verwendeten Gläser sowie der variierten Partikelgrößenverteilung in der Silber-Glas-Dispersion zudem über Additive, welche während des Einbrandes reaktive Spezies thermisch-aktiviert freisetzen beeinflusst werden. Die Verwendung von Additiven kann entweder den Sauerstoffpartialdruck erhöhen (Silber(I)-oxid, Kaliumpermanganat) und dadurch die Silberlösung unterstützen. Alternativ können Additive die Zersetzung der Antireflexionsbeschichtung ARC begünstigen (Zinkoxid) und die Kontaktierung aufgrund der günstigen Austrittsarbeiten zwischen Metall-Halbleiter unterstützen oder durch Freisetzung von Wasserstoff (Titandihydrid) die Passivierung von Defekten im Silicium im Bereich der Kontaktierung zusätzlich zum von der ARC freigesetzten H_2 ermöglichen. Es wird anhand der verwendeten Additive verifiziert, dass der Silberlösungsprozess der geschwindigkeitsbestimmende Schritt während der thermischen Kontaktierung von multikris-

tallinem Silicium ist. Mit Additiven, welche im Temperaturbereich der beginnenden Silberlösung Sauerstoff freisetzen, ist eine erhöhte Silberausscheidungsmenge im Grenzgefüge nachweisbar.

Dieser Sachverhalt konnte mittels einem der Silber-Glas-Dispersion-Herstellung vorgelagerten, thermischen Behandlungsschritt der Gläser nochmals bestätigt werden. Es konnte gezeigt werden, dass Dispersionen mit thermisch vorbehandelten Gläsern bei geeigneter Zusammensetzung einen niedrigeren spezifischen Kontaktwiderstand als die Dispersionen mit den jeweils unbehandelten Gläsern zum Silicium aufweisen. Dadurch konnte der serielle Widerstand gesenkt und die Effizienz gesteigert werden. Diese Steigerung findet man insbesondere für Gläser, welche keine polyvalenten Zwischenoxide mit mehreren möglichen Oxidationsstufen enthalten. Durch die Verwendung von polyvalenten Ionen, welche den Silbertransport bei Verwendung von unbehandelten Gläsern vermindern, kann gezeigt werden, dass mit der versuchten Silberanreicherung die Kontaktierung wenig effektiv stattgefunden hat. Beim Einsatz von Glasbestandteilen (PbO), welche bei der Verwendung von unbehandelten Gläsern förderlich für den Silberlösevorgang sind, kann der spezifische Kontaktwiderstand mit der hier untersuchten Glaszusammensetzung nicht verringert werden. Durch das im Glas befindliche Silber wird die Glasviskosität aufgrund der Borsäureanomalie erhöht und somit der Glasfluss sowie die Dicke der amorphen Grenzschicht verringert. Dadurch sinkt jedoch ebenfalls die Menge an Silberausscheidungen im Mikrogefüge.

Die Einflussfaktoren für die Silberlöse- und -transportprozesse während der thermischen Kontaktierung von multikristallinem Silicium können wie folgt zusammengefasst werden: Die Glaschemie bestimmt die Silberlöslichkeit, welche wiederum die Glasviskosität beeinflusst. Die Glasviskosität bestimmt den konvektiven Silbertransport, welcher durch eine angepasste, thermisch aktivierte Verdichtung des verwendeten Silberpulvers kontrolliert werden kann. Die Kontaktierungsreaktionen auf der Waferoberfläche können durch die Glasmenge und -chemie beeinflusst werden.

Durch die thermische Vorbehandlung der in Silber-Glas-Dispersionen für die Kontaktierung von Solarzellen verwendeten Gläser konnte der Silberlösevorgang als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Kontaktierung von multikristallinen Silicium zeitlich und räumlich vom schnellen Einbrandprofil durch eine vorgelagerte, thermische Behandlung getrennt werden. Dieser Schritt kann schon bei für diese Anwendung nicht-optimierten Modellgläser in Effizienzsteigerungen von 3,7 % absolut münden. Damit können PbO-freie Gläser, welche speziell

für die Herstellung von Silber-Glas-Dispersionen zur Kontaktierung von Solarzellen entwickelt wurden, in ihren Eigenschaften in Zukunft gezielt in ihrem Temperatur-Viskositäts-Verhalten für die Kontaktierung weiter optimiert und der Silbergehalt im Glas durch Variation der Bedingungen des Ionenaustausches gesteuert werden, um das für eine hohe Effizienz der Solarzellen benötigte Mikrogefüge einzustellen. In Anbetracht der Umsetzung der RoHS-Verordnung, welche in naher Zukunft auch die PV-Industrie betreffen wird, sind diese Ergebnisse als zukunfts-trächtig zu erachten und sollten für andere Zellkonzepte als das in dieser Arbeit untersuchte weiter verfolgt werden.

7. Anhang

a. Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung zu Kapitel 4.1.1

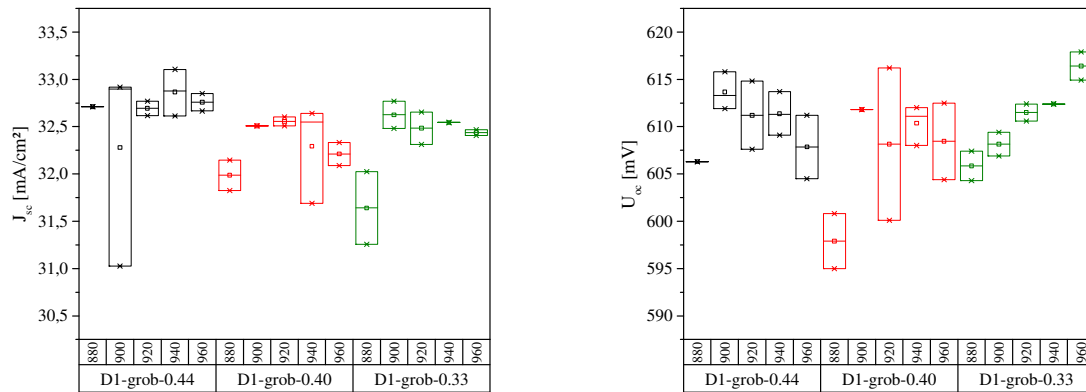


Abbildung 82: Kurzschlussstrom (links) und Leerlaufspannung (rechts) Solarzellen in Abhängigkeit von der für die Vorderseitenmetallisierung verwendeten Dispersion (schwarz – D1-grob-0.44; rot – D2-grob-0.40; grün – D3-grob-0.33) und der Soll-Spitzenbrandtemperatur in Zone 4

b. EDX-Spektren zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten zu Kapitel 4.1.2

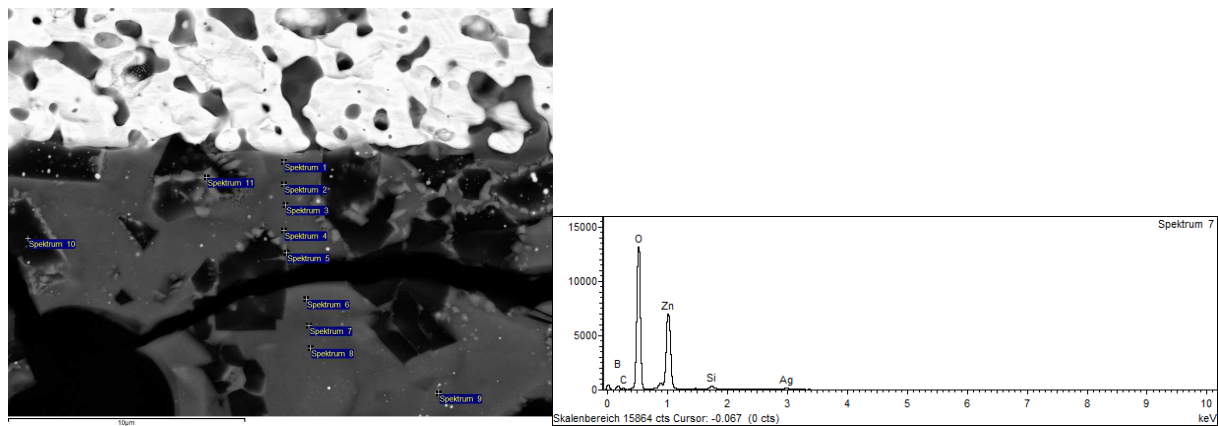


Abbildung 83: FESEM-Querschliff der Grenzfläche Glas-NW-Li und dem groben Silber mit Aufnahmeorten (links) der gemessenen, exemplarisch gezeigten EDX-Spektren (rechts)

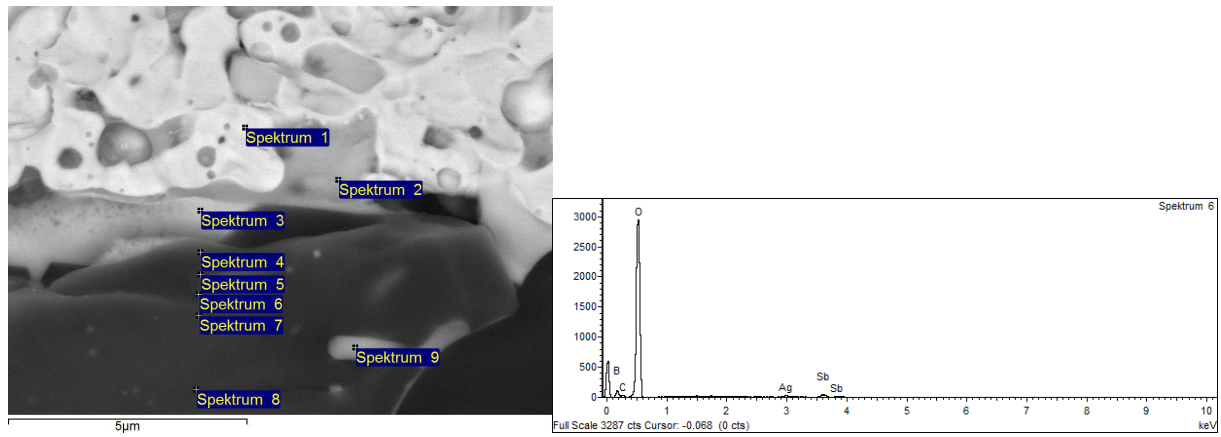


Abbildung 84: FESEM-Querschliff der Grenzfläche Glas-NW-Rb und dem groben Silber mit Aufnahmeorten (links) der gemessenen, exemplarisch gezeigten EDX-Spektren (rechts)

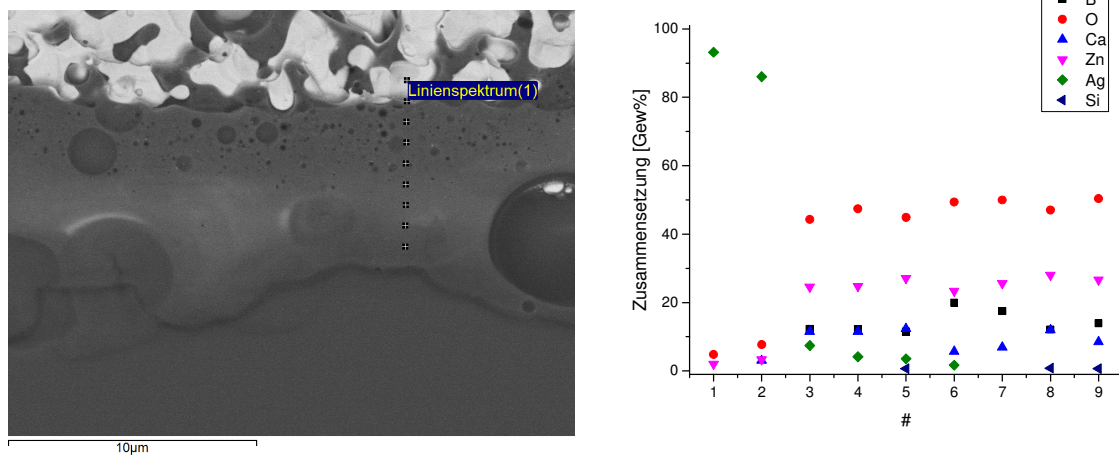


Abbildung 85: FESEM-Querschliff der Grenzfläche Glas-NW-Ca und dem groben Silber mit Aufnahmeorten (links) der gemessenen, exemplarisch gezeigten EDX-Spektren (rechts)

c. Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung zu Kapitel 4.1.2

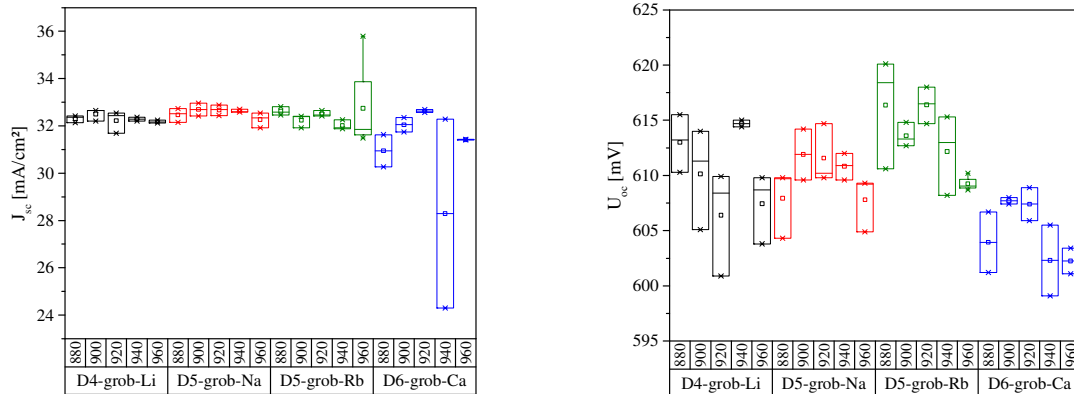


Abbildung 86: Kurzschlussstrom (links) und Leerlaufspannung (rechts) von Solarzellen in Abhängigkeit vom Netzwerkwandler im für die Silberdispersion verwendeten Glas (schwarz – D4-grob-Li, rot – D5-grob-Na, grün – D6-grob-Rb sowie blau – D7-grob-Ca) und der Soll-Spitzeinbrandtemperatur in Zone 4

d. EDX-Spektren zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten zu Kapitel 4.1.3

