

Das Wasserstoff-Modell der Bor-Sauerstoff-Regeneration

Dissertation

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

vorgelegt von

Svenja Wilking

an der

Universität
Konstanz



Mathematisch-Naturwissenschaftliche Sektion
Fachbereich Physik

Tag der mündlichen Prüfung: 17.02.2017

1. Referent: Prof. Dr. Giso Hahn

2. Referent: Prof. Dr. Johannes Boneberg

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	I
1 MOTIVATION	5
2 BOR-SAUERSTOFF-DEFEKTE IN SILIZIUM	9
2.1 Rekombinationsaktive Defekte in Silizium	9
2.2 Oberflächenpassivierung	11
2.3 Probenherstellung	12
2.4 Degradation durch Bor-Sauerstoff Defekte	13
2.5 Modelle zur BO-Degradation	14
3 DAS 3-ZUSTANDS-MODELL DER BO-DEFEKTE	16
3.1 Beobachtung des Regenerationseffekts	16
3.2 Definition der Defektzustände	17
3.3 Definition der Übergangsraten	18
3.4 Mathematische Beschreibung der Defektkinetik	19
3.5 Temperaturabhängigkeit der Übergangsraten	20
3.6 Separation der Defektumwandlungskanäle	22
3.7 Experimentelle Durchführung von Regenerationsmessungen	29
3.8 Stabilität und Reaktionsgleichgewicht	31
4 LADUNGSTRÄGERINJEKTION UND DIE VERGLEICHBARKEIT VON REGENERATIONSUNTERSUCHUNGEN	36
4.1 Korrektur von Unterschieden in der Beleuchtungsintensität	36
4.2 Verallgemeinerung der Injektionskorrektur	40
4.3 Korrektur der Hintergrund-Lebensdauer	42

5	EINFLUSS DER OBERFLÄCHENBESCHICHTUNG AUF DIE BO-REGENERATION	45
5.1	Untersuchungen zur Regenerationskinetik: Stand der Technik	45
5.2	Hydrogenierung von Silizium	46
5.3	Einfluss der H-Quellschicht auf die BO-Regeneration	49
5.4	Zusammenfassung	55
6	HYDROGENIERUNG IM WASSERSTOFFPLASMA	56
6.1	Probenpräparation	56
6.2	Regenerationsmessungen	59
6.3	Zusammenfassung	60
7	EINFLUSS VON FEUERSCHRITTEN AUF DIE BO-REGENERATION	62
7.1	Charakterisierung der Hochtemperatur-Feuerschritte	62
7.2	Auswirkungen von Spitzentemperatur und Peakbreite auf die Regeneration	64
7.3	Einfluss der Abkühlrate auf die Regeneration	68
7.4	Einfluss der Feuerparameter auf die Lebensdauer im annealten Zustand	72
7.5	Zusammenfassung	74
8	BEREITSTELLUNG VON WASSERSTOFF FÜR DIE BO-REGENERATION	75
8.1	Wasserstoff-Bindungskonfigurationen in Silizium	75
8.2	Tempereschritte bei mittleren Temperaturen	78
8.3	Die Rolle von gebundenem Wasserstoff für die Regeneration	80
8.4	Zusammenfassung	83
9	EINFLUSS VON VERUNREINIGUNGEN	85
9.1	Phosphor-Diffusion	85
9.2	Interstitieller Sauerstoff	87
9.3	Dotanden	89
9.4	Zusammenfassung	96

10 DAS H-MODELL DER BO-REGENERATION	97
10.1 Hydrogenierung des Si-Substrats	97
10.2 Bereitstellung von H während der Regeneration	98
10.3 Wasserstoffpassivierung von BO-Defekten	100
10.4 Die Destabilisierung im wasserstoffbasierten Regenerationsmodell	102
10.5 Zusammenfassung	103
11 HIGH-SPEED-REGENERATION	104
11.1 Maximale Regenerationstemperatur	104
11.2 Experimentelle Realisierung	107
11.3 Limitierungen für Regenerationsprozesse	110
11.4 Laser-Regeneration	114
11.5 Zusammenfassung	116
12 FAZIT	117
13 AUSBLICK	120
LITERATURVERZEICHNIS	122
PUBLIKATIONEN	136
DANKSAGUNG	138

1 Motivation

Die Solarenergie ist dabei, ihr Nischendasein zu verlassen. Weltweit steigt der Anteil der Photovoltaik an der Gesamtmenge der erzeugten elektrischen Energie. Diese Entwicklung bedeutet auch, dass die Photovoltaik nun in Konkurrenz zu etablierten Methoden der Stromgewinnung tritt, insbesondere zu fossilen Energieträgern sowie der Kernkraft. Global gesehen entscheidet letztlich der Markt darüber, wie auf der Erde in Zukunft Strom erzeugt werden wird. Also ist der Preis das alles entscheidende Kriterium. Wer das Ziel einer weltweiten Wende hin zu regenerativen Energien fördern möchte, wird aus diesem Grund das Ziel anstreben, mehr regenerativ erzeugte elektrische Energie für weniger Geld zur Verfügung zu stellen.

Für die Photovoltaik-Branche, die sich inmitten der Turbulenzen befindet, die mit solch einer weltweiten Bewegung und deren vielfältigen Verwicklungen einhergeht, lässt sich daraus die Forderung nach immer günstiger zu produzierenden Solarzellen mit immer höherem Wirkungsgrad ableiten. Da es hierbei schwierig ist, gleichzeitig die Qualität der Solarzellen zu steigern und die eingesetzten Kosten zu senken, ergibt sich daraus ein Optimierungsproblem mit zwei Lösungsmöglichkeiten: Entweder der Entwicklung teurerer Solarzellen mit höherem Wirkungsgrad oder günstigerer mit vergleichsweise geringerem Wirkungsgrad. Die Entscheidung für einen der beiden Wege hängt unter anderem ab von den einzusetzenden Materialkosten, von der Anzahl und Komplexität der Prozessschritte bei der Zellherstellung sowie vom erzielbaren Wirkungsgrad. Im Bereich der Silizium-basierten Photovoltaik dominiert momentan (noch) die klassische und mit wenigen Prozessschritten relativ einfach herzustellende Solarzelle mit vollständig metallisierter Rückseite den Markt; diese ermöglicht aber kaum noch Steigerungen im Wirkungsgrad. Finanzielle Vorteile könnten hier fast ausschließlich durch geringere Materialkosten erwirtschaftet werden. Für einen gewissen Energieertrag ist aber in jedem Fall eine größere Modulfläche vonnöten als wenn die einzelne Solarzelle einen höheren Wirkungsgrad aufweist. Da alle Installationskosten von Solarmodulen, die mit der Anlagenfläche skalieren, ebenfalls mit dem Wirkungsgrad skalieren, besitzen Solarzellen mit höheren Wirkungsgraden deshalb gleich doppelten Vorteil. Bleibt die Frage: wie ist dieser höhere Wirkungsgrad zu erreichen?

Bisher wird die Leistungsfähigkeit der Standard-Solarzellen zu einem wesentlichen Teil begrenzt durch elektrische Verluste an der vollständig metallisierten Rückseite der Zelle, so dass hier ein lohnender Ansatzpunkt besteht. Diese Überlegung führte bereits zur Entwicklung von Zellkonzepten mit lokalen Kontakten auf der Zellrückseite, z.B. dem PERC-Design (Passivated Emitter and Rear Contact [Blak 89]). PERC-Zellen besitzen ein deutlich höheres Wirkungsgradpotential als bisherige Standard-Zellen, benötigen aber ein aufwändigeres und damit teureres Produktionsverfahren. Um diese Zusatzkosten auszugleichen, ist es deshalb von substantieller Bedeutung, das Potential der neuen Zellstrukturen bestmöglich auszuschöpfen. Dies wiederum ist nur durch den Einsatz von hochwertigem Silizium als Ausgangsmaterial überhaupt möglich. Auf Grund fallender Silizium-Preise scheint dies finanziell kein größeres Problem mehr darzustellen und nach dem

Czochralski (Cz)-Verfahren hergestelltes Silizium wird so vorteilhaft gegenüber dem günstigeren, aber aus elektronischer Sicht weniger hochwertigen, multikristallinen Silizium.

Als nächstes stellt sich die Frage der Dotierung: Phosphor-dotiertes n-Typ-Silizium kann von höherer elektronischer Qualität sein als Bor-dotiertes p-Typ-Silizium. Allerdings ist es aufwändiger und damit effektiv teurer herzustellen. Ein zusätzlicher Stolperstein stellt für viele Hersteller von Silizium-Solarzellen die Tatsache dar, dass die meisten bisherigen Prozessanlagen auf die Bearbeitung von p-Typ-Silizium ausgelegt sind, so dass eine Umstellung auf n-Typ-Ausgangsmaterial mit hohen zusätzlichen Kosten verbunden wäre. Die Materialentscheidung würde aus diesen Gründen häufig zugunsten von p-Typ Cz-Silizium als Basismaterial ausfallen, hätte genau dieses Material nicht mit einem sehr speziellen Problem zu kämpfen: Bedingt durch das benutzte Kristallisationsverfahren enthält Cz-Silizium eine hohe Konzentration an Sauerstoff. Gemeinsam mit dem dotierten Bor verursacht dieser sogenannte Bor-Sauerstoff (BO)-Defekte, welche dazu führen, dass aus diesem Material hergestellte Solarzellen innerhalb weniger Tage unter Lichteinwirkung merklich degradieren [Fisc 74] [Glun 01] [Both 06]. Dies kann zu Wirkungsgradeinbußen von bis zu 10%_{rel.} führen und macht damit alle Vorteile zunichte, die von dem ansonsten hochwertigen Ausgangsmaterial zu erwarten gewesen wären [Walt 16].

Man kann versuchen dieses Problem zu verringern, indem man die Konzentrationen von Bor und Sauerstoff im Silizium reduziert. In Bezug auf Sauerstoff ist dies möglich, erfordert aber ein ausgeklügeltes und dementsprechend teures Kristallisationsverfahren. Bor kann theoretisch durch Gallium ersetzt werden. Da dieses aber einen ungünstigeren Segregationskoeffizienten besitzt, ist es schwierig und wiederum teuer, einen kompletten Kristall mit annähernd konstanter Dotierung herzustellen, was für die Produktion von Silizium-Solarzellen wünschenswert ist. Die Methode der Wahl war deshalb bisher die Reduktion der Bor-Konzentration. Dadurch konnte der Degradationseffekt zwar nicht verhindert, aber deutlich verringert werden. Allerdings sinkt gleichzeitig zwangsläufig auch die Leitfähigkeit des Kristalls, was zwar für klassische, auf der Rückseite vollständig metallisierte Solarzellen, kein größeres Problem darstellte; moderne Konzepte wie die PERC-Technologie erfordern aber zur vollen Nutzung ihres Potentials eine relativ hohe Querleitfähigkeit innerhalb der Zelle und damit eine hohe Dotierung. Es wäre also wünschenswert, das Problem der lichtinduzierten Degradation ohne Änderung des Basismaterials zu erreichen.

Ideal wäre also eine prozesstechnische Lösung des Problems der Bor-Sauerstoff-Degradation, wie sie 2006 von Herguth *et al.* gefunden wurde. Dabei handelt es sich um das sogenannte Regenerationsverfahren, das in der Lage ist, dem Degradationseffekt entgegen zu wirken und so den Wirkungsgrad von aus Cz-Silizium hergestellten p-Typ-Solarzellen dauerhaft auf dem hohen Niveau zu stabilisieren, welches das jeweilige Zelldesign ohne den negativen Einfluss von Bor-Sauerstoff-Defekten ermöglichen würde [Herg 06a] [Herg 06b] [Herg 06c]. Das Verfahren, das aus der kombinierten Anwendung von Ladungsträgerinjektion und einer leichten Erhöhung der Zelltemperatur besteht, besitzt somit ein großes Potential.

Einige Probleme verhinderten bisher aber die Anwendung in der industriellen Solarzellenfertigung. Insbesondere schien das Regenerationsverfahren nicht immer zu funktionieren, wobei nicht klar war, welche Bedingungen für eine erfolgreiche Durchführung erfüllt sein müssen. Des Weiteren nahm das Verfahren mindestens eine Zeitdauer von einigen Minuten in Anspruch, was eine kostengünstige Integration in die industrielle Fließbandfertigung von Solarzellen ausschloss.

Da kein Erklärungsansatz für den Regenerationsprozess an sich zur Verfügung stand, gab es auch keine Möglichkeit abzuschätzen, ob die genannten Probleme unüberwindbare physikalische Ursachen haben, die eine Weiterentwicklung des Verfahrens ausschließen würden, oder ob es sich um rein technisch zu lösende Optimierungsprobleme handeln könnte. Dazu addiert sich der Umstand, dass Solarzellenhersteller gegenüber ihren Kunden langjährige Garantien auf ihre Produkte geben müssen, so dass auch eine zuverlässige Aussage über die Langzeit-Stabilität des Wirkungsgrads nach Durchführung eines Regenerationsverfahrens vonnöten ist. Ohne jegliche Kenntnis über die physikalisch zu Grunde liegenden Vorgänge ist dies jedoch eine sehr risikobehaftete Spekulation.

Aus diesen Problemen ergeben sich die Ziele dieser Arbeit: Es wird untersucht werden, wie sich sowohl verschiedene Materialzusammensetzungen, vor allem aber verschiedene bei der Solarzellenherstellung relevante Prozesse auf das Regenerationsverhalten von Bor-Sauerstoff-Defekten auswirken. Dabei soll geklärt werden, welche Bedingungen notwendigerweise erfüllt sein müssen, damit der Regenerationsprozess zuverlässig funktioniert und seine Kinetik vorhersehbaren Gesetzmäßigkeiten folgt. Darauf aufbauend soll ein Modell erarbeitet werden, das diese Abhängigkeiten erklären kann und aus dem auch mögliche Einflüsse verschiedener Prozessschritte abgeleitet werden können. Abschließend sollen alle Erkenntnisse über die Kinetik des Regenerationsprozesses zusammengeführt werden, um die Gesamtprozessdauer möglichst so zu verringern, dass sich das Regenerationsverfahren in die industrielle Fließbandfertigung von Solarzellen integrieren lässt.

Diesen Zielen entsprechend ist die vorliegende Arbeit folgendermaßen aufgebaut: In den Kapiteln 2 bis 4 wird nach einer kurzen Einführung zum Stand des Wissens über Bor-Sauerstoff-Defekte mittels Simulation der zu untersuchende Parameterraum bezüglich der Regenerationsreaktion festgelegt sowie ein Standard-Prozess für die Probenherstellung und die Regenerationsuntersuchung definiert. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf den Kriterien, die erfüllt sein müssen, damit verschiedene Proben aussagekräftig miteinander verglichen werden können. Daran schließen sich Simulationen und experimentelle Untersuchungen zur Langzeitstabilität des durch eine Regeneration erreichten Zustands der Bor-Sauerstoff-Defekte an. In den Kapiteln 5 bis 8 werden die Auswirkungen verschiedener Prozessschritte auf die Regenerationskinetik untersucht, in Kapitel 9 liegt der Schwerpunkt auf materialbedingten Einflüssen. In Kombination aus beidem wird schließlich in Kapitel 10 ein wasserstoffbasiertes Modell zur Regeneration von Bor-Sauerstoff-Defekten vorgestellt, aus dem sich in Kapitel 11 ein schneller, industriell umsetzbarer Regenerationsprozess ableiten wird.

Es soll an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass diese Arbeit von vorne beginnend einem logischen Aufbau folgt, der sicherstellen soll, dass die Inhalte eines jeden Kapitels nachvollziehbar sind und alle dafür notwendigen Informationen rechtzeitig zur Verfügung gestellt werden. So soll Kapitel für Kapitel ein Verständnis für die komplexen Zusammenhänge aufgebaut werden, die zwischen den verschiedenen Aspekten der Regeneration von Bor-Sauerstoff-Defekten herrschen. Es wird deshalb an keiner Stelle eine erschöpfende Darstellung von Grundlagen der Halbleiterphysik oder möglicher experimenteller Methoden erfolgen, die über das für dieses Verständnis notwendige Maß hinausgehen. Insbesondere werden eigene Vorarbeiten und Veröffentlichungen auf die gleiche Weise in die Argumentationskette eingebunden wie die Arbeiten

anderer. Alle bisherigen Veröffentlichungen der Autorin dieser Arbeit werden im Text mit dem Kürzel [Wilk] referenziert, so dass jederzeit erkennbar bleibt, welche Inhalte auf bereits veröffentlichten eigenen Arbeiten basieren.

Grundlagen der Halbleiterphysik (z.B. [Ibac 09] [Kitt 69]) und der Physik der Solarzelle (z.B. [Goet 97]) sind in der einschlägigen Fachliteratur zu finden und werden im Folgenden vorausgesetzt. Englische Fachbegriffe, deren deutsche Entsprechungen nicht geläufig verwendet werden, werden nicht übersetzt.

2 Bor-Sauerstoff-Defekte in Silizium

Der Wirkungsgrad von realen Solarzellen erreicht nie ganz das theoretisch erreichbare Maximum. Bei vielen Solarzellen rührt ein wesentlicher Teil der Wirkungsgrad-Limitierung von der Rekombination von Elektron-Loch-Paaren innerhalb der Solarzelle her. Diese kann über verschiedene Rekombinationskanäle ablaufen, wobei in industriell hergestellten Silizium-Solarzellen unter Betriebsbedingungen die Rekombination an verschiedenartigen Defekten ein zentrales Problem darstellt [Rein 06] [Walt 16]. Rekombinationsaktive Defekte begrenzen die Lebensdauer der unter Beleuchtung erzeugten Ladungsträger und damit auch den Wirkungsgrad der Solarzellen.

Die Bor-Sauerstoff-Defekte (BO-Defekte), die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden sollen, gehören zu diesen rekombinationsaktiven Defekten. Sie entstehen nicht erst während der Herstellung von Solarzellen, sondern befinden sich grundsätzlich innerhalb des Volumens von Wafern aus Cz-Silizium, weshalb ihr Verhalten an Silizium-Wafern untersucht werden kann. Fertige Solarzellen eignen sich aus verschiedenen Gründen nicht zur Untersuchung der Kinetik von BO-Defekten [Hies 16], unter anderem weil sich dort viele verschiedene Effekte überlagern können. Folglich sollen hier nur die wichtigsten für diese Arbeit relevanten Rekombinationsmechanismen vorgestellt werden, die nicht nur in der fertigen Solarzelle eine Rolle spielen, sondern auch das elektronische Verhalten der hier eingesetzten Probenstrukturen wesentlich beeinflussen (die Probenherstellung wird in Kap. 2.3 beschrieben).

2.1 Rekombinationsaktive Defekte in Silizium

Im Halbleiter Silizium (Si) können durch Absorption von Photonen Elektron-Loch-Paare entstehen, deren Lebensdauer durch verschiedene Rekombinationsmechanismen begrenzt ist. Die elektronische Qualität lebensdauersensitiver Bauteile wie Solarzellen hängt deshalb wesentlich davon ab, welche Rekombinationsmechanismen wie stark wirken. Defektstellen im Siliziumgitter wie Fremdatome oder Störungen der Gittersymmetrie können in einigen Fällen die Rekombination von Elektron-Loch-Paaren in Silizium fördern und damit die Ladungsträgerlebensdauer verringern. Diese rekombinationsaktiven Defekte limitieren die Ladungsträgerlebensdauer in Silizium, wenn die Dotierkonzentration in der für Solarzellen üblichen Größenordnung von $\sim 10^{16}$ Atome/cm³ liegt und gleichzeitig im Vergleich zur Dotierkonzentration eher niedrige Überschussladungsträgerkonzentrationen herrschen, wie sie von Photonenflüssen in der Größenordnung der natürlichen Sonneneinstrahlung auf der Erde erzeugt werden.

Der zu Grunde liegende Rekombinationsmechanismus wird in der Theorie von Shockley, Read und Hall [Hall 52] [Shoc 52] beschrieben und geht von einem zweistufigen Prozess aus, bei dem Defekte Zwischenniveaus innerhalb der Si-Bandlücke erzeugen, so dass die Energiebarriere für die

Rekombination von Elektron-Loch-Paaren durch die kurzzeitige Besetzung dieses Zwischenniveaus erheblich gesenkt wird. In diesem Fall wird die Wahrscheinlichkeit sowohl des Einfangs/der Emission eines Elektrons aus dem/in das Leitungsband als auch des Einfangs/der Emission eines Loches aus dem/in das Valenzband durch die Position des Defektniveaus innerhalb der Bandlücke bestimmt. Besonders stark rekombinationsaktiv sind Defekte, die Zwischenniveaus nahe der Bandlückenmitte erzeugen. Die folgenden Ausführungen orientieren sich an [Goet 97].

Unter einigen durchaus realistischen Annahmen (siehe [Goet 97], S. 52) ergibt sich die Rekombinationsrate R von Elektron-Loch-Paaren an einer Defektstelle zu

$$R = \frac{v_{th} N_t (np - n_i^2)}{(1/\sigma_p)(n + n_1) + (1/\sigma_n)(p + p_1)} \quad (2.1)$$

mit v_{th} : thermische Geschwindigkeit (ca. 10^7 cm/s bei 300 K), n bzw. p : gesamte Elektronen- bzw. Löcherkonzentration, N_t : Defektdichte, σ_n bzw. σ_p : Einfangquerschnitt für Elektronen bzw. Löcher (je in der Größenordnung von 10^{-15} cm²), n_i : intrinsische Ladungsträgerdichte. Außerdem ist

$$n_1 = n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right) \quad \text{und} \quad p_1 = n_i \exp\left(\frac{E_i - E_t}{kT}\right) \quad (2.2)$$

mit E_t : Energie des Defektniveaus, E_i : Energie des intrinsischen Fermi-niveaus, k : Boltzmann-Konstante, T : absolute Temperatur.

Die Ladungsträgerlebensdauern stellen Einfangzeiten für Elektronen bzw. Löcher dar und werden nun definiert als

$$\frac{1}{\tau_{no}} := N_t \sigma_n v_{th} \quad \text{für Elektronen} \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{\tau_{po}} := N_t \sigma_p v_{th} \quad \text{für Löcher} \quad (2.3)$$

und es gilt

$$R = \frac{\Delta n}{\tau} \quad \text{und} \quad np - n_i^2 = \Delta n (\Delta n + n_0 + p_0) \quad (2.4)$$

mit n_0 bzw. p_0 : Elektronen- bzw. Löcherkonzentration im thermischen Gleichgewicht und Δn : Überschussladungsträgerdichte.

Damit ergibt sich für die Ladungsträgerlebensdauer

$$\tau = \frac{\tau_{no}(p_0 + p_1 + \Delta n) + \tau_{po}(n_0 + n_1 + \Delta n)}{p_0 + n_0 + \Delta n} \quad (2.5)$$

Bei Niedriginjektion ist in p-dotiertem Silizium die Bedingung

$$p \gg n, \Delta n, n_1, p_1 \quad (2.6)$$

für Defekte nahe der Bandlückenmitte gut erfüllt, so dass die Ladungsträgerlebensdauer limitiert ist durch die Elektronen als Minoritäten

und es gilt

$$\tau = \tau_n = \frac{1}{N_t \sigma_n v_{th}} \propto \frac{1}{N_t} \quad (2.7)$$

Das bedeutet, dass die Minoritätsladungsträgerlebensdauern umgekehrt proportional zur Dichte rekombinationsaktiver Defekte sind und eine Änderung dieser Dichte sich in einer Änderung der messbaren Minoritätsladungsträgerlebensdauer (im Folgenden: *Lebensdauer*) äußert:

$$\Delta N_t = N_{t2} - N_{t1} = \frac{1}{\sigma_n v_{th}} \left(\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1} \right) \propto \left(\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1} \right) =: N^* \quad (2.8)$$

Die Größe N^* wird im Folgenden als *normierte Defektdichte* bezeichnet. Sie ist proportional zur tatsächlichen Defektdichte und besitzt die Einheit $[N^*] = s^{-1}$.

Im Allgemeinen liegt jedoch nicht nur ein einziger rekombinationsaktiver Defekt vor, der die zu messende Ladungsträgerlebensdauer beeinträchtigt, sondern es muss zumindest zwischen Oberflächen- und Volumendefekten unterschieden werden. Tatsächlich wird in den meisten Fällen eine effektive Lebensdauer gemessen, die sich aus der im Volumen herrschenden Lebensdauer $\tau_{Volumen}$ und der durch die Oberfläche begrenzten Lebensdauer $\tau_{Oberfläche}$ ergibt zu

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{Volumen}} + \frac{1}{\tau_{Oberfläche}} \quad (2.9)$$

Im Zentrum dieser Arbeit steht der sogenannte Bor-Sauerstoff (BO) Defekt, der durch ein komplexes metastabiles Verhalten – abhängig von äußeren Temperatur- und Injektionsbedingungen – zwischen rekombinationsaktiven und -inaktiven Formen wechseln kann, wodurch sich Änderungen der Dichte seiner rekombinationsaktiven Variante ergeben. Dies äußert sich in Änderungen der messbaren effektiven Ladungsträgerlebensdauer, wodurch die Untersuchung der Defektkinetik experimentellen Methoden zugänglich wird.

Für eine zuverlässige Messung der Änderung rekombinationsaktiver Volumendefekte muss die Oberfläche zum einen eine möglichst konstante Rekombinationsaktivität besitzen, zum anderen muss sie zumindest so rekombinationsarm sein, dass Änderungen der Volumen-Lebensdauer um einen Faktor 10 (z.B. von 30 μs auf 300 μs) messbar sind. Dies kann durch die Verwendung von speziellen Beschichtungen auf der Oberfläche der zu untersuchenden Si-Wafer näherungsweise erreicht werden.

2.2 Oberflächenpassivierung

Ein Si-Wafer besitzt eine große Oberfläche, an der die Symmetrie des Silizium-Kristalls insofern unterbrochen ist, als dass nicht mehr jedes Si-Atom von vier Bindungspartnern umgeben ist. Viel-

mehr bestehen an der Oberfläche ungesättigte Bindungen, welche unter Ladungsträgerinjektion Rekombinationszentren darstellen und somit die effektive Lebensdauer der erzeugten freien Ladungsträger drastisch reduzieren. Dieser unerwünschte Effekt kann mit Hilfe von geeigneten dielektrischen Oberflächenbeschichtungen zumindest teilweise unterbunden werden.

Die Wirkung dieser sogenannten Passivierschichten lässt sich zurückführen auf zwei unabhängige Mechanismen: Dielektrika besitzen ortsfeste Ladungen, welche die beiden mobilen Ladungsträger Elektronen bzw. Löcher selektiv anziehen bzw. abstoßen und so ein Ungleichgewicht an der Grenzfläche erzeugen. Da Rekombination von Elektron-Loch-Paaren jedoch nur auftreten kann, wenn beide Ladungsträgerarten aufeinander treffen, verringert sich so die Rekombinationsaktivität der Si-Dielektrikum-Grenzfläche (Feldeffektpassivierung) [Kim 80] [Aber 00]. Der zweite Mechanismus lässt sich auf chemische Bindungen zurückführen: Ungesättigte Atombindungen an der Grenzfläche werden durch Atome der Oberflächenbeschichtung abgesättigt. Wenn das Energieniveau der so passivierten Bindung außerhalb der Bandlücke liegt, geht dadurch die Rekombinationsaktivität verloren [Aber 00]. Eine besondere Rolle kommt hierbei Wasserstoffatomen zu, die auf Grund ihrer geringen Größe und hohen Beweglichkeit [Wier 56] in der Lage sind, ungesättigte Bindungen besonders effektiv zu passivieren [Pear 87]. Zusätzlich kann Wasserstoff unter geeigneten Bedingungen bis tief in den Si-Kristall diffundieren und auch dort rekombinationsaktive Zentren wie einige Gitterstörungen oder Fremdstoffe passivieren [Lude 99]. Wasserstoffhaltige Oberflächenbeschichtungen sind die Wasserstoffquelle der Wahl, wenn die Passivierung der Oberfläche durch Feldeffekt und chemische Passivierung verknüpft werden soll mit Wasserstoffpassivierung von Defekten an der Grenzfläche und im Volumen des Si-Kristalls (z.B. [Aber 00]).