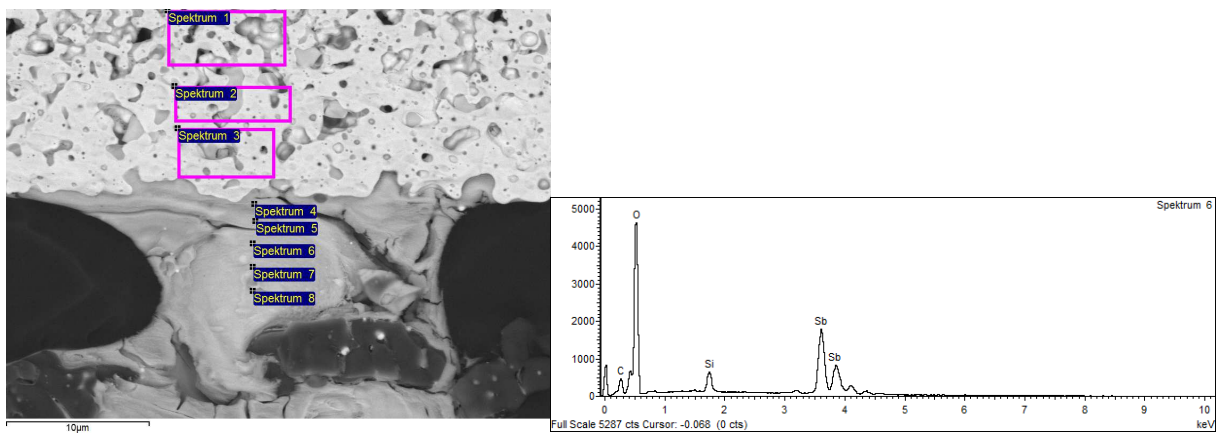


Abbildung 87: FESEM-Querschliff der Grenzfläche Glas-PI-Sb und dem groben Silber mit Aufnahmeorten (links) der gemessenen, exemplarisch gezeigten EDX-Spektren (rechts)

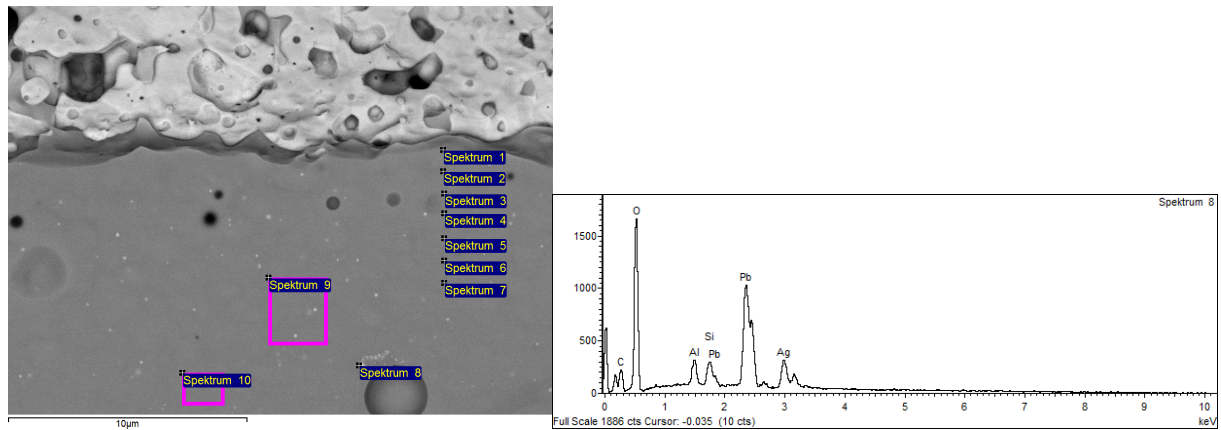


Abbildung 88: FESEM-Querschliff der Grenzfläche Glas-PI-Pb und dem groben Silber mit Aufnahmeorten (links) der gemessenen, exemplarisch gezeigten EDX-Spektren (rechts)

e. Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung zu Kapitel 4.1.3

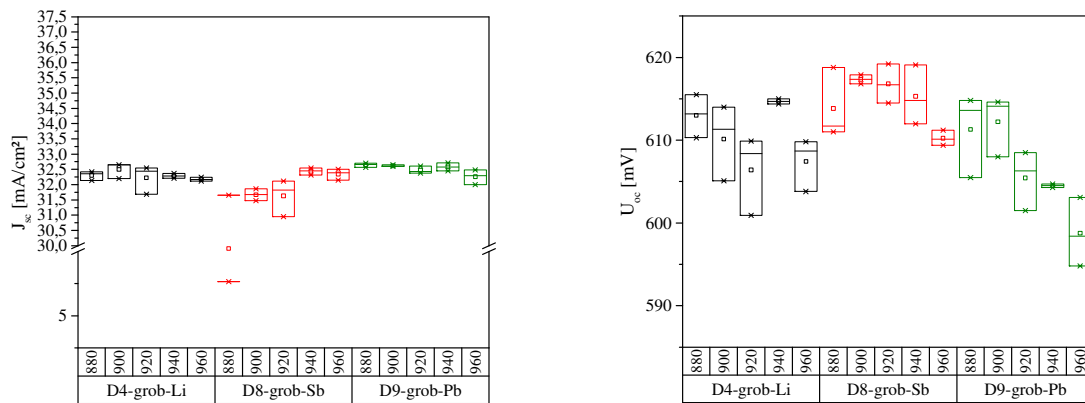


Abbildung 89: Kurzschlussstrom (links) und Leerlaufspannung (rechts) in Abhängigkeit vom polyvalenten Ion im für die Ag-Dispersionen verwendete Glas (schwarz – D4-grob-Li; rot – D8-grob-Sb; grün – D9-grob-Pb) und der Soll-Spitzeinbrandtemperatur in Zone 4

f. Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung zu Kapitel 4.2.1

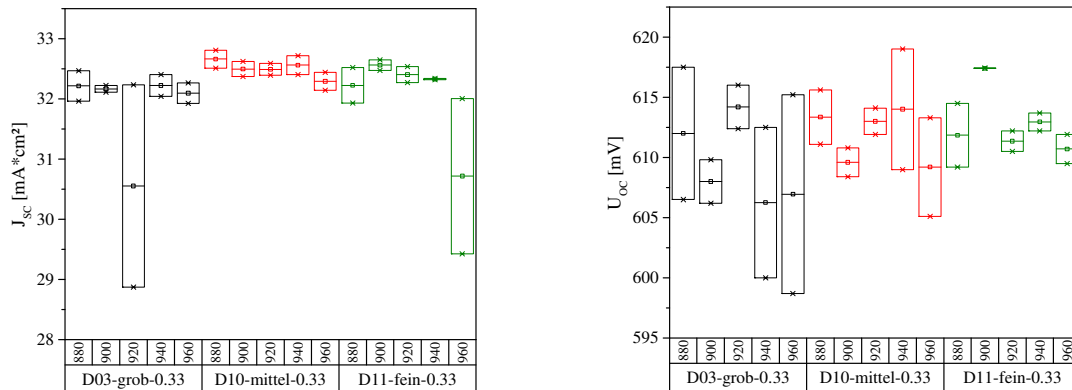


Abbildung 90: Kurzschlussstrom (links) und Leerlaufspannung (rechts in Abhängigkeit der KGV des verwendeten Silberpulvers in der Metallisierung (schwarz – D03-grob-0.33; rot – D10-mittel-0.33; grün – D11-fein-0.33) und der Soll-Spitzeinbrandtemperatur in Zone 4

g. Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung zu Kapitel 4.2.2

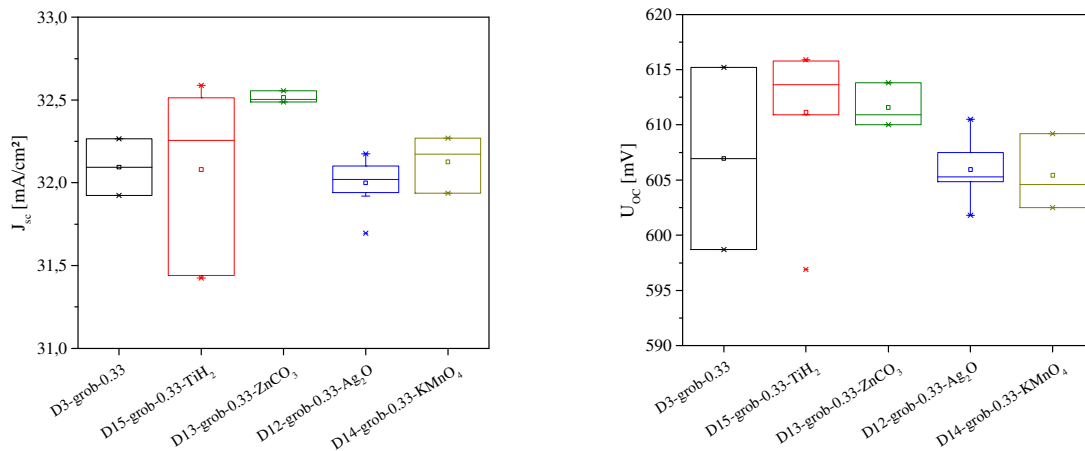


Abbildung 91: Kurzschlussstrom (links) und Leerlaufspannung (rechts) in Abhängigkeit von anorganischen Additiven (schwarz – D3-grob-0.33; rot – D15-grob-0.33-TiH₂; grün – D13-grob-0.33-ZnCO₃; blau – D12-grob-0.33-Ag₂O; olivgrün – D14-grob-0.33-KMnO₄).

- h. XRD-Spektren der Gläser Glas-NW-Li-ig, Glas-NW-Rb-ig und Glas-NW-Ca-ig zu Kapitel 4.2.3.1

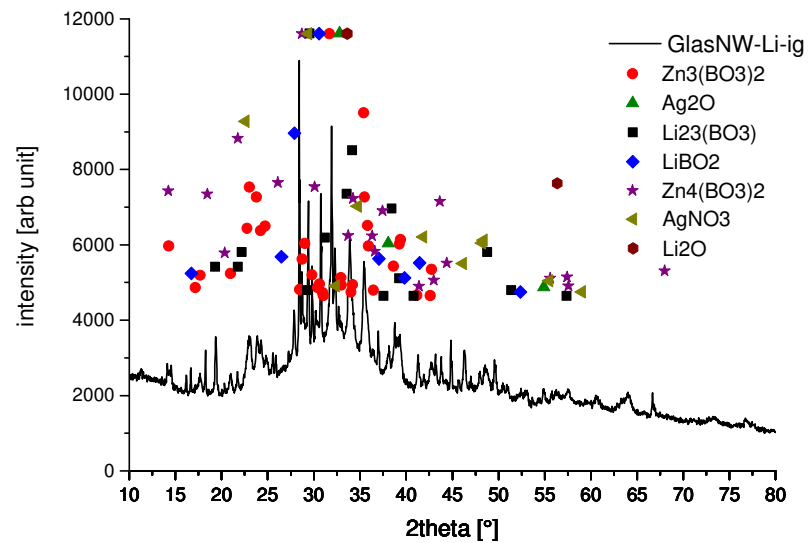


Abbildung 92: XRD-Spektrum des Glas-NW-Li-ig. Schwarze Linie – aufgenommenes Spektrum; farbige Symbole – Reflexlagen der aufgeführten Verbindung nach Literaturdaten

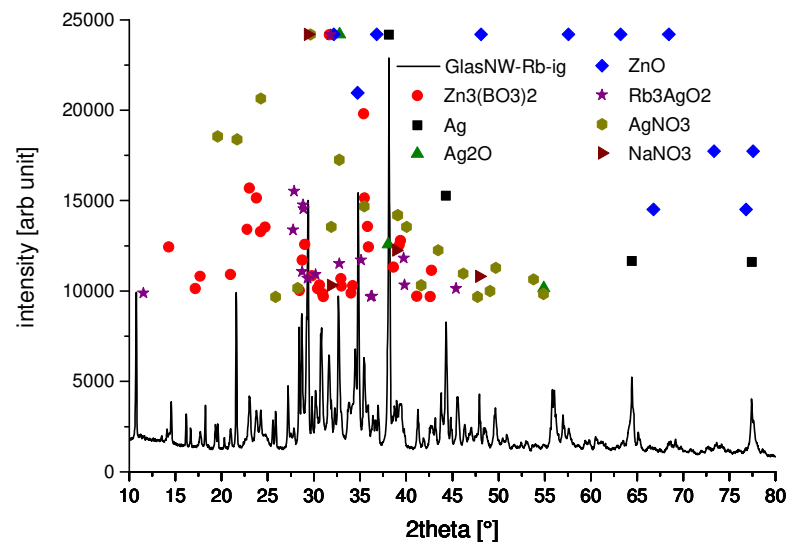


Abbildung 93: XRD-Spektrum des Glas-NW-Rb-ig. Schwarze Linie – aufgenommenes Spektrum; farbige Symbole – Reflexlagen der aufgeführten Verbindung nach Literaturdaten

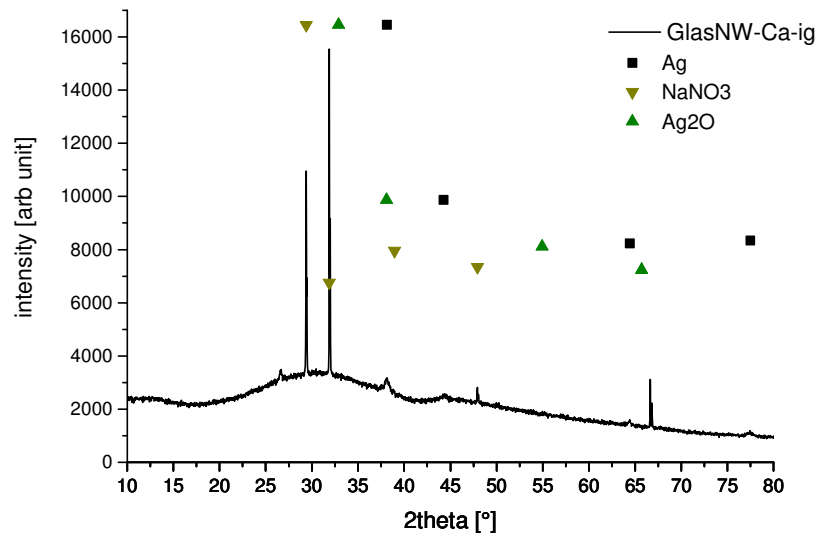


Abbildung 94: XRD-Spektrum des Glas-NW-Ca-ig. Schwarze Linie – aufgenommenes Spektrum; farbige Symbole – Reflexlagen der aufgeführten Verbindung nach Literaturdaten

i. Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung zu Kapitel 4.2.3.1

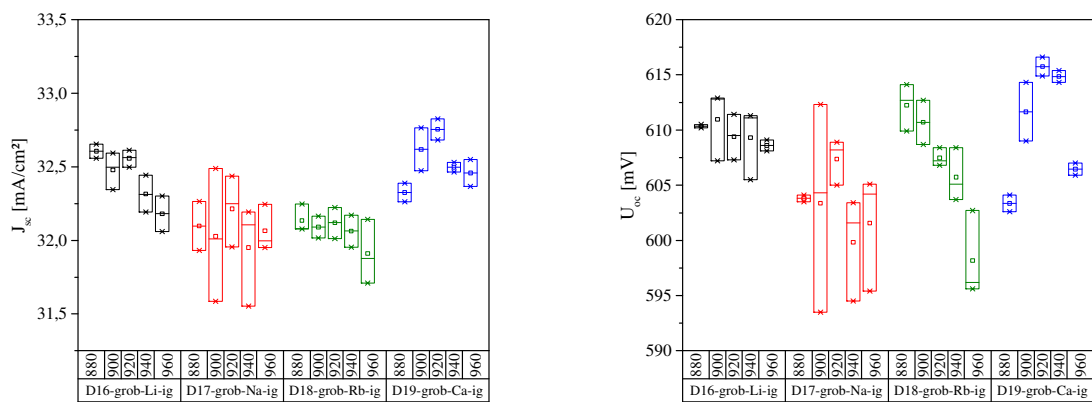


Abbildung 95: Kurzschlussstrom (links) und Leerlaufspannung (rechts) in Abhängigkeit vom Netzwerk-wandler im für die Silberdispersion verwendeten Glas nach der thermischen Vorbehandlung (schwarz – D16-grob-Li-ig; rot – D17-grob-Na-ig; grün – D18-grob-Rb-ig; blau – D19-grob-Ca-ig) und der Soll-Spitzeinbrandtemperatur in Zone 4

j. XRD-Spektren der Gläser Glas-PI-Sb-ig sowie Glas-PI-Pb-ig zu Kapitel 4.2.3.2

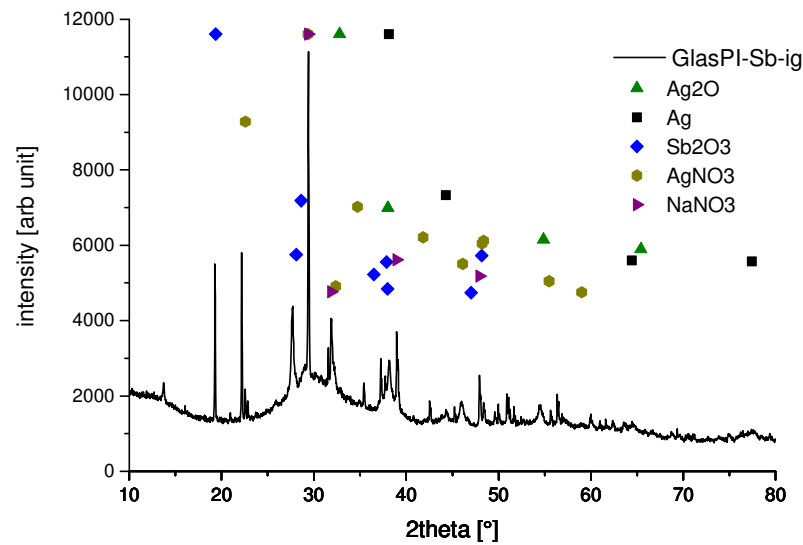


Abbildung 96: XRD-Spektrum des Glas-PI-Sb-ig. Schwarze Linie – aufgenommenes Spektrum; farbige Symbole – Reflexlagen der aufgeführten Verbindung nach Literaturdaten

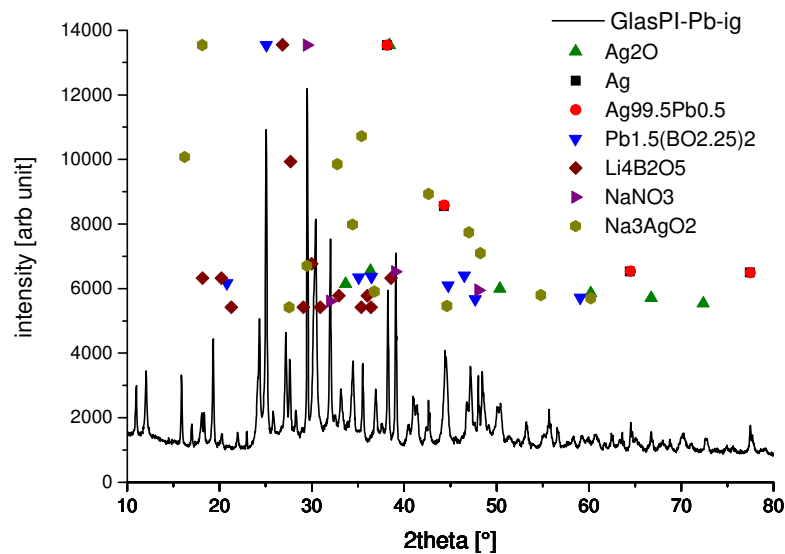


Abbildung 97: XRD-Spektrum des Glas-PI-Pb-ig. Schwarze Linie – aufgenommenes Spektrum; farbige Symbole – Reflexlagen der aufgeführten Verbindung nach Literaturdaten

k. Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung zu Kapitel 4.2.3.2

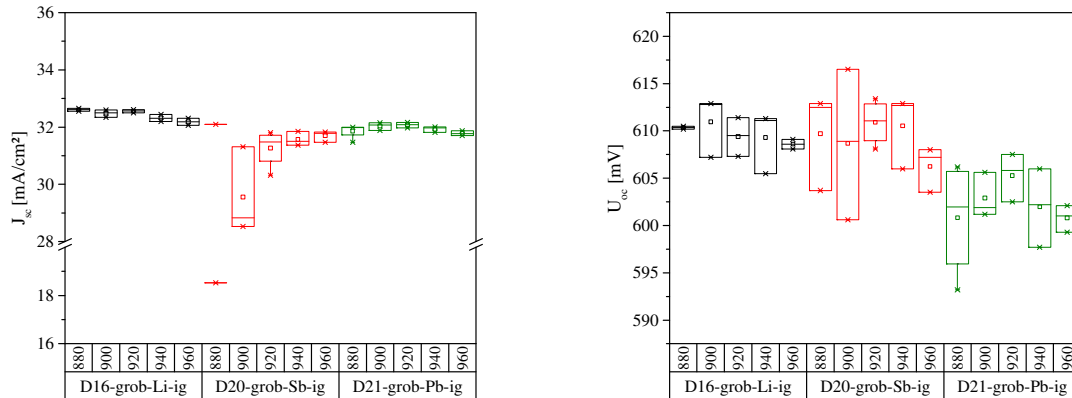


Abbildung 98: Kurzschlussstrom (links) und Leerlaufspannung (rechts in Abhängigkeit des polyvalenten Ions im für die Silberdispersionen verwendeten Glas nach der thermischen Vorbehandlung (schwarz – D16-grob-Li-ig; rot – D20-grob-Sb-ig; grün – D21-grob-Pb-ig) und der Soll-Spitzeinbrandtemperatur in Zone 4

Literaturverzeichnis

- [1] *Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energie-Gesetz - EEG 2014)*, **2014**.
- [2] Umweltbundesamt, *Vermiedene Treibhausgas-Emissionen durch die Nutzung erneuerbarer Energien. Emissionsbilanz erneuerbarer Energieträger unter Verwendung von Daten der AGEE-StatStand 12/2016*, **2017**.
- [3] *Gesetz zur Einführung von Ausschreibungen für Strom aus erneuerbaren Energien und zu weiteren Änderungen des Rechts der erneuerbaren Energien. Änderungen des Erneuerbare-Energien-Gesetz EEG17*, **2016**.
- [4] Johannes N. Mayer, *Fraunhofer ISE (2015): Current and Future Cost of Photovoltaics. Long-term Scenarios for Market Development, System Prices and LCOE of Utility-Scale PV Systems. Study on Behalf of Agora Energiewende*, **2015**.
- [5] Paula Mints, "2015 Supply Side Update: Estimates of 2015 Shipments, Inventory, Defective Modules and Price", zu finden unter <http://www.renewableenergyworld.com/articles/2015/11/2015-supply-side-update-estimates-of-2015-shipments-inventory-defective-modules-and-prices.html>, **2015**.
- [6] *ITRPV - 7th edition of the International Technology Roadmap for Photovoltaic*, **2015**.
- [7] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, "A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power", *Journal of Applied Physics* **1954**, *25*, 676.
- [8] V. Shanmugam, J. Cunnusamy, A. Khanna, P. K. Basu, Y. Zhang, C. Chen, A. F. Stassen, M. B. Boreland, T. Mueller, B. Hoex et al., "Electrical and Microstructural Analysis of Contact Formation on Lightly Doped Phosphorus Emitters Using Thick-Film Ag Screen Printing Pastes", *IEEE Journal of Photovoltaics* **2014**, *4*, 168.
- [9] a) T. Tiedje, E. Yablonovitch, G. D. Cody, B. G. Brooks, "Limiting efficiency of silicon solar cells", *IEEE Trans. Electron Devices* **1984**, *31*, 711; b) R. M. Swanson, "Approaching the 29% limit efficiency of Silicon solar cells", *Photovoltaic Specialists Conference. Conference Record of the Thirty-first IEEE* **2005**.
- [10] a) R.J. Handy, "Theoretical analysis of the series resistance of a solar cell", *Solid-State Electronics* **1967**, *10*, 765; b) M. Bashahu, A. Habyarimana, "Review and test of methods for determination of the solar cell series resistance", *Renewable Energy* **1995**, *6*, 129.
- [11] D. Chan, J. Phang, "Analytical methods for the extraction of solar-cell single- and double-diode model parameters from I-V characteristics", *IEEE Trans. Electron Devices* **1987**, *34*, 286.
- [12] a) D. Iencinella, E. Centurioni, R. Rizzoli, F. Zignani, "An optimized texturing process for silicon solar cell substrates using TMAH", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2005**, *87*, 725; b) O. Tabata, "Anisotropic etching of silicon in TMAH solutions", *Sensors and Actuators A* **1992**, *34*, 51.
- [13] a) D. L. King (Hrsg.) *Experimental optimization of an anisotropic etching process for random texturization of silicon solar cells*, **1991**; b) H. Seidel, "Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions. I. Orientation Dependence and Behavior of Passivation Layers", *Journal of the Electrochemical Society* **1990**, *137*, 3612.
- [14] a) U. Gangopadhyay, S. K. Dhungel, P. K. Basu, S. K. Dutta, H. Saha, J. Yi, "Comparative study of different approaches of multicrystalline silicon texturing for solar cell fabrication", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2007**, *91*, 285; b) P. Panek, M. Lipiński, J. Dutkiewicz, "Texturization of multicrystalline silicon by wet chemical etching for silicon solar cells", *The Journal of Material Science* **2005**, *40*, 1459.
- [15] Y.-T. Cheng, J.-J. Ho, S.-Y. Tsai, Z.-Z. Ye, W. Lee, D.-S. Hwang, S.-H. Chang, C.-C. Chang, K. L. Wang, "Efficiency improved by acid texturization for multi-crystalline silicon solar cells", *Solar Energy* **2011**, *85*, 87.
- [16] H. Park, J. S. Lee, S. Kwon, S. Yoon, D. Kim, "Effect of surface morphology on screen printed solar cells", *Current Applied Physics* **2010**, *10*, 113.
- [17] B. Kumar, T. Koval, S. Narayanan, S. Shea (Hrsg.) *Commercialization of a silicon nitride co-fire through (sincoft) process for manufacturing high efficiency mono-crystalline silicon solar cells*, IEEE Electron Devices Society, **2002**.

- [18] a) G. Bauer, "Absolutwerte der optischen Absorptionskonstanten von Alkalihalogenidkristallen im Gebiet ihrer ultravioletten Eigenfrequenzen", *Annalen der Physik* **1934**, *411*, 434; b) M. A. Green, *High Efficiency Silicon Solar Cells*, **1987**, Springer Netherlands.
- [19] a) J. Zhao, M. A. Green, "Optimized antireflection coatings for high-efficiency silicon solar cells", *IEEE Trans. Electron Devices* **1991**, *38*, 1925; b) A. Prasad, S. Balakrishnan, S. K. Jain, G. C. Jain, "Porous Silicon Oxide Anti-Reflection Coating for Solar Cells", *Journal of the Electrochemical Society* **1982**, *129*, 596; c) J. Lee, Y.-J. Lee, M. Ju, K. Ryu, B. Kim, J. Yi, "A novel method for crystalline silicon solar cells with low contact resistance and antireflection coating by an oxidized Mg layer", *Nanoscale research letters* **2012**, *7*, 32; d) L. Schirone, G. Sotgiu, F. Califano, "Chemically etched porous silicon as an anti-reflection coating for high efficiency solar cells", *Thin Solid Films* **1997**, 297, 296.
- [20] J. K. Holt, D. G. Goodwin, A. M. Gabor, F. Jiang, M. Stavola, H. A. Atwater, "Hot-wire chemical vapor deposition of high hydrogen content silicon nitride for solar cell passivation and anti-reflection coating applications", *Thin Solid Films* **2003**, 430, 37.
- [21] S. Martinuzzi, "Hydrogen passivation of defects in multicrystalline silicon solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2003**, *80*, 343.
- [22] J. S. F. Duerinckx, "Defect passivation of industrial multicrystalline solar cells based on PECVD silicon nitride", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2002**, *72*, 231.
- [23] M. F. Stuckings, A. W. Blakers, "A study of shading and resistive loss from the fingers of encapsulated solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1999**, *59*, 233.
- [24] A. M. Morega, A. Bejan, "A Constructal Approach to the Optimal Design of Photovoltaic Cells", *International Journal of Green Energy* **2005**, *2*, 233.
- [25] P. P. Altermatt, G. Heiser, A. G. Aberle, A. Wang, J. Zhao, S. J. Robinson, S. Bowden, M. A. Green, "Spatially resolved analysis and minimization of resistive losses in high-efficiency Si solar cells", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **1996**, *4*, 399.
- [26] a) W. Shockley, "Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons", *Physical Review* **1952**, *87*, 835; b) R. N. Hall, "Electron-Hole Recombination in Germanium", *Physical Review* **1952**, *87*, 387.
- [27] a) M. Prudenziati, L. Moro, B. Morten, F. Sirotti, "Ag-based thick-film front metallization of silicon solar cells", *active and passive electronic compounds* **1989**, *13*, 133; b) L. Weber, "Equilibrium Solid Solubility of Silicon in Silver", *Metallurgical and materials transactions A* **2002**, *33A*, 1145; c) M. M. Hilali, M. M. Al-Jassim, B. To, H. Moutinho, A. Rohatgi, S. Asher, "Understanding the Formation and Temperature Dependence of Thick-Film Ag Contacts on High-Sheet-Resistance Si Emitters for Solar Cells", *Journal of the Electrochemical Society* **2005**, *152*, G742.
- [28] I. Westermann, "Über die Aufnahme von Silberoxyd durch Oxyde und Oxydverbindungen bei höheren Temperaturen", *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1932**, 206, 97.
- [29] M. Heinz, M. Stiebing, A. Hoell, M. Dubiel, *Modellierung der Nanopartikelbildung in Gläsern durch Kombination von optischer Spektroskopie und Röntgenkleinwinkelstreuung*, Bremen, **2013**.
- [30] C. Ballif, D. M. Huljić, G. Willeke, A. Hessler-Wyser, "Silver thick-film contacts on highly doped n-type silicon emitters. Structural and electronic properties of the interface", *Applied Physics Letters* **2003**, *82*, 1878.
- [31] K.-K. Hong, S.-B. Cho, J. S. You, J.-W. Jeong, S.-M. Bea, J.-Y. Huh, "Mechanism for the formation of Ag crystallites in the Ag thick-film contacts of crystalline Si solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009**, *93*, 898.
- [32] M. Hörteis, T. Gutberlet, A. Reller, S. W. Glunz, "High-Temperature Contact Formation on n-Type Silicon. Basic Reactions and Contact Model for Seed-Layer Contacts", *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 476.
- [33] G. C. Cheek, "Thick-Film Metallization for Solar Cell Applications", *IEEE Transactions on electron devices* **1984**, *31*, 602.
- [34] C. Ballif, D. M. Huljić, A. Hessler-Wyss, G. Willeke, "Nature of the Ag-Si interface in screen-printed contacts: a detailed transmission electron microscopy study of cross-sectional structures", *Proc. 29th IEEE PVSC* **2002**, 360.

-
- [35] I. B. Cooper, A. Ebong, J. S. Renshaw, R. Reedy, M. Al-Jassim, A. Rohatgi, "Understanding and Use of IR Belt Furnace for Rapid Thermal Firing of Screen-Printed Contacts to Si Solar Cells", *IEEE Electron Device Lett.* **2010**, *31*, 461.
- [36] E. Cabrera, S. Olibet, J. Glatz-Reichenbach, R. Kopecek, D. Reinke, G. Schubert, "Experimental evidence of direct contact formation for the current transport in silver thick film metallized silicon emitters", *Journal of Applied Physics* **2011**, *110*, 114511.
- [37] E. Cabrera, S. Olibet, D. Rudolph, E. Wefringhaus, R. Kopecek, D. Reinke, G. Schubert, "Influence of Surface Topography on the Glass Coverage in the Contact Formation of Silver Screen-Printed Si Solar Cells", *IEEE J. Photovoltaics* **2013**, *3*, 102.
- [38] E. Cabrera, S. Olibet, J. Glatz-Reichenbach, R. Kopecek, D. Reinke, G. Schubert, "Current transport in thick film Ag metallization. Direct contacts at Silicon pyramid tips?", *Energy Procedia* **2011**, *8*, 540.
- [39] G. Schubert, *Dissertation*, Universität Konstanz, Konstanz, **2006**.
- [40] I. Karakaya, W. T. Thompson, "The Ag-Pb (Silver-Lead) system", *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **1987**, *8*, 326.
- [41] G. Zheng, Y. Tai, H. Wang, J. Bai, "Effect of the Pb-Te-B-O system glass frits in the front contact paste on the conversion efficiency of crystalline silicon solar cells", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2014**, *25*, 3779.
- [42] a) I. B. Cooper, "Investigation of the Mechanism Resulting in low Resistance Ag Thick-Film Contact to Si Solar Cells in the Context of Emitter Doping Density and Contact Firing for Current-Generation Ag Paste", *IEEE J. Photovoltaics* **2014**, *4*, 134; b) Ian B. Cooper, Keith Tate, Alan F. Carroll, Kurt R. Mikeska, Robert C. Reedy, Ajeet Rohatgi (Hrsg.) *Low Resistance Screen-Printed Ag Contacts to POCl₃ Emitters with Low Saturation Current Density for High Efficiency Si Solar Cells*, **2012**.
- [43] a) E. Cabrera, S. Olibet, D. Rudolph, P. E. Vullum, R. Kopecek, D. Reinke, C. Herzog, D. Schwaderer, G. Schubert, "Impact of excess phosphorus doping and Si crystalline defects on Ag crystallite nucleation and growth in silver screen-printed Si solar cells", *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2015**, *23*, 367; b) S. Wu, L. Li, W. Wang, D. Yu, W. Liu, X. Wu, F. Zhang, "Study on the front contact mechanism of screen-printed multi-crystalline silicon solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2015**, *141*, 80; c) S. Wu, W. Wang, L. Li, D. Yu, L. Huang, W. Liu, X. Wu, F. Zhang, "Investigation of the mechanism of the Ag/SiNx firing-through process of screen-printed silicon solar cells", *RSC Adv.* **2014**, *4*, 24384.
- [44] C.-S. Jiang, Z. G. Li, H. R. Moutinho, L. Liang, A. Ionkin, M.M. Al-Jassim (Hrsg.) *The Effect of Front-Side Silver Metallization on Underlying n⁺-p Junction in Multicrystalline Silicon Solar Cells. 3-8 June 2012, Austin Convention Center, Austin, Texas*, IEEE, Piscataway, NJ, **2012**.
- [45] Z. G. Li, L. Liang, L. K. Cheng, "Electron microscopy study of front-side Ag contact in crystalline Si solar cells", *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 66102.
- [46] D. M. Huljić, C. Ballif, A. Hessler-Wyser, G. Willeke (Hrsg.) *Microstructural analyses of Ag thick-film contacts on n-type silicon emitters*, **2003**.
- [47] Z. G. Li, L. Liang, A. S. Ionkin, B. M. Fish, M. E. Lewittes, L. K. Cheng, K. R. Mikeska, "Microstructural comparison of silicon solar cells' front-side Ag contact and the evolution of current conduction mechanisms", *J. Appl. Phys.* **2011**, *110*, 74304.
- [48] C.-H. Lin, S.-Y. Tsai, S.-P. Hsu, M.-H. Hsieh, "Investigation of Ag-bulk/glassy-phase/Si heterostructures of printed Ag contacts on crystalline Si solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2008**, *92*, 1011.
- [49] a) Z. R. Li, K. R. Mikeska, P. D. VerNooy, L. Liang, "Microstructural investigation of new thick-film paste flux for contacting silicon solar cells" **2011**, 3659; b) Z. G. Li, K. R. Mikeska, L. Liang, A. Meisel, G. Scardera, L. K. Cheng, P. D. VerNooy, M. E. Lewittes, M. Lu, F. Gao et al., "Microstructural characterization of front-side Ag contact of crystalline Si solar cells with lightly doped emitter" **2012**, 2196.
- [50] K. Yata, T. Tamaguchi, "Ostwald Ripening of Silver in Lead-Borosilicate Glass", *Materials Science Forum* **1993**, *126-128*, 643.
- [51] A. Simo, J. Polte, N. Pfänder, U. Vainio, F. Emmerling, K. Rademann, "Formation Mechanism of Silver Nanoparticles Stabilized in Glassy Matrices", *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18824.
-

- [52] L. K. Cheng, L. Liang, R. Z. Li (Hrsg.) *Nano-Ag Colloids Assisted Tunneling Mechanism for Current Conduction in Front Contact of Crystalline Si Solar Cells*, IEEE, Piscataway, NJ, **2009**.
- [53] a) R. Haase, *Thermodynamik der Mischphasen. Mit einer Einführung in die Grundlagen der Thermodynamik*, Springer, Berlin Heidelberg, **1956**; b) G. Tammann, *Kristallisieren und Schmelzen. Ein Beitrag zur Lehre der Änderungen des Aggregatzustandes*, Barth, Leipzig, **1903**; c) G. Tammann, *Aggregatzustände. Die Zustandsänderung der Materie in Abhängigkeit von Druck und Temperatur*, 2. Aufl., Voss, Leipzig, **1923**; d) G. Tammann, *Der Glaszustand*, Voss, Leipzig, **1933**; e) W. A. Weyl, E. C. Marboe, *The constitution of glasses. A dynamic interpretation*, Interscience Publ, New York, NY, **1964**.
- [54] H. Scholze, *Glas. Natur, Struktur und Eigenschaften*, 3. Aufl., Springer, Berlin Heidelberg, **1988**.
- [55] W. H. Zachariasen, "The atomic arrangement in glass", *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 3841.
- [56] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie. Mit DVD*, 7. Aufl., de Gruyter, Berlin New York, **2007**.
- [57] Werner Vogel, *Glasschemie*, 3. Aufl., Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **1992**.
- [58] A. Dietzel, "Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silicaten", *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **1942**, *48*, 9.
- [59] Plan Optik AG, **2017**, zu finden unter http://www.planoptik.com/de/produkte/quarz_kundenspezifisch.html.
- [60] H. Krebs, "Über den strukturellen Aufbau von Gläsern", *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 577.
- [61] E. N. Boulos, N. J. Kreidl, "Structure and Properties of Silver Borate Glasses", *J American Ceramic Society* **1971**, *54*, 368.
- [62] L. Shartsis, W. Capps, S. Spinner, "Viscosity and Electrical Resistivity of Molten Alkali Borates", *Journal of the American Ceramic Society* **1953**, *36*, 319.
- [63] P.-C. Li, A. C. Ghose, G.-J. Su, "Viscosity Determination of Boron Oxide and Binary Borates", *Journal of the American Ceramic Society* **1962**, *45*, 83.
- [64] M. Tomozawa, "Immiscibility of glass forming systems", *Journal of Non-Crystalline Solids* **1986**, *84*, 142.
- [65] J. O. Bockris, J. L. White, J. D. Mackenzie (Hrsg.) *Physicochemical measurements at high temperatures*, Butterworth, London, **1959**.
- [66] R. Dupree, D. Holland, D. S. Williams, "The structure of binary alkali silicate glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids* **1986**, *81*, 185.
- [67] D. W. Matson, S. K. Sharma, J. A. Philpotts, "The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation", *Journal of Non-Crystalline Solids* **1983**, *58*, 323.
- [68] Charles R. J., "Activities in Li₂O-, Na₂O, and K₂O-SiO₂ Solutions", *J American Ceramic Society* **1967**, *50*, 631.
- [69] a) J. O. Isard, "The mixed alkali effect in glass", *Journal of Non-Crystalline Solids* **1969**, *1*, 235; b) D. E. Day, "Mixed alkali glasses – Their properties and uses", *Journal of Non-Crystalline Solids* **1976**, *21*, 343.
- [70] R. J. Charles, "The Mixed Alkali Effect in Glasses", *Journal of the American Ceramic Society* **1965**, *48*, 432.
- [71] B. Kumar, G. E. Rindone, "Phase separation in a soda-lime glass as affected by silica purity", *Physics and Chemistry of Glasses* **1979**, *20*, 148.
- [72] a) J. Krogh-Moe, "The structure of vitreous and liquid boron oxide", *Journal of Non-Crystalline Solids* **1969**, *1*, 269; b) P. A. Johnson, A. C. Wright, R. N. Sinclair, "A neutron diffraction investigation of the structure of vitreous boron trioxide", *Journal of Non-Crystalline Solids* **1982**, *50*, 281.
- [73] E. A. Porai-Koshits, V. V. Golubkov, A. P. Titov in *Materials Science Research, Vol. 12* (Hrsg.: L. D. Pye, V. D. Fréchette, N. J. Kreidl), Springer, Boston, MA, **1978**, S. 183–199.
- [74] E. I. Kamitsos, G. D. Chryssikos, "Borate glass structure by Raman and infrared spectroscopies", *Journal of Molecular Structure* **1991**, *247*, 1.
- [75] G. D. Chryssikos, E. I. Kamitsos, Y. D. Yiannopoulos, "Towards a structural interpretation of fragility and decoupling trends in borate systems", *Journal of Non-Crystalline Solids* **1996**, *196*, 244.

- [76] T. Maekawa, T. Yokokawa, K. Niwa, "Solubility of Ag₂O in Na₂O-B₂O₃-Melts", *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1969**, 42, 677.
- [77] J. Coelho, C. Freire, N. S. Hussain, "Structural studies of lead lithium borate glasses doped with silver oxide", *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy* **2012**, 86, 392.
- [78] K.-K. Hong, S.-B. Cho, J.-Y. Huh, H. J. Park, J.-W. Jeong, "Role of PbO-based glass frit in Ag thick-film contact formation for crystalline Si solar cells", *Met. Mater. Int.* **2009**, 15, 307.
- [79] a) Y.-W. Choi (Hrsg.) *Understanding of Shunting Mechanism in the Crystalline Silicon Solar Cell*, **2011**; b) M. Eberstein, H. Falk-Windisch, M. Peschel, J. Schilm, T. Seuthe, M. Wenzel, C. Kretzschmar, U. Partsch, "Sintering and Contact Formation of Glass Containing Silver Pastes", *Energy Procedia* **2012**, 27, 522.
- [80] J. Qin, W. Zhang, S. Bai, Z. Liu, "Study on the sintering and contact formation process of silver front side metallization pastes for crystalline silicon solar cells", *Applied Surface Science* **2016**, 376, 52.
- [81] J.-Y. Huh, K.-K. Hong, S.-B. Cho, S.-K. Park, B.-C. Lee, K. Okamoto, "Effect of oxygen partial pressure on Ag crystallite formation at screen-printed Pb-free Ag contacts of Si solar cells", *Materials Chemistry and Physics* **2011**, 131, 113.
- [82] Q. Che, H. Yang, L. Lu, Y. Wang, "A new environmental friendly silver front contact paste for crystalline silicon solar cells", *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, 549, 221.
- [83] Y. Zhang, Y. Yang, J. Zheng, W. Hua, G. Chen, "Thermal properties of glass frit and effects on Si solar cells", *Materials Chemistry and Physics* **2009**, 114, 319.
- [84] M. M. Hilali, S. Sridharan, C. Khadilkar, A. Shaikh, A. Rohatgi, S. Kim, "Effect of glass frit chemistry on the physical and electrical properties of thick-film Ag contacts for silicon solar cells", *Journal of Electronic Materials* **2006**, 35, 2041.
- [85] Y. Zhang, Y. Yang, J. Zheng, G. Chen, C. Cheng, J. C. Hwang, B. S. Ooi, A. Kovalskiy, H. Jain, "Effect of the interface glass on electrical performance of screen printed Ag thick-film contacts of Si solar cells", *Thin Solid Films* **2010**, 518, e111-e113.
- [86] G. Kulushich, B. Bazer-Bachi, T. Takahashi, H. Iida, R. Zapf-Gottwick, J. H. Werner, "Contact Formation on 100Ω/sq Emitter by Screen Printed Silver Paste", *Energy Procedia* **2012**, 27, 485.
- [87] J. Zhou, N. Xu, H. Yang, Q. Zhang, "Effect of Ag Powder and Glass Frit in Ag Paste on Front Contract of Silicon Solar Cells", *Procedia Engineering* **2014**, 94, 1.
- [88] John A. Duffy, "A review of optical basicity and its applications to oxidic systems", *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1993**, 57.
- [89] T. K. V. Dimitrov, "An Interpretation of optical properties of oxides and oxide glasses in terms of the electronic ion polarizability and average single bond strength", *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* **2010**, 45.
- [90] T. Wakasugi, A. Ohkawa, K. Tanaka, R. Ota, "Effect of M_xO (M=Li, K, Ca) on the solubility of Ag₂O in borate glass", *Journal of Non-Crystalline Solids* **2002**, 298, 252.
- [91] S. Watanabe, T. Kodera, T. Ogihara, "Influence of tellurite glass on reaction between Si₃N₄ anti-reflection coating film and Ag paste for electrodes in Si solar cells", *J. Ceram. Soc. Japan* **2016**, 124, 218.
- [92] S. Takeda, "Oxygen and silver diffusion into float glass", *Journal of Non-Crystalline Solids* **2006**, 352, 3910.
- [93] I. Karakaya, W. T. Thompson, "The Ag-O (silver-oxygen) system", *JPE*, 13, 137.
- [94] a) J. H. A. Sieverts, "The Solubility of Hydrogen and Oxygen in Solid and Molten Silver", *Zeitschrift für physikalische Chemie* **1909**, 68, 115; b) G. M. W. Eichenauer, "Diffusion und Löslichkeit von Sauerstoff in Silber", *Zeitschrift für Metallkunde* **1962**, 53, 321.
- [95] E. W. R. Steacie, F. M. G. Johnson, "The Solubility and Rate of Solution of Oxygen in Silver", *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1926**, 112, 542.
- [96] A. de Rooij, "The oxidation of Ag by atomic oxygen", *ESA Journal* **1989**, 363.
- [97] S.-B. Cho, K.-K. Hong, J.-Y. Huh, H. J. Park, J.-W. Jeong, "Role of the ambient oxygen on the silver thick-film contact formation for crystalline silicon solar cells", *Current Applied Physics* **2010**, 10, S222-S225.