2.3 Probenherstellung

Hier soll dargelegt werden, wie die in dieser Arbeit verwendeten Proben typischerweise hergestellt werden. Abweichungen von diesen „Standard-Proben“ werden an Ort und Stelle gesondert aufgeführt. Es werden hier ausschließlich sogenannte Lebensdauer-Proben hergestellt, die dazu geeignet sind, Änderungen der Ladungsträgerlebensdauer zu messen, da auf diese Weise Änderungen der effektiven Dichte der rekombinationsaktiven Defekte bestimmt werden können (siehe auch 2.1).

Nach dem Czochralski (Cz)-Verfahren (Informationen zu den verschiedenen Kristallisationsverfahren können der einschlägigen Literatur zur Halbleiterphysik entnommen werden (z.B. [Maha 99]) hergestellte, 200 μm dicke Bor-dotierte Si-Wafer mit einem spezifischen Widerstand von $1,5 \pm 0,3 \Omega\text{cm}$ und einem interstitiellen Sauerstoffgehalt von $6 \pm 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ werden per Laser in $5 \times 5 \text{ cm}^2$ große Quadrate geschnitten und beschriftet. Die Oberfläche wird mit Hilfe eines Ätzschrittes in heißer NaOH-Lösung (22%ig, 80°C , 8 min) von Sägeschaden befreit, bevor die Proben zunächst in verdünnter Salzsäure (5%ig, 10 min), gefolgt von verdünnter Flußsäure (2%ig, 2 min) gereinigt werden. Um möglichst viele der im Material noch vorhandenen Verunreinigungen

zu entfernen, erfolgt dann ein Getterschritt [Cuev 97] in Form einer POCl_3 -Diffusion (~ 1 h bei $\sim 840^\circ\text{C}$, Leitfähigkeit der dadurch entstehenden diffundierten Schicht: $\sim 50 \Omega/\square$). Das dabei gebildete Phosphorsilikatglas wird im Anschluss in verdünnter Flusssäure (2%ig, 2 min) abgeätzt, wodurch gleichzeitig dem System die Verunreinigungen entzogen werden, die sich während des Hochtemperaturschrittes in dieser Schicht angereichert haben. Im Anschluss wird die gesamte diffundierte Schicht mittels einer chemischen Politurlösung (7 min in einer Lösung aus 98 ml Flusssäure (50%ig), 234 ml Essigsäure (99,8%ig), mit Salpetersäure (65%ig) aufgefüllt auf 1,8 l) entfernt, wobei zur Verbesserung der Homogenität des Ätzvorgangs die Proben alle paar Sekunden in der Lösung bewegt werden. Die erhöhte Ladungsträgerrekombination innerhalb dieser Schicht würde die folgenden Untersuchungen sowie die Interpretation der Ergebnisse unnötig erschweren. Die Probendicke beträgt schließlich $160 \pm 10 \mu\text{m}$. Darauf folgt eine RCA-Reinigung [Kern 70] (10 min in SC1 ($\text{NH}_3 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1:1:5$), 2 min in 2%iger HF, 10 min in SC2 ($\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1:1:8$), 2 min in 2%iger HF). Abschließend werden $75 \pm 5 \text{ nm}$ hydriertes amorphes Siliziumnitrid ($\text{a-SiN}_x\text{:H}$) per PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) beidseitig als Oberflächenpassivierschicht und Wasserstoffquelle aufgebracht. Dafür wird eine Niederfrequenz-Anlage der Fa. Centrotherm eingesetzt, die mit einem direkten Plasma arbeitet und bei 450°C ein Gasverhältnis von $\text{SiH}_4:\text{NH}_3 = 1:11$ verwendet. Ein Feuerschritt für $\sim 10 \text{ s}$ (Peakbreite bei ca. 550°C) bei einer Spitztemperatur von $T_{\text{Probe}} = 800 \pm 10^\circ\text{C}$ (im Durchlaufofen der Fa. Centrotherm bei 5400 mm/min , $T_{\text{Set}} = 855^\circ\text{C}$) dient schließlich der Aktivierung der Oberflächenpassivierung sowie dem Eintreiben von Wasserstoff ins Si-Volumen. So entsteht ein möglichst einfaches, symmetrisches Probensystem mit homogenem Si-Volumen und einer möglichst homogenen, einschichtigen Oberflächenbeschichtung. Ohne die schädliche Wirkung von rekombinationsaktiven BO-Defekten werden so typischerweise Ladungsträgerlebensdauern im Bereich $350\text{--}400 \mu\text{s}$ erzielt. Aktive BO-Defekte (siehe 2.4) limitierten diese Werte auf ca. $40 \pm 10 \mu\text{s}$, so dass zwischen beiden Extremen ausreichend Spielraum für die messtechnische Erfassung von Unterschieden und Änderungen besteht.

2.4 Degradation durch Bor-Sauerstoff Defekte

Bereits 1973 präsentierten Fischer und Pschunder [Fisc 74] ihre Beobachtungen bezüglich eines Degradationseffekts, der nur in mit Bor hochdotiertem ($1 \Omega\text{cm}$) Czochralski-Silizium (Cz) auftritt und sich negativ auf die elektrischen Kenngrößen von Solarzellen, bspw. ihren Wirkungsgrad, auswirkt (weder in $10 \Omega\text{cm}$ Cz noch in $1 \Omega\text{cm}$ oder $10 \Omega\text{cm}$ Float-Zone (FZ) Silizium wurde ein vergleichbarer Degradationseffekt gefunden). Sie zeigten, dass die Lebensdauer dieser Proben unter Beleuchtung abnimmt, bis sie auf einem niedrigeren Niveau sättigt. Der komplette Prozess erwies sich als reversibel durch einen Ausheilschritt (*Annealing*) bei 200°C im Dunkeln für einige Minuten. Fischer und Pschunder führten diese Effekte auf das Erzeugen bzw. Ausheilen rekombinationsaktiver Zentren zurück. Des Weiteren stellten sie fest, dass die Geschwindigkeit des Degradations-

prozesses sowohl von der Beleuchtungsintensität als auch der Temperatur abhängt. Viele Jahre später ergaben Untersuchungen von Knobloch *et al.*, dass sich der gleiche Effekt auch im Dunkeln erzielen lässt, wenn an eine aus entsprechendem Material hergestellte Solarzelle eine Vorwärtsspannung angelegt wird. Folglich ist als Ursache nicht direkt die Absorption von Photonen anzunehmen, sondern vielmehr die dadurch erzeugten Überschussladungsträger [Knob 96]. Detailliertere Untersuchungen ergaben außerdem, dass die Lebensdauerdegradation in zwei unabhängigen Stufen erfolgt, einer schnellen Degradation, die bei Raumtemperatur innerhalb weniger Sekunden bis Minuten abgeschlossen ist sowie einer langsamen, welche die sich langfristig einstellende Defektkonzentration bestimmt und damit entscheidend ist für die Effizienz der aus den betroffenen Materialien hergestellten Solarzellen [Both 05a]. Dementsprechend soll auf die schnelle, aber langfristig irrelevante, Degradation hier nicht weiter eingegangen werden.

2.5 Modelle zur BO-Degradation

Der für die beschriebene Lebensdauerdegradation verantwortliche rekombinationsaktive Defekt wurde mit DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) nie gefunden, was auf eine Defektkonzentration von deutlich unter 10^{12} cm^{-3} schließen lässt [Schm 04] und damit eine direkte Defektcharakterisierung beinahe unmöglich macht; folglich müssen indirekte Methoden zum Einsatz kommen.

Die Charakterisierung der elektronischen Defekteigenschaften ergab, dass der für die Degradation verantwortliche rekombinationsaktive Defekt ein Energieniveau in der oberen Hälfte nahe der Mitte der Silizium-Bandlücke ($E_C - E_t = 0,41 \text{ eV}$; E_C : Energie der Leitungsbandkante, E_t : Energie des Defektniveaus) besitzen muss und einen stark asymmetrischen Einfangquerschnitt für Elektronen und Löcher besitzt ($\sigma_n/\sigma_p = 9,3$), was auf eine positive Gesamtladung des Defektes im degradierten Zustand hinweist [Rein 03]. Die thermische Aktivierungsenergie E_A wurde zu $E_A = 0,4 \text{ eV}$ [Schm 02] bis $0,46 \text{ eV}$ [Glun 03] bestimmt und die Aktivierungsrate sättigt oberhalb einer Beleuchtungsintensität von 10 mW/cm^2 (0,1 Sonnen) [Schm 04]. Folglich tritt der Degradationseffekt bereits bei Raumtemperatur unter schwacher Beleuchtung auf. Neueste Untersuchungen weisen darauf hin, dass unter Hochinjektion (bei einer Beleuchtungsintensität in der Größenordnung von 100 Sonnen) wieder eine Abhängigkeit der Degradationsrate von der Intensität auftreten könnte [Hame 16].

Zusätzlich wurde untersucht, ob der Degradationseffekt Materialabhängigkeiten aufweist, insbesondere, ob sich verschiedene Verunreinigungen in Si-Wafern auf die zu beobachtende Lebensdauerdegradation auswirken. Schmidt *et al.* konnten zeigen, dass der Degradationseffekt mit zunehmender Bor-Konzentration stärker ausgeprägt ist, während er bei anders dotierten Proben (Gallium bzw. Phosphor-dotiert) gar nicht auftritt [Schm 97]. Auch in vergleichbar stark dotiertem multikristallinem Silizium, das durch einen deutlich geringeren Gehalt an interstitiellem Sauerstoff gekennzeichnet ist, findet man einen deutlich abgeschwächten Degradationsprozess. Die Autoren schlugen deshalb einen rekombinationsaktiven Bor-Sauerstoff (BO) Defekt als Ursache für die ursprünglich von Fischer und Pschunder [Fisc 74] beschriebene Degradation vor [Schm 97]. Die

Bestimmung der Abhängigkeit der finalen Defektkonzentration von Bor- und interstitieller Sauerstoffkonzentration ergab schließlich eine Proportionalität der Defektkonzentration zu $[O_i]^2$ und zu $[B]$ bzw. zur Akzeptorkonzentration N_A [Schm 04]. Erste Untersuchungen an kompensiertem bzw. co-dotiertem Material, im dem Phosphor und/oder Gallium zusätzlich zu Bor als Dotierstoff verwendet wurde, lassen nun eine Unterscheidung zwischen letzteren Größen zu, wobei sich eine Proportionalität zwischen der um den Sauerstoffeinfluss bereinigten Defektdichte $N_i/[O_i]^2$ und der absoluten Borkonzentration zeigte [Fors 14]. Weitere Beiträge zu diesem Thema finden sich in [Lim 10b] [Geil 11]. In kompensiertem n-Typ Silizium, das ausreichende Mengen an Bor und Sauerstoff enthält, wurde ebenfalls Degradation auf Grund von BO-Defekten festgestellt [Schu 10] [Roug 11], eine umfassende Beschreibung befindet sich in [Niew 15] [Niew 16]. Da der Fokus dieser Arbeit aber nicht auf der Kinetik der Degradationsreaktion liegen soll, wird hierauf nicht weiter eingegangen.

Auf Basis der verschiedenen experimentellen Ergebnisse wurden unterschiedliche Modelle über die mögliche Zusammensetzung der BO-Defekte entwickelt, wobei unterschiedliche Formen von Bor (substitutionell oder interstitiell) diskutiert werden [Voro 10] [Voro 11] [Walt 12], aber auch mehrere Möglichkeiten, wie Sauerstoff in die Degradationsreaktion involviert sein könnte [Adey 04] [Cran 10] [Muri 11] [Chen 13]. Einer der ersten Versuche, die BO-Degradation auf atomarer Ebene zu beschreiben, ging davon aus, dass unter Ladungsträgerinjektion Sauerstoff-Dimere in Silizium diffundieren können und deren Anlagerung an Bor-Atome die rekombinationsaktiven BO-Defekte erzeugt [Adey 04]. Nach Ausschluss dieser Möglichkeit [Voro 13], wird nun ein Defektmodell favorisiert, das von einer bei hohen Temperaturen eingefrorenen latenten Defektformation ausgeht [Voro 10]. Diese könnte sich unter Ladungsträgerinjektion in eine rekombinationsaktive Variante umwandeln, welche sich durch einen Ausheilschritt bei leicht erhöhten Temperaturen ($\sim 200^\circ\text{C}$ für einige Minuten) wieder destabilisieren und in die latente, inaktive Form zurücktransformieren lässt. Die Frage, welche Rolle genau sowohl Sauerstoff als auch Bor bei der Defektbildung und -aktivierung spielen, ist Gegenstand aktueller Forschung. Das momentan am meiste diskutierte Modell von Voronkov und Falster [Voro 14] nimmt an, dass sowohl substitutionelles Bor B_s als auch eine mobile Spezies, z.B. interstitielles Bor B_i , in die Defektbildung involviert sind und Sauerstoff diese zwar indirekt beeinflusst, aber nicht notwendigerweise selbst Teil des Defektes ist. Dieser Ansatz beinhaltet die Ergebnisse aller bisherigen Untersuchungen zur BO-korrelierten Degradation; allerdings ist er in seinen Aussagen recht allgemein gehalten und dadurch wenig spezifisch, so dass eindeutige experimentelle Belege noch ausstehen.

Im Folgenden ist mit *BO-Defekt* immer der Defekt gemeint, welcher in Silizium auftritt, das sowohl Bor als auch Sauerstoff enthält, unter Ladungsträgerinjektion rekombinationsaktiv wird und die in diesem Kapitel beschriebenen elektronischen Eigenschaften besitzt. Durch die Wortwahl soll keine Stellung genommen werden zur tatsächlichen Defektzusammensetzung oder zur Art und Weise seiner Entstehung.

3 Das 3-Zustands-Modell der BO-Defekte

3.1 Beobachtung des Regenerationseffekts

2006 stellten Herguth *et al.* fest, dass sich die elektrischen Parameter einer auf Grund von BO-Defekten degradierten Solarzelle wieder erholen können, wenn sie einem sogenannten Regenerationsverfahren unterzogen wird [Herg 06c]. Dieses besteht aus einer Kombination von Ladungsträgerinjektion in eine Solarzelle und leicht erhöhten Temperaturen (typischerweise 60-200°C) [Herg 06a]. Die Ladungsträgerinjektion kann dabei optisch durch Beleuchtung oder elektrisch durch Anlegen einer externen Spannung erfolgen. Die *Regeneration* kann zu einer vollständigen Erholung der Ladungsträgerlebensdauer und folglich der elektrischen Solarzellenparameter führen. Der so erzielte regenerierte Zustand scheint unter Beleuchtung bei Raumtemperatur stabil zu sein, kann aber bei höheren Temperaturen wieder destabilisiert werden (Aktivierungsenergie $E_{A, Destabilisierung} \approx 1,0$ eV, gemessen an Zellen) [Herg 06c].

Die Regenerationsreaktion selbst ist thermisch aktiviert ($E_{A, Regeneration} \approx 0,6$ eV, gemessen an Zellen) [Herg 06c] und läuft bei Erhöhung der Injektion beschleunigt ab [Herg 08]. In Lebensdauerproben äußert sich die Regeneration in einer Erholung der Lebensdauer bzw. Reduktion der rekombinationsaktiven BO-Defekte mit der Zeit (Abb. 3.1).

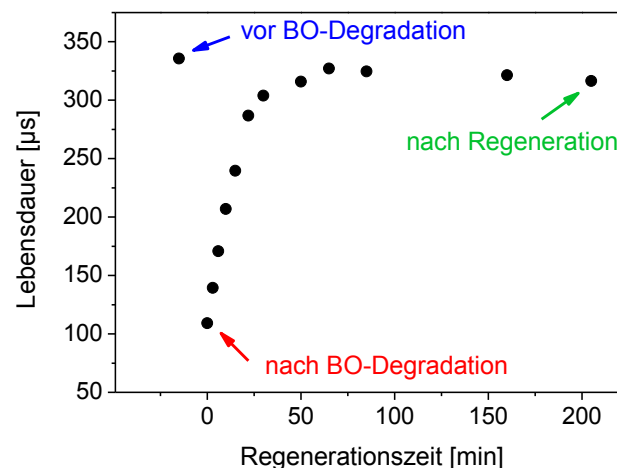


Abb. 3.1: Erholung der effektiven Lebensdauer während der BO-Regeneration. Der erste Datenpunkt entspricht dem initialen Lebensdauerwert vor Beginn der BO-Degradation, der zweite nach deren Abschluss. Darauf folgt die Verbesserung der Ladungsträgerlebensdauer während des Regenerationsverfahrens bis zur Sättigung (hier bei 130°C, ~1 Sonne).

3.2 Definition der Defektzustände

Durch den neuen Reaktionspfad der Regeneration musste das bis zu diesem Zeitpunkt verbreitete 2-Zustands-Modell (annealter und degradiertes Zustand) der BO-Defekte mit zwei Übergängen (Degradation und Annealing) um den regenerierten Zustand auf ein 3-Zustandsmodell mit nunmehr bis zu sechs möglichen Übergängen erweitert werden [Herg 06a]. Die drei Zustände (A) annealt, (B) degradiert und (C) regeneriert, unterscheiden sich insbesondere bezüglich Rekombinationsaktivität und Stabilität unter Ladungsträgerinjektion. Mit dem regenerierten Zustand wird sowohl die Regenerationsreaktion eingeführt, die diesen füllen kann, als auch eine Destabilisierungsreaktion, welche den regenerierten Zustand wieder leeren kann. Der direkte Übergang vom annealten in den regenerierten Zustand wurde nie gefunden und der genaue Pfad der Destabilisierungsreaktion ist unklar. Da es experimentell keinen Unterschied macht und sich im Laufe dieser Arbeit herausstellen wird, dass die Destabilisierung am wahrscheinlichsten das Gegenstück zur Regeneration darstellt, also den Übergang vom regenerierten Zustand C in den degradierten Zustand B, kommt im Folgenden das in Abb. 3.2 gezeigte, dem aktuellen Stand der Forschung angepasste und soweit wie möglich vereinfachte 3-Zustands-Modell zum Einsatz [Wilk 15].

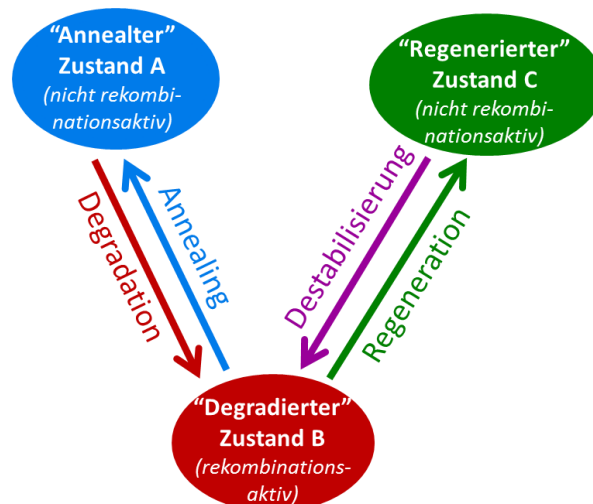


Abb. 3.2: Pfade der Übergangsreaktionen zwischen den drei verschiedenen Zuständen des BO-Defektes, die sich insbesondere bezüglich Rekombinationsaktivität und Stabilität unter Beleuchtung unterscheiden.

3.3 Definition der Übergangsraten

Die folgenden Ausführungen basieren auf der Annahme, dass es drei Zustände des BO-Defekts gibt und dass zwischen ihnen vier verschiedene Übergänge mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten auftreten und sich überlagern (Abb. 3.2). Tab. 3-1 und Tab. 3-2 fassen alle bisher beobachteten Übergangsreaktionen mit ihren typischen Abhängigkeiten und Aktivierungseigenschaften zusammen und definieren die zugehörigen Raten.

Tab. 3-1: Übergangsreaktionen zwischen den verschiedenen Zuständen des BO-Defekts sowie zugehörige Raten und deren wichtigste Abhängigkeiten (in B-dotiertem Si). Dabei ist: *T*: Temperatur, *I*: Beleuchtungsintensität, *[B]*: Bor-Konzentration. Die Defektzustände wurden in Abb. 3.2 definiert.

Übergang	Zustände	Rate	typische Bedingungen	Abhängigkeiten
Degradation	A → B	a	25-60°C / hell	T, [B], (I unklar)
Annealing	B → A	b	Ab 150°C / dunkel	T
Regeneration	B → C	c	100-230°C / hell	T, I, Material, Prozess
Destabilisierung	C → B	d	Ab 200°C / dunkel	T

Tab. 3-2: Übergangsreaktionen zwischen den verschiedenen Zuständen des BO-Defekts sowie deren Aktivierungseigenschaften.

Übergang	Rate	Aktivierungsenergie E_A (eV)	Charakteristische Frequenz (s ⁻¹)	Rate bei 200°C (min ⁻¹)
Degradation	a	0,46 [Schm 02] [Glun 03]	$4 \cdot 10^5$ [Both 06]	1,55 (extrapol. von 30°C) [Schm 02]
Annealing	b	1,32 [Rein 02] [Schm 04]	$1 \cdot 10^{13}$ [Both 06]	4,0 [Schm 04]
Regeneration	c	1,0 [Wilk 14a]	$1,25 \cdot 10^{10}$ [Wilk 14a]	0,03 [Lim 11a] bis 24,0 [Wilk 14a]
Destabilisierung	d	$\geq 1,25$ [Wilk 14a]	$\leq 5 \cdot 10^9$ [Wilk 14a]	0,015 [Wilk 14a]

Die Aktivierungsenergien von Regeneration und Destabilisierung wurden erstmals an Solarzellen bestimmt von A. Herguth [Herg 10]. Messungen anhand von Lebensdauerproben führten zu ähnlichen, aber leicht höheren Werten. Diese Problematik wird in Kap. 12 und ausführlich in [Hies 16] diskutiert. Die zugehörigen Messungen wurden in [Wilk 14a] beschrieben und werden im Folgenden vorausgesetzt. Das gleiche gilt für die Beschreibung der Destabilisierungsreaktion.

Das Verhältnis der Übergangsraten der verschiedenen Reaktionspfade bestimmt die zeitliche Entwicklung der Verteilung der BO-Defekte auf die drei Zustände und damit die Rekombinationsaktivität einer Si-Probe sowie deren Änderung unter Ladungsträgerinjektion. Aus den unterschiedlichen Aktivierungsenergien der vier Übergangreaktionen ergibt sich qualitativ folgende Grobeinteilung: In nicht regenerierten Proben, die im Dunkeln getempert werden, tritt nur die Annealing-Reaktion auf. Die Frage, ob Degradation, Annealing oder Regeneration unter Beleuchtung überwiegen, hängt von Temperatur, Injektion, Probenbeschaffenheit und Prozessführung ab. Die Destabilisierungsreaktion, welche die höchste Aktivierungsenergie der vier Übergänge besitzt, tritt schließlich vor allem bei regenerierten Proben auf, die höheren Temperaturen ausgesetzt sind. Die genauen Zusammenhänge werden in Kap. 3.6 untersucht.

3.4 Mathematische Beschreibung der Defektkinetik

Eine mathematische Repräsentation der Übergänge im 3-Zustands-Modell wurde 2010 von Herguth *et al.* vorgestellt [Herg 10]. Dabei werden zeitlich konstante Übergangsraten sowie eine zeitlich konstante Gesamt-Defektkonzentration angenommen. Alle in diesem Kapitel verwendeten Formeln sind aus [Herg 10] entnommen, wo auch die hier nicht genutzten vollständigen Übergangsgleichungen zu finden sind (s. auch [Herg 06b]).

Für alle folgenden Berechnungen im Folgenden sei N_i mit $i = [A;B;C]$ die Defektkonzentration im Zustand i mit $N_{i0} := N_i(t=0)$ und $i_\infty := N_i(t \rightarrow \infty)$. Die Übergangsraten sind gemäß Tab. 3-1 definiert (a : Degradation, b : Annealing, c : Regeneration, d : Destabilisierung). Der regenerierte Zustand C sei zum Startzeitpunkt grundsätzlich als unbesetzt angenommen ($N_{C0} = 0$). Dann gilt für den zeitlichen Verlauf der Besetzung $N_i(t)$:

$$N_A(t) = A_\infty + A^- e^{-(\varphi-\omega)t} + A^+ e^{-(\varphi+\omega)t} \quad (3.1)$$

$$N_B(t) = B_\infty + B^- e^{-(\varphi-\omega)t} + B^+ e^{-(\varphi+\omega)t} \quad (3.2)$$

$$N_C(t) = 1 - N_A(t) - N_B(t) \quad (3.3)$$

mit
$$A_\infty = \frac{d(b+c)}{\vartheta} \quad (3.4)$$

$$B_\infty = \frac{ad}{\vartheta} \quad (3.5)$$

und
$$A^\pm = \frac{1}{2} \left(1 \mp \frac{\varphi}{\omega} \right) (N_{A0} - A_\infty) \mp \frac{1}{2\omega} (-aN_{A0} + bN_{B0}) \quad (3.6)$$

$$B^\pm = \frac{1}{2} \left(1 \mp \frac{\varphi}{\omega} \right) (N_{B0} - B_\infty) \mp \frac{1}{2\omega} (aN_{A0} - (b + c)N_{B0}) \quad (3.7)$$

wobei gilt
$$\vartheta = ac + d(a + b + c) \quad (3.8)$$

$$\varphi = \frac{1}{2} (a + b + c + d) \quad (3.9)$$

$$\omega^2 = \varphi^2 - \vartheta \quad (3.10)$$

Alle Gleichungen in diesem Kapitel sind auf die gesamte BO-Defektkonzentration $N = N_A + N_B + N_C$ normiert.

Experimentell kann nur die Besetzung des rekombinationsaktiven degradierten Zustands B direkt gemessen werden, da dieser die Minoritätsladungsträgerlebensdauer limitiert. Für die Langzeitstabilität der Lebensdauer ist jedoch die Besetzung des regenerierten Zustands von zentraler Bedeutung. Grundsätzlich lässt sich nun die Besetzung aller drei Zustände zeitabhängig aus den Raten der beteiligten Übergangsreaktionen berechnen. Da die Raten temperaturabhängig sind, hängt auch der Verlauf der Besetzung der Zustände (unter anderem) von der Temperatur ab.

3.5 Temperaturabhängigkeit der Übergangsraten

Alle Raten der vier Übergangsreaktionen sind thermisch aktiviert gemäß Arrhenius, so dass ihr Zusammenspiel insgesamt sehr stark temperaturabhängig ist. Dabei gilt allgemein bei Temperatur T (in K):

$$\text{Rate}(T) = \text{Rate}(T_{Ref}) \cdot \exp \left[\frac{E_A}{k_B} \left(\frac{1}{T_{Ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (3.11)$$

mit Referenztemperatur T_{Ref} (K), Aktivierungsenergie E_A (eV) und Boltzmann-Konstante k_B (eV/K). Als Referenztemperatur T_{Ref} wird für jede Übergangsreaktion ein Wert gewählt, bei dem die jeweilige Rate im Allgemeinen hinreichend gut experimentell von den anderen separiert werden kann und in einer Messdauer von maximal wenigen Stunden bestimmbar ist.

Hier sei

$$\text{Degradation: } T_{Ref,a} = 60^\circ\text{C} \quad (3.12)$$

$$\text{Annealing: } T_{Ref,b} = 200^\circ\text{C} \quad (3.13)$$

$$\text{Regeneration: } T_{Ref,c} = 130^\circ\text{C} \quad (3.14)$$

$$\text{Destabilisierung: } T_{Ref,d} = 200^\circ\text{C} \quad (3.15)$$

Die bei dieser Referenztemperatur gemessenen Raten werden im Folgenden als *Referenzraten* bezeichnet. Typische Werte sind

$$\text{Degradation: } a_{Ref} = a(T_{Ref,a} = 60^\circ\text{C}) = 0,015 \text{ min}^{-1} \quad [\text{Both 06}] \text{ (ca. } 1,5 \text{ } \Omega\text{cm)} \quad (3.16)$$

$$\text{Annealing: } b_{Ref} = b(T_{Ref,b} = 200^\circ\text{C}) = 4,0 \text{ min}^{-1} \quad [\text{Both 06}] \quad (3.17)$$

$$\text{Destabilisierung: } d_{Ref} = d(T_{Ref,d} = 200^\circ\text{C}) = 0,015 \text{ min}^{-1} \quad [\text{Wilk 14a}] \quad (3.18)$$

Der Wert $c(T_{Ref,c} = 130^\circ\text{C})$ hängt nicht nur von der Temperatur, sondern auch von allen weiteren Parametern ab, welche die Regenerationskinetik beeinflussen (s. Kap. 10 für eine Kurzübersicht). Typische Regenerationsraten bei 130°C liegen aber im Bereich von $0,02 \text{ min}^{-1}$ bis $0,2 \text{ min}^{-1}$.

Konkret ergeben sich damit die folgenden Temperaturabhängigkeiten für die vier Übergangsreaktionen mit den Aktivierungsenergien aus Tab. 3-2 (für Temperaturen in $^\circ\text{C}$):

$$\text{Degradation: } a(T) = a_{Ref} \cdot \exp\left[\frac{0,46 \text{ eV}}{k_B} \left(\frac{1}{(60+273)} - \frac{1}{T+273}\right)\right] \quad (3.19)$$

$$\text{Annealing: } b(T) = b_{Ref} \cdot \exp\left[\frac{1,32 \text{ eV}}{k_B} \left(\frac{1}{(200+273)} - \frac{1}{T+273}\right)\right] \quad (3.20)$$

$$\text{Regeneration: } c(T) = c_{Ref} \cdot \exp\left[\frac{1,00 \text{ eV}}{k_B} \left(\frac{1}{(130+273)} - \frac{1}{T+273}\right)\right] \quad (3.21)$$

$$\text{Destabilisierung: } d(T) = d_{Ref} \cdot \exp\left[\frac{1,25 \text{ eV}}{k_B} \left(\frac{1}{(200+273)} - \frac{1}{T+273}\right)\right] \quad (3.22)$$

Der hier genutzte Wert der Aktivierungsenergie der Destabilisierung stellt eine untere Grenze dar [Wilk 14a]. Alternativ können die Raten auch mittels der in der Literatur (s. Tab. 3-2) zu findenden charakteristischen Frequenzen berechnet werden; hier wurde aber die Darstellung relativ zu einer Referenz-Messtemperatur gewählt, damit jeder die hier verwendeten Werte leicht mit seinen eigenen Standard-Werten vergleichen kann. Besonders bezüglich der Regenerationsreaktion sei darauf hingewiesen, dass die gemessenen Regenerationsraten grundsätzlich, v.a. aber mit zuneh-

mender Temperatur, von der theoretischen Rate c abweichen, da die gemessene Regenerationsrate in Wirklichkeit ein Effektivwert ist, der sich aus allen gleichzeitig ablaufenden Übergangsreaktionen (d.h. im Falle der Regeneration aus allen vier) auf komplizierte Weise zusammensetzt (s. Kap. 3.4). Nur, wenn die Regeneration bei den gewählten Bedingungen sehr viel schneller abläuft als die anderen Reaktionen, stimmen die theoretisch angenommene Rate c und die gemessene (effektive) Regenerationsrate quasi überein.

3.6 Separation der Defektumwandlungskanäle

Unter gegebenen äußeren Bedingungen bestimmt das Verhältnis der Reaktionsraten der vier Übergänge – Degradation, Annealing, Regeneration und Destabilisierung – die Kinetik der BO-Defekte, d.h. ihre zeitabhängige Verteilung auf die drei möglichen Zustände annealt (A), degradiert (B) und regeneriert (C). Durch eine geschickte Wahl von Temperatur und Beleuchtung lassen sich alle vier Übergänge experimentell bis zu einem gewissen Grad voneinander trennen. Wie gut dies unter welchen Bedingungen tatsächlich realisierbar ist, wird im Folgenden erörtert.

Teile dieses Kapitels wurden auch in [Wilk 15] veröffentlicht.

3.6.1 Degradation

Die Degradationsreaktion tritt thermisch aktiviert unter Beleuchtung auf und überlagert sich zwangsläufig mit dem Annealing. Regeneration und Destabilisierung können durch geeignete Wahl von Probe und Bearbeitungsprozess (Zusammenfassung s. Kap. 10) hinreichend unterdrückt werden ($c \approx d \approx 0$), wodurch sich das 3-Zustands-Modell auf zwei Zustände (annealt und degradiert) mit zwei möglichen Übergängen (Degradation und Annealing) reduziert. Startend aus dem annealten Zustand ($N_{A0} = 1$, $N_{B0} = 0$, $N_{C0} = 0$) ergibt sich dann folgende Entwicklung für $N_A(t)$ bzw. $N_B(t)$:

$$N_B(t) = \frac{a}{a+b} (1 - e^{-(a+b)t}) \quad (3.23)$$

$$N_A(t) = 1 - N_B(t). \quad (3.24)$$

Damit sättigt N_B bei einem Wert, der sich aus dem Verhältnis von a und b ergibt, wobei unter geringer Beleuchtung (0,2 Sonnen) bei 40°C typischerweise ungefähr $a/b \approx 2 \cdot 10^4$ gilt (aus den in Kap. 3.5 gegebenen Werten), d.h. es findet eine zu 99,995% vollständige Degradation statt (Abb. 3.3, durchgezogene Linien).

Wird allerdings die Degradationsreaktion an Proben gemessen, die grundsätzlich in der Lage sind zu regenerieren (und damit auch zu destabilisieren), verkompliziert sich die Lage; insbesondere im Fall von schnell regenerierenden Proben, die bei 0,2 Sonnen eine Referenz-Regenerationsrate

von $c_{Ref}(130^\circ\text{C}) = 0,007 \text{ min}^{-1}$ aufweisen können (Abb. 3.3, gestrichelte Linien, Rate nach Formel (4.5) extrapoliert von Messungen bei 1 Sonne). Dadurch erhält man bei langen Beleuchtungszeiten einen leicht veränderten Verlauf der Zustandsbesetzungen, wobei der regenerierte Zustand auf Kosten des degradierten Zustands zunehmend besetzt wird.

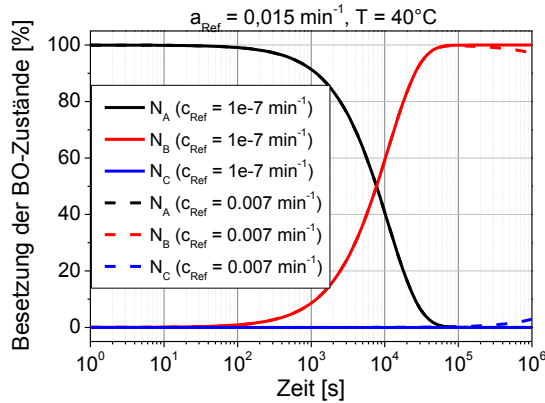


Abb. 3.3: Degradation aus dem annealten Zustand für eine Probe, die nicht regenerieren kann (durchgezogene Linien) und eine schnell regenerierbare Probe (gestrichelte Linien); je bei 40°C , 0,2 Sonnen.

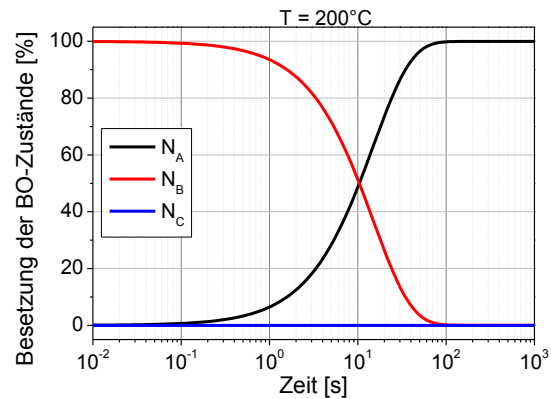


Abb. 3.4: Annealing einer bis zur Sättigung degradierten Probe bei 200°C im Dunkeln. Alle anderen Übergänge werden experimentell unterdrückt.

3.6.2 Annealing

Da die Annealing-Reaktion keine Beleuchtung benötigt, lässt sie sich eindeutig von den anderen Übergängen trennen und die entsprechende Zeitkonstante ist eindeutig bestimmbar, wenn als Ausgangspunkt eine bis zur Sättigung degradierte Probe verwendet wird ($N_{B0} \approx 1$, $N_{A0} \approx 0$, $N_{C0} = 0$), die im Dunkeln getempert wird ($a = c = d = 0$). Damit erhält man

$$N_B(t) = N_{B0}(e^{-bt}) = 1 \cdot (e^{-bt}) = 1 - N_A(t) \quad (3.25)$$

und somit bei einer typischen Temperatur von 200°C (ohne Beleuchtung) den in Abb. 3.4 gezeigten Verlauf der Besetzung des annealten bzw. des degradierten BO-Zustands. Dabei ist $b_{Ref}(200^\circ\text{C}) = 4,0 \text{ min}^{-1}$.

3.6.3 Regeneration

Unter Regenerationsbedingungen, d.h. bei leicht erhöhter Temperatur und Beleuchtung, treten alle Übergänge gleichzeitig auf, wobei ihre Raten je nach genauer Wahl von Temperatur und Injektion in der gleichen Größenordnungen liegen können. Im typischen Injektionsbereich ($> 0,1$ Sonnen, aber keine Hochinjektion) hängen sowohl Annealing als auch Degradation und Destabilisierung nur von der Temperatur ab, während die Regenerationsrate zusätzlich durch Probenbeschaffenheit,

Prozessführung (s. Kap. 10) und Injektionsniveau bestimmt wird. Letztlich ist also nur die Regenerationsrate variabel und legt dadurch fest, wie sich die BO-Defekte zu welchem Zeitpunkt auf die drei Zustände verteilen. Dabei gelten Gleichungen (3.1) bis (3.10).

Für die Simulation der Defektkinetik für unterschiedlich regenerierende Proben werden konstante Referenz-Raten für Degradation, Annealing und Destabilisierung angenommen und nur die Regenerationsraten werden variiert ($a_{Ref}(60^\circ\text{C}) = 0,015 \text{ min}^{-1}$, $b_{Ref}(200^\circ\text{C}) = 4,0 \text{ min}^{-1}$, $c_{Ref}(130^\circ\text{C}) = 0,001 / 0,04 / 0,2 \text{ min}^{-1}$, $d_{Ref}(200^\circ\text{C}) = 0,015 \text{ min}^{-1}$). Alle Raten werden gemäß Arrhenius (Gleichungen (3.19) bis (3.22)) auf eine Prozesstemperatur von 200°C umgerechnet. Abb. 3.5 bis Abb. 3.7 zeigen die sich daraus ergebende zeitabhängige Besetzung der BO-Zustände. Startpunkt ist in allen Fällen der degradierte Zustand ($N_{A0} = 0$, $N_{B0} = 1$, $N_{C0} = 0$). Die blaue Linie zeigt jeweils den Verlauf der Besetzung des regenerierten Zustands. Die Regenerationsrate nimmt von Abb. 3.5 über Abb. 3.6 zu Abb. 3.7 zu. Eine qualitativ ähnliche Kinetik ergibt sich auch bei gleichzeitiger Verringerung/Erhöhung von Temperatur und Intensität (z.B. bei 130°C , 0,2 Sonnen oder bei 230°C , 2,7 Sonnen).

Abb. 3.5 bis Abb. 3.7 zeigen, dass sich unterschiedlich schnell regenerierende Proben nicht nur bezüglich des Zeitpunkts unterscheiden, an dem durch Erreichen eines Gleichgewichtszustands die Besetzung der Defektzustände zeitlich stabil bleibt; vielmehr wird auch die Verteilung der Defekte im Gleichgewicht wesentlich durch die Regenerationsrate beeinflusst. In schnell regenerierenden Proben (Abb. 3.7, $c_{Ref}(130^\circ\text{C}) = 0,2 \text{ min}^{-1}$) werden alle BO-Defekte in den regenerierten Zustand überführt, während bei sehr langsam regenerierenden Proben (oben, $c_{Ref}(130^\circ\text{C}) = 0,001 \text{ min}^{-1}$) ein Anteil der Defekte (hier ca. 12%) im stabilen, aber durch eine hohe Rekombinationsaktivität gekennzeichneten degradierten Zustand, verbleibt. Ein noch größerer Anteil (hier ca. 30%) bleibt annealt und würde damit ebenfalls in den degradierten Zustand übergehen, sobald die Probe im Anschluss an die hier simulierte Behandlung wieder Beleuchtung bei niedrigeren Temperaturen (z.B. $25\text{--}60^\circ\text{C}$) ausgesetzt wäre. Grund hierfür ist, dass bei diesen Proben die Regenerationsrate so niedrig ist, dass die gleichzeitig ablaufende kontinuierliche Entleerung des regenerierten Zustands durch die Destabilisierungsreaktion nicht vernachlässigbar ist. Damit können auch bereits regenerierte Defekte wieder zurück in den degradierten oder auch in den annealten Zustand umgewandelt werden. Bei Proben, deren Regenerationsverhalten sich als mittelschnell beschreiben lässt (Abb. 3.6, $c_{Ref}(130^\circ\text{C}) = 0,04 \text{ min}^{-1}$), verteilen sich im Langzeitgleichgewicht nur wenige Defekte auf den annealten und den degradierten Zustand, so dass der regenerierte Zustand schlussendlich zu 95% besetzt ist. Bei schneller regenerierenden Proben (Abb. 3.7) wird zwar erwartungsgemäß das Gleichgewicht schneller erreicht, allerdings wird dieser Zeitpunkt durch den Einfluss der Degradationsreaktion leicht verschoben, da zwischenzeitlich nicht genügend Defekte im degradierten Zustand vorliegen, die weiter in den regenerierten Zustand überführt werden könnten. Dies äußert sich in dem in Abb. 3.7 sichtbaren Knick im Verlauf der Besetzung des regenerierten Zustands (blaue Kurve). Allerdings müssen diverse Bedingungen erfüllt sein, damit eine solch schnelle Regeneration überhaupt gelingen kann (Zusammenfassung s. Kap. 10). Besonders wichtig wird dieser Aspekt bei hohen Regenerationstemperaturen ab 200°C .

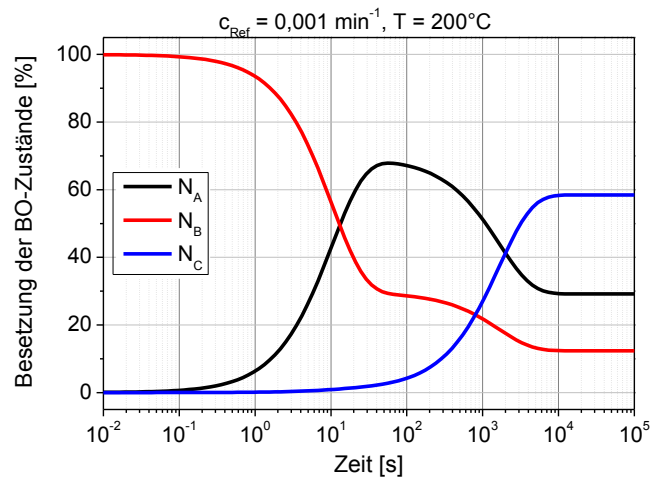


Abb. 3.5: Zeitliche Entwicklung der Besetzung der BO-Defektzustände (N_A : „annealt“, N_B : „degradiert“, N_C : „regeneriert“) bei niedriger Referenz-Regenerationsrate $c_{Ref}(130^\circ\text{C}) = 0,001$ und einer Temperatur von 200°C während des Regenerationsverfahrens.

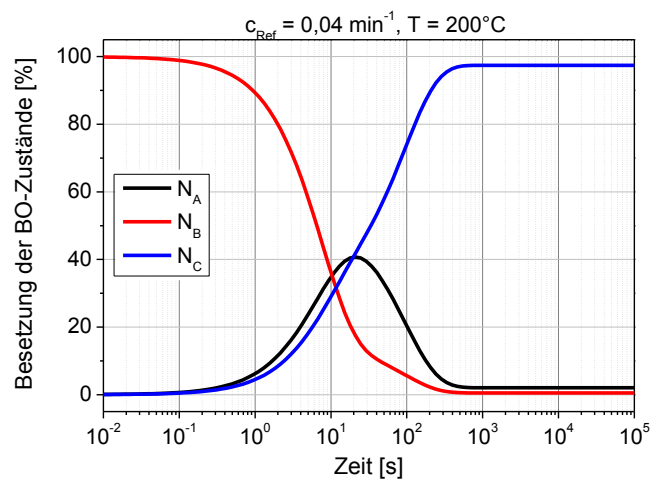


Abb. 3.6: Zeitliche Entwicklung der Besetzung der BO-Defektzustände (N_A : „annealt“, N_B : „degradiert“, N_C : „regeneriert“) bei mittlerer Referenz-Regenerationsrate $c_{Ref}(130^\circ\text{C}) = 0,04$ und einer Temperatur von 200°C während des Regenerationsverfahrens.

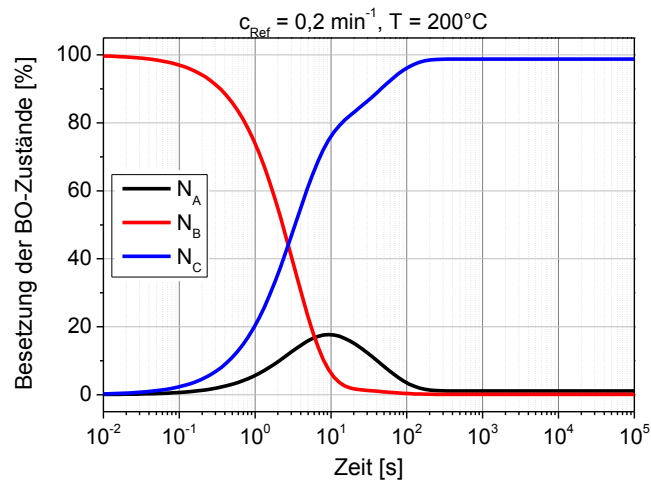


Abb. 3.7: Zeitliche Entwicklung der Besetzung der BO-Defektzustände (N_A : „annealt“, N_B : „degradiert“, N_C : „regeneriert“) bei hoher Referenz-Regenerationsrate $c_{Ref}(130^\circ\text{C}) = 0,2$ und einer Temperatur von 200°C während des Regenerationsverfahrens.

Insgesamt bestimmt also das Verhältnis aller Raten sowohl die effektive Zeitdauer der Defektumwandlung in den regenerierten Zustand als auch dessen maximale Besetzung nach Erreichen der Sättigung. Es ist es also nicht nur aus praktischen Gründen (für eine möglichst kurze Prozessdauer) wünschenswert, möglichst schnell regenerierbare Proben herzustellen, sondern das Ziel der vollständigen Überführung der BO-Defekte in den rekombinationsinaktiven und stabilen regenerierten Zustand kann auch nur mit ausreichend schnell regenerierenden Proben überhaupt bei Temperaturen erreicht werden, die eine insgesamt kurze Prozessdauer ermöglichen.

Um bei den Untersuchungen zur Regenerationskinetik möglichst nicht mit zeitlichen Verläufen der Defektbesetzung konfrontiert zu sein, die sich auf Grund der Überlagerung der verschiedenen Übergangsreaktionen nicht einfach exponentiell fitten lassen, wird 130°C als Standard-Temperatur für Regenerationsuntersuchungen gewählt. Dann erhält man die in Abb. 3.8 gezeigten Verläufe. Die für die Simulation gewählten Regenerationsraten entsprechen den langsamsten ($c_{Ref} = 0,008 \text{ min}^{-1}$), den häufigsten ($c_{Ref} = 0,04 \text{ min}^{-1}$) bzw. den (bis auf Kap. 11) schnellsten ($c_{Ref} = 0,2 \text{ min}^{-1}$) im Laufe dieser Arbeit an Bor-dotiertem Cz-Si gemessenen Regenerationsraten (bei 130°C).

Wie man sieht, wird die Defektkinetik bei Regenerationsraten in diesem Bereich und einer Regenerationstemperatur von 130°C weder von der Degradationsreaktion (die bei den schnellen Regenerationsraten ein Problem darstellen könnte, s. Abb. 3.7) noch von der Destabilisierung (die bei zu niedrigen Regenerationsraten problematisch werden kann, s. Abb. 3.5) wesentlich beeinflusst. Folglich wird in allen Fällen die Regenerationsrate hinreichend gut von den drei anderen Übergangsraten separiert, so dass quantitative Aussagen über das Regenerationsverhalten verschiedener Proben möglich sind. Dies garantiert auch, dass jeder Probe eine eindeutige Regenerationsrate zugewiesen werden kann, welche somit für den Vergleich der Regenerationskinetik verschiedener Proben herangezogen werden kann.

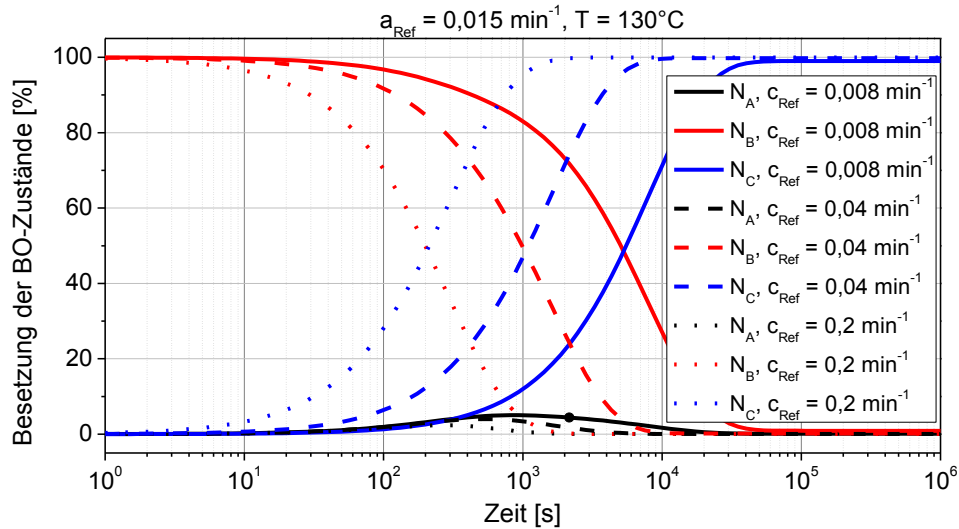


Abb. 3.8: Zeitliche Entwicklung der Besetzung der BO-Defektzustände (N_A : „annealt“, N_B : „degradiert“, N_C : „regeneriert“) bei variierender Referenz-Regenerationsrate und konstanter Regenerationstemperatur von 130°C . Alle anderen Übergangsraten werden konstant gehalten. a_{Ref} bezeichnet die angenommene Degradationsrate bei 60°C .

3.6.4 Destabilisierung

Sobald der regenerierte Zustand besetzt ist, kann er sich grundsätzlich über einen Destabilisierungsprozess wieder entleeren. Je höher die Prozessstemperatur gewählt wird, desto mehr gewinnt diese Destabilisierungsreaktion bereits während des Regenerationsverfahrens an Bedeutung und beeinflusst dann vor allem die Besetzung des regenerierten Zustands beim Erreichen des Langzeit-Gleichgewichts. Während dies bei typischen Referenz-Regenerationsraten in der Größenordnung von $c_{\text{Ref}}(130^\circ\text{C}) = 0,04 \text{ min}^{-1}$ bei 130°C noch keine Rolle spielt, kann bei Temperaturen über 230°C der regenerierte Zustand nur noch zu weniger als 90% besetzt werden, wobei dieser Wert bei weiter zunehmender Temperatur schnell absinkt (Abb. 3.9). Für die Destabilisierungsreaktion wurde $d_{\text{Ref}}(200^\circ\text{C}) = 0,015 \text{ min}^{-1}$ angenommen; Startwert ist der voll besetzte degradierte Zustand ($N_{A0} = 0, N_{B0} = 1, N_{C0} = 0$).

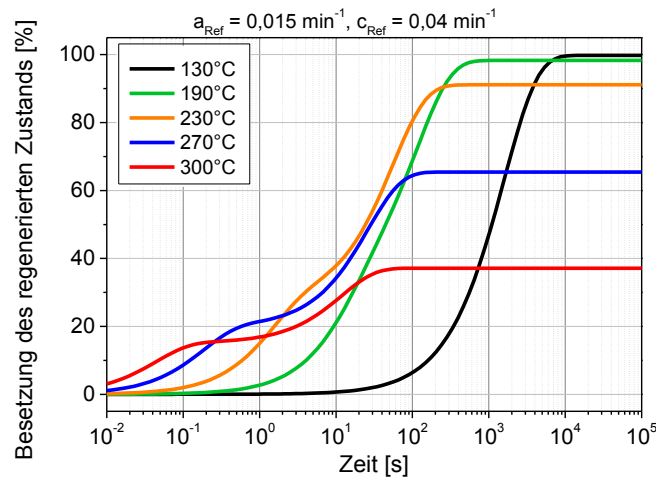


Abb. 3.9: Zeitliche Entwicklung der Besetzung des regenerierten BO-Defektzustands N_C bei gegebenen Referenzraten für Regeneration (c_{Ref}) und Degradation (a_{Ref}). Die Referenzraten aller Übergänge werden konstant gehalten. Variiert wird die Temperatur während des Regenerationsverfahrens.