- [98] S.-B. Cho, H.-S. Kim, J.-Y. Huh, "Mechanism underlying the beneficial effect of forming gas annealing on screen-printed Ag contacts of crystalline Si solar cells", *Acta Materialia* **2014**, *70*, 1.
- [99] M. M. Hilali, K. Nakayashiki, C. Khadilkar, R. C. Reedy, A. Rohatgi, A. Shaikh, S. Kim, S. Sridharan, "Effect of Ag Particle Size in Thick-Film Ag Paste on the Electrical and Physical Properties of Screen Printed Contacts and Silicon Solar Cells", *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A5.
- [100] G. Guo, W. Gan, F. Xiang, J. Zhang, H. Zhou, H. Liu, J. Luo, "Effect of dispersibility of silver powders in conductive paste on microstructure of screen-printed front contacts and electrical performance of crystalline silicon solar cells", *J Mater Sci: Mater Electron* **2011**, *22*, 527.
- [101] Y. Tai, G. Zheng, H. Wang, H. Wang, J. Bai, "Effect of glass frit in Ag paste on the electrical properties of front-side Ag contacts for crystalline-silicon solar cells", *RSC Adv* **2015**, *5*, 92515.
- [102] S. J. Jeon, S. M. Koo, S. Am Hwang, "Optimization of lead- and cadmium-free front contact silver paste formulation to achieve high fill factors for industrial screen-printed Si solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009**, *93*, 1103.
- [103] J.-T. Tsai, S.-T. Lin, "Silver powder effectiveness and mechanism of silver paste on silicon solar cells", *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, *548*, 105.
- [104] Dow Corning, "Corning Gorilla Glass - How it's made", zu finden unter <https://www.corning.com/gorillaglass/worldwide/en/technology/how-it-s-made.html>.
- [105] R. Gy, "Ion exchange for glass strengthening", *Materials Science and Engineering: B* **2008**, *149*, 159.
- [106] R. H. Doremus, "Exchange and Diffusion of Ions in Glass", *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 2212.
- [107] H. M. Garfinkel, "Ion-exchange equilibriums between glass and molten salts", *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 4175.
- [108] R. H. Doremus, "Optical Properties of Small Silver Particles", *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 414.
- [109] a) O. Kubaschewski, "Die Diffusion von Ag in Glas", *Zeitschrift für Elektrochemie* **1936**, *1*, 5; b) J. Halberstadt, "Über die Diffusion von Silber und Kupfer in Glas", *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1933**, *211*, 185.
- [110] S. Takeda, K. Yamamoto, K. Matsumoto, "Coloration due to colloidal Ag particles formed in float glass", *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, *265*, 133.
- [111] G. Schulze, "Versuche über die Diffusion von Silber in Glas", *Annalen der Physik* **1913**, *345*, 335.
- [112] a) E. Borsella, F. Gonella, P. Mazzoldi, A. Quaranta, G. Battaglin, R. Polloni, "Spectroscopic investigation of silver in soda-lime glass", *Chemical Physics Letters* **1998**, *284*, 429; b) S. D. Stookey, "Coloration of glass by gold, silver and copper", *Journal of the American Ceramic Society* **1949**, *32*, 246.
- [113] M. Richter, "Ueber die Temperaturabhängigkeit der Silber-Einwanderung in Gläser", *Glastechnische Berichte* **1933**, *11*, 123.
- [114] A. A. Ahmed, E. W. Abdallah, "Effect of ion exchange and heat treatment conditions on the diffusion of silver into a soda-lime-silica glass", *Physics and Chemistry of Glasses* **1997**, *38*, 42.
- [115] B. Roy, D. Chakravorty, "Electrical conductance of silver nanoparticles grown in glass-ceramic", *Journal of Physics: Condensed Matter* **1990**, *2*, 9323.
- [116] D. Manikandan, S. Mohan, K. Nair, "Absorption and luminescence of silver nanocomposite soda-lime glass formed by Ag⁺-Na⁺ ion-exchange", *Materials Research Bulletin* **2003**, *38*, 1545.
- [117] a) C. Gil, M. A. Villegas, "Ruby coloured lead glasses by generation of silver nanoparticles", *Materials Chemistry and Physics* **2004**, *88*, 185; b) C. Gil, M. A. Villegas, J. F. Navarro, "TEM monitoring of silver nanoparticles formation on the surface of lead crystal glass", *Applied Surface Science* **2006**, *253*, 1882.
- [118] S. Paje, M. García, M. Villegas, J. Llopis, "Optical properties of silver ion-exchanged antimony doped glass", *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, *278*, 128.
- [119] a) A. Quaranta, A. Rahman, G. Mariotto, C. Maurizio, E. Trave, F. Gonella, E. Cattaruzza, E. Gibaudo, J. E. Broquin, "Spectroscopic Investigation of Structural Rearrangements in Silver Ion-Exchanged Silicate Glasses", *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 3757; b) P. W. Wang, L. Zhang, Y. Tao, C. Wang, "Thermal Behavior of Silver in Ion-Exchanged Soda-Lime Glasses", *Journal of the American Ceramic Society* **1997**, *80*, 2285.

-
- [120] a) J.-H. Jean, C.-R. Chang, C.-D. Lei, "Sintering of a Crystallizable CaO-B₂O₃-SiO₂ Glass with Silver", *Journal of the American Ceramic Society* **2004**, 87, 1244; b) B.-M. Chung, S.-B. Cho, J.-W. Chun, Y.-S. Kim, K. Okamoto, J.-Y. Huh, "Influence of oxygen on Ag ionization in molten lead borosilicate glass during screen-printed Ag contact formation for Si solar cells", *Electrochimica Acta* **2013**, 106, 333.
- [121] M. Prudenziati, B. Morten, A. F. Gualtieri, M. Leoni, "Dissolution kinetics and diffusivity of silver in glassy layers for hybrid microelectronics", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2004**, 15, 447.
- [122] T. Wakasugi, A. Hirota, J. Fukunaga, R. Ota, "Solubility of Ag₂O into the Na₂O-B₂O₃-Al₂O₃ system", *Journal of Non-Crystalline Solids* **1997**, 210, 141.
- [123] S. N. Houde-Walter, J. M. Inman, A. J. Dent, G. N. Greaves, "Sodium and Silver Environments and Ion-Exchange Processes in Silicate and Aluminosilicate Glasses", *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, 97, 9330.
- [124] T. Wakasugi, A. Ohkawa, J. Fukunaga, R. Ota, "Solubility of Ag₂O in the B₂O₃-Al₂O₃ system", *Journal of Non-Crystalline Solids* **1999**, 255, 127.
- [125] N. S. Jacobson, "Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments", *J American Ceramic Society* **1993**, 76, 3.
- [126] M. Hörteis, *Dissertation*, Universität Konstanz, Konstanz, **2009**.
- [127] S. Kontermann, M. Hörteis, M. Kasemann, A. Grohe, R. Preu, E. Pink, T. Trupke, "Physical understanding of the behavior of silver thick-film contacts on n-type silicon under annealing conditions", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009**, 93, 1630.
- [128] M. Eberstein, U. Schmidt, S. Körner, K. Reinhardt, R. Jurk, U. Partsch in *2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, S. 3463–3469.
- [129] K. Reinhardt, U. Schmidt, S. Körner, R. Jurk, U. Partsch, M. Eberstein, "Observation of the Contact Formation of PV Frontside Pastes by in-situ Contact Resistance Measurement", *Energy Procedia* **2014**, 55, 702.
- [130] O.-A. Neumüller, *Römpps Chemie-Lexikon*, 8. Aufl., Franckh, Stuttgart, **1983**.
- [131] F. C. Krebs, "Fabrication and processing of polymer solar cells. A review of printing and coating techniques", *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009**, 93, 394.
- [132] Malvern Instruments Limited, *Ein grundlegender Leitfaden zur Partikelcharakterisierung. White Paper*, **2012**.
- [133] a) G. K. Reeves, H. B. Harrison, "Obtaining the specific contact resistance from transmission line model measurements", *IEEE Electron Device Lett.* **1982**, 3, 111; b) D. L. Meier, D. K. Schroder, "Contact resistance. Its measurement and relative importance to power loss in a solar cell", *IEEE Trans. Electron Devices* **1984**, 31, 647; c) A. Mette, *Dissertation*, Freiburg im Breisgau, Albert-Ludwigs-Universität, **2007**.
- [134] Robert Jurk, *Dissertation*, Technische Universität Dresden, Dresden, **2015**.
- [135] Z.-H. Jiang, Q.-Y. Zhang, "The formation of glass: A quantitative perspective", *Sci. China Mater.* **2015**, 58, 378.
- [136] Ulf Dahlmann, *Diplomarbeit*, RWTH Aachen, Aachen, **1997**.
- [137] X. Chen, H. Xue, X. Chang, L. Zhang, Y. Zhao, J. Zuo, H. Zang, W. Xiao, "Syntheses and crystal structures of the α - and β -forms of zinc orthoborate, Zn₃B₂O₆", *Journal of Alloys and Compounds* **2006**, 425, 96.
- [138] Merck Chemicals, *Sicherheitsdatenblatt Silberoxid*, **2010**.
- [139] VWR Millipore, *Sicherheitsdatenblatt Zinkoxid*, **2015**.
- [140] H. Liu, W. Klein, A. Sani, M. Jansen, "Pressure induced phase transition and amorphization of Na₃ONO₂", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 881.
- [141] O. V. Yakubovich, "New type of boron-oxygen framework in the Na₃(NO₃[B₆O₁₀]) crystal structure", *Doklady Physics* **2002**, 47, 791.
- [142] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Lithiummetaborat*, **2012**.
- [143] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Silbernitrat*, **2015**.
- [144] Alfa Aesar, *Sicherheitsdatenblatt Lithiumoxid*, **2016**.
- [145] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Silber*, **2015**.
- [146] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Natriumnitrat*, **2014**.
-

- [147] M. Sofin, K. Friese, J. Nuss, E. M. Peters, M. Jansen, "Synthesis and Crystal Structure of Rb_3AgO_2 ", *Z. anorg. allg. Chem.* **2002**, 628, 2500.
- [148] J. A. Duffy, M. D. Ingram, "An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept", *Journal of Non-Crystalline Solids* **1976**, 21, 373.
- [149] Alfa Aesar, *Sicherheitsdatenblatt Antimonoxid*, **2015**.
- [150] M. D. Mathews, A. K. Tyagi, P. N. Moorthy, "High-temperature behaviour of lithium borates: Part I: Characterization and thermal stability", *Thermochimica Acta* **1998**, 320, 89.
- [151] A. Klemenc, G. Ofner, H. Wirth, "Zur Kenntnis der Orthosalze von Sauerstoffsäuren. II. Natriumargentit", *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1951**, 220.
- [152] J. Zhong, P. J. Bray, "Change in Boron Coordination in Alkali Borate Glasses, and Mixed Alkali Effects, as Elucidated by NMR", *Journal of Non-Crystalline Solids* **1987**, 95-96, 45.
- [153] E. I. Kamitsos, A. P. Patsis, M. A. Karakassides, G. D. Chryssikos, "Infrared reflectance spectra of lithium borate glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids* **1990**, 126, 52.
- [154] E. I. Kamitsos, A. P. Patsis, G. D. Chryssikos, "Infrared reflectance investigation of alkali diborate glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids* **1993**, 152, 246.
- [155] a) M. J. Pascual, L. Pascual, A. Durán, "Determination of the viscosity-temperature curve for glasses on the basis of fixed viscosity points determined by hot stage microscopy", *Physics and Chemistry of Glasses* **2001**, 42, 61; b) M. J. Pascual, A. Durán, M. O. Prado, "A new method for determining fixed viscosity points of glasses", *Physics and Chemistry of Glasses* **2005**, 46, 512.
- [156] M. Eberstein, S. Reinsch, R. Müller, J. Deubener, W. A. Schiller, "Sintering of glass matrix composites with small rigid inclusions", *Journal of the European Ceramic Society* **2009**, 29, 2469.
- [157] S. Liu, G. Zhao, H. Ying, J. Wang, G. Han, "Effects of mixed alkaline earth oxides additive on crystallization and structural changes in borosilicate glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids* **2008**, 354, 956.
- [158] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Berlin, **2007**.
- [159] M. Ganguli, K. J. Rao, "Structural Role of PbO in $\text{Li}_2\text{O-PbO-B}_2\text{O}_3$ Glasses", *Journal of Solid State Chemistry* **1999**, 145, 65.
- [160] M. T. Soltani, S. Haddad, K. Quennes, A. Boulegroun, M. Poulain (Hrsg.) *AIP conference proceedings, Vol. 1476*, American Institute of Physics, Melville N.Y., **2012**.
- [161] K. Terashima, T. Hashimoto, T. Uchino, S.-H. Kim, T. Yoko, "Structure and Nonlinear Optical Properties of $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ Binary Glasses", *Journal of the Ceramic Society of Japan* **1996**, 104, 1008.
- [162] O. Breitenstein, J. P. Rakotoniaina, M. H. Al Rifai, M. Werner, "Shunt types in crystalline silicon solar cells", *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2004**, 12, 529.
- [163] M. Baudler, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, 2. Aufl., Academic Press, New York, London, **1963**.
- [164] E. N. Bunting, "Phase equilibria in the system $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$ ", *J American Ceramic Society* **1930**, 13, 5.
- [165] A. Janotti, Van de Walle, C. G., "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor", *Reports on Progress in Physics* **2009**, 72, 1.
- [166] a) H. Han, N. D. Theodore, T. L. Alford, "Improved conductivity and mechanism of carrier transport in zinc oxide with embedded silver layer", *Journal of Applied Physics* **2008**, 103, 13708; b) A. Möschwitzer, K. Lunze, *Halbleiterelektronik. Lehrbuch*, 7. Aufl., VEB Verlag Technik, Berlin, **1986**.