Nach Abschluss des Regenerationsverfahrens bestimmt die Destabilisierungsreaktion die Langzeit-Stabilität der während des Regenerationsverfahrens erreichten Ladungsträger-Lebensdauer bzw. des regenerierten Zustands (im Dunkeln). Aus den in [Wilk 14a] veröffentlichten Werten für die Aktivierungsenergie ($E_{A, Destabil} \geq 1,25 \text{ eV}$) und die charakteristische Frequenz ($\nu_{Destabil} \leq (5 \pm 4) \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$) lässt sich eine Zeitkonstante der Destabilisierung im Dunkeln von

$$t_{0, Destabil} \geq 8800 \left(\begin{matrix} +25300 \\ -2500 \end{matrix} \right) \text{Jahren bei } 25^\circ\text{C bzw.}$$

$$t_{0, Destabil} \geq 53 \left(\begin{matrix} +110 \\ -7 \end{matrix} \right) \text{Jahren bei } 60^\circ\text{C}$$

errechnen. Folglich kann die einmal während des Regenerationsprozesses erreichte Besetzung des regenerierten Zustands im Dunkeln während der Lebensdauer einer Solarzelle (mindestens 20 Jahre) als stabil betrachtet werden. Dies gilt umso mehr in Anbetracht dessen, dass die bei 60°C (im Dunkeln) errechnete Zeitkonstante der Destabilisierung bei realen Solarzellen keine Bedeutung hat, da Temperaturen in diesem Bereich nur unter Beleuchtung auftreten; dann gelten die in Kap. 3.8 erläuterten Zusammenhänge.

Innerhalb des Rahmens der systematischen Limitierungen, denen die Untersuchung der Regenerationskinetik aus den eben vorgestellten Gründen unterliegt, wird nun ein Standard-Prozess zur Messung der Regenerationskinetik definiert. Er garantiert, dass die Regenerationskinetik verschiedener Proben aussagekräftig verglichen werden kann.

3.7 Experimentelle Durchführung von Regenerationsmessungen

Das Zusammenspiel der vier Defektumwandlungskanäle macht es notwendig, experimentelle Bedingungen zu wählen, die eine möglichst eindeutige Charakterisierung des Regenerationsprozesses ermöglichen. Die verschiedenen Defektumwandlungskanäle werden deshalb experimentell durch die Wahl passender Kombinationen von Beleuchtung und Temperatur so gut wie möglich getrennt (s. Kap. 3.6) und die effektive Ladungsträgerlebensdauer τ_{eff} wird in verschiedenen Defektzuständen gemessen. Besonderes Augenmerk muss auf der eventuellen Entstehung anderer rekombinationsaktiver Defekte unter Beleuchtung gerichtet werden, insbesondere auf mögliche Instabilität der Oberflächenpassivierung. Zur vollständigen Charakterisierung des Probenverhaltens bezüglich der Regeneration von BO-Defekten wird deshalb grundsätzlich folgende Prozessfolge angewendet:

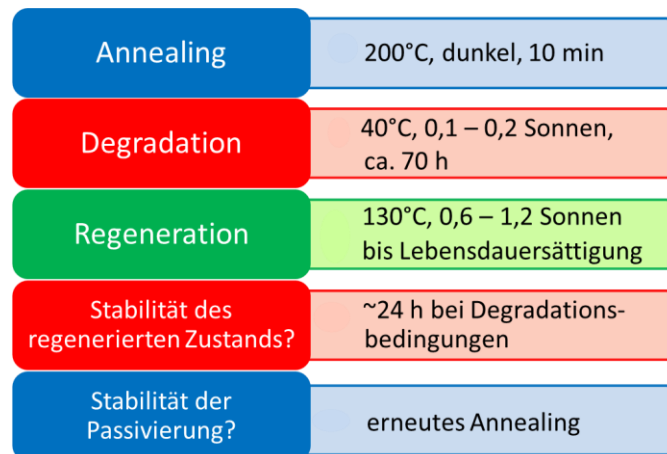


Abb. 3.10: Prozessfolge zur Bestimmung der Regenerationskinetik.

Zunächst werden die Proben auf einer Heizplatte einem 10-minütigen Annealing-Schritt im Dunkeln (zwischen zwei Wafern) unterzogen (*Anneal-1-Wert*). Im Anschluss werden die BO-Defekte bei ca. 40°C unter schwacher Beleuchtung (Halogenlampe mit $0,2 \pm 0,1$ Sonnen) aktiviert [Schm 03], wobei die Ladungsträgerlebensdauer sinkt und schließlich auf niedrigem Niveau (typischerweise $50 \pm 20 \mu\text{s}$) sättigt (degradiertes Wert) [Both 05b]. Es handelt sich dabei um die bekannte BO-Degradation. Da die Untersuchung dieses Vorgangs nicht Teil dieser Arbeit ist, wird die Degradation nicht zeitaufgelöst gemessen, sondern die Proben werden dieser Behandlung pauschal für ca. 70 h ausgesetzt; diese Zeit hat sich bei Voruntersuchungen als ausreichend erwiesen, um eine Sättigung der Lebensdauer auf degradiertem Niveau sicher zu stellen [Schm 02]. Die Einheit *1 Sonne* steht als Kurzform für *Sonnenäquivalent* und bezeichnet für die hier durchgeführten Experimente eine durch eine Halogenlampe erzeugte Intensität, die in einer kalibrierten Solarzelle den gleichen Kurzschlussstrom erzeugt wie eine Beleuchtung mit einer Intensität von $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ und AM1,5g-Spektrum [ASTM 12].

Für die anschließende Regeneration wird aus praktischen Gründen sowie um die Vorherrschaft der Regeneration gegenüber den konkurrierenden BO-Umwandlungen garantieren zu können, eine Kombination aus relativ niedrigen Temperaturen ($130 \pm 2^\circ\text{C}$) und moderater Beleuchtung (0,6 - 1,2 Sonnen) gewählt [Herg 10]. Das Steigen der Lebensdauer hin zu einem Sättigungswert (*regenerierter Wert*) wird überwacht, indem die Probe alle paar Minuten zur Messung von der Heizplatte genommen wird. Die Lebensdauermessungen werden mit einem Sinton Instruments WCT-120 Lifetime Tester durchgeführt [Sint 96]. Die effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauer wird konstant bei 30°C und einem Injektionsniveau von 10% der Dotierkonzentration gemessen. Die so erhaltenen Werte werden in normierte Defektkonzentrationen $N^*(t)$ umgerechnet, wobei gilt

$$N^*(t) = \frac{1}{\tau(t)} - \frac{1}{\tau_{annealed}}. \quad (3.26)$$

$\tau(t)$ ist dabei die Lebensdauer nach der Zeit t und $\tau_{annealed}$ ist die Lebensdauer im annealten Zustand, die nicht von BO-Defekten beeinflusst wird. Damit ist die zeitabhängig gemessene normierte Defektkonzentration $N^*(t)$ ein Maß für die Änderung der Rekombinationsaktivität von BO-Defekten im Laufe des Regenerationsprozesses. $N^*(t)$ lässt sich einfach exponentiell fitten mit

$$N^*(t) = A \cdot \exp\left(-\frac{t}{t_0}\right) + N_0, \quad (3.27)$$

wobei t_0 die Zeitkonstante der Regeneration ist. Die Kinetik verschiedener Proben wird mit Hilfe der Regenerationsrate R_R verglichen, der Inversen der Zeitkonstante:

$$R_R := \frac{1}{t_0} \quad (3.28)$$

Aus der Beobachtung, dass sich ein gemessener Verlauf der Defektdichte $N^*(t)$ mittels (3.27) fitten lässt, kann nicht gefolgert werden, dass die Regenerationsrate eine Konstante darstellt, da innerhalb der Messgenauigkeit selbst eine sich während des Prozesses um den Faktor 10 ändernde Regenerationsrate noch zu einem auf diese Weise zu fittenden Verlauf führen kann. Folglich könnte die so bestimmte Rate eine effektive Größe darstellen, die eine sich zeitlich verändernde Regenerationsrate repräsentiert, also faktisch einen Effektivwert aus verschiedenen Raten darstellt. Da dieser Effekt aber wenn, dann für alle zu untersuchenden Proben gilt, hat dies im Rahmen der hier möglichen Genauigkeit keine Auswirkungen auf die Vergleichbarkeit verschiedener Proben bezüglich ihrer (möglicherweise effektiven) Regenerationskinetik.

Die Stabilität der Lebensdauer nach Abschluss des Regenerationsprozesses wird überprüft durch weiteres Beleuchten der Probe bei 40°C für 24 Stunden (Degradation-2-Wert). Im Falle eines nennenswerten Annealings während der Regenerationsprozedur wäre in diesem Schritt wiederum eine Degradation der Lebensdauer erkennbar; nach erfolgreicher Regeneration ändert sich der Lebensdauerwert durch diese Behandlung nicht mehr. Insbesondere falls der Lebensdauerwert nach der Regenerationsbehandlung nicht dem Anneal-1-Wert entspricht, muss überprüft werden, ob die Regeneration (noch) nicht vollständig ablief oder ob die Oberflächenpassivierung durch den bisherigen Prozess geschädigt wurde, da dies eine vollständige Erholung der Lebensdauerwerte auf das Ursprungsniveau grundsätzlich unmöglich machen würde. Zu diesem Zweck wird der Anneal-

Schritt bei 200°C (10 min im Dunkeln) wiederholt. Entspricht der danach gemessene Lebensdauerwert (Anneal-2-Wert) dem ursprünglich gemessenen, so ist eine unvollständige Erholung der Lebensdauerwerte während der Regenerationsbehandlung tatsächlich auf eine unvollständige Regeneration zurückzuführen. Anderenfalls liegt die Ursache in einer Instabilität der Oberflächenpassivierung oder dem Entstehen anderer neuer Defekte, die mit BO-Defekten jedoch nichts zu tun haben. Um diesem Zusammenhang Rechnung zu tragen, wird für die Berechnung der normierten Defektkonzentration nach (3.26) grundsätzlich der Anneal-2-Wert als $\tau_{annealed}$ eingesetzt.

Die hier beschriebene Prozedur ist zur Charakterisierung der BO-Kinetik geeignet unter der Voraussetzung, dass die Oberflächenpassivierung hinreichend stabil ist und auch sonst keine anderen Defekte in ähnlicher Weise wie BO-Defekte auf die beschriebenen Temperatur- und Injektionsschritte reagieren. Ein erster Hinweis darauf, ob diese Bedingungen erfüllt sind, erhält man aus dem Übereinstimmen der $N^*(t)$ -Kurven mit einem einfach exponentiellen Fit. Bei den hier präsentierten Messdaten war dies stets möglich, was nach Shockley-Read-Hall [Shoc 52] darauf hindeutet, dass eine einzige Defektart die Lebensdauer limitiert.

3.8 Stabilität und Reaktionsgleichgewicht

Es wurde bereits vorgestellt, wie stabil der regenerierte BO-Zustand im Dunkel ist (Kap. 3.6.4). Für reale Solarzellen ist das jedoch nur bedingt aussagekräftig, da diese nicht nur im Dunkeln gelagert werden, sondern regelmäßig beleuchtet werden. Da die Beleuchtung Einfluss auf einige der Raten der BO-Übergänge hat (auf Degradation und Regeneration), ist nach den Erkenntnissen aus Kap. 3.6.3 zu erwarten, dass auch die Langzeitstabilität der durch ein Regenerationsverfahren erreichten Ladungsträgerlebensdauer durch die Beleuchtung verändert wird. Bei leicht erhöhten Temperaturen (z.B. 60°C oder 200°C) und gleichzeitiger Beleuchtung treten alle 4 BO-Übergänge gleichzeitig auf und die exakte Wahl dieser Parameter bestimmt letztlich, bei welcher Zustandsverteilung sich ein Gleichgewicht einstellt.

Experimentell lässt sich dies bei eher niedrigen Temperaturen (60°C, Abb. 3.12) nur in einer Langzeituntersuchung beobachten, was mit einigen Schwierigkeiten auf Grund von instabiler werdender Oberflächenpassivierung verbunden ist. Dennoch ist dieser Temperaturbereich in Kombination mit einer mäßigen Beleuchtung (ca. 1 Sonne) besonders interessant, da es sich hier um typische Bedingungen handelt, wie sie beim Betrieb von Solarzellen tatsächlich häufig auftreten. Das Problem instabiler Oberflächenpassivierung trat bei dieser Untersuchung bei einer sehr viel kürzeren Untersuchung bei höheren Temperaturen (200°C) deutlich weniger zu Tage. Dieser Fall entspricht zwar nicht den Betriebsbedingungen einer Solarzelle, dient aber als geeignetes Modellsystem; das Zusammenspiel der verschiedenen BO-Übergänge ist hier nämlich besonders deutlich und mit wenigen Störeinflüssen sichtbar, weshalb dieser Fall zuerst betrachtet werden soll.

3.8.1 Durchführung der Messungen

Zur Untersuchung der Langzeitstabilität von BO-Defekten im regenerierten Zustand werden Lebensdauerproben nach Kap. 2.3 hergestellt und bei 130°C, 1,2 Sonnen vollständig regeneriert, bevor sie dann für 60 min bei 200°C bzw. für 60 Tage bei 60°C mit einer Intensität von 1 Sonne beleuchtet werden (Kontrollprobe: 200°C im Dunkeln). Während dieser Zeit wird immer wieder per Sinton Lifetime Tester die effektive Lebensdauer gemessen und die Werte werden in normierte Defektkonzentrationen umgerechnet gemäß (3.26). Die bei 200°C temperierten Proben werden zusätzlich vor jeder Lebensdauermessung 24 h lang bei 45°C, 0,1 Sonnen gelagert um auszuschließen, dass während der 200°C-Schritte BO-Defekte in den durch hohe aber instabile Lebensdauern charakterisierten annealten Zustand überführt werden. Der sich so ergebende zeitliche Verlauf der Defektkonzentration ist in Abb. 3.11 (bei 200°C) bzw. Abb. 3.12 (bei 60°C) gezeigt.

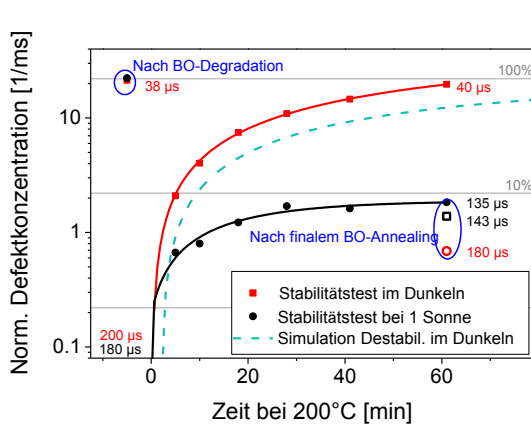


Abb. 3.11: Entwicklung der normierten Defektkonzentration von regenerierten Proben im Dunkeln und bei 1 Sonne Beleuchtung, jeweils bei 200°C. Startpunkt ist der regenerierte Zustand bei einer Defektkonzentration von Null. Die offenen Symbole entsprechen den Werten, die nach abschließendem BO-Annealing gemessen wurden.

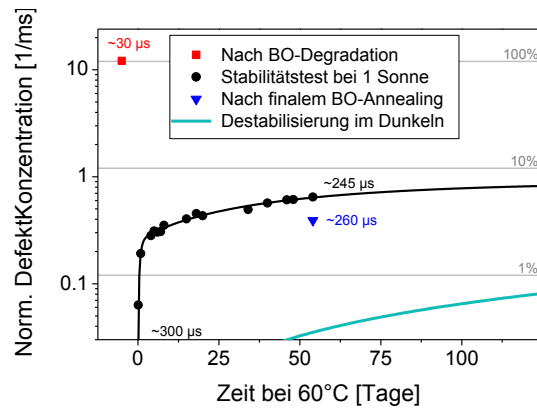


Abb. 3.12: Entwicklung der normierten Defektkonzentration von regenerierten Proben (Defektkonzentration Null) bei 1 Sonne, 60°C. Zum Vergleich ist der Verlauf eingezeichnet, der bei entsprechender Behandlung im Dunkeln zu erwarten wäre (türkise Linie). Nach Degradation, Regeneration, 60 Tage Beleuchtung bei 60°C und nach dem abschließenden BO-Annealing gemessene Lebensdauerwerte sind angegeben.

3.8.2 Stabilität bei 200°C

Nun zunächst zu den bei 200°C (1 Sonne/dunkel) gelagerten Proben (Abb. 3.11): Im Dunkeln steigt – wie zu erwarten – die Defektdichte an, bis sie auf einem Niveau, das leicht über dem der degradierten Probe liegt, sättigt; die vormals regenerierten BO-Defekte werden also vollständig destabilisiert; zusätzlich entstehen unabhängig von BO rekombinationsaktive Defekte, die vermutlich mit einer instabilen Oberflächenpassivierung zusammen hängen. Dementsprechend zeigt das abschließende Annealing, dass das Ausgangs-Lebensdauerniveau ($200 \pm 10 \mu\text{s}$) fast, aber

nicht mehr ganz ($180 \pm 9 \mu\text{s}$) erreicht wird. Dies erklärt auch den Unterschied zwischen dem gemessenen und dem simulierten Verlauf (Abb. 3.11, gestrichelte türkise Linie). Der größte Teil der Verschlechterung (Differenz zwischen $180 \mu\text{s}$ und $40 \mu\text{s}$, das entspricht $97 \pm 2 \%$ der „neu“ entstehenden Defekte) geht allerdings auf die BO-Defekte zurück.

Unter Beleuchtung entsteht ein komplett anderes Bild: Es entstehen zwar einige rekombinationsaktive Defekte, welche die Lebensdauer von $180 \pm 9 \mu\text{s}$ auf $135 \pm 7 \mu\text{s}$ senken, der finale Annealing-Schritt ist aber nicht in der Lage, die Lebensdauer wieder wesentlich anzuheben ($143 \pm 7 \mu\text{s}$) – innerhalb der Messgenauigkeit stimmen die letzten beide Werte überein. Dies bedeutet, dass die Lebensdauererschlechterung im beleuchteten Fall nicht auf reaktivierte BO-Defekte zurückgehen kann (bzw. nur zu $2 \pm 2 \%$), da diese während des Annealing-Schrittes wieder (kurzzeitig) deaktiviert werden würden und dann eine deutlich erhöhte (wenn auch instabile) Lebensdauer gemessen werden würde.

Der Grund für diese deutlichen Unterschiede zwischen der während des Temperns beleuchteten und der unbeleuchteten Probe liegt darin, dass sich unter Beleuchtung ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Destabilisierung und erneuter Regeneration von BO-Defekten einstellt. Dadurch, dass die Regeneration unter diesen Bedingungen deutlich schneller abläuft als die Destabilisierung (bei 200°C , 1 Sonne ist $c/d \approx 1000$ für $c_{\text{Ref}}(130^\circ\text{C}) = 0,2 \text{ min}^{-1}$) und das Verhältnis dieser Raten die Besetzung der Zustände im Gleichgewicht bestimmt, liegt das gemessene Langzeit-Gleichgewicht deshalb bei einer Besetzung von $98 \pm 2 \%$ des regenerierten Zustands und es findet bei $200^\circ\text{C}/1$ Sonne keine Netto-Destabilisierung von regenerierten BO-Defekten statt.

3.8.3 Stabilität bei 60°C

Auf den ersten Blick erhält man bei einer Lagertemperatur von 60°C (1 Sonne) ein anderes Bild: Der mögliche Destabilisierungsprozess läuft so langsam ab, dass eine Messzeit von mindestens 2 Monaten vonnöten ist. Es ergibt sich dann Abb. 3.12 (schwarze Punkte). Die zusätzlich eingezeichnete türkise Linie zeigt den errechneten Verlauf der Destabilisierung im Dunkeln an, wenn man davon ausgeht, dass ausschließlich BO-Defekte rekombinationsaktiv werden und sich der Hintergrund während des gesamten Prozesses nicht ändert ($d_{\text{Ref}}(200^\circ\text{C}) = 0,015 \text{ min}^{-1}$). Entsprechend der Theorie des 3-Zustand-Modells ist hier mit der Zeit eine vollständige Reaktivierung aller BO-Defekte d.h. eine Sättigung der Defektkonzentration auf Höhe des Niveaus im degradierten Zustand zu erwarten.

Die Entwicklung der normierten Defektkonzentration bei 60°C unter Beleuchtung zeigt, dass die Probe nach einer kurzen Phase schneller Destabilisierung langsam auf eine Defektdichte ($N^* = 0,7 \pm 0,1 \text{ ms}^{-1}$) zustrebt, die weniger als 10% der BO-Defekte im degradierten Zustand entspricht (Abb. 3.12). Die Sättigung der Lebensdauerwerte kann innerhalb der Messzeit nicht vollständig erreicht werden, die Erfahrungen aus der 200°C -Messung lassen aber eine Abschätzung des Problems zu. Es stellt sich also die Frage, ob diese $<10\%$ tatsächlich destabilisierte BO-Defekte sind, oder ob andere Defekte (z.B. an der Oberfläche) neu entstanden sind und zu einer Verschlechterung der Lebensdauer beitragen. Deshalb wird die Probe erneut annealt; danach ergibt sich ein Lebensdauerwert ($260 \pm 13 \mu\text{s}$), der zwischen dem nach 60 Tagen gemessenen ($245 \pm 12 \mu\text{s}$)

und dem ursprünglichen annealten ($300 \pm 15 \mu\text{s}$) liegt. Dies bedeutet, dass nur ein Teil der beobachteten Verschlechterung tatsächlich reaktivierten BO-Defekten zugeordnet werden kann (der Unterschied zwischen $245 \mu\text{s}$ und $260 \mu\text{s}$, das entspricht $N_{BO}^* = 0,35 \pm 0,1 \text{ ms}^{-1}$), der Rest (der Unterschied zwischen $260 \mu\text{s}$ und $300 \mu\text{s}$, das entspricht $N_{andere}^* = 0,35 \pm 0,1 \text{ ms}^{-1}$) wird von anderen Defekten verursacht, z.B. einer instabilen Oberflächenpassivierung. Die tatsächliche BO-bedingte Destabilisierung ginge dementsprechend langsamer von statten und würde auf lange Zeit gesehen zu einer deutlich geringeren Defektkonzentration von maximal $3 \pm 1 \%$ führen. Es bleibt unklar, ob die überraschend schnelle anfängliche Verschlechterung charakteristisch für den Destabilisierungsprozess unter Beleuchtung ist oder der (schnellen) Entstehung anderer Defekte, z.B. an der Oberfläche, zuzuordnen ist. Die Tatsache, dass der Defektverlauf unter Beleuchtung (schwarz) nicht einfach exponentiell gefittet werden kann, spricht für Letzteres. Bei der vorhergehenden $200^\circ\text{C}/1$ Sonne-Messung konnte dieser Bereich zeitlich nicht aufgelöst werden, so dass aus dem Vergleich der Messungen keine weiteren Erkenntnisse gezogen werden können.

3.8.4 Diskussion

Alles in allem stellt sich also heraus, dass die Destabilisierung von regenerierten BO-Defekten zwar einer der Gründe für den Anstieg der Defektkonzentration unter Beleuchtung sein kann; allerdings liegt das dynamische Langzeitgleichgewicht bei $60^\circ\text{C}/1$ Sonne so, dass sich mindestens $97 \pm 1 \%$ aller BO-Defekte im regenerierten Zustand befinden. Damit ist die Destabilisierung von regenerierten BO-Defekten unter Betriebsbedingungen auf Zellelevel irrelevant. Die geringe Rekombinationsaktivität und daraus resultierende hohe Ladungsträgerlebensdauer im regenerierten BO-Zustand ermöglicht folglich hohe Solarzellen-Effizienzen, die unter Beleuchtung als langzeitstabil angesehen werden können. Da es sich hier um einen Gleichgewichtszustand handelt, verschlechtert sich diese Bilanz nicht mit der Zeit!

Die experimentellen Ergebnisse stützen damit die Aussagen des 3-Zustands-Modells [Herg 10]: Es geht davon aus, dass der regenerierte Zustand bei höheren Temperaturen im Dunkeln instabil wird und sich – direkt oder indirekt – in den instabilen annealten Zustand entleert. Bei weiterer Beleuchtung degradieren genau diese Defekte, was als Nachweis dessen dient, dass vormals regenerierte Defekte destabilisiert worden sind. Bei ausreichend hoher Temperatur (leicht erhöhte Temperaturen von $60^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$ genügen) und gleichzeitiger Ladungsträgerinjektion regeneriert ein gewisser Teil dieser Defekte von Neuem, bis sich ein Gleichgewichtszustand einstellt zwischen dem Leeren (im Wesentlichen durch Regeneration von BO-Defekten) und dem Befüllen (im Wesentlichen durch Destabilisierung regenerierter BO-Defekte) des rekombinationsaktiven degradierten Zustands. Dieser wird unter anderem bestimmt durch das Injektionsniveau, welches das Verhältnis zwischen den Raten der vier Übergangsreaktionen bei einer bestimmten Temperatur stark beeinflusst: Höhere Injektion beschleunigt die Regeneration, so dass diese relativ zu den anderen Reaktionen an Bedeutung gewinnt und sich ein Langzeitgleichgewicht einstellt, das zwischen dem degradierten und dem vollständig regenerierten Fall liegt. Die so erzielte Gleichgewichts-Defektkonzentration ist somit das relevante Maß für die Stabilität des regenerierten

Zustands unter Beleuchtung, unter der Annahme, dass die Übergangsraten zwischen den BO-Defektzuständen zeitlich konstant sind. Grundsätzlich hängt damit das Langzeit-Gleichgewicht wieder, wie in Kap. 3.6.3 beschrieben, von der Regenerationsrate ab: Sowohl externe Bedingungen (z.B. Beleuchtungsstärke) als auch Prozessschritte (Zusammenfassung s. Kap. 10), die sich günstig auf die Regeneration von BO-Defekten auswirken, führen grundsätzlich zu einer Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts in Richtung der Regeneration und folglich zu einer geringeren Gleichgewichts-Konzentration rekombinationsaktiver Defekte. Dies äußert sich schließlich als hohe Stabilität der Ladungsträgerlebensdauer nach Abschluss eines BO-Regenerationsverfahrens unter typischen Betriebsbedingungen von Solarzellen. Wenn es also gelingt, einen Weg zu finden um schnell regenerierende Solarzellen herzustellen, so stellt die Langzeitstabilität der regenerierten Zellen unter typischen Betriebsbedingungen kein Problem dar und einem industriellen Einsatz der BO-Regeneration stehen keine grundsätzlichen physikalischen Gründe entgegen.

4 Ladungsträgerinjektion und die Vergleichbarkeit von Regenerationsuntersuchungen

Selbst wenn die Regenerationskinetik aller zu messenden Proben nach dem in Kap. 3.7 vorgestellten Verfahren bestimmt wird, ist die Vergleichbarkeit der Ergebnisse nur unter speziellen Bedingungen gegeben, welche nun diskutiert werden.

4.1 Korrektur von Unterschieden in der Beleuchtungsintensität

Bereits seit den frühen Messungen zum Regenerationseffekt von Herguth *et al.* ist bekannt, dass die BO-Regeneration nicht nur thermisch aktiviert ist, sondern auch unter schwacher Injektion (Beleuchtungsintensität < 1 Sonne) verlangsamt abläuft [Herg 08]. Dies bedeutet, dass die an verschiedenen Proben gemessenen Regenerationsraten nur verglichen werden können, wenn sowohl die Temperatur als auch die Intensität bei den jeweiligen Messungen gleich sind.

In [Herg 10] wurde gezeigt, dass eine Reduktion der extern geregelten Stromdichte in einer bei 120°C gehaltenen Solarzelle von 50 mA/cm^2 auf 2 mA/cm^2 die Zeitkonstante der Regeneration von $0,5\text{ h}$ auf 15 h erhöht. Dies zeigt, dass die Ursache für die Verlangsamung der Regenerationsreaktion bei niedrigerer Beleuchtungsintensität [Herg 08] in der dadurch verursachten Änderung des Injektionsniveaus zu suchen ist. Bei konstanter Probenbeschaffenheit und Ladungsträgerinjektion durch Beleuchtung wird dieses durch die Beleuchtungsintensität definiert. Im Laufe dieser Arbeit werden zeitaufgelöste Regenerationsmessungen bei Temperaturen zwischen 100°C und 200°C und etwas höheren Beleuchtungsintensitäten von bis zu $2,7$ Sonnen durchgeführt. Um Messungen vergleichbar zu machen, die bei verschiedenen Intensitäten durchgeführt werden, soll nun eine Methode erarbeitet werden, mit der gemessene Regenerationsraten entsprechend korrigiert werden können.

Intensive Vorarbeiten zu diesem Kapitel wurden innerhalb der Bachelorarbeit von C. Beckh durchgeführt, die im Rahmen dieser Arbeit betreut wurde [Beck 13]. Teile dieses Kapitels wurden auch in [Wilk 16] veröffentlicht.

4.1.1 Empirische Bestimmung eines Korrekturfaktors

Für die Messung des Einflusses unterschiedlicher Beleuchtungsintensitäten während des Regenerationsverfahrens auf die Regenerationsrate kommen nach Kap. 2.3 identisch prozessierte Lebensdauerproben zum Einsatz, auf die nach dem Verfahren aus Kap. 3.7 unterschiedliche Regenerationsprozesse im genannten Parameterbereich angewendet werden. Die Proben weisen alle im degradierten Zustand eine Lebensdauer von ca. $33\text{ }\mu\text{s}$ und im annealten eine Lebensdauer von ca.

220 μs auf. Bei konstanten äußeren Regenerationsbedingungen kann auf Grund der Erfahrung davon ausgegangen werden, dass sie alle die gleichen Regenerationsraten besitzen (bei einer Genauigkeit von $\pm 15\%$). Die gemessene Abhängigkeit der Regenerationsrate von der Beleuchtungsintensität ist in Abb. 4.1 dargestellt.

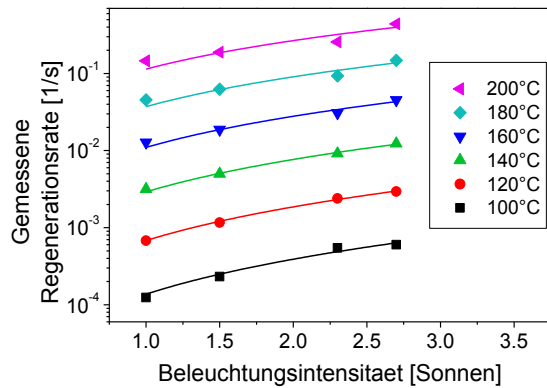


Abb. 4.1: Raten der bei verschiedenen Temperaturen und Beleuchtungsintensitäten durchgeführten Regenerationsmessungen.

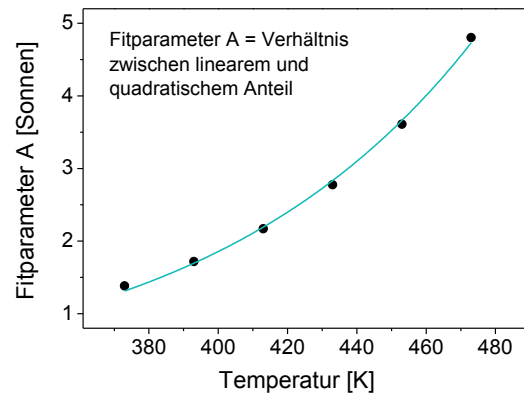


Abb. 4.2: Fitparameter A bezeichnet das Verhältnis zwischen linearem und quadratischem Anteil. Mit zunehmender Regenerationstemperatur steigt der lineare Anteil gegenüber dem quadratischen an.

Um empirisch eine Darstellung für den Zusammenhang zwischen der Beleuchtungsintensität und der Regenerationsrate zu finden, werden die Daten in Abb. 4.1 mit einem parabolischen Ansatz gefittet:

$$y = Bx + Cx^2 \quad (4.1)$$

Der y-Achsenabschnitt muss Null sein, da ohne Ladungsträgerinjektion keine nennenswerte Regeneration auftritt.

Die Fitparameter B und C erweisen sich als nicht voneinander unabhängig, ihr Verhältnis

$$A := \frac{B}{C} \quad (4.2)$$

zeigt aber eine einfache Temperaturabhängigkeit und lässt sich empirisch gut mittels eines einfach exponentiellen Fits beschreiben. Für den in Abb. 4.2 gewählten Fit gilt

$$A(T) = 0,011 \pm 0,002 \text{ Sonnen} \cdot \exp\left(\frac{T}{78 \pm 2 \text{ K}}\right) \quad (4.3)$$

wobei T der Temperatur in K entspricht. Somit ist A für jede Messtemperatur zwischen 100 und 200°C berechenbar und man sieht, dass mit zunehmender Temperatur der lineare Anteil gegenüber dem quadratischen ansteigt.

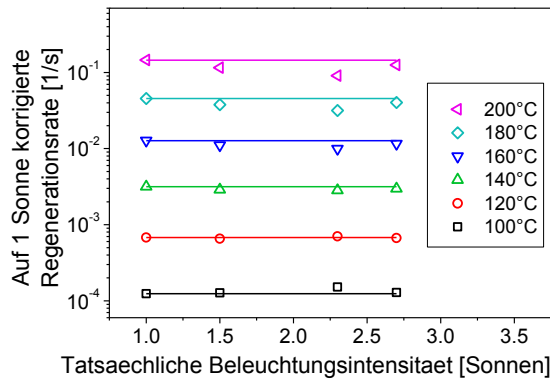


Abb. 4.3: Auf 1 Sonne korrigierte Regenerationsraten (offene Symbole; zugrunde liegende gemessene Werte s. Abb. 4.1). Die Linien entsprechen den bei 1 Sonne gemessenen Raten.

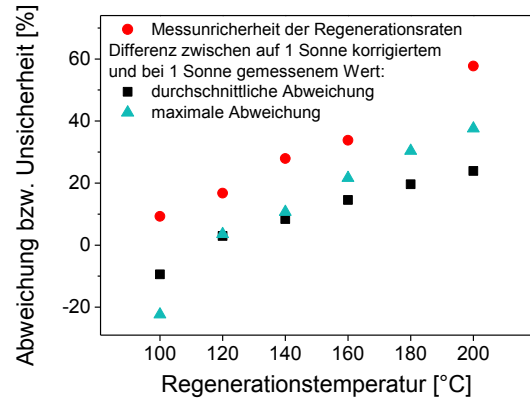


Abb. 4.4: Maximale und durchschnittliche Abweichung zwischen den auf 1 Sonne korrigierten Regenerationsraten und den bei 1 Sonne gemessenen sowie Messunsicherheit der Regenerationsraten.

Damit bleibt nur ein freier Fitparameter und die Abhängigkeit der Regenerationsrate R_R von der Beleuchtungsintensität I lässt sich für eine gegebene Temperatur (und damit gegebenes \mathcal{A}) beschreiben mit

$$R_R(I, T) = C_1 \cdot (A(T) \cdot I + I^2) \quad (4.4)$$

Nun kann aus einem einzigen Messpunkt $R_{R,mess}$ bei einer gewissen Intensität I_{mess} die Regenerationsrate $R_{R,corr}$ bei einer beliebigen anderen Intensität I_{korr} extrapoliert werden (innerhalb des Messbereichs, also bis ~ 3 Sonnen). Dabei gilt

$$R_{R,korr} = R_{R,mess} \cdot \frac{A \cdot I_{korr} + I_{korr}^2}{A \cdot I_{mess} + I_{mess}^2} \quad (4.5)$$

Die Regenerationsrate geht hier in s^{-1} , die Intensität in Sonnen ein.

Angewendet auf die Daten von Abb. 4.1 ergeben sich daraus die in Abb. 4.3 gezeigten, auf eine Beleuchtungsintensität von 1 Sonne korrigierten Regenerationsraten. Die so berechneten Werte entsprechen den Regenerationsraten, die gemessen worden wären, wenn während des Regenerationsverfahrens eine Beleuchtungsintensität von 1 Sonne geherrscht hätte. Wie aus Abb. 4.4 ersichtlich wird, steigt die Unsicherheit der verwendeten Korrektur, je weiter sich die Temperatur von 120°C entfernt; dennoch bleiben für alle Temperaturen ab 120°C selbst die maximalen Abweichungen zwischen den bei 1 Sonne gemessenen und den auf 1 Sonne korrigierten Regenerationsraten immer innerhalb der Messgenauigkeit der Ratenbestimmung (angegeben ist hier die Genauigkeit einer Einzelmessung). Diese steigt mit zunehmender Temperatur stark an, bis bei ca. 200°C die Unsicherheit messtechnisch bedingt in der gleichen Größenordnung liegt wie die gemessene Regenerationsrate. Auf Basis der vorhandenen Daten lässt sich deshalb keine durch die Korrektur zusätzlich entstehende Ungenauigkeit quantifizieren. Zu diesem Zweck wäre ein

größerer Datensatz vonnöten. Für eine erste Abschätzung eventueller zusätzlicher Unsicherheiten soll die vorgestellte Korrektur nun auf einen externen Datensatz angewendet werden.

4.1.2 Überprüfung der Korrektur

Nun soll qualitativ überprüft werden, ob das Korrekturverfahren auch bei niedrigeren Intensitäten als den hier untersuchten angewandt werden kann. Dazu werden Daten von [Herg 10] herangezogen. Da jene Proben systematisch langsamer regenerierten als die hier untersuchten (mögliche Gründe dafür werden z.B. in Kap. 4.3 und in Kap. 7 diskutiert), werden die in Abb. 4.1 gezeigten Messwerte durch Multiplikation mit Faktor $1/1,9$ an die Werte von [Herg 10] angepasst. Abb. 4.5 zeigt nun die Extrapolation des bei hohen Intensitäten (1 bis 2,7 Sonnen) erzeugten Fits (Fitparameter $\mathcal{A} = 1,7$) zu niedrigeren Beleuchtungsstärken hin sowie die rechnerisch auf 1 Sonne korrigierten Raten (türkise Dreiecke).

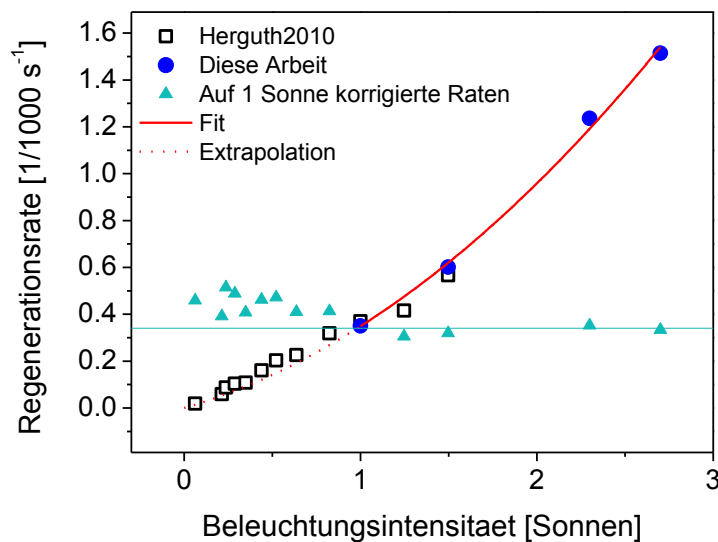


Abb. 4.5: Anwendung der Injektionskorrektur auf von [Herg 10] bei 120°C an Solarzellen gemessene Regenerationsraten im Bereich bis 1,5 Sonnen (schwarze offene Quadrate). Die Messungenauigkeit aller gemessenen Raten beträgt ca. $\pm 15\%$. Für den Fit (rote durchgezogene Linie) wurden nur die an Lebensdauerproben bestimmten Werte (blaue gefüllte Punkte) benutzt. Zu niedrigeren Intensitäten wurde extrapoliert (rote gestrichelte Linie). Die türkisen Dreiecke repräsentieren die rechnerisch auf 1 Sonne korrigierten Raten. Die bei 1 Sonne gemessene Regenerationsrate wird mittels der waagrechten türkisen Linie verdeutlicht. Die Korrektur ist auf die Daten von Herguth *et al.* anwendbar, auch wenn sich eine kleine systematische Abweichung zeigt.

Es zeigt sich eine meist gute Übereinstimmung zwischen Messdaten und Extrapolation, allerdings findet eine systematische Überkorrektur im niedrigen Injektionsbereich statt, d.h. die Daten von Herguth *et al.* besitzen einen höheren Linearanteil als auf Basis der hier zu Grunde gelegten Messungen (s. Abb. 4.1) für die benutzte Temperatur von 120°C zu erwarten wäre. Für eine optimale Korrektur wäre hier ein Wert von $\mathcal{A} = 6$ notwendig; dieser Unterschied ist für eine

systematische Abweichung von durchschnittlich 15% verantwortlich. Es kann sein, dass diese Verschiebung bei der Verwendung von Lebensdauerproben statt der von Herguth *et al.* genutzten Solarzellen deutlich geringer ausfällt oder verschwindet, was sich jedoch auf Basis der vorhandenen Daten nicht sagen lässt; es muss aber mit der Möglichkeit gerechnet werden, dass zur Messungsgenauigkeit einer Einzelmessung bei Anwendung der vorgestellten rechnerischen Intensitätskorrektur für Beleuchtungsintensitäten unter 1 Sonne eine zusätzliche Unsicherheit in der Größenordnung von 15% hinzukommt. Die Unsicherheit der Korrektur kann eventuell durch eine weitere Optimierung der Fitfunktion mit Hilfe eines größeren Datensatzes verringert werden. In den allermeisten Fällen ist sie aber bereits jetzt ausreichend, um die Regenerationsraten von bei verschiedenen Intensitäten gemessenen Proben vergleichen zu können und so zu belastbaren experimentellen Aussagen zu gelangen.

4.2 Verallgemeinerung der Injektionskorrektur

Hinter der Korrektur der Regenerationsraten bezüglich der Beleuchtungsintensität steckt eigentlich das allgemeinere Problem, dass die Regenerationsrate vom Injektionsniveau während der Regeneration abhängt. Dieses wird allerdings nicht nur von der externen Beleuchtung bestimmt, sondern auch von der Rekombinationsrate der dadurch erzeugten Ladungsträger im Volumen und/oder an der Oberfläche des Si-Substrats. Eine hohe effektive Ladungsträgerlebensdauer ist dabei ein Maß für eine hohe Qualität von Material und Oberflächenpassivierung. Dementsprechend steigt das Injektionsniveau Δn nicht nur mit zunehmender Generationsrate G (proportional zur Beleuchtungsstärke I), sondern auch mit zunehmender effektiver Lebensdauer τ_{eff} . Dabei gilt

$$\Delta n \sim G \cdot \tau_{eff} \sim I \cdot \tau_{eff} \quad (4.6)$$

Während des Regenerationsprozesses ändert sich die Ladungsträgerlebensdauer, so dass sich selbst bei konstant gehaltener Beleuchtungsintensität das Injektionsniveau ständig ändert. Der Vergleich der Regenerationskinetik verschiedener Proben basiert aber auf einem Vergleich der jeweiligen Regenerationsraten, welche alle gleichermaßen von diesem Effekt betroffen sind. Folglich wird dadurch der Vergleich verschiedener Proben nicht verfälscht. Weisen die Proben allerdings Unterschiede bezüglich der Lebensdauer im degradierten und/oder im annealten Zustand auf, so ist das Injektionsniveau bei gleicher Beleuchtungsstärke während der gesamten Messung systematisch verschoben und die Regenerationsraten sind so systematisch verfälscht und damit nicht mehr vergleichbar. Für beide Fälle soll hier ein Beispiel genannt werden (üblicherweise stellt es experimentell kein Problem dar, dafür zu sorgen, dass Fall 1 und Fall 2 nicht gleichzeitig auftreten).

Fall 1: Probe P_{viel} besitzt einen höheren Bor- oder Sauerstoffgehalt als Probe P_{wenig} . Folglich ist die effektive Lebensdauer im degradierten Zustand in Probe P_{wenig} höher als in Probe P_{viel} . Beide Proben werden auf die gleiche Weise prozessiert.

Bei der Bestimmung der Regenerationsrate aus dem exponentiellen Zerfall der normierten Defektkonzentration $N^*(t)$ wirken sich die Anfangswerte besonders stark auf die berechneten Raten aus. Bei konstanter Beleuchtung führt eine höhere Lebensdauer im degradierten Zustand zu einem relativ erhöhten Injektionsniveau und damit zu einer beschleunigten Regeneration. Dadurch erhält man für Probe P_{wenig} automatisch eine erhöhte Regenerationsrate. Soll nun z.B. die Auswirkung des Bor- oder Sauerstoffgehalts auf die Regenerationsrate bestimmt werden, so muss die Differenz, die nur durch die unterschiedliche Lebensdauer im degradierten Zustand zustande kommt, rechnerisch korrigiert werden oder die Beleuchtungsstärke muss so angepasst werden, dass das Injektionsniveau im degradierten Zustand bei beiden Proben gleich ist.

Fall 2: Probe P_{gut} besitzt eine bessere Oberflächenpassivierung und deshalb eine geringere Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit bzw. höhere effektive Lebensdauer im annealten Zustand als Probe $P_{schlecht}$. Beide Proben werden aus dem gleichen Material hergestellt.

Da im degradierten Zustand die gemessene effektive Lebensdauer hauptsächlich von der Volumen-Lebensdauer bestimmt wird, unterscheiden sich diese Werte für Probe P_{gut} und $P_{schlecht}$ nicht wesentlich. Mit zunehmender Lebensdauer während des Regenerationsprozesses nimmt jedoch der Einfluss der unterschiedlichen Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten zu. Dies resultiert also in Probe P_{gut} zu einer im Vergleich zu Probe $P_{schlecht}$ erhöhten Injektion (bei gleicher Beleuchtungsintensität). Soll nun der Einfluss der Oberflächenpassivierung selbst auf das Regenerationsverhalten untersucht werden, muss dieser Unterschied ähnlich wie bei Fall 1 entweder rechnerisch korrigiert werden oder die Beleuchtung während der Messung muss wieder entsprechend angepasst werden.

Zur Bestimmung von Korrekturfaktoren werden Regenerationsmessungen an gleich prozessierten Proben durchgeführt, die sich weder bezüglich der Lebensdauer im degradierten noch der im annealten Zustand unterscheiden. Verschiedene Injektionsniveaus werden jedoch durch verschiedene Beleuchtungsstärken zwischen 1,0 und 2,7 Sonnen während der gesamten Messung realisiert. Daraus ergeben sich die in Abb. 4.1 dargestellten Regenerationsraten in Abhängigkeit von Temperatur und Beleuchtungsstärke. Nun ist aber klar, dass die Regenerationsraten eigentlich über Δn bzw. über die dazu proportionale Größe $I \cdot \tau_{eff}$ aufgetragen werden müssten. Da sich τ_{eff} während des Regenerationsverfahrens ändert, stellt sich die Frage, welcher Lebensdauerwert das durchschnittlich herrschende Injektionsniveau auf geeignete Weise repräsentieren kann. Um sowohl die Proben, die sich in $\tau_{annealed}$ als auch diejenigen, welche sich in $\tau_{degradiert}$ unterscheiden, in einer einzigen allgemein gültigen Formulierung berücksichtigen zu können, wird eine mittlere effektive Lebensdauer eingeführt:

$$\tau_{mittel} = \frac{1}{2}(\tau_{annealed} + \tau_{degradiert}) \quad (4.7)$$

Sobald sich Proben bezüglich der effektiven Lebensdauer im annealten oder im degradierten Zustand unterscheiden, unterscheiden sie sich auch bzgl. ihrer mittleren Lebensdauer. τ_{mittel} kann damit bei konstant gehaltener externer Beleuchtung benutzt werden, um verschiedene Proben bezüglich des während des Regenerationsvorgangs herrschenden Injektionsniveaus zu vergleichen.

Korrekterweise müssen die Korrekturen aus Kap. 4.1 also mit Hilfe dieser Darstellung neu berechnet werden. Dazu werden basierend auf Formel (4.3) analog zu Abb. 4.1 und Abb. 4.2 die gemessenen Regenerationsraten über dem Produkt aus Beleuchtungsintensität und mittlerer Lebensdauer ($I \cdot \tau_{\text{mittel}}$ [Sonnen $\cdot \mu\text{s}$]) aufgetragen. τ_{mittel} beträgt hier 126,5 μs . Die Graphen werden hier nicht neu gezeichnet, da sich nur die Beschriftung der x-Achse ändert. Als Fitfunktion dient nun (wenn R_R [s^{-1}] über $I \cdot \tau_{\text{mittel}}$ [Sonnen $\cdot \mu\text{s}$] aufgetragen ist:

$$R_R(I, \tau_{\text{mittel}}, T) = C_2 \cdot (A^*(T) \cdot I + \tau_{\text{mittel}} \cdot I^2) \quad (4.8)$$

mit
$$C_2 = C_1 \cdot \tau_{\text{mittel}} \quad (4.9)$$

und Fitparameter
$$A^*(T) = 176 \pm 4 \text{ Sonnen} \cdot \mu\text{s} \cdot \exp\left(\frac{T}{78 \pm 2 \text{ K}}\right) \quad (4.10)$$

Die Korrekturfunktion ergibt sich daraus zu

$$R_{R,korr} = R_{R,mess} \cdot \frac{A^* \cdot I_{korr} \cdot \tau_{\text{mittel},korr} + (I_{korr} \cdot \tau_{\text{mittel},korr})^2}{A^* \cdot I_{mess} \cdot \tau_{\text{mittel},mess} + (I_{mess} \cdot \tau_{\text{mittel},mess})^2} \quad (4.11)$$

bzw. bei konstanter mittlerer Lebensdauer τ_{mittel} :

$$R_{R,korr} = R_{R,mess} \cdot \frac{A^* \cdot I_{korr} + \tau_{\text{mittel}} \cdot I_{korr}^2}{A^* \cdot I_{mess} + \tau_{\text{mittel}} \cdot I_{mess}^2} \quad (4.12)$$

Für konstante mittlere Lebensdauer handelt es sich dabei um eine alternative Formulierung zu Formel (4.5). Die allgemeine Formulierung (4.11) ist aber im nun folgenden Fall elementar wichtig.

4.3 Korrektur der Hintergrund-Lebensdauer

Im Folgenden sollen die Regenerationsraten von Proben verglichen werden, die sich sowohl bezüglich ihrer Oberflächenpassivierung (Siliziumnitrid bzw. ein Stapelsystem aus thermischem Siliziumdioxid und Siliziumnitrid) als auch bezüglich des Vorhandenseins einer hochdotierten und deshalb sehr rekombinationsaktiven Emitterschicht voneinander unterscheiden. Sie wurden ansonsten gemäß Kap. 2.3 hergestellt und entsprechend Kap. 3.7 gemessen. Die an diesen Proben gemessenen Rekombinationsraten (bei 130°C, 1,2 Sonnen) reichen von 0,4 h^{-1} bis 1,9 h^{-1} (s. Abb. 4.6); sie unterscheiden sich also teilweise um einen Faktor 4, wobei Proben, die mit einem Schichtstapel aus thermischem Siliziumdioxid und Siliziumnitrid beschichtet sind, schneller regenerieren als nur mit Siliziumnitrid beschichtete Proben. Außerdem verlangsamt wohl eine Emitterschicht generell die BO-Regeneration. Bevor man sich nun jedoch auf die Suche nach möglichen, z.B. prozessbedingten, Gründen für diese Unterschiede macht, muss die entscheidende Frage geklärt werden: Sind die unterschiedlichen Regenerationsraten schon alleine durch das

unterschiedliche Injektionsniveau erklärbar, das trotz konstant gehaltener Beleuchtungsintensität während der Regeneration zwangsläufig in diesen unterschiedlich aufgebauten Proben herrscht? Wie bereits in Kap. 4.2 (Fall 2) erläutert, führt eine erhöhte, von BO-Defekten unabhängige Ladungsträgerrekombination zu einer verringerten Hintergrund-Lebensdauer (d.h. verringerte effektive Lebensdauer im annealten Zustand) und damit zu einem niedrigeren Injektionsniveau. Es ist zu erwarten, dass sowohl eine schlechtere Oberflächenpassivierschicht als auch eine Emitterschicht genau dies bewirken. Also bleibt die Frage, ob sich nach Korrektur dieses Effektes überhaupt noch ein Unterschied bezüglich der Regenerationsraten feststellen lässt. Da die Beleuchtungsintensität während der Regeneration bei allen Proben die gleiche ist ($I_{korr} = I_{mess} = 1,2 \text{ Sonnen}$), vereinfacht sich (4.11) zu

$$R_{R,korr} = R_{R,mess} \cdot \frac{A^* \cdot \tau_{mittel,korr} + I \cdot (\tau_{mittel,korr})^2}{A^* \cdot \tau_{mittel,mess} + I \cdot (\tau_{mittel,mess})^2} \quad (4.13)$$

Betrachten wir also zunächst den Einfluss der unterschiedlichen Oberflächenpassivierungen.

Die mittleren Lebensdauern (nach (4.7)) bzw. Regenerationsraten betragen für die $\text{SiN}_x\text{:H}$ -beschichteten Proben $\tau_{mittel} = 120 \mu\text{s}$, $R_R = 1,1 \text{ h}^{-1}$ und für die mit $\text{SiO}_2 + \text{SiN}_x\text{:H}$ beschichteten Proben $\tau_{mittel} = 190 \mu\text{s}$, $R_R = 1,9 \text{ h}^{-1}$ (Abb. 4.6, schwarze Quadrate).

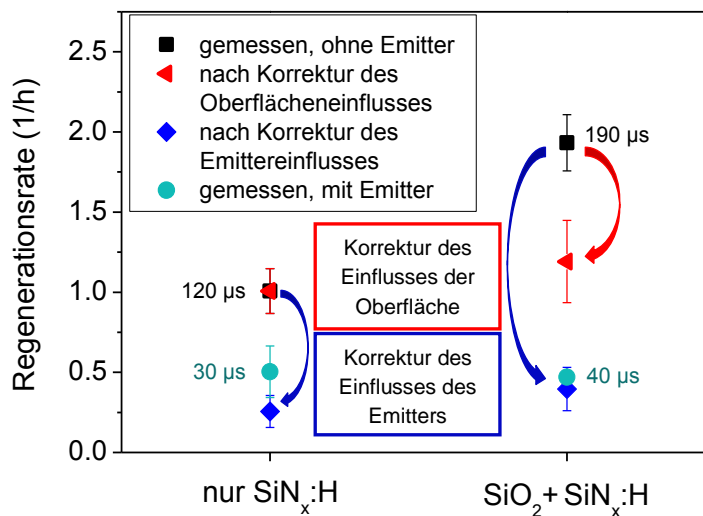


Abb. 4.6: Regenerationsraten (schwarze Quadrate), die an Lebensdauerproben gemessen wurden, welche entweder nur mit $\text{SiN}_x\text{:H}$ (links) oder mit einem Stapel aus thermischem SiO_2 und $\text{SiN}_x\text{:H}$ beschichtet sind (rechts). Alle Proben wurden aus dem gleichen Material hergestellt. Nach Anwendung der Injektionskorrektur zum Ausgleich des Unterschiedes bzgl. der mittleren Lebensdauern (im Graph angegeben) verschwindet der Unterschied in den Regenerationsraten (rote Dreiecke). Proben, bei denen die Emitterschicht nicht abgeätzt wurde, zeigen eine noch langsamere Regeneration (türkise Kreise). Auch dieser Unterschied verschwindet, wenn die ohne Emitter gemessenen Werte (schwarze Quadrate) anhand der gegebenen mittleren Lebensdauern bezüglich des Injektionsniveaus korrigiert werden (blaue Rauten).