Veröffentlichungen

Vorträge

- [1] S. Körner, T. Seuthe, K. Reinhardt, U. Schmidt, M. Eberstein, U. Partsch, *Impact of glass on shrinkage rate of glass-containing silver powders*, 4th metallization workshop, Konstanz, **20.–21. Oktober 2013**
- [2] S. Körner, S. Furche, C. Feller, S. Reinsch, R. Müller, M. Eberstein, *Model based glass matrix composites with controlled porosity for membrane applications*, Sintering, Dresden, **24.–28. August 2014**
- [3] S. Körner, F. Kiefer, R. Peibst, F. Heinemeyer, J. Krügener, M. Eberstein, *Basic study on the influence of glass composition and Al content on the Ag/Al paste contact formation to Boron emitters*, 5th metallization workshop, Konstanz, **20.–21. Oktober 2014**
- [4] S. Körner, A. Waltinger, U. Partsch, M. Eberstein, *low temperature paste for preparation of high efficiency HJT solar cells*, 6th Silicon PV, Chambéry, Frankreich, **07.-10. März 2016**
- [5] S. Körner, A. Waltinger, U. Partsch, M. Eberstein, *High performance silver polymer pastes for SHJ cells*, 6th metallization workshop, Konstanz, **02.–03. Mai 2016**
- [6] S. Körner, A. Waltinger, M. Eberstein, *Transparent front side contact pastes for high efficiency SHJ-solar cells*, 6th metallization workshop, Konstanz, **02.–03. Mai 2016**
- [7] S. Körner, *Influence of the glass on the silver transport phenonema in front side metallization pastes of solar cells*, 91. Glastechnische Tagung, Weimar, **29.–31. Mai 2017**

Poster

- [8] K. Reinhardt, S. Körner, U. Schmidt, M. Eberstein, U. Partsch, *Impact of inorganic additives on the performance of front side pastes*, 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference (EUPVSEC), Paris, Frankreich, **30. September – 04. Oktober 2013**
- [9] K. Reinhardt, U. Schmidt, S. Körner, R. Jurk, U. Partsch, M. Eberstein, *Observation of the Contact Formation of PV Frontside Pastes by In-Situ Contact Resistance measurement*, 4th SiliconPV, 's-Hertogenbosch, Niederlande, **25.–27. März 2014**
- [10] S. Körner, K. Reinhardt, M. Eberstein, U. Partsch, *Impact of oxygen partial pressure on Ag paste contact formation*, 4th SiliconPV, 's-Hertogenbosch, Niederlande, **25.–27. März 2014**
- [11] S. Körner, K. Reinhardt, U. Schmidt, M. Eberstein, *Effect of O₂ partial pressure on Ag transport during firing of PV-pastes*, 1st Joint Meeting of DGG – ACerS GOMD, Aachen, **25.–30. Mai 2014**
- [12] S. Körner, K. Reinhardt, U. Schmidt, M. Eberstein, *Effect of glass viscosity on electrical performance of PV-pastes*, 1st Joint Meeting of DGG – ACerS GOMD, Aachen, **25.–30. Mai 2014**
- [13] S. Körner, M. Eberstein, *Silver doping of PV paste glasses for improved contact formation*, 5th SiliconPV, Konstanz, **23.–25. März 2015**
- [14] S. Körner, U. Partsch, M. Eberstein, *Printable organic resistors for sensor applications*, LOPEC, München, **05.–07. April 2016**

Tagungsbände

- [15] S. Körner, K. Reinhardt, U. Partsch, M. Eberstein, Impact of silver grain size and inorganic additives on the performance of front-side pastes, *Photovoltaics International 22nd Edition*, **2013**
- [16] M. Eberstein, U. Schmidt, S. Körner, K. Reinhardt, R. Jurk, U. Partsch, In-situ Observations of Glass Frit Related Effects during the Front Side Paste Contact Formation, IEEE 40th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), Denver, USA, 3463-3469, **2014**, doi: 10.1109/PVSC.2014.6925678
- [17] K. Reinhardt, U. Schmidt, S. Körner, R. Jurk, U. Partsch, M. Eberstein, Observation of the Contact Formation of PV Frontside Pastes by In-Situ Contact Resistance measurement, 4th International Conference on Silicon Photovoltaics, *Energy Procedia* 55, pp. 702 – 707, **2014**, doi:10.1016/j.egypro.2014.08.047
- [18] S. Körner, K. Reinhardt, U. Partsch, M. Eberstein, Influence of oxygen micro atmosphere during contact formation, 4th International Conference on Silicon Photovoltaics, *Energy Procedia* 55, pp. 688 – 692, **2014**, doi:10.1016/j.egypro.2014.08.045.
- [19] M. Eberstein, S. Körner, High Performance Front Side Pastes By Ag Precursor Equipped Glasses, *IEEE 42th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, New Orleans, USA, **2015**, doi: 10.1109/PVSC.2015.7355928
- [20] M. Eberstein, K. Reinhardt, S. Körner, F. Kiefer, R. Peibst, Glass phase alignment in front side pastes for p- and n-type solar cells, *China Semiconductor Technology International Conference (CSTIC)*, China, **2015**, doi: 10.1109/CSTIC.2015.7153489

Patent

- [21] S. Körner, M. Eberstein, Verfahren zur Herstellung eines Silber enthaltenden Glaspulvers sowie die Verwendung des Glaspulvers, DE 10 2014 221 679 A1, **2016**

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

- Abbildung 1: Vermiedene Treibhausgas-Emissionen pro Jahr je nach Anwendung durch die Nutzung erneuerbarer Energien in Millionen Tonnen CO₂-Äquivalenten: Bruttostromerzeugung durch erneuerbare Energien – dunkelblaue Balken, Endenergieverbrauch Wärme aus erneuerbaren Energien – hellblaue Balken sowie Endenergieverbrauch Verkehrswesen aus erneuerbaren Energien – grüne Balken^[2] 1
- Abbildung 2: Dotiertes Silicium mit Phosphor als Elektronendonator mit freiem Elektron (negative Ladung) und Bor als Elektronenakzeptor mit Elektron-Fehlstelle (positive Ladung) 3
- Abbildung 3: schematischer Aufbau einer kristallinen Si-Solarzelle mit Vorderseiten- (hellgrau) und Rückseitenkontakten (grau) sowie Antireflexionsbeschichtung (blau – ARC) und dotierten Bereichen (grün – n-dotierter Emitter; gelb – p-dotierte Basis). Die RLZ ist als helle Schraffierung zwischen Emitter und Basis ausgeführt..... 5
- Abbildung 4: Gemessene I - U -Kurve (Linie) einer Solarzelle mit markierten charakteristischen Messwerten: J_{sc} – Kurzschlussstromdichte, U_{oc} – Leerlaufspannung, J_{mpp} – Stromdichte am Arbeitspunkt, U_{mpp} – Spannung am Arbeitspunkt und P_{mpp} – maximale Leistung 6
- Abbildung 5: Ersatzschaltbild einer Solarzelle nach dem 2-Dioden-Modell: I_{ph} – Photostrom, R_{ser} – serieller Widerstand, R_{shunt} – Shunt-Widerstand 8
- Abbildung 6: a) Aufsicht texturiertes multikristallines Silicium (REM – 2000-fache Vergrößerung); b) Schema zweier einfallender Lichtstrahlen (Light 1 – braun und Light 2 – blau) mit primärer Reflexion (FR – first reflexion) und sekundärer Reflexion (SR – secondary reflexion)^[15] 10
- Abbildung 7: Multikristalline Si-Solarzelle mit eingebrannter Vorderseitenmetallisierung bestehend aus einem Busbar und achtzehn randverbundenen Leiterzügen 13
- Abbildung 8: Schematische Darstellung eines Grenzgefüges nach der Silberkristallittheorie bestehend aus einer durchgehenden, amorphen Schicht, hauptsächlich durchsetzt mit Silberkristalliten und wenigen -kolloiden 14

Abbildung 9: Kontaktbildungsmechanismus nach Schubert ^[39] . Die Kontaktbildung erfolgt über sechs Stufen: a) ARC Lösung; b) Benetzung Si durch Glasfritte; c) Ausbildung flüssige Bleiphase; d) Silberlösung durch Blei; e) Ag-Pb-Schmelze löst Si; f) Rekristallisation von Ag in Ätzgruben.....	16
Abbildung 10: Schematische Darstellung eines Grenzgefüges nach der Silbernanopartikeltheorie bestehend aus einer dünnen, amorphen Schicht durchsetzt mit Silberkolloiden und teilweise direktem Kontakt zwischen Silbermetallisierung und Wafer...	17
Abbildung 11: „Corescan“-Messung für die Kontaktwiderstandsverteilung anhand von Spannungsmessungen zur Detektion von Rekombinationszentren über die gesamte Zellfläche bei Verwendung von a) zu niedriger, b) optimaler und c) zu hoher Einbrandtemperatur. Weiß entspricht nicht kontaktierten, violett optimal kontaktierten und rot emittergeschädigten Bereichen ^[45]	18
Abbildung 12: Zustandsänderung am Beispiel des Volumens einer Schmelze (Linie), welche kristallisierend (Kristall; durchgehende Linie) oder amorph (Glas; gepunktete Linie) erstarrt, in Abhängigkeit der Abkühlgeschwindigkeit. T_s – Schmelztemperatur; T_g – Glasübergangstemperatur ^[54]	19
Abbildung 13: zweidimensionales Schema (Aufsicht) des Netzwerkes von SiO ₂ in kristalliner (a) und amorpher (b) Form nach Zachariasen ^[55] . Das jeweilige, vierte Sauerstoff-Atom liegt entweder ober- oder unterhalb der Zeichnungsebene. Schwarze Kreise – Silicium; weiße Kreise – Sauerstoff.....	20
Abbildung 14: SEM-Aufnahmen von Querschliffen des Mikrogefüges zwischen Silbermetallisierung und Silicium nach Formiergas-Temperung. Links: Vergrößerung einer Pore zwischen Silber und Silicium mit Silberausscheidungen auf der Glasoberfläche. Rechts: schematischer Stromfluss vom Silicium ins Silber durch zusätzliche Silberausscheidungen im Porenraum ^[98]	29
Abbildung 15: Lineare Schwindung eines Silberpulvers (jeweils schwarze Linie), eines Glases (jeweils rot gestrichelt) sowie der zugehörigen Silber-Glas-Dispersion (jeweils grün Strich-Punkt-Punkt) in Abhängigkeit des verwendeten Glases (a – Glas mit niedriger Erweichungstemperatur; b – Glas mit hoher Erweichungstemperatur) und der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min.....	35

Abbildung 16: FESEM-Aufnahme eines Querschliffes einer eingebrannten Silber-Glas-Dispersion auf einer Solarzelle. Die in dieser Arbeit diskutierten Strukturen im Mikrogefüge wurden farbig markiert	36
Abbildung 17: FESEM-Aufnahme einer Waferoberfläche nach selektiver Rückätzung der eingebrannten Silber-Glas-Dispersion mittels Salpetersäure. Die in dieser Arbeit diskutierten Strukturen im Mikrogefüge wurden farbig markiert.....	37
Abbildung 18: Gemessener <i>in-situ</i> -Widerstandsverlauf (rote Kurve) einer glashaltigen Silberdispersion sowie des verwendeten Temperaturprofils (blaue Kurve) in Abhängigkeit der Zeit; Markierungen werden im Text erläutert	38
Abbildung 19: Schema des Siebdruckverfahrens während der Rakelbewegung über das Sieb ^[131]	47
Abbildung 20: Temperaturprofil für den Einbrand von Solarzellen in dieser Arbeit mit einer Ist-Spitzentemperatur von 760 °C (Zone 4; Soll-Temperatur 900 °C).....	49
Abbildung 21: Layout der gedruckten Vorderseitenmetallisierung (lila), der Probenstücke für die Kontaktwiderstandsmessung (oben; schwarze Rechtecke über gesamte Waferbreite) sowie für Präparation von Querschliffen und Durchführungen von Rückätzungen zur Analyse mittels FESEM (unten; sechs schwarze Quadrate)	52
Abbildung 22: Aufbau der <i>in-situ</i> -Kontaktwiderstandsmessung mit Substrat (kleiner Wafer mit gedruckten Leiterbahnen), Kontaktspitzen zur Widerstandsmessung (Golddrähte auf Leiterzügen; Spitzen sind mit entsprechender Silber-Glas-Dispersion auf Substrat fixiert) sowie Thermoelement zur Profilüberwachung (graue Spitze Bildmitte)	53
Abbildung 23: Lineare Schwindung des grobem Silberpulvers (schwarze Linie) und der Gläser Glas-NZV-0.44 (rot gestrichelt), Glas-NZV-0.40 (grün gestrichelt) und Glas-NZV-0.33 (blau gestrichelt) sowie der zugehörigen Silberdispersionen D1-grob-0.44 (rote Linie) und D3-grob-0.33 (blaue Linie) in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min	56
Abbildung 24: FESEM-Aufnahmen von Querschliffen der Grenzfläche zwischen eingebrannter Dispersion und Waferoberfläche im Elementkontrast mit 10.000-facher Vergrößerung. a) D2-grob-0.40 eingebrannt bei 900 °C; b) D3-grob-0.33 eingebrannt bei 960 °C. Pfeilmarkierungen werden im Text erläutert.....	57

Abbildung 25: FESEM-Aufnahmen von Waferoberflächen mit mittels HNO_3 selektiv geätzt eingebraunten Dispersion (eingebraunt bei jeweils $900\text{ }^\circ\text{C}$) im Elementkontrast mit 10.000-facher Vergrößerung in Abhängigkeit des Glases: a) D1-grob-0.44; b) D2-grob-0.40; c) D3-grob-0.33. Markierungen werden im Text erläutert 58

Abbildung 26: spezifische Kontaktwiderstände von Silbermetallisierungen auf Solarzellen eingebraunt bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit der verwendeten Dispersion: schwarz – D1-grob-0.44, grün – D1-grob-0.33..... 59