Nach Anwendung der Korrektur (4.13) sind die Raten innerhalb der Unsicherheit identisch (Abb. 4.6, rote Dreiecke). Dies bedeutet, dass das durch unterschiedliche Hintergrund-Lebensdauern verursachte unterschiedliche Injektionsniveau während der Regeneration bereits die verschiedenen gemessenen Regenerationsraten erklären kann und diese Messdaten keinen Hinweis darauf liefern, dass die Schichten selbst oder ihre Herstellung die BO-Regeneration wesentlich beeinflussen (zusätzlich zu ihrem offensichtlichen Einfluss auf die Hintergrund-Lebensdauer). Das gleiche Vorgehen wird nun wiederholt, wobei die an den Emitter-Proben gemessenen mittleren Lebensdauern als $\tau_{\text{mittel,korr}}$ in (4.13) eingesetzt werden. Nach der Korrektur ergeben sich Regenerationsraten (Abb. 4.6, blaue Rauten), die sich weder voneinander, noch von den an Emitter-Proben tatsächlich gemessenen Werten (Abb. 4.6, türkise Kreise) unterscheiden. Die Tatsache, dass sämtliche Unterschiede in den Regenerationsraten durch die Anwendung der Injektionskorrektur verschwinden, bedeutet, dass die Verlangsamung der Regeneration in Anwesenheit einer Emitterschicht auf deren Rekombinationsaktivität zurückgeführt werden kann. Dementsprechend ist auch zu erwarten, dass weniger defektreiche Emitterschichten sich weniger negativ auf die Regenerationskinetik auswirken. Insgesamt ist aber die effektive mittlere Lebensdauer im Inneren einer Solarzelle (auf Grund von Rekombination in der Emitterschicht und an der Grenzfläche zur Metallisierung) niedriger als in einer analog prozessierten Lebensdauerprobe. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass auch die Geschwindigkeit der BO-Regeneration in realen Solarzellen (mit Emitter und Metallisierung) im Vergleich zur Lebensdauerprobe systematisch etwas langsamer abläuft. Wie groß dieser Unterschied ist, hängt von der genauen Zellarchitektur ab [Herg 15]; Faktor 1,5 bis 2,0 erscheint aber durchaus möglich.

In allen folgenden Kapiteln werden Injektionsunterschiede während der Regeneration rechnerisch korrigiert, wobei die Unterschiede meist durch verschiedene effektive Hintergrund-Lebensdauern verursacht werden und folglich Formel (4.13) Anwendung findet. Diese Korrekturen sind beim Vergleich von Regenerationsraten verschiedener Proben von elementarer Bedeutung. Da bei den bisher von den verschiedensten Autoren veröffentlichten Untersuchungen keine solche Korrektur durchgeführt wurde, sind viele Ergebnisse neu zu bewerten (z.B. [Lim 09] [Lim 10a] [Wilk 13b]). Diese Problematik wird in Bezug auf die betroffenen Studien im Laufe der folgenden Kapitel diskutiert.

5 Einfluss der Oberflächenbeschichtung auf die BO-Regeneration

5.1 Untersuchungen zur Regenerationskinetik: Stand der Technik

In der Zeit zwischen der Entdeckung des Regenerationseffekts 2006 und dem Beginn der hier präsentierten Untersuchungen 2011 wurden von mehreren Gruppen Arbeiten zur Abhängigkeit der BO-Regeneration von verschiedenen Material- oder Prozessparametern präsentiert. So wurde gezeigt, dass die Kinetik der Regenerationsreaktion von verschiedenen im Silizium vorkommenden Defekten beeinflusst wird, z.B. Bor [Lim 09], interstitieller Sauerstoff [Lim 10a] oder thermische Donatoren [Lim 10a]. Außerdem soll zumindest bei den von Lim *et al.* untersuchten Materialien ein Hochtemperatur-Getterschritt in POCl_3 -Atmosphäre die spätere Regeneration beschleunigen [Lim 08b]. Des Weiteren zeigte Münzer [Muen 09], dass in Proben, die mit LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) -SiN_x beschichtet sind, keine BO-Regeneration stattfindet. Er schlug als Erklärung vor, dass LPCVD- -SiN_x im Gegensatz zu PECVD- $\text{-SiN}_x\text{:H}$ kaum Wasserstoff enthält. Allerdings betonten Lim *et al.*, dass die beobachteten Unterschiede zwischen den verschiedenen beschichteten Proben nicht zwangsläufig auf den Wasserstoffgehalt der Schichten zurückzuführen sein muss; die beiden Abscheidemethoden unterscheiden sich auch darin, dass in LPCVD-Anlagen kein Plasma genutzt wird [Lim 11a]. Ein möglicher Einfluss des Plasmas wird auch dadurch unterstützt, dass $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schichten, die unter direkt-Plasma hergestellt wurden, grundsätzlich schneller zu regenerieren scheinen als wenn Methoden mit indirektem Plasma zum Einsatz kommen [Lim 11a]. Dieser Kritik begegneten Krugel *et al.*, indem sie Lebensdauerproben mit Siliziumnitrid-Schichten mit unterschiedlichem Wasserstoffgehalt herstellten, ohne die Abscheidemethode zu ändern: Sie nutzten mit und ohne Wasserstoffanteil gesputtertes SiN_x und konnten in den mit wasserstofffreiem SiN_x beschichteten Proben keine BO-Regeneration feststellen [Krug 11]. Diese Untersuchungen führten schließlich zu der Hypothese, dass Wasserstoff bei der BO-Regeneration eine wichtige Rolle spielen könnte. Es ist jedoch unklar, wie diese Abhängigkeit zustande kommen könnte und welche Prozessparameter dadurch bedingt die Kinetik der BO-Regeneration beeinflussen. Ein Modell, das den Mechanismus der Regeneration rekombinationsaktiver BO-Defekte erklären könnte, liegt bislang ebenfalls nicht vor.

Vor diesem Hintergrund soll hier der Einfluss des Wasserstoffs auf die Regeneration systematisch untersucht werden. Die Auswirkung typischer Prozesse, die bei der Herstellung von Solarzellen zum Einsatz kommen, auf die Regenerationskinetik wird evaluiert und abschließend werden die Schlussfolgerungen aus allen experimentellen Ergebnissen zu einem Modell der BO-Regeneration zusammengefasst. Dabei deuten die eben genannten Untersuchungen auf eine zentrale Rolle von Wasserstoff hin, weshalb zunächst auf Methoden und Probleme der Hydrogenierung von Silizium eingegangen werden soll.

5.2 Hydrogenierung von Silizium

5.2.1 Hydrogenierungsmethoden

Grundsätzlich sind verschiedene Methoden der Wasserstoffeinbringung in ein Silizium-Substrat denkbar [Pear 87]. Relativ verbreitet ist das Tempern des Substrats bei hohen Temperaturen in der Größenordnung von 1000°C in einer Wasserstoffatmosphäre [Wier 56]. Während dies für hochreines Silizium nicht weiter problematisch ist, können solche Temperaturen bei sauerstoffreichem Silizium rekombinationsaktive Defekte verursachen [Rein 00]. Hier ist die Verwendung eines (direkten oder indirekten) Wasserstoffplasmas von Vorteil: bereits bei niedrigeren Temperaturen (typischerweise 150-450°C) kann atomarer Wasserstoff tief ins Material diffundieren [Pear 87]. Diese Methode wird in Kap. 6 eingesetzt und dort genauer beschrieben. Ein alternatives Verfahren stellt die Ionenimplantation dar [Hano 83]. Sie benötigt zwar selbst auch keine hohen Temperaturen, allerdings entstehen durch das Bombardement Schäden im Material, die wiederum bei hohen Temperaturen ausgeheilt werden müssen [Pear 87]. Eine solche Anlage steht im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung. Im oberflächennahen Bereich kann außerdem durch Kochen in Wasser Wasserstoff in die Probe dringen [Tave 86]. Durch die geringe Temperatur wären aber lange Prozesszeiten nötig, damit Wasserstoff sich einigermaßen homogen im gesamten Volumen verteilen kann.

Damit bleibt die Diffusion aus wasserstoffhaltigen Oberflächenbeschichtungen als Methode der Wahl. Hierbei wird typischerweise bei Temperaturen unter 450°C eine H-haltige Schicht aufgebracht, aus der sich bei einem anschließenden kurzen Hochtemperaturschritt (z.B. bei 800°C) Wasserstoff lösen und ins Si-Volumen diffundieren kann [Hong 03] [Jian 03]. Gebräuchliche Schichten sind amorphes hydrogeniertes Siliziumnitrid ($\text{SiN}_x\text{:H}$) oder Siliziumoxid ($\text{SiO}_x\text{:H}$), gewonnen z.B. mittels PECVD-Abscheidung, aber auch Aluminiumoxid (AlO_x), z.B. aus einem ALD (Atomic Layer Deposition)-Verfahren. Bedingung für eine gute Hydrogenierung des Si-Volumens ist ein ausreichend hoher Gehalt an Wasserstoff in der dielektrischen Schicht, eine geeignete Temperaturführung in einem auf die Beschichtung folgenden Hochtemperaturschritt in Abhängigkeit der Bindungskonfigurationen von Wasserstoff innerhalb des Dielektrikums, damit dieser sich lösen kann, sowie Strukturen, die eine Wasserstoffdiffusion aus der Schicht an die Grenzfläche und in das Si-Volumen ermöglichen.

Da $\text{SiN}_x\text{:H}$ gleichzeitig als hervorragende Wasserstoffquelle, als Oberflächenpassivierschicht (s. Kap 2.2) und als Antireflexionsschicht in Solarzellen fungieren kann, ist es eine weit verbreitete Beschichtungsmethode und kommt auch bei fast allen nun folgenden Untersuchungen zum Einsatz.

5.2.2 Messung des Wasserstoffgehalts von Silizium

Die Messung von geringen Wasserstoffkonzentrationen (Größenordnung max. 10^{14} - 10^{15} cm^{-3}) in einem Standard-Silizium-Wafer, wie er für die Herstellung von Solarzellen genutzt wird, ist schwierig. Bei Raumtemperatur liegt Wasserstoff üblicherweise ausschließlich in gebundenem Zustand vor: er sättigt offene Bindungen an Siliziumatomen, Dotanden oder vielen anderen Fremdstoffen ab [Pear 87]. Für die Gesamt-H-Konzentration in einem Si-Substrat ist damit entweder die zur Verfügung stehende Gesamtmenge an Wasserstoff limitierend oder aber (bei einer unendlichen H-Quelle) die Anzahl der Fehlstellen, an die sich Wasserstoff anlagern kann. Je nach Dissoziationsenergie kann er sich bei steigender Temperatur aus diesen Bindungen lösen und wird dann mobil. Die Messung der H-Konzentration findet jedoch üblicherweise bei Raumtemperatur statt, wo der Wasserstoff als vollständig gebunden angenommen werden kann.

Dies würde eigentlich für spektroskopische Methoden der Konzentrationsbestimmung sprechen, z.B. Infrarot- oder Raman-Spektroskopie. Allerdings liegen die in den hier eingesetzten Proben zu erwartenden H-Konzentrationen um Größenordnungen unter den Nachweisgrenzen dieser Geräte. Andere übliche Methoden wie die Messung der Änderung der Leitfähigkeit basieren auf der Absättigung von offenen Bindungen an den im Silizium eingebetteten Dotieratomen bzw. an den benachbarten Si-Atomen [John 85]. Dabei wird aus der Änderung der aktiven Dotierkonzentration auf die Wasserstoffkonzentration im Silizium geschlossen, was per Widerstandsmessung oder mittels ECV (Electrochemical Capacitance-Voltage Measurement) zu einem gut messbaren Effekt führt, wenn die H-Konzentration in der Größenordnung der Dotierung liegt. Da dies nicht der Fall ist, scheitert auch diese Methode an der Nachweisgrenze. Weitere Verfahren zur Messung der Wasserstoffkonzentration in Silizium, wie die Kombination aus Effusionsexperimenten mit Ionenmassenspektroskopie [Beye 82] oder die NRRRA (Nuclear Resonant Reaction Analysis) [Wild 14] scheitern ebenfalls auf Grund der Nachweisgrenze, die im Si-Volumen typischerweise bei mindestens 10^{18} cm^{-3} liegt.

Ein ähnliches Problem ergibt sich aus der Nutzung der SIMS (SekundärIonen MassenSpektroskopie). Bei der Verwendung von Wasserstoff (^1H) liegt die Nachweisgrenze in Silizium auf Grund des Hintergrundsignals im Bereich von 10^{17} cm^{-3} , was diese Methode zunächst einmal unbrauchbar macht. Ersetzt man allerdings Wasserstoff durch Deuterium (^2H), so sinkt das Hintergrundsignal beträchtlich und die Nachweisgrenze liegt in der Größenordnung von 10^{15} cm^{-3} (s. z.B. Kap. 6). Damit gelangt man evtl. in den relevanten Konzentrationsbereich; allerdings haben Versuche dazu ergeben, dass auch diese Methode nicht ausreicht um die Deuteriumkonzentration in Standard-Cz-Silizium-Substraten (Spez. Widerstand $1,5 \Omega\text{cm}$, interstitieller Sauerstoff $[\text{O}_i] \approx 6 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}) zu messen, die zuvor mit einer deuterierten Siliziumnitridschicht ($\text{SiN}_x\text{:D}$) beschichtet und gefeuert wurden ($T_{\text{peak}} \approx 800^\circ\text{C}$). In früheren Arbeiten von Hahn *et al.* konnte die Deuteriumkonzentration tatsächlich gemessen werden [Hahn 05]. Allerdings wurde hier extrem Sauerstoff-reiches Cz-Material eingesetzt ($[\text{O}] = 17 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}); da sich Wasserstoff/Deuterium in Silizium an den durch diese Übersättigung entstehenden Sauerstoff-Präzipitaten anlagern kann [Hahn 05], konnten so Deuteriumkonzentrationen bis $[\text{D}] = 7 \cdot 10^{15}$ cm^{-3} recht zuverlässig gemessen werden (Nachweisgrenze $[\text{D}] = 0,5 \cdot 10^{15}$ cm^{-3}). Allerdings ist dieses Material wiederum nicht für die Bestimmung der BO-Regenerationskinetik geeignet: Zum einen liegen zu wenige Untersuchungen zur Übertragbar-

keit auf Standard-Material ($[O] = 5\text{-}7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) vor. Der Unterschied liegt aber nicht nur in der vorhandenen Sauerstoffkonzentration, sondern auch in dessen Bindungskonfiguration im Silizium: bei hohen O-Konzentrationen über 10^{18} cm^{-3} muss mit der Bildung von O-Präzipitaten gerechnet werden [Hahn 05], die wesentliche Unterschiede zu Standard-Material verursachen können; und zwar sowohl in Bezug auf die Anlagerung von Wasserstoff als auch auf eine mögliche Beeinflussung des Regenerationsprozesses. Es liegen Untersuchungen vor, die nahe legen, dass eine hohe (interstitielle) Sauerstoffkonzentration den Regenerationsprozess verlangsamen [Lim 10a], aber auch das absolute Lebensdauerniveau absenken kann, womit es schwierig wird, Lebensdaueränderungen zu messen. Die kombinierte Verwendung von deuterierten Schichten zur Oberflächenpassivierung, speziell mit Verunreinigungen angereichertem Cz-Material und SIMS-Messungen zur Konzentrationsbestimmung von Deuterium in Silizium könnte für die Zukunft ein gangbarer Weg sein, um tatsächlich zu bestimmen, wie die Regenerationskinetik von der Deuteriumkonzentration in Silizium abhängt. Allerdings ist dies durch die Notwendigkeit von qualitativ hochwertigem Spezialmaterial, deuterierten Gasen bei der SiN_x -Abscheidung und SIMS-Messungen eine aufwändige Methode, die umfangreiche Voruntersuchungen zur Übertragbarkeit auf Standard-Materialien und die Verwendung von Wasserstoff statt Deuterium verlangt. Außerdem wäre eine hohe Statistik in Verbindung mit sehr genauer Lebensdauermessung sowie eine unter Regenerationsbedingungen sehr stabile Oberflächenpassivierung vonnöten. Beides ist mit erheblichem Aufwand verbunden war und nicht innerhalb dieser Arbeit realisierbar.

Diese Schwierigkeiten machen es notwendig, auf indirekte Methoden der Bestimmung des Wasserstoffgehalts von Silizium zurückzugreifen. Dabei werden qualitative (Kap. 5.3) bzw. indirekt quantitative (Kap. 7) Vergleiche bezüglich der Wasserstoffkonzentration im Si-Volumen in unterschiedlich prozessierten Proben gezogen. Diese Abschätzungen basieren wesentlich auf Kenntnissen über charakteristische Eigenschaften von hydrogenierten Siliziumnitrid-Schichten, welche im Laufe dieser Arbeit meist als Wasserstoff-Quelle eingesetzt werden.

5.2.3 Siliziumnitrid als Wasserstoffquelle

Die hier benutzten Siliziumnitrid-Arten ($\text{SiN}_x\text{:H}$) sind Verbindungen aus Silizium, Stickstoff und Wasserstoff, die sich während einer direkten plasmaunterstützten Gasphasenabscheidung bei Temperaturen von $400\text{-}450^\circ\text{C}$ auf der Oberfläche von Siliziumwafern anlagern und zu einem amorphen Gebilde zusammenfügen. Vor allem die Gaszusammensetzung und Temperatur während der Abscheidung bestimmen die spätere Zusammensetzung der Schicht, d.h. das Verhältnis von Stickstoff zu Silizium, die Massendichte und den Brechungsindex sowie den Wasserstoffgehalt [Lenk 02]. Nach der Abscheidung ist quasi der gesamte Wasserstoff innerhalb der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht an Si bzw. an N-Atome gebunden und bildet so ein Netzwerk von Si-H und N-H-Bindungen [Lenk 02]. Bei einem anschließenden kurzen Hochtemperaturschritt („Feuern“) bei typischerweise ca. 800°C werden beide Bindungen aufgebrochen [Lenk 02]. Der sich dabei lösende Wasserstoff liegt dann in Form von Molekülen oder auch in atomarer Form vor (sei es direkt nach der Freisetzung oder indirekt nach Zersetzung von Molekülen) [Dekk 05]. Dabei kann nur die atomare

Form während des Feuerns tief in das Si-Volumen eindringen [Pear 87], weshalb Wasserstoff aus der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht während des Feuerns größtenteils in die Luft diffundiert [Boeh 01], zu einem kleineren Prozentsatz ($\sim 1\%$) [Hahn 05] aber auch ins Si-Volumen. Die Frage, wie gut eine $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht in der Lage ist, ein Si-Substrat zu hydrogenieren, lässt sich deshalb auf die Frage zurückführen, wie viel atomarer Wasserstoff während des Feuerns freigesetzt und ins Si-Volumen diffundieren kann. Dies wiederum hängt nicht nur von der Gesamtgröße des H-Reservoirs (also von der H-Konzentration innerhalb von SiN_x -Schichten konstanter Dicke) ab, sondern von mindestens drei weiteren Faktoren: Die Temperatur des Feuerschritts hat wesentlichen Einfluss auf das Lösen von Wasserstoff innerhalb der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht sowie die auftretenden Diffusionsprozesse [Lenk 02]. Die Präsenz von Zwischenschichten, z.B. durch die Verwendung von Schichtsystemen zur Oberflächenpassivierung, kann entweder eine zusätzliche Quelle oder aber eine Senke für diffundierenden Wasserstoff darstellen. Selbst wenn keine Zwischenschicht vorhanden ist, führt jedoch nicht jede $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht mit dem gleichen H-Gehalt nach dem gleichen Feuerschritt auch zur gleichen H-Konzentration im Si-Volumen. Dazu ist außerdem die Zusammensetzung der Schicht, insbesondere seine Dichte, zu beachten [Lenk 02] [Weeb 04] [Romi 05].

Wenn Wasserstoff für die Regeneration von BO-Defekten eine entscheidende Rolle spielt, so müssten sich also Variationen in all diesen Parametern ebenfalls auf die Regenerationskinetik auswirken. Aus diesem Grund soll hier jedem dieser Schichtparameter hier ein kurzer Abschnitt gewidmet werden. Der Einfluss des Feuerschritts selbst auf die Hydrogenierung des Si-Substrats wird ausführlich in Kap. 7 diskutiert.

5.3 Einfluss der H-Quellschicht auf die BO-Regeneration

5.3.1 Erste Messungen zur Bedeutung des Feuerschritts

Durch das Abscheiden einer $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht auf einem Si-Substrat dringt nur wenig Wasserstoff in die oberflächennahen Bereiche des Wafers ein [Dekk 05]. Da der innerhalb der dielektrischen Schicht gebundene Wasserstoff zunächst seine Dissoziationsenergie aufbringen muss um in einen mobilen Zustand überzugehen und diese für atomaren Wasserstoff typischerweise in der Größenordnung von 3 eV liegt [Bik 90], sind für eine Wasserstoffausdiffusion aus diesen Schichten hohe Temperaturen vonnöten. Erst während des Feuerschritts können sich damit größere Mengen Wasserstoff aus der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht lösen [Boeh 01] und ins Si-Volumen diffundieren [Hahn 05].

Falls Proben, die einem solchen Feuerschritt unterzogen worden sind, eine deutlich schnellere Regenerationsreaktion aufweisen als ungefeuerte Parallelproben, könnte der Vergleich der beiden Gruppen die Hypothese unterstützen, dass Wasserstoff bei der BO-Regeneration eine bedeutende Rolle spielt.

Aus diesem Grund wurden nach Kap. 2.3 Proben hergestellt, die sich ausschließlich in diesem Punkt unterscheiden. Ihr Regenerationsverhalten wird nach Kap. 3.7 verglichen (Regeneration bei

130°C, 0,6 Sonnen), was zu den in Abb. 5.1 gezeigten Ergebnissen führt: Während die normierte Bor-Sauerstoff korrelierte Defektkonzentration gefeuerter Proben wie erwartet während des Regenerationsprozesses stetig abnimmt, verbleibt die der ungefeuerten Proben auf dem konstant hohen Niveau, das den degradierten BO-Zustand charakterisiert; es findet hier also keine Regeneration statt (Abb. 5.1 (links) zeigt den entsprechenden Verlauf der Minoritätsladungsträgerlebensdauer). Da beide Proben die gleiche $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Abscheidung erfahren haben, kann der Unterschied nicht auf das (Nicht-)Vorhandensein eines Plasmas zurückgeführt werden. Zwar liegt die absolute Defektkonzentration im degradierten Zustand bei den gefeuerter Proben auch über der der ungefeuerten; dies liegt jedoch daran, dass der während des Feuerns freigesetzte Wasserstoff diverse Materialdefekte passivieren und so die von BO-Defekten unabhängige Lebensdauer des Hintergrunds verbessern kann [Pear 87].

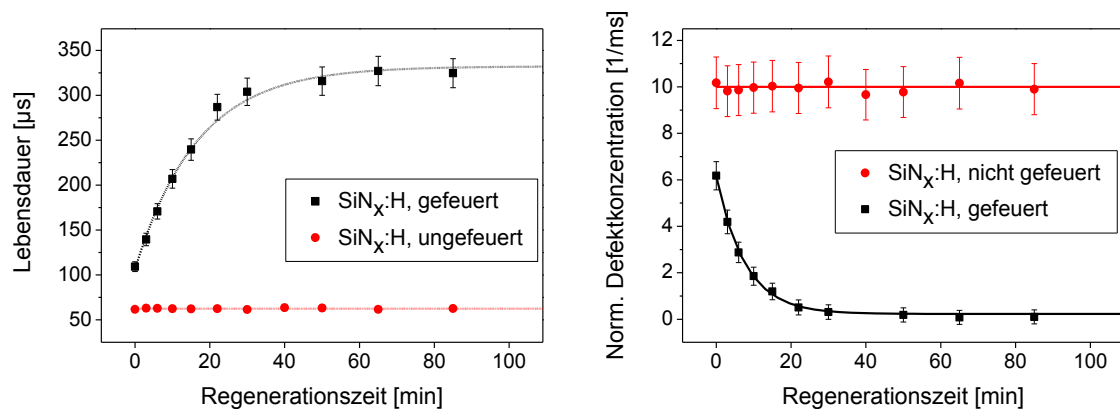


Abb. 5.1: Entwicklung der Minoritätsladungsträgerlebensdauer (links) bzw. der normierten BO-Defektkonzentration (rechts) von $\text{SiN}_x\text{:H}$ -beschichteten Proben während des Regenerationsprozesses. Verglichen werden gefeuerte Proben (schwarze Quadrate) mit solchen, die keinen Hochtemperatur-Feuerschritt gesehen haben (rote Punkte). Startpunkt ist der degradierte Zustand.

Die hier gezeigte Messung wurde von Hallam *et al.* und Nampalli *et al.* wiederholt [Hall 15] [Namp 15]. Sie nahmen nach dem Feuern bei beiden Probengruppen die $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht ab und passivierten die Oberfläche danach erneut mit $\text{SiN}_x\text{:H}$ ohne jedoch (erneut) zu feuern. Die anschließende Messung der BO-Regeneration konnte bestätigen, dass in den ungefeuerten Proben keine Regeneration stattfindet. Unterschiede in der Passivierqualität zwischen den gefeuerten und den ungefeuerten Proben können damit als Ursache für das unterschiedliche Regenerationsverhalten ausgeschlossen werden.

Damit liegen starke Hinweise vor, dass die Präsenz von Wasserstoff im Si-Substrat eine notwendige Bedingung für das Auftreten von BO-Regeneration ist. Auch wenn verschiedene Autoren auf unterschiedliche Oberflächenbeschichtungen zur Passivierung ihrer Lebensdauerproben oder Solarzellen zurückgriffen, konnte niemals zweifelsfrei eine BO-Regeneration in Proben festgestellt werden, die erwiesenermaßen keinen Wasserstoff enthalten. Zwar wurden auch Passivierschichten eingesetzt, ohne dass ein Feuerschritt durchgeführt wurde [Lim 08a]; allerdings kann bereits die Abscheidung einer H-haltigen Schicht zu geringen Mengen an Wasserstoff

innerhalb eines Si-Substrats führen, so dass auch diese Proben nicht frei von Wasserstoff sind [Herz 07].

Folglich stellen sich die Fragen: Inwiefern wirken sich Änderungen in der Wasserstoffkonzentration auf die Regenerationskinetik aus? Welche Prozesse innerhalb der Produktionskette von Solarzellen, die auf Bor-dotiertem Cz-Silizium basieren, beeinflussen die Regenerationskinetik auf welche Weise? Wie genau ist Wasserstoff in den Regenerationsprozess involviert? Die nächsten Kapitel werden der Erarbeitung von Antworten auf diese Fragen dienen.

5.3.2 Wasserstoffdiffusionsbarrieren

Eine zu Siliziumnitrid alternative Methode der Oberflächenpassivierung stellt das Aufbringen von Aluminiumoxid (AlO_x)-Schichten dar. Im vorliegenden Fall werden diese bei relativ niedrigen Temperaturen (170°C) in einer plasmaunterstützten ALD (Atomic Layer Deposition)-Anlage abgeschieden. Über diese Schichten ist bekannt, dass sie selbst relativ wenig Wasserstoff enthalten (ca. 1-3%, [Ding 12]) und damit auch nur wenig Wasserstoff während des Feuerschrittes an das Si-Volumen abgeben können. Es konnte gezeigt werden (s. auch [Wilk 13d] und [Wilk 13e]), dass sich dieser Effekt direkt auf das Regenerationsverhalten der entsprechend hergestellten Proben auswirkt: Lebensdauerproben, die ausschließlich mit AlO_x beschichtet und gefeuert wurden, weisen (im Vergleich zu $\text{SiN}_x\text{:H}$ -beschichteten Proben, s. Abb. 5.2, Mitte) nur sehr niedrige Regenerationsraten auf (s. Abb. 5.2, links). In Abb. 5.2 sind die Regenerationsraten von Proben gegeben, die entweder nur mit 12 nm ALD- AlO_x , nur mit 70 nm $\text{SiN}_x\text{:H}$ aus einer indirekt-Plasma-Anlage (SINA von Meyer Burger) oder mit einem Stapel aus beidem beschichtet sind. Die Raten wurden gemäß Kap. 4.3 korrigiert, um die unterschiedlichen Injektionsniveaus auszugleichen, die trotz gleicher Beleuchtung auf Grund der verschiedenen Oberflächenpassivierungen während der Regeneration innerhalb der Proben herrschen. Außerdem wurde die stärkere Reflexion und damit schwächere Lichteinkopplung der nur mit AlO_x beschichteten Proben korrigiert, auch wenn dieser Effekt hier viel zu gering wäre um die unterschiedlichen Regenerationsraten erklären zu können.

Kombiniert man nun eine dünne AlO_x -Zwischenschicht mit einer $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Deckschicht, so führt dies nicht etwa zu einer Beschleunigung der Regeneration, wie man es bei der Kombination aus zwei Wasserstoff spendenden Schichten vielleicht hätte vermuten können. Vielmehr scheinen dünne AlO_x -Zwischenschichten (8 nm) kaum Einfluss zu haben, während die BO-Regeneration in gefeuerten Lebensdauerproben, die eine relativ dicke (12 oder 16 nm) AlO_x -Zwischenschicht unter der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Deckschicht besitzen, im Vergleich zu nur mit $\text{SiN}_x\text{:H}$ beschichteten Proben deutlich verlangsamt abläuft.

Eine mögliche Erklärung dafür bieten die Arbeiten von Dameron *et al.* [Dame 08]: die Autoren konnten nachweisen, dass die Durchlässigkeit von ALD- AlO_x -Schichten (bei 175°C abgeschieden) für atomaren Wasserstoff zwischen 5 und 10 nm Dicke um mehr als eine Größenordnung abnimmt. Folglich können diese Schichten ab einer gewissen Dicke (ca. 10 nm) eine Diffusionsbarriere für Wasserstoff aus einer H-haltigen Atmosphäre oder einer darauf liegenden Schicht in Richtung des Si-Volumens darstellen. Dies wird dann relevant, wenn bei hohen Temperaturen

Wasserstoff in einer $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Deckschicht mobil wird und nun aber von einer AlO_x -Schicht daran gehindert wird ins Si-Volumen einzudringen. In diesem Fall behindert also die AlO_x -Zwischenschicht durch ihre Wirkung als H-Diffusionsbarriere indirekt die später ablaufende BO-Regeneration.

Was die AlO_x -Schicht innerhalb des Stapelsystems betrifft, so haben Dingemans *et al.* gezeigt, dass schon ein Temperaturschritt von 10 Min bei 400°C (was ungefähr den Bedingungen während einer $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Abscheidung entspricht) dazu führt, dass Wasserstoff aus AlO_x ausdiffundiert und eine verarmte Schicht zurücklässt. Bei einem nachfolgenden Feuerschritt kann die AlO_x -Zwischenschicht also selbst nicht mehr als Wasserstoffquelle dienen. Zumindest kann der von ihr noch zur Verfügung gestellte Wasserstoff im Vergleich zu dem aus der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Deckschicht vernachlässigt werden. Folglich behindert die AlO_x -Schicht innerhalb des Stapelsystems nur die Hydrogenierung des Si-Substrats und kann nicht selbst während des Feuerschritts als H-Quelle dienen. Die Beobachtung, dass gleichzeitig die BO-Regeneration verlangsamt abläuft, stützt die bereits geäußerte Vermutung, dass Wasserstoff im Si-Volumen für die BO-Regeneration vonnöten ist.

Es soll betont werden, dass sich dieses Ergebnis ausschließlich auf die untersuchte Zwischenschicht bezieht, die als Diffusionsbarriere für (atomaren) Wasserstoff wirkt (Genaueres zur Rolle der Konfiguration des mobilen Wasserstoffs s. Kap. 5.3.3). Dies lässt sich nicht auf andere Zwischenschichten übertragen, die typischerweise bei der Solarzellenherstellung eingesetzt werden; so konnte weder bei dünnen (bis 16 nm) ALD- AlO_x -Zwischenschichten, die bei höherer Temperatur abgeschieden wurden (300°C), noch bei thermisch oxidierten SiO_2 -Zwischenschichten (bis 12 nm Dicke) ein negativer Effekt auf die BO-Regeneration festgestellt werden.

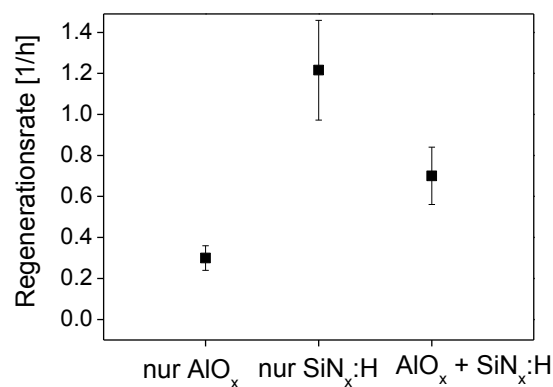


Abb. 5.2: Regenerationsraten von Lebensdauerproben, die nur mit AlO_x (links), nur mit $\text{SiN}_x\text{:H}$ (Mitte) oder mit einem Stapelsystem aus genau diesen Schichten (rechts) versehen und anschließend gefeuert wurden. Die Werte wurden bzgl. der Injektionsunterschiede während der Regeneration korrigiert.

5.3.3 Zusammensetzung der Siliziumnitridschicht

Während das Volumen und damit die Dicke der Wasserstoff-Quellschicht die zur Verfügung stehende Gesamtmenge an Wasserstoff bestimmt, legt die Zusammensetzung dieser Schicht fest, in welcher Form der sich bei hohen Temperaturen lösende Wasserstoff die Schicht verlässt: größten-

teils bilden sich NH_3 und H_2 -Moleküle [Boeh 01], ein kleinerer Anteil des Wasserstoffs bleibt atomar [Dekk 05]. Schon auf Grund ihrer Größe besitzen die beiden Molekülverbindungen nur eine geringe Diffusivität in Silizium, so dass ihr während eines kurzen Feuerschritts ins Si-Volumen dringende Anteil vernachlässigbar gering bleibt und die meisten Moleküle die Probe in Richtung der Luft verlassen. Atomarer Wasserstoff ist hingegen ausreichend mobil, um während des Feuerns einen ca. 200 μm dicken Si-Wafer komplett zu durchdringen und sich gleichmäßig im gesamten Volumen zu verteilen [Hahn 05] [Sheo 08]. Der die Regeneration beeinflussende Wasserstoff kann somit nur der während des Feuerns atomar vorliegende sein. Dementsprechend ist die relevante Frage nicht nur, wie viel Wasserstoff eine Oberflächenschicht enthält oder wie viel sie abgeben kann, sondern vielmehr, wie viel *atomaren* Wasserstoff sie beim Feuern abgibt. Dies wiederum wird von der Massendichte der jeweiligen Schicht bestimmt [Dekk 05]. Dekkers *et al.* haben in diesem Zusammenhang herausgefunden, dass $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schichten niedriger Massendichte zwar während eines Hochtemperaturschritts viel Wasserstoff verlieren, dass im Gegensatz zu $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schichten höherer Massendichte aber nur sehr wenige Wasserstoff-Atome aus der Schicht ins Si-Volumen diffundieren können, da der Wasserstoff im Wesentlichen in seiner langsam diffundierenden molekularen Form abgegeben wird [Dekk 05]. Nach dem Feuern sollte sich also in den mit dichterem $\text{SiN}_x\text{:H}$ beschichteten Proben eine höhere Wasserstoffkonzentration im Si-Volumen ergeben.

Die Massendichte der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht korreliert van Erven [Erve 04] zufolge mit der Si-N-Bindungsdichte innerhalb der Schicht, die per Absorptionsspektrometrie bestimmt werden kann: Folglich ist zu erwarten, dass ein kurzer Hochtemperatur-Schritt angewandt auf eine $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht mit höherer Si-N-Bindungsdichte zu einer höheren Wasserstoffkonzentration im Silizium-Volumen führt als vergleichbare Schichten mit niedrigerer Si-N-Bindungsdichte. Ermöglicht – wie die Ergebnisse aus Kap. 5.3.1 nahelegen – eine höhere Wasserstoffkonzentration im Silizium eine Beschleunigung des Regenerationsprozesses, so ist für erstere Schichten also mit höheren Regenerationsraten zu rechnen als für letztere.

Zusammenfassend wäre also für verschiedene $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schichten folgendes Verhalten zu erwarten:

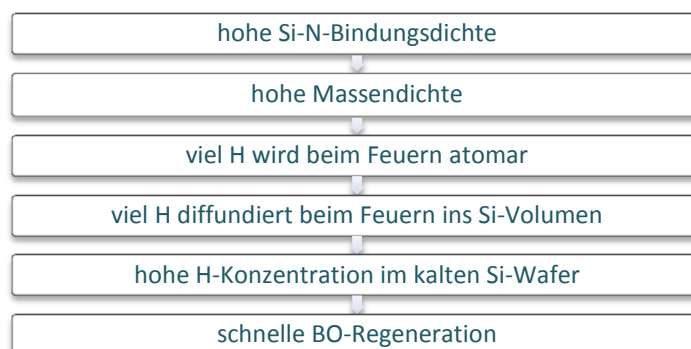


Abb. 5.3: Zu erwartender Einfluss der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schichtzusammensetzung auf die BO-Regeneration.

Zur Überprüfung dieser Erwartungen wurden Lebensdauerproben gemäß Kap. 2.3 hergestellt, die sich bezüglich der Gaszusammensetzung während der Abscheidung der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht und folglich in deren Dichte unterscheiden. Danach wurden die Proben in einem Gürtelofen einem Feuerschritt bei max. 850°C Probertemperatur unterzogen.

Die Auswirkung der Variation der Gaszusammensetzung während der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Abscheidung auf die Si-N-Bindungsdichte in der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht (gemessen mit FTIR) sowie der Einfluss dieser Variation auf das Regenerationsverhalten der Proben (bei 130°C , 0,6 Sonnen) wird untersucht. (s. auch [Wilk 13d] und [Wilk 13e]). Die gemessenen Regenerationsraten müssen nicht bzgl. Injektionsunterschieden während der Regeneration korrigiert werden, da alle Proben fast identische mittlere Lebensdauern aufweisen.

Es zeigt sich (s. Abb. 5.4), dass die Proben, die höhere Si-N-Bindungsdichten aufweisen, also mit dichterem $\text{SiN}_x\text{:H}$ beschichtet sind, schneller regenerieren (Regenerationsrate $7,8 \text{ h}^{-1}$) als die Vergleichsproben (Regenerationsrate $2,4 \text{ h}^{-1}$). Somit erlauben Passivierschichten, die während des Feuerns mehr atomaren Wasserstoff freisetzen und damit eine bessere Hydrogenierung des Si-Volumens ermöglichen, tatsächlich eine schnellere BO-Regeneration. Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden bestätigt von Wolny *et al.* [Woln 15].

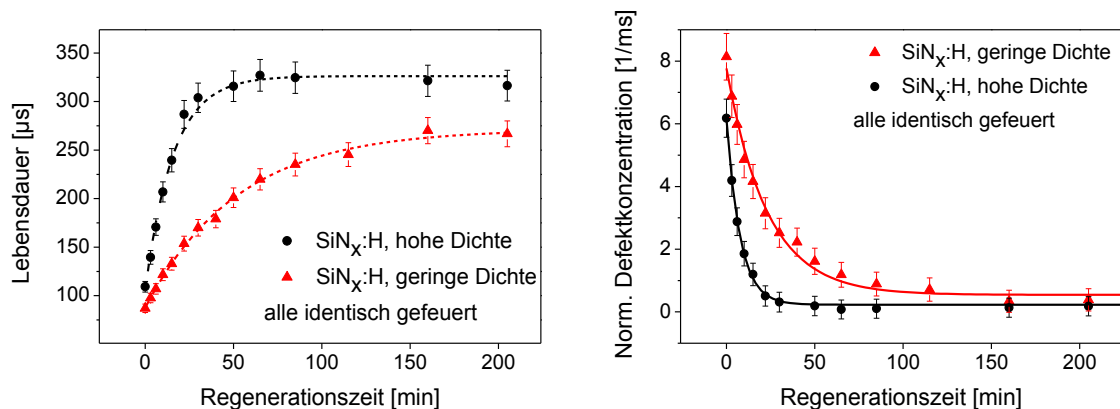


Abb. 5.4: Entwicklung der Minoritätsladungsträgerlebensdauer (links) bzw. der normierten BO-Defektkonzentration von $\text{SiN}_x\text{:H}$ -beschichteten Proben während des Regenerationsprozesses. Startpunkt ist der degradierte Zustand. Verglichen werden Proben mit $\text{SiN}_x\text{:H}$ hoher (schwarze Quadrate) und geringer Dichte (rote Dreiecke). Alle Proben wurden dem gleichen Hochtemperatur-Feuerschritt unterzogen. Die gestrichelten Linien (links) dienen nur der Orientierung, die durchgezogenen Linien (rechts) sind einfach exponentielle Fits.

5.4 Zusammenfassung

Es wurden verschiedene Verfahren eingesetzt, um den Wasserstoffgehalt des Si-Volumens nach einem Hochtemperatur-Schritt indirekt durch Veränderung der H-Quellschicht zu manipulieren. Die Auswirkung dieser Änderungen auf die BO-Regenerationskinetik wurde untersucht. Alle Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Kinetik der BO-Regeneration maßgeblich vom H-Gehalt des Si-Volumens bestimmt wird.

Allerdings sind die untersuchten Prozesse bei der Solarzellenherstellung nur bedingt im Hinblick auf die BO-Regeneration optimierbar: Die für das gewählte Zellkonzept benötigte Qualität der Oberflächenpassivierung bestimmt im Wesentlichen die Zusammensetzung der Oberflächenpassivierschicht und den Einsatz von (dünnen und damit für die BO-Regeneration weitgehend irrelevanten) Zwischenschichten. Die benötigte Kombination aus einer $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht geeigneter Dichte sowie der dazugehörigen Schichtdicke ergibt sich daraus dann aus optischen Gründen, da die Schicht bzw. das Schichtsystem gleichzeitig als Antireflexionsschicht dienen soll. Allerdings besitzt die Hydrogenierung des Silizium-Substrats bei hohen Temperaturen mit Hilfe einer wasserstoffhaltigen Siliziumnitrid-Schicht hohe technische Relevanz und der Hochtemperatur-Schritt selbst weist Spielraum bei mehreren Variablen auf, die potentiell die Regeneration von BO-Defekten beeinflussen können. Folglich werden die Auswirkungen dieses Prozessschrittes auf die BO-Regeneration in Kap. 7 systematisch untersucht.

Zunächst soll aber der Frage nachgegangen, werden, ob das Vorhandensein einer wasserstoffhaltigen Passivierschicht eine notwendige Bedingung für das Auftreten der Regenerationsreaktion darstellt, oder ob dies nur eine von mehreren Möglichkeiten der Hydrogenierung des Si-Volumens ist.

6 Hydrogenierung im Wasserstoffplasma

Bei den bisherigen Untersuchungen des möglichen Einflusses von Wasserstoff auf die BO-Regeneration kamen Oberflächenbeschichtungen zum Einsatz, die gleichzeitig als Oberflächenpassivierung und H-Quelle dienten. Aus bekannten Eigenschaften dieser Schichten wurden qualitativ Rückschlüsse auf die H-Konzentration im Si-Volumen gezogen. Um herausfinden zu können, ob BO-Regeneration auch in Abwesenheit einer H-haltigen Beschichtung auftreten kann, wenn nur das Si-Volumen eine ausreichende Menge Wasserstoff enthält, sollen nun die beiden Funktionen dieser Beschichtungen experimentell voneinander getrennt werden. Dazu wird auf alternative Methoden für Passivierung (nasschemische Passivierung) und Hydrogenierung (mit Hilfe eines indirekten H-Plasmas) des Si-Volumens zurückgegriffen, die mit dem Vorteil verbunden sind, dass unbeschichtete Proben verwendet werden können und ein direkter H-Nachweis im Si erfolgen kann. Änderungen des H-Gehalts im Si-Volumen auf Grund unterschiedlicher Prozessschritte können per SIMS-Messung (SekundärIonenMassenspektroskopie) verfolgt werden, unter der Voraussetzung, dass der schwer nachzuweisende Wasserstoff durch sein chemisch äquivalentes Isotop Deuterium ersetzt wurde. Dies soll im Folgenden geschehen. Die Inhalte dieses Kapitels wurden auch in [Wilk 13d] veröffentlicht.

6.1 Probenpräparation

6.1.1 Zyklisches Wasserstoff-Anreicherungsverfahren

Die hier benutzten und wie in Kap. 2.3 beschrieben vorbereiteten Lebensdauerproben werden nicht mit wasserstoffhaltigen Passivierschichten versehen, sondern durchlaufen einen zyklischen Hydrogenierungsprozess wie er von Stutzmann *et al.* vorgeschlagen wurde [Stut 91]. Jeder Zyklus besteht dabei aus zwei Schritten: Zunächst werden die Si-Wafer 20 Stunden lang bei 170°C im indirekten Wasserstoffplasma einer MIRHP-Anlage (Microwave Induced Remote Hydrogen Plasma [Spie 95]) getempert. Dieser Schritt zielt darauf ab, die Bor-Atome in den ersten paar Mikrometern der Probe mit Wasserstoff zu passivieren. Im Anschluss werden die Wafer eine Stunde lang bei 250°C in Stickstoff-Atmosphäre gelagert, um die Wasserstoffatome von den durch den ersten Schritt passivierten Bor-Atomen zu lösen und sie dann tiefer ins Silizium einzutreiben. Die Bor-Atome sind danach größtenteils wieder unpassiviert. Stutzmann *et al.* haben gezeigt, dass diese Methode zyklisch angewandt werden kann (hier wurden bis zu fünf Zyklen an einer Probe angewandt), wobei sich die Anzahl der Wasserstoffatome in der Probe mit jedem Zyklus erhöht. Wendet man unterschiedlich viele Zyklen an, erhält man auf diese Weise also Proben mit unterschiedlicher Wasserstoffkonzentration im Si-Volumen. In Abb. 6.1 ist der Ablauf zweier Zyklen schematisch dargestellt. Die Anzahl an Wasserstoffatomen, die pro Zyklus bis tief in den Wafer

dringen können, hängt von der Anzahl der Bor-Atome ab, die während des 170°C MIRHP-Schritts in den ersten paar Mikrometern der Probe passiviert werden konnten. Stutzmann *et al.* fanden für hochdotiertes Material (Dotierung ca. $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) einen linearen Zusammenhang zwischen der Anzahl der Wasserstoffzyklen und der Wasserstoffkonzentration im (oberflächennahen) Silizium-Volumen.

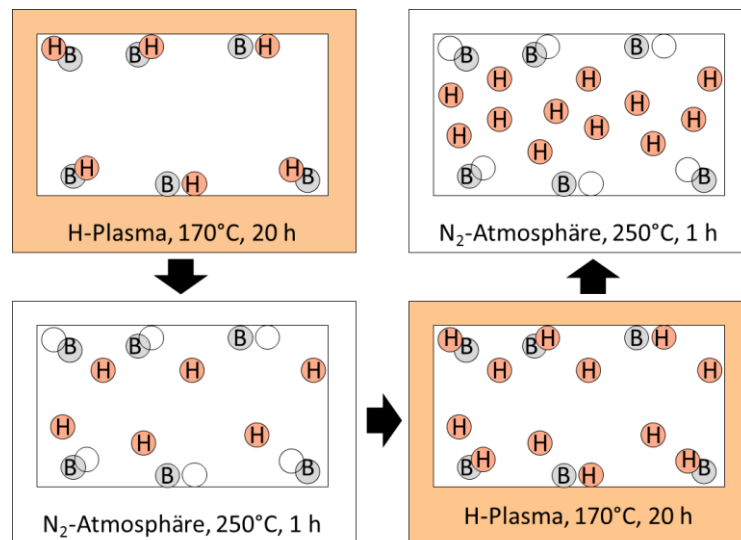


Abb. 6.1: Darstellung der beiden ersten Wasserstoff-Zyklen. Oben links: Wasserstoffpassivierung von Bor-Atomen in den ersten paar Mikrometern (170°C). Unten links: Wasserstoff-Diffusion ins Probenvolumen (250°C). Die zuvor passivierten Bor-Atome können wieder Wasserstoff einfangen. Unten rechts: Erneute Passivierung der Bor-Atome in den ersten paar Mikrometern (170°C). Oben rechts: Weitere Diffusion ins Probenvolumen. Die zyklische Anwendung dieser Schritte führt zu einer steigenden Wasserstoffkonzentration im Si-Volumen.

6.1.2 Experimentelle Überprüfung des Anreicherungsverfahrens

Um zu überprüfen, ob sich mit Hilfe dieses zyklischen Verfahrens der Wasserstoffgehalt schrittweise auch in den hier benutzten niedrig dotierten Wafern (Dotierung ca. $7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) erhöhen lässt, wurden Parallelproben hergestellt, die sich ausschließlich im Plasmaschritt voneinander unterschieden: Statt eines Wasserstoff(^1H)-Plasmas wurde ein Deuterium(^2H)-Plasma eingesetzt, um im Anschluss per SIMS Diffusionsprofile messen zu können. Es wird davon ausgegangen, dass beide H-Isotope qualitativ dasselbe Diffusionsverhalten zeigen und sich nur die absoluten Profiltiefen auf Grund unterschiedlicher Atommassen unterscheiden [Tave 85] [Mikk 85]. Aus Kostengründen wurden nur oberflächennahe Messungen bis max. $5,5 \mu\text{m}$ Tiefe durchgeführt und daraus auf Konzentrationsänderungen im Si-Volumen geschlossen.

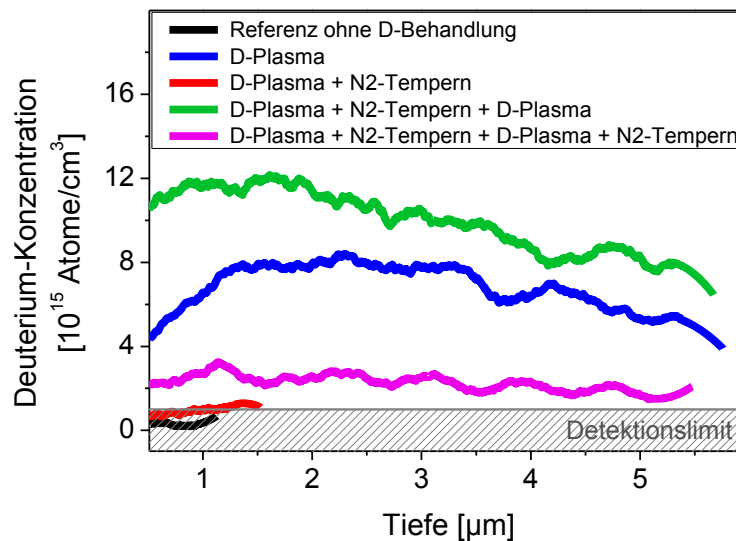


Abb. 6.2: Mit SIMS gemessene Deuterium-Tiefenprofile nach dem ersten (blau) bzw. zweiten (grün) Plasmaschritt sowie nach vollständigem erstem (rot) bzw. zweitem (magenta) Zyklus. Die Kurven wurden jeweils in einem Intervall von $0,7 \mu\text{m}$ geglättet

Vergleicht man in Abb. 6.2 die Deuterium-Profile nach einem (rot) bzw. zwei (magenta) vollständigen Wasserstoff-Zyklen, so wird klar, dass die Wasserstoffkonzentration im Probenvolumen mit zunehmender Zyklenzahl steigt – zumindest für die geringen Zyklenzahlen, die hier benötigt werden. Über den Effekt des ersten Zyklus kann keine Aussage getroffen werden, da der Wasserstoffgehalt der Referenzprobe sich unterhalb des Detektionslimits befindet, das bei ca. $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ liegt. Wendet man nun den Blick auf die beiden direkt nach einer Deuterium-Plasma-Behandlung durchgeführten Messungen (blau nach 0,5 Zyklen; grün nach 1,5 Zyklen), so fallen zwei Aspekte auf: zum einen ist der Wasserstoffgehalt nach dem zweiten Plasmaschritt (grün) deutlich höher als nach dem ersten (blau), was darauf schließen lässt, dass die Wasserstoffkonzentration zu Beginn dieses Schrittes bereits erhöht war. Zum anderen fällt eine Erhöhung der Wasserstoffkonzentration bei geringen Tiefen auf, was sich mit der Theorie deckt, dass während des 170°C -Plasma-Schritts das Deuterium nur einige Mikrometer tief in die Probe eindringt. Vergleicht man nun z.B. die beiden Profile nach 1,5 (grün) bzw. 2 Zyklen (magenta), so baut sich der Überschuss in den ersten paar Mikrometern wieder ab, gleichzeitig verringert sich die Deuteriumkonzentration. Dies kann sowohl auf Ausdiffusion aus der Probe als auch auf eine gleichmäßigere Verteilung innerhalb der gesamten Probe hindeuten, wobei es keinen Grund gibt, warum das Deuterium nur in eine der Richtungen diffundieren sollte, so dass vermutlich eine Überlagerung beider Effekte auftritt. Alles in Allem ergibt sich so mit jedem Zyklus eine Steigerung des Deuteriumgehalts in der Probe und die von Stutzmann *et al.* vorgeschlagenen Erklärungen zum Mechanismus der zyklischen Anreicherung scheinen auch bei den hier verwendeten niedrig dotierten Proben anwendbar zu sein. Für die analog prozessierten und in Wasserstoff(H)-Plasma getemperten Proben wird nun davon ausgegangen, dass die Wasserstoffzyklen sich qualitativ gleichermaßen auf die H-Konzentration im Si-Volumen dieser Proben auswirken wie es hier für Deuterium gezeigt wurde.