Abbildung 27: Elektrische Kenndaten von Solarzellen in Abhängigkeit von der für die Vorderseitenmetallisierung verwendeten Dispersion (schwarz – D1-grob-0.44; rot – D2-grob-0.40; grün – D3-grob-0.33) und der Soll-Spitzeinbrandtemperatur in Zone 4. a) serieller Widerstand; b) Shunt-Widerstand; c) Füllfaktor; d) Effizienz..... 60

Abbildung 28: Ionenradien der verwendeten Netzwerk wandler Li^+ , Na^+ , Rb^+ sowie Ca^{2+} im Vergleich zu Ag^+ 62

Abbildung 29: Lineare Schwindung Glas-NW-Li (Striche), des in den Silber-Glas-Dispersionen verwendeten groben Silbers (Strich-Punkt-Punkt) sowie der Dispersion D3-grob-Li (Linie) in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min 63

Abbildung 30: Lineare Schwindung des Glas-NW-Na (Striche), des in den Silber-Glas-Dispersionen verwendeten groben Silbers (Strich-Punkt-Punkt) sowie der Dispersion D5-grob-Na (Linie) in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min 64

Abbildung 31: Lineare Schwindung des Glas-NW-Rb (Striche), des in den Silber-Glas-Dispersionen verwendeten groben Silbers (Strich-Punkt-Punkt) sowie der Dispersion D6-grob-Rb (Linie) in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min 64

Abbildung 32: Lineare Schwindung des Glas-NW-Ca (Striche), des in den Silber-Glas-Dispersionen verwendeten groben Silbers (Strich-Punkt-Punkt) sowie der Dispersion D7-grob-Ca (Linie) in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min 65

-
- Abbildung 33: FESEM-Querschliff der Grenzfläche Glas-NW-Na und dem groben Silber mit Aufnahmeorten (links) der gemessenen, exemplarisch gezeigten EDX-Spektren (rechts) 65
- Abbildung 34: Diffusionskoeffizienten von Silber in den jeweiligen Gläsern (schwarz – Glas-NW-Li; rot – Glas-NW-Na; blau – Glas-NW-Ca) bei einer Einbrandtemperatur von 700 °C und einer Haltezeit von 1 s 66
- Abbildung 35: FESEM-Aufnahmen von Querschliffen der Grenzfläche zwischen eingebrannter Dispersion und Waferoberfläche (eingebrannt bei jeweils 900 °C) im Elementkontrast mit 10.000-facher Vergrößerung in Abhängigkeit des verwendeten Glases: a) D4-grob-Li (kleines Bild mit 40.000-facher Vergrößerung); b) D5-grob-Na; c) D6-grob-Rb; d) D7-grob-Ca. Markierungen werden im Text erläutert 67
- Abbildung 36: Querschliff der Grenzfläche zwischen eingebrannter Dispersion D6-grob-Rb und Waferoberfläche mit Aufnahmeorten (links) der gemessenen EDX- Spektren (rechts) ... 69
- Abbildung 37: FESEM-Aufnahmen von Waferoberflächen mit mittels HNO₃ selektiv geätzter eingebrannter Dispersion (eingebrannt bei jeweils 900 °C) im Elementkontrast mit 10.000-facher Vergrößerung in Abhängigkeit des Glases: a) D4-grob-Li; b) D5-grob-Na; c) D6-grob-Rb; d) D7-grob-Ca. Markierungen werden im Text erläutert..... 69
- Abbildung 38: FESEM-Aufnahmen von Waferoberflächen nach selektiver Rückätzungen mit HNO₃ der eingebrannten Dispersion (eingebrannt bei jeweils 900 °C) im Elementkontrast mit: a) 50.000-facher Vergrößerung für D4-grob-Li sowie b) 75.000-facher Vergrößerung für D7-grob-Ca..... 71
- Abbildung 39: *in-situ*-Kontaktwiderstandsmessungen von Silber-Glas-Dispersionen zu Silicium in Abhängigkeit des Netzwerkwandlers im Glas bei gleichem Einbrandprofil: a) D4-grob-Li; b) D5-grob-Na; c) D6-grob-Rb; d) D7-grob-Ca 71
- Abbildung 40: spezifische Kontaktwiderstände der Silbermetallisierungen auf Solarzellen eingebrannt bei 900 °C in Abhängigkeit des Netzwerkwandlers im verwendeten Glas: schwarz – D4-grob-Li, rot – D5-grob-Na, grün – D6-grob-Rb sowie blau – D7-grob-Ca 73
- Abbildung 41: Elektrische Kenndaten von Solarzellen in Abhängigkeit vom Netzwerkwandler im für die Silberdispersion verwendeten Glas (schwarz – D4-grob-Li, rot – D5-grob-Na,

grün – D6-grob-Rb sowie blau – D7-grob-Ca) und der Soll-Spitzeneinbrandtemperatur in Zone 4: a) serieller Widerstand; b) Shunt-Widerstand; c) Füllfaktor; d) Effizienz 74

Abbildung 42: Lineare Schwindung des Glas-PI-Sb (rote Striche) im Vergleich zum Glas-NW-Li ohne polyvalente Ionen (schwarze Punkte), des in der Silber-Glas-Dispersion verwendeten groben Silbers (Strich-Punkt-Punkt) sowie der Dispersion D8-grob-Sb (rote Linie) in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min 76

Abbildung 43: Lineare Schwindung des Glas-PI-Pb (grüne Striche) im Vergleich zum Glas-NW-Li ohne polyvalente Ionen (schwarze Punkte), des in der Silber-Glas-Dispersion verwendeten groben Silbers (Strich-Punkt-Punkt) sowie der Dispersion D9-grob-Pb (grüne Linie) in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min 76

Abbildung 44: Diffusionskoeffizienten von Silber in den jeweiligen Gläsern (schwarz – Glas-NW-Li; rot – Glas-PI-Sb; grün – Glas-PI-Pb) bei einer Einbrandtemperatur von 700 °C und einer Haltezeit von 1 s; zugehörigen FESEM-Aufnahmen mit EDX-Spektren befinden sich im Anhang 7.d 78

Abbildung 45: FESEM-Aufnahmen von Querschliffen der Grenzfläche zwischen eingebrannter Dispersion und Waferoberfläche im Elementkontrast mit 10.000-facher Vergrößerung in Abhängigkeit des verwendeten Glases: a) D8-grob-Sb (eingebrannt bei 960 °C Soll-Temperatur); b) D9-grob-Pb (eingebrannt bei 900 °C Soll-Temperatur). Markierungen werden im Text erläutert 78

Abbildung 46: FESEM-Aufnahmen eines Querschliffes der Grenzfläche zwischen der Dispersion D8-grob-Sb und Waferoberfläche mit Aufnahmeorten (links) der gemessenen EDX-Spektren (rechts) 79

Abbildung 47: FESEM-Aufnahmen von Waferoberflächen mit mittels HNO₃ selektiv geätzt eingebrannter Dispersion im Elementkontrast mit 10.000-facher Vergrößerung in Abhängigkeit des Glases: a) D8-grob-Sb (eingebrannt bei 960 °C Soll-Temperatur); b) D9-grob-Pb (eingebrannt bei 900 °C). Markierungen werden im Text erläutert 80

Abbildung 48: FESEM-Aufnahmen einer Waferoberfläche nach Rückätzung der D8-grob-Sb mit Aufnahmeorten (links) der gemessenen EDX-Spektren (rechts) 80

-
- Abbildung 49: *in-situ*-Kontaktwiderstandsmessungen von Silber-Glas-Dispersionen zu Silicium in Abhängigkeit des polyvalenten Ions im für die Metallisierung verwendeten Glas bei gleichem Einbrandprofil: a) D8-grob-Sb; b) D9-grob-Pb..... 81
- Abbildung 50: spezifische Kontaktwiderstände von Silbermetallisierungen auf Solarzellen in Abhängigkeit des polyvalenten Ions im verwendeten Glas: schwarz – D4-grob-Li, rot – D8-grob-Sb (eingebrannt bei 960 °C) sowie grün – D9-grob-Pb (eingebrannt bei 900 °C)..... 82
- Abbildung 51: Elektrische Kenndaten in Abhängigkeit vom polyvalenten Ion im für die Ag-Dispersionen verwendete Glas (schwarz – D4-grob-Li; rot – D8-grob-Sb; grün – D9-grob-Pb) und der Soll-Spitzeinbrandtemperatur in Zone 4: a) serieller Widerstand; b) Shunt-Widerstand; c) Füllfaktor; d) Effizienz 83
- Abbildung 52: FESEM-Aufnahme eines Querschliffes eines Abbruchbrandes einer Silber-Glas-Dispersion (5 Vol% Glas G590) mit Spitzeinbrandtemperatur von 465 °C, einer Heizrate von 16,7 K/s und einer Haltezeit von 2 s. Markierungen werden im Text erläutert.. 85
- Abbildung 53: Schwindungskurven der verwendeten Silberpulver und die dazugehörige Silber-Glas-Dispersionen in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min: schwarz – grobes Silber (gestrichelt) und D3-grob-0.33 (Linie), rot – mittleres Silber (gestrichelt) und D10-mittel-0.33 (Linie), grün – feines Silber (gestrichelt) und D11-fein-0.33 (Linie)..... 86
- Abbildung 54: FESEM-Aufnahmen von Rückätzungen (nach HNO₃) der Silbermetallisierungen im Elementkontrast mit 10.000-facher Vergrößerung in Abhängigkeit der Partikelgröße des Silbers: a) D3-grob-0.33; b) D10-mittel-0.33; c) D11-fein-0.33. Alle Zellen wurden bei 900 °C eingebrannt..... 87
- Abbildung 55: spezifische Kontaktwiderstände von Silbermetallisierungen auf Solarzellen eingebrannt bei 940 °C in Abhängigkeit der verwendeten Silberpartikelgröße in den Silber-Glas-Dispersionen: schwarz – D3-grob-0.33, rot – D10-mittel-0.33 sowie grün – D11-fein-0.33..... 88
- Abbildung 56: Elektrische Kenndaten von Solarzellen in Abhängigkeit der KGV des verwendeten Silberpulvers in der Metallisierung (schwarz – D03-grob-0.33; rot – D10-mittel-

0.33; grün – D11-fein-0.33) und der Soll-Spitzeneinbrandtemperatur in Zone 4: a) serieller Widerstand; b) Shunt-Widerstand; c) Füllfaktor; d) Effizienz 89

Abbildung 57: FESEM-Aufnahmen von Wafer-Oberflächen nach selektivem Rückätzen der Silbermetallisierung mit HNO₃. a) D3-grob-0.33; b) D15-grob-0.33-TiH₂; c) D13-grob-0.33-ZnCO₃; d) D12-grob-0.33-Ag₂O; e) D14-grob-0.33-KMnO₄. Einbrandtemperatur für alle Zellen 960 °C 92

Abbildung 58: spezifische Kontaktwiderstände von Silbermetallisierungen auf Solarzellen eingebrannt bei 960 °C in Abhängigkeit von anorganischen Additiven (schwarz – D3-grob-0.33; rot – D15-grob-0.33-TiH₂ [reduzierend]; grün – D13-grob-0.33-ZnCO₃ [reduzierend]; blau – D12-grob-0.33-Ag₂O [oxidierend]; olivgrün – D14-grob-0.33-KMnO₄ [oxidierend]) 93

Abbildung 59: Elektrische Kenndaten in Abhängigkeit von anorganischen Additiven (schwarz – D3-grob-0.33; rot – D15-grob-0.33-TiH₂; grün – D13-grob-0.33-ZnCO₃; blau – D12-grob-0.33-Ag₂O; olivgrün – D14-grob-0.33-KMnO₄). a) serieller Widerstand; b) Shunt-Widerstand; c) Füllfaktor; d) Effizienz. Alle Zellen wurden bei der Soll-Spitzeneinbrandtemperatur von 960 °C in Zone 4 eingebrannt 94

Abbildung 60: Lineare Schwindungen von Gläsern vor (schwarz) und nach (rot) der thermischen Vorbehandlung dieser in Abhängigkeit vom verwendeten Netzwerkandler sowie der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min: a) Glas-NW-Li und Glas-NW-Li-ig; b) Glas-NW-Na und Glas-NW-Na-ig; c) Glas-NW-Rb und Glas-NW-Rb-ig; d) Glas-NW-Ca und Glas-NW-Ca-ig 96

Abbildung 61: XRD-Spektrum des Glases Glas-NW-Na-ig. Schwarze Linie – aufgenommenes Spektrum; farbige Symbole – Reflexlagen der kristallinen Phasen nach Literaturdaten (Übersicht in Tabelle 8) 98

Abbildung 62: Lineare Schwindung von Gläsern (gestrichelt) sowie die zugehörigen Silberdispersionen (Linien) vor (schwarz) und nach (rot) der thermischen Vorbehandlung der Gläser in Abhängigkeit vom verwendeten Netzwerkandler der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min: a) Glas-NW-Li; b) Glas-NW-Na; c) Glas-NW-Rb; d) Glas-NW-Ca 100

Abbildung 63: FESEM-Aufnahmen von Querschliffen der Silbermetallisierungen (eingebrannt bei jeweils 900 °C) im Elementkontrast mit 10.000-facher Vergrößerung in Abhängigkeit des

verwendeten Glases: a) D16-grob-Li-ig; b) D17-grob-Na-ig; c) D18-grob-Rb-ig; d) D19-grob-Ca-ig. Markierungen werden im Text erläutert	103
Abbildung 64: FESEM-Aufnahmen von Wafer-Oberflächen nach selektivem Rückätzen der Silbermetallisierung mit HNO ₃ (eingebrannt bei jeweils 900 °C) im Elementkontrast mit 10.000-facher Vergrößerung in Abhängigkeit des verwendeten Glases: a) D16-grob-Li-ig; b) D17-grob-Na-ig; c) D18-grob-Rb-ig; d) D19-grob-Ca-ig	104
Abbildung 65: FESEM-Aufnahmen einer Wafer-Oberfläche nach selektivem Rückätzen der Silbermetallisierung mit der Dispersion D18-grob-Rb-ig mit HNO ₃ (eingebrannt bei 900 °C) im Elementkontrast mit 300-facher Vergrößerung	105
Abbildung 66: <i>in-situ</i> -Kontaktwiderstandsmessungen von Silber-Glas-Dispersionen zu Silicium in Abhängigkeit des Netzwerkwandlers im Glas nach der thermischen Vorbehandlung dieser bei gleichem Einbrandprofil: a) D16-grob-Li-ig; b) D17-grob-Na-ig; c) D18-grob-Rb-ig; d) D19-grob-Ca-ig.....	107
Abbildung 67: spezifische Kontaktwiderstände von Silbermetallisierungen auf Solarzellen eingebrannt bei 900 °C in Abhängigkeit des Netzwerkwandlers im für die jeweilige Dispersion verwendeten Glas nach der thermischen Vorbehandlung: schwarz – D16-grob-Li-ig; rot – D17-grob-Na-ig; grün – D18-grob-Rb-ig sowie blau – D19-grob-Ca-ig.....	107
Abbildung 68: Elektrische Kenndaten von Solarzellen in Abhängigkeit vom Netzwerkwandler im für die Silberdispersion verwendeten Glas nach der thermischen Vorbehandlung (schwarz – D16-grob-Li-ig; rot – D17-grob-Na-ig; grün – D18-grob-Rb-ig; blau – D19-grob-Ca-ig) und der Soll-Spitzeinbrandtemperatur in Zone 4: a) serieller Widerstand; b) Shunt-Widerstand; c) Füllfaktor; d) Effizienz	108
Abbildung 69: Lichtmikroskop-Aufnahmen von Leiterzügen auf Solarzellen (Einbrandtemperatur 900 °C) in Abhängigkeit des in der Dispersion verwendeten Glases und Position auf dem Wafer: a) D16-grob-Li-ig / Waferrand; b) D18-grob-Rb-ig / Waferrand; c) D16-grob-Li-ig / neben Busbar; d) D18-grob-Rb-ig / neben Busbar.....	110
Abbildung 70: Schwindungskurven von Gläsern vor (schwarz) und nach (rot) der thermischen Vorbehandlung in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min: a)Glas-PI-Sb-ig; b) Glas-PI-Pb-ig.....	111

Abbildung 71: Lineare Schwindung von Gläsern (gestrichelt) sowie der zugehörigen Silberdispersionen (Linien) vor (schwarz) und nach (rot) der thermischen Vorbehandlung in Abhängigkeit des polyvalenten Ions im Glas sowie der Temperatur bei einer Heizrate von 10 K/min: a) Glas-PI-Sb-ig; b) Glas-PI-Pb-ig..... 112

Abbildung 72: FESEM-Aufnahmen von Querschliffen der Silbermetallisierungen (eingebrannt bei jeweils 900 °C) im Elementkontrast mit 10.000-facher Vergrößerung in Abhängigkeit des verwendeten Glases: a) D20-grob-Sb-ig; b) D21-grob-Pb-ig. Markierungen werden im Text erläutert..... 113

Abbildung 73: FESEM-Aufnahmen von Rückätzungen (nach HNO₃) der Silbermetallisierungen (eingebrannt bei jeweils 900 °C) im Elementkontrast mit 10.000-facher Vergrößerung in Abhängigkeit des verwendeten Glases: a) D20-grob-Sb-ig; b) D21-grob-Pb-ig. Markierungen werden im Text erläutert..... 114

Abbildung 74: FESEM-Aufnahme der Waferoberfläche nach selektivem Rückätzen der Silbermetallisierung D20-grob-Sb-ig mit Aufnahmeorten (links) der gemessenen EDX-Spektren (rechts) 115

Abbildung 75: *in-situ*-Kontaktwiderstandsmessungen von Silber-Glas-Dispersionen zu Silicium in Abhängigkeit des polyvalenten Ions im für die Silberdispersionen verwendeten Glas nach der thermischen Vorbehandlung bei gleichem Einbrandprofil: a) D20-grob-Sb-ig und b) D21-grob-Pb-ig 116

Abbildung 76: spezifische Kontaktwiderstände von Silbermetallisierungen auf Solarzellen eingebrannt bei 900 °C in Abhängigkeit des polyvalenten Ions im für die Silberdispersionen verwendeten Glas nach der thermischen Vorbehandlung: schwarz – D16-grob-Li-ig; rot – D20-grob-Sb-ig; grün – D21-grob-Pb-ig..... 116

Abbildung 77: Elektrische Kenndaten von Solarzellen in Abhängigkeit des polyvalenten Ions im für die Silberdispersionen verwendeten Glas nach der thermischen Vorbehandlung (schwarz – D16-grob-Li-ig; rot – D20-grob-Sb-ig; grün – D21-grob-Pb-ig) und der Soll-Spitzeinbrandtemperatur in Zone 4: a) serieller Widerstand; b) Shunt-Widerstand; c) Füllfaktor; d) Effizienz..... 117

- Abbildung 78: Lineare Schwindungen von Silberdispersionen (blau) mit jeweils 5 Vol% folgender Gläser (rot): a) G590 sowie b) G592. Gestrichelte, senkrechte Linien zeigen die in Abbildung 79 beziehungsweise Abbildung 80 angegebenen Temperaturen der Abbruchbrände an, welche anhand von charakteristischen Punkten der jeweiligen linearen Schwindung bestimmt wurden 119
- Abbildung 79: FESEM-Aufnahmen von Querschliffen von Mehrlagenaufbauten des Glas-NZV-0.33 und Silber: a) halbe Schwindung Silber-Glas-Dispersion 502 °C; b) Sinterende Silber-Glas-Dispersion 601 °C; c) Sinterbeginn Glas 565 °C. Markierungen werden im Text erläutert..... 120
- Abbildung 80: FESEM-Aufnahmen von Querschliffen von Mehrlagenaufbauten des Glases G592 und Silber: a) halbe Schwindung Silber-Glas-Dispersion 621 °C; b) Sinterende Silber-Glas-Dispersion 742 °C; c) Sinterbeginn Glas 424 °C. Markierungen werden im Text erläutert 121
- Abbildung 81: Links – Querschliff einer Vorderseitenmetallisierung mit gekennzeichneten Phasen (Silber, Glas und Silicium); rechts – schematische Darstellung des Grenzgefüges zwischen Metallisierung und Wafer (grau – Silber, hellblau – Glas, dunkelblau – Wafer) mit den Prozessen des Silbertransportes während des Einbrandes: 1 – Silberlösung ins Glas unter Oxidation, 2 – Silbertransport im Glas durch Diffusion und Konvektion und 3 – Silberausscheidung durch Reduktion des Silbers..... 123
- Abbildung 82: Kurzschlussstrom (links) und Leerlaufspannung (rechts Solarzellen in Abhängigkeit von der für die Vorderseitenmetallisierung verwendeten Dispersion (schwarz – D1-grob-0.44; rot – D2-grob-0.40; grün – D3-grob-0.33) und der Soll-Spitzeinbrandtemperatur in Zone 4..... VI
- Abbildung 83: FESEM-Querschliff der Grenzfläche Glas-NW-Li und dem groben Silber mit Aufnahmeorten (links) der gemessenen, exemplarisch gezeigten EDX-Spektren (rechts) VI
- Abbildung 84: FESEM-Querschliff der Grenzfläche Glas-NW-Rb und dem groben Silber mit Aufnahmeorten (links) der gemessenen, exemplarisch gezeigten EDX-Spektren (rechts)VII
- Abbildung 85: FESEM-Querschliff der Grenzfläche Glas-NW-Ca und dem groben Silber mit Aufnahmeorten (links) der gemessenen, exemplarisch gezeigten EDX-Spektren (rechts)VII

Abbildung 86: Kurzschlussstrom (links) und Leerlaufspannung (rechts) von Solarzellen in Abhängigkeit vom Netzwerkwandler im für die Silberdispersion verwendeten Glas (schwarz – D4-grob-Li, rot – D5-grob-Na, grün – D6-grob-Rb sowie blau – D7-grob-Ca) und der Soll-Spitzeneinbrandtemperatur in Zone 4 VIII

Abbildung 87: FESEM-Querschliff der Grenzfläche Glas-PI-Sb und dem groben Silber mit Aufnahmeorten (links) der gemessenen, exemplarisch gezeigten EDX-Spektren (rechts) .. VIII

Abbildung 88: FESEM-Querschliff der Grenzfläche Glas-PI-Pb und dem groben Silber mit Aufnahmeorten (links) der gemessenen, exemplarisch gezeigten EDX-Spektren (rechts) IX

Abbildung 89: Kurzschlussstrom (links) und Leerlaufspannung (rechts) in Abhängigkeit vom polyvalenten Ion im für die Ag-Dispersionen verwendete Glas (schwarz – D4-grob-Li; rot – D8-grob-Sb; grün – D9-grob-Pb) und der Soll-Spitzeneinbrandtemperatur in Zone 4... IX

Abbildung 90: Kurzschlussstrom (links) und Leerlaufspannung (rechts in Abhängigkeit der KGV des verwendeten Silberpulvers in der Metallisierung (schwarz – D03-grob-0.33; rot – D10-mittel-0.33; grün – D11-fein-0.33) und der Soll-Spitzeneinbrandtemperatur in Zone 4 .. X

Abbildung 91: Kurzschlussstrom (links) und Leerlaufspannung (rechts) in Abhängigkeit von anorganischen Additiven (schwarz – D3-grob-0.33; rot – D15-grob-0.33-TiH₂; grün – D13-grob-0.33-ZnCO₃; blau – D12-grob-0.33-Ag₂O; olivgrün – D14-grob-0.33-KMnO₄). X

Abbildung 92: XRD-Spektrum des Glas-NW-Li-ig. Schwarze Linie – aufgenommenes Spektrum; farbige Symbole – Reflexlagen der aufgeführten Verbindung nach Literaturdaten XI

Abbildung 93: XRD-Spektrum des Glas-NW-Rb-ig. Schwarze Linie – aufgenommenes Spektrum; farbige Symbole – Reflexlagen der aufgeführten Verbindung nach Literaturdaten XI

Abbildung 94: XRD-Spektrum des Glas-NW-Ca-ig. Schwarze Linie – aufgenommenes Spektrum; farbige Symbole – Reflexlagen der aufgeführten Verbindung nach Literaturdaten XII

Abbildung 95: Kurzschlussstrom (links) und Leerlaufspannung (rechts) in Abhängigkeit vom Netzwerkwandler im für die Silberdispersion verwendeten Glas nach der thermischen Vorbehandlung (schwarz – D16-grob-Li-ig; rot – D17-grob-Na-ig; grün – D18-grob-Rb-ig; blau – D19-grob-Ca-ig) und der Soll-Spitzeneinbrandtemperatur in Zone 4 XII

Abbildung 96: XRD-Spektrum des Glas-PI-Sb-ig. Schwarze Linie – aufgenommenes Spektrum; farbige Symbole – Reflexlagen der aufgeführten Verbindung nach Literaturdaten XIII

Abbildung 97: XRD-Spektrum des Glas-PI-Pb-ig. Schwarze Linie – aufgenommenes Spektrum; farbige Symbole – Reflexlagen der aufgeführten Verbindung nach Literaturdaten XIII

Abbildung 98: Kurzschlussstrom (links) und Leerlaufspannung (rechts in Abhängigkeit des polyvalenten Ions im für die Silberdispersionen verwendeten Glas nach der thermischen Vorbehandlung (schwarz – D16-grob-Li-ig; rot – D20-grob-Sb-ig; grün – D21-grob-Pb-ig) und der Soll-Spitzeinbrandtemperatur in Zone 4 XIV

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einteilung von Oxiden nach ihrer Funktion in Gläsern und deren Koordinationszahl (KZ) sowie der zugehörige Feldstärkenbereich: Netzbildner, Netzwandler sowie Zwischenoxide ^[54,55,57]	22
Tabelle 2: Verwendete Silberpulver mit Herstellerbezeichnung, Korngrößenverteilung und zugehöriger FESEM-Aufnahme des initialen Pulvers	41
Tabelle 3: Zusammensetzung der Gläser Glas-NZV-0.44, Glas-NZV-0.40 und Glas-NZV-0.33 aus Kapitel 4.1.1 in mol% sowie Verhältnis Netzwandler zu Zwischenoxiden und deren optische Basizität.....	42
Tabelle 4: Zusammensetzung der Gläser Glas-NW-Li , Glas-NW-Na, Glas-NW-Rb und Glas-NW-Ca aus Kapitel 4.1.2 in mol% sowie die optische Basizität	42
Tabelle 5: Zusammensetzung der Gläser Glas-PI-Sb und Glas-PI-Pb aus Kapitel 4.1.3 in mol% und deren optische Basizität.....	43
Tabelle 6: Übersicht der Mahldauer und verwendeten Mahlaggregate sowie die erreichten KGV	44
Tabelle 7: Zusammensetzung aller in dieser Arbeit verwendeten Silber-Glas-Dispersionen ..	46
Tabelle 8: Auflistung der im XRD-Spektrum des Glas-NW-Na-ig gefundenen kristallinen Phasen sowie deren farbliche Codierung in Abbildung 61	98
Tabelle 9: Auflistung der in XRD-Spektren gefundenen kristallinen Phasen der Gläser Glas-NW-Li-ig, Glas-NW-Rb-ig und Glas-NW-Ca-ig	99
Tabelle 10: Auflistung der in XRD-Spektren gefundenen kristallinen Phasen der Gläser Glas-PI-Sb-ig und Glas-PI-Pb-ig	112

Danksagung

Mein Dank für die Bereitstellung des Themas und Begutachtung der Arbeit gilt in erster Linie Herrn Prof. Michaelis sowie Herrn Prof. Rademann für die Übernahme des Zweitgutachtens. Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn Dr. Partsch für die Möglichkeit des Promovierens in seiner Abteilung und vor allem für die Unterstützung am Ende der Promotionszeit bedanken.

Besonders möchte ich mich bei all den Kollegen im betriebsamen Alltag bedanken, welche jeden Tag den Rahmen dieser Arbeit gebildet haben. Kathrin Reinhardt möchte ich für die Unterstützung im Allgemeinen und bei den experimentellen Anfängen bedanken. Meinen Bürokollegen Dörte Wagner und Sebastian Schwinzer, welche jederzeit für Rat, Tat und Kaffee zur Verfügung standen. Des Weiteren all den Menschen, welche direkt oder indirekt im Rahmen Arbeit mitgewirkt haben: Maria Striegler und Sabine Fischer für die mehr als zahlreichen FESEM-Aufnahmen und den wunderbaren Kellerstunden, Manuela Schmidt für die aufopferungsvollen Partikelgrößenanalysen – auch noch zu später Stunde – sowie Ingrid Eichler für das Erschmelzen der teilweise doch besonderen Gläser. Horst Gießmann für die Unterstützung bei der elektrischen Charakterisierung, Marion Müller und Matthias Bräunig für all die Antworten während der Pastenherstellung und Nancy Hofmann für die Unterstützung im Labor. Für den Feinschliff des Korrekturlesens möchte ich mich zu dem bei meinem Vater bedanken. Außerdem möchte ich mich bei Dr. Uli für die Beratung bei all den Einreiche-Formalitäten bedanken.

Zudem gilt mein Dank meiner Frau Juliane sowie Erik Schulze für die fachlichen Korrekturen und der steten Unterstützung motivationstechnischer sowie zerstreuer Natur. Insbesondere der Schlusspurt wäre ohne euch beide nicht möglich gewesen.