6.1.3 Nasschemische Oberflächenpassivierung

Die so hergestellten und mit unterschiedlichem Wasserstoffgehalt versehenen Proben werden dann bei 200°C für 5 Stunden im Dunkeln getempert um eine homogene Verteilung des Wasserstoffs im gesamten Probenvolumen sicherzustellen und alle Bor-Sauerstoff-Defekte in den annealten Zustand zu versetzen. Im Anschluss werden alle Proben vollständig degradiert und dann für 8 bzw. 20 min bei 130°C, 0,6 Sonnen regeneriert. Erfahrungsgemäß (s. z.B. Kap. 5.3.1) führt dies zur Regeneration von 90% der rekombinationsaktiven Defekte in wasserstoffreichen, POCl₃ gegetterten Proben. Auf jeden Regenerationsschritt folgt eine kurze chemische Politur der Oberflächen (um eine neue, saubere Oberfläche zu erhalten) sowie eine Piranha-Reinigung (Mischung aus H₂SO₄ and H₂O₂). Danach werden die Oberflächen nasschemisch passiviert unter Verwendung einer Chinhydrin-Methanol-Lösung [Solc 09]. Dann wird die Minoritätsladungsträgerlebensdauer gemessen und die Homogenität der Oberflächenpassivierung mit Hilfe von Photolumineszenzmessungen überprüft (daraus berechnen sich die in Abb. 6.3 angegebenen Fehlerbalken). Schlussendlich wird die Hälfte der Proben annealt (200°C, 10 min) und die andere Hälfte destabilisiert (200°C, 5 h) um dann erneut vollständig degradiert zu werden. Die gesamte nasschemische Prozedur wird wiederholt um die Minoritätsladungsträgerlebensdauer für die verschiedene Wasserstoffkonzentrationen aufweisenden Wafer im annealten bzw. im degradierten Zustand zu messen. Einige Proben gingen dabei zu Bruch und konnten deshalb nicht mehr in diesen Zuständen gemessen werden. Abb. 6.3 gibt einen Überblick über alle gemessenen Lebensdauerwerte.

6.2 Regenerationsmessungen

Die Regenerationsmessungen ergeben, dass die nach 8 bzw. 20 min gemessene Minoritätsladungsträgerlebensdauer mit der Anzahl der Wasserstoffzyklen steigt, die auf die jeweiligen Proben angewendet worden waren (s. Abb. 6.3). Die Proben, die gar nicht mit Wasserstoff angereichert wurden, weisen nach Durchführung der Regenerationsprozedur innerhalb der Messunsicherheiten keinerlei Verbesserung der Lebensdauer auf und bleiben also im degradierten Zustand. Nach einem einzigen Anreicherungszyklus werden Lebensdauerwerte erlangt, die zwischen denen des degradierten und denen des annealten Zustands liegen; nach zwei Zyklen und 20 minütiger Regeneration werden innerhalb der Messgenauigkeit wieder die Werte des annealten Zustands erreicht.

Es kann davon ausgegangen werden, dass sich die beobachteten Lebensdaueränderungen auf den Regenerationseffekt zurückführen lassen. Basierend auf den Ergebnissen aus Abschnitt 6.1.2 sowie den Überlegungen von Stutzmann *et al.* [Stut 91] gilt außerdem, dass die Anzahl der Anreicherungszyklen mit dem Wasserstoffgehalt des Si-Volumens korreliert. Daraus ergibt sich der Nachweis, dass sich höhere Wasserstoffkonzentrationen im Si-Volumen positiv auf die Regeneration Bor-Sauerstoff korrelierter Defekte auswirken. Die geringe Auflösung von nur zwei Messpunk-

ten bei 8 und 20 min lässt hier offen, ob es sich dabei um eine Erhöhung der Regenerationsrate oder des Sättigungswertes der Lebensdauer handelt.

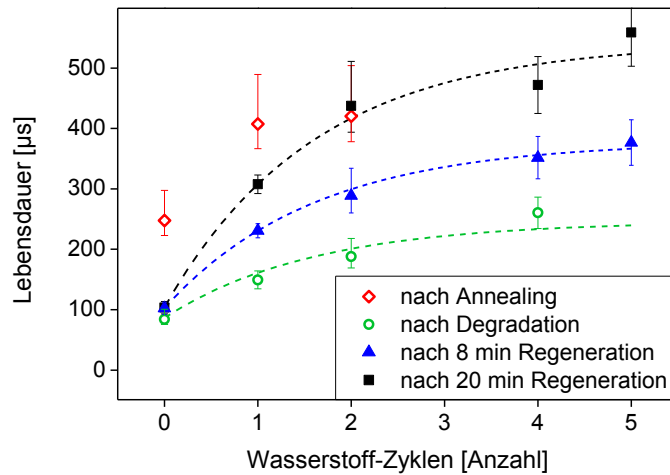


Abb. 6.3: Minoritätsladungsträgerlebensdauer gemessen nach Annealing, Degradation, 8 min und 20 min Regeneration. Die Proben waren verschiedenen vielen Wasserstoff-Zyklen ausgesetzt. Ihre Oberfläche war zur Messung nasschemisch passiviert. Die großen Fehlerbalken rühren hauptsächlich von der Inhomogenität dieser Oberflächenpassivierung her. Die Linien dienen nur der Orientierung.

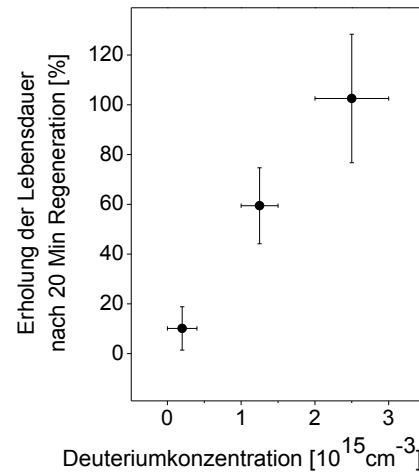


Abb. 6.4: Anteil der Lebensdauer, die sich während 20 min Regeneration erholt hat (gemessen an hydrogenierten Proben), aufgetragen über der in $1,5 \mu\text{m}$ Tiefe gemessenen Deuteriumkonzentration (in deuterierten Parallelproben).

6.3 Zusammenfassung

Trotz des sehr unterschiedlichen Experimentaufbaus zeigt sich bei der Verwendung unbeschichteter Lebensdauerproben, die mittels eines indirekten H-Plasmas hydrogeniert wurden, die gleiche Tendenz wie bei Proben, bei denen eine gefeuerte wasserstoffhaltige Passivierschicht als H-Quelle dient: Die Anwesenheit von Wasserstoff im Si-Volumen scheint eine notwendige Bedingung für das Auftreten des Regenerationseffektes zu sein. Wie dies realisiert wird, ist dabei offenbar nicht von Bedeutung. Die Ergebnisse dieser Untersuchung weisen außerdem darauf hin, dass eine höhere Wasserstoffkonzentration die Regeneration erleichtert.

Es kann deshalb als wahrscheinlich betrachtet werden, dass verschiedene Prozesse, die den H-Gehalt im Si-Volumen ändern, sich ebenfalls auf die Kinetik der BO-Regeneration auswirken. Besondere Bedeutung könnte diesbezüglich dem Hochtemperatur-Feuerprozess zukommen, welcher typischerweise bei der Herstellung von Si-Solarzellen zum Einsatz kommt und bezüglich mehrerer Parameter variiert werden kann. Wenn ein hydrogeniertes Siliziumnitrid als H-Quelle dienen soll, wie es aus technischen Gründen und Gründen der Übertragbarkeit vom Modellsystem

der Lebensdauerproben auf reale Solarzellen sinnvoll erscheint, bestimmen bei konstanten Oberflächenbeschichtungen diese Feuerparameter über den H-Gehalt der Proben nach dem Feuern. Folglich stellt sich nun konkret die Frage, ob sie damit auch über die Kinetik der anschließenden BO-Regeneration entscheiden.

7 Einfluss von Feuerschritten auf die BO-Regeneration

Es ist nun bereits bekannt, dass ein kurzer Hochtemperatur-Feuerschritt bei $\text{SiN}_x\text{:H}$ -beschichteten Proben eine notwendige Bedingung für das Auftreten des Regenerationseffekts ist. Grund dafür ist vermutlich die Ausdiffusion von Wasserstoff aus der Oberflächenschicht in Richtung des Si-Volumens bei hohen Temperaturen. Aufgrund der bisherigen Untersuchungen wird außerdem erwartet, dass Temperatur/Temperzeit-Kombinationen, die in der Lage sind, viele Wasserstoffbindungen in einer dielektrischen Schicht zu lösen und Wasserstoff so in einen mobilen Zustand zu überführen, auch zu einem hohen Wasserstoffgehalt im Si-Volumen führen und gleichzeitig die Regeneration beschleunigen. Im Folgenden wird systematisch untersucht, ob und in welchem Ausmaß dies der Fall ist.

Die Messungen für dieses Kapitel wurden größtenteils innerhalb der Masterarbeit von S. Ebert durchgeführt, die im Rahmen dieser Arbeit betreut wurde [Eber 13]. Die Inhalte dieses Kapitels wurden in [Wilk 13c] und [Wilk 13b] veröffentlicht, wobei die dort präsentierten Daten keine Injektionskorrektur während der Regeneration beinhalten.

7.1 Charakterisierung der Hochtemperatur-Feuerschritte

Die entsprechend der Beschreibung in Kap. 2.3 vorbereiteten Si-Wafer ($2\ \Omega\text{cm}$) wurden beidseitig mit PECVD- $\text{SiN}_x\text{:H}$ ($\sim 75\ \text{nm}$) beschichtet. Darauf folgt nun ein Hochtemperatur-Feuerschritt in einem optisch geheizten Gürtelofen, wobei die Proben temperatur mit Hilfe eines im Ofen mitfahrenden Temperatursensors auf Testproben gemessen wurde, um die eigentlichen Proben nicht durch die Messung zu beeinflussen. Alle in diesem Kapitel genannten Temperaturen sind auf diese Art und Weise gemessene Proben temperaturen. Die Ungenauigkeit der Temperaturmessung liegt dabei für alle Temperaturen im Bereich von $\pm 10\ \text{K}$; zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit wird in den folgenden Graphen jedoch auf Temperatur-Fehlerbalken verzichtet.

Bis auf eine ungefeuerte Referenz-Probe werden alle Proben einem Feuerschritt unterzogen, der systematisch variiert wird bezüglich der Spitzentemperatur der Proben (zwischen $\sim 650^\circ\text{C}$ und $\sim 850^\circ\text{C}$) und der Gürtelgeschwindigkeiten (schnell, mittel, langsam). Letzteres hat automatisch eine Änderungen der Spitzentemperatur, der Gesamtverweildauer bei hohen Temperaturen ($> 700^\circ\text{C}$, im Folgenden bezeichnet als Peakbreite) sowie der Abkühlrate zur Folge. Typische Temperatur-Zeit-Profile sind in Abb. 7.1 für verschiedene Spitzentemperaturen bzw. Gürtelgeschwindigkeiten gezeigt. Abb. 7.2 beinhaltet die zugehörigen mittleren Abkühlraten bezogen auf den Temperaturbereich von 700°C bis 550°C (bzw. zwischen Spitzentemperaturen und 550°C für Spitzentemperaturen unter 700°C).

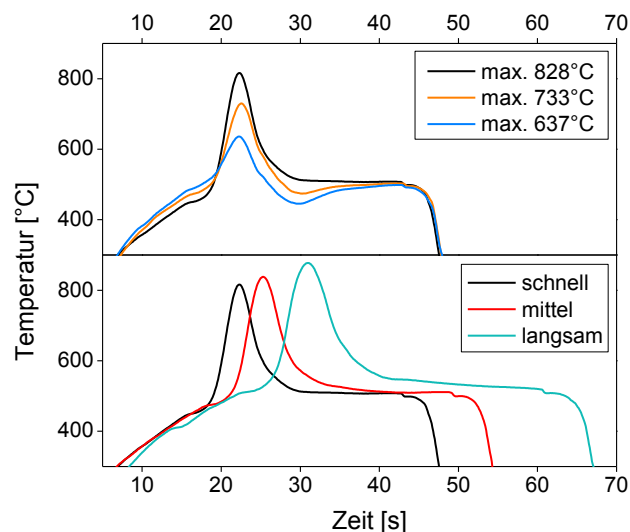


Abb. 7.1: Exemplarisch gewählte Temperatur/Zeit-Profile mit verschiedenen Probertemperaturen bei konstant gehaltener hoher Gürtelgeschwindigkeit (oben) bzw. mit verschiedenen Gürtelgeschwindigkeiten bei konstant gehaltener Einstelltemperatur des Gürtelofens. Auf die eigentliche Hochtemperatur-Phase folgt ein kurzer Halteschritt bei ca. 500°C. Der Unterschwinger, der bei niedrigen Feuertemperaturen zu sehen ist, hängt damit zusammen. In diesem Beispiel betragen die Peakbreiten der in der unteren Bildhälfte dargestellten Temperaturprofile bei 700°C 3,0 s (schnell), 4,0 s (mittel) und 5,7 s (langsam).

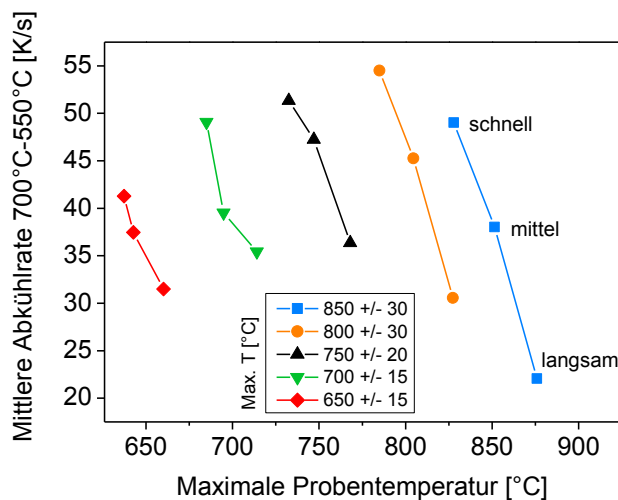


Abb. 7.2: Änderungen von Spitzentemperatur und durchschnittlicher Abkühlrate zwischen 700°C und 550°C als Folge verschiedener Gürtelgeschwindigkeiten (in jedem Temperaturbereich: oben: schnell; Mitte: mittel; unten: langsam).

Wie bereits in Kap. 5.2.3 erläutert, ermöglicht die Verwendung von SiN_x:H als Oberflächenpassivierung eine relativ einfache Hydrogenierung des Si-Substrats während kurzer Hochtemperatur-Feuer-Schritte, da Feuerschritte die Bindungsstruktur der verwendeten SiN_x:H-Schichten

verändern können, insbesondere kann sich Wasserstoff umlagern und ausdiffundieren [Lenk 02]. Die Konzentration der auftretenden Wasserstoffbindungen im Siliziumnitrid, bzw. deren Änderung durch Temperaturschritte wird deshalb mittels FTIR (Fourier Transformierte InfraRot)-Spektroskopie (Vertex 80 von Bruker Optics) überwacht. Aus Vergleichsmessungen zwischen FTIR und SIMS an $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schichten ist bekannt, dass bei Raumtemperatur quasi der komplette Wasserstoff innerhalb der Schicht in Si-H- oder N-H-Bindungen vorliegt [Lenk 02], die beide infrarotaktiv sind. Der gesamte Wasserstoffgehalt der Schichten wird schließlich unter der Verwendung bekannter Kalibrierfaktoren [Lanf 78] aus den normierten Flächeninhalten der Peaks berechnet, die den Silizium-Wasserstoff-Bindungen bei ca. 2160 cm^{-1} bzw. den Stickstoff-Wasserstoff-Bindungen bei ca. 3350 cm^{-1} zuzuordnen sind [Lanf 78]. Dies wird genutzt um abzuschätzen, wieviel Wasserstoff bei verschiedenen Feuerschritten aus einer $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht ins Si-Volumen diffundiert, ohne dass auf aufwändige direkte Nachweismethoden für Wasserstoff in Si zurückgegriffen werden muss. Die $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schichtdicken werden per Ellipsometrie (VASE von J.A. Woollam) bestimmt.

Das Regenerationsverhalten der Proben wird mit dem Standard-Verfahren gemäß Kap. 3.7 bei $130 \pm 2^\circ\text{C}$, $0,6 \pm 0,1$ Sonnen durchgeführt. Die Minoritätsladungsträgerlebensdauer wird wie in Kap. 3.7 beschrieben bei einem Injektionsniveau von $7,2 \cdot 10^{14}\text{ cm}^{-3}$ gemessen und in effektive Bor-Sauerstoff-Defektkonzentrationen $N^*(t)$ umgerechnet. Alle angegebenen Regenerationsraten wurden bezüglich Injektionsunterschieden während der Regeneration, die durch temperaturbedingte Unterschiede in der Qualität der Oberflächenpassivierung herrühren, korrigiert gemäß Formel (4.13).

7.2 Auswirkungen von Spitzentemperatur und Peakbreite auf die Regeneration

7.2.1 Einfluss der Spitzentemperatur auf den Wasserstoffgehalt der Siliziumnitridschicht

Da Wasserstoff offensichtlich beeinflusst, wie schnell der Regenerationsprozess abläuft, kann die Frage, wie viel Wasserstoff bei einer gewissen Feuertemperatur insgesamt die Oberflächenschicht verlässt, zu einer möglichen Erklärung für unterschiedliches Regenerationsverhalten bei unterschiedlich gefeuerten Proben beitragen. Aus diesem Grund wird per FTIR-Spektroskopie überprüft, wie sich der H-Gehalt dieser Schichten durch Feuerschritte verändert. Dabei werden Spitzentemperatur und Gürtelgeschwindigkeit variiert.

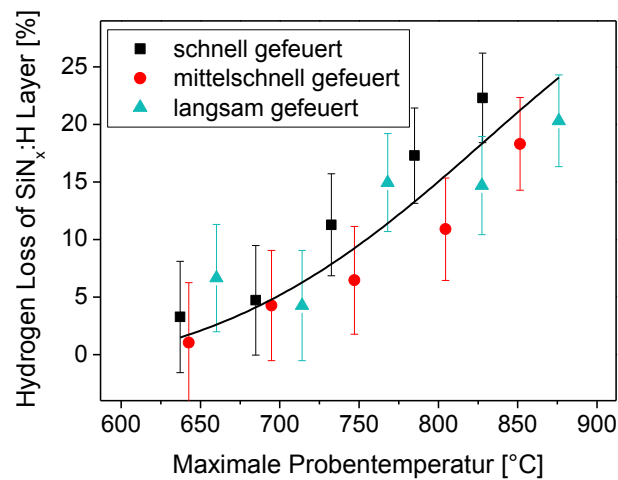


Abb. 7.3: Relativer Wasserstoffverlust der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schichten verursacht durch verschiedene Feuerschritte. Unterschiede zwischen Proben, die bei ähnlichen Spitzentemperaturen aber verschiedenen Gürtelgeschwindigkeiten gefeuert worden sind, liegen innerhalb der Messgenauigkeit.

Aus den FTIR-Messungen ergibt sich, dass die Wasserstoffkonzentration der untersuchten $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schichten mit zunehmender Spitzentemperatur signifikant abnimmt, die Schichten also mit steigender Temperatur immer mehr Wasserstoff verlieren (s. Abb. 7.3). Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer [Lenk 02] [Jian 03] und bedeutet, dass bei höheren Temperaturen ein größerer Bruchteil der vorhandenen, gebundenen Wasserstoffatome ihre Bindungsenergie überwinden können, mobil werden und entweder aus der Schicht in die Umgebungsluft ($\sim 99\%$) [Boeh 01] oder aber ins Si-Volumen ($\sim 1\%$) diffundieren [Dekk 05] [Hahn 05]. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass Feuerbedingungen, die dazu führen, dass mehr Wasserstoff aus den $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schichten freigesetzt wird, auch zu höheren Wasserstoffkonzentrationen im Si-Volumen führen.

7.2.2 Einfluss der Spitzentemperatur auf die Regeneration

Da die Fähigkeit einer $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht, Wasserstoff abzugeben von der Feuertemperatur abhängt, kann man erwarten, dass sich dementsprechend auch die Regenerationskinetik mit der Feuertemperatur ändert. Die Ergebnisse der Regenerationsmessungen an Proben, die bei verschiedenen Temperaturen, aber konstanter Gürtelgeschwindigkeit gefeuert worden sind, werden exemplarisch in Abb. 7.4 gezeigt. Alle Proben weisen den Regenerationseffekt auf, wie man am Absinken der effektiven Bor-Sauerstoff-Defektkonzentration mit der Zeit erkennen kann. Der Einfluss der Spitzentemperatur auf das Regenerationsverhalten der Proben wird deutlich sichtbar, wobei diejenigen Proben, die bei höheren Temperaturen gefeuert worden sind, schneller regenerieren als die bei niedrigeren Temperaturen gefeuerten.

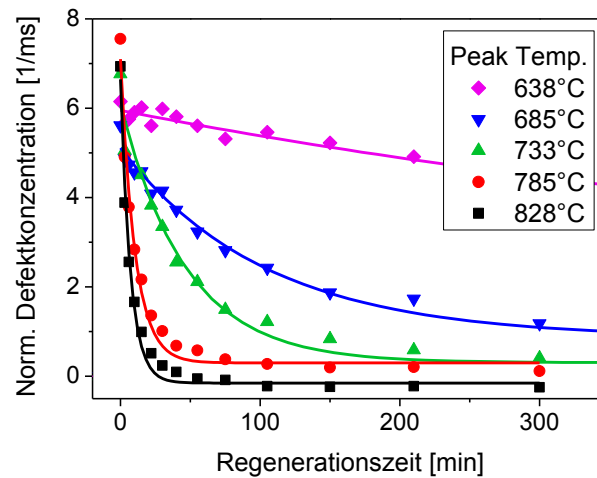


Abb. 7.4: Einfluss der Spitzentemperatur während des Feuerschritts (alle bei hoher Bandgeschwindigkeit gefeuert) auf den Regenerationsprozess. Die Linien sind einfach exponentielle Datenfits.

Kombiniert man diese Ergebnisse mit denjenigen aus Abb. 7.3, so folgt, dass höhere Feuertemperaturen, die mehr Wasserstoff aus $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schichten freisetzen, gleichzeitig schnellere Regenerationsprozesse zur Folge haben.

7.2.3 Einfluss der Breite des Hochtemperatur-Peaks auf die Regeneration

Wenn höhere Temperaturen, die zu höheren Wasserstoffverlusten der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht führen, schnellere Regenerationsprozesse zur Folge haben, dann sollte eine längere Haltezeit auf hohen Temperaturen eigentlich den gleichen Effekt erzeugen; die Wahrscheinlichkeit, dass ein gebundenes Wasserstoffatom sich lösen, mobil werden und ins Si-Volumen diffundieren kann, steigt mit Temperatur und Dauer eines Temperschnittes. In einem typischen Feuerofen kann die Breite des Hochtemperatur-Peaks nur über die Gürtelgeschwindigkeit variiert werden, was gleichzeitig Änderungen in der Aufheiz- und Abkühlphase nach sich zieht. Deswegen wird ein RTP (Rapid Thermal Processing)-Ofen (Solaris 150 von Surface Science Integration) eingesetzt um diese Effekte klar voneinander zu trennen und so zwei Temperaturprofile mit der gleichen Spitzentemperatur (Unterschied < 10 K) und Abkühlrate, aber unterschiedlichen Peakbreiten zu erzeugen (Abb. 7.5).

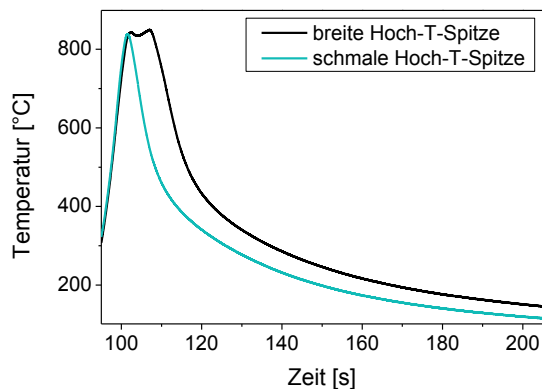


Abb. 7.5: Temperatur-Zeit-Profile von Proben, die in einem RTP-Ofen gefeuert wurden. Beide Profile weisen quasi die gleichen Spitzentemperaturen und Abkühlraten auf, unterscheiden sich aber in der Breite des Hochtemperaturpeaks.

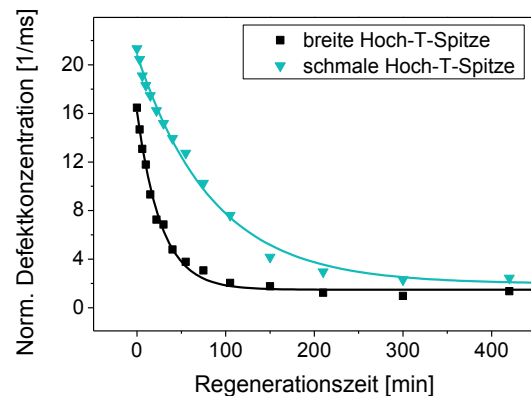


Abb. 7.6: Regenerationsverhalten von Proben, die im RTP-Ofen mit einem schmalen bzw. einem breiteren Hochtemperaturpeak gefeuert wurden (s. Abb. 7.5).

Tatsächlich regenerieren die mit einem breiteren Profil gefeuerten Proben fast dreimal so schnell ($2,2 \text{ h}^{-1}$) wie jene mit einer kürzeren Aufenthaltsdauer ($0,7 \text{ h}^{-1}$) bei hohen Temperaturen (Abb. 7.6), was nicht durch die leichten Unterschiede in der Spitzentemperatur ($< 10 \text{ K}$) zu erklären ist. Die mittlere Abkühlrate zwischen 700°C und 550°C beträgt in beiden Fällen $50 \pm 7 \text{ K/s}$ und die Peakbreite bei 700°C beträgt $11,3 \text{ s}$ bei der breiten sowie $4,9 \text{ s}$ bei der schmalen Hochtemperaturspitze. Damit sollten der RTP-Prozess, welcher die schmalere Temperaturspitze aufweist, annähernd vergleichbar sein einem Feuerprozess im Gürtelofen bei mittlerer Geschwindigkeit und ca. 830°C Maximaltemperatur.

An dieser Stelle ist zu betonen, dass die höhere Effusionswahrscheinlichkeit aus der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht bei heißeren oder längeren Tempersritten vermutlich nur solange zu einer höheren H-Konzentration im Si-Volumen führt wie die als H-Quelle agierende $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht eine ausreichende Wasserstoffmenge enthält und nicht signifikant verarmt ist, was nach langen Tempersritten bei hohen Temperaturen vermutlich der Fall sein wird [Boeh 01] [Boeh 02]. Dementsprechend hätten deutlich heißere oder längere Feuerschritte in Ermangelung von Nachschub eher eine niedrigere H-Konzentration im Si-Volumen zur Folge, da bei diesen hohen Temperaturen bereits eingedrungener Wasserstoff wieder aus dem Si-Volumen ausdiffundieren könnte; folglich wären unter der hier zu Grunde gelegten Annahme, dass Regeneration auf Wasserstoff angewiesen ist, dann eher niedrigere Regenerationsraten zu erwarten.

7.3 Einfluss der Abkühlrate auf die Regeneration

7.3.1 Ergebnisse der Regenerationsmessungen

Abgesehen von der Spitzentemperatur ist die Bandgeschwindigkeit im Feuerofen ein wichtiger Parameter, der ebenfalls den Regenerationsprozess beeinflussen könnte. Wie Veränderungen der Bandgeschwindigkeit sich in Änderungen der Regenerationskinetik wiederfinden ist in Abb. 7.7 am Beispiel hoher Feuertemperaturen gezeigt.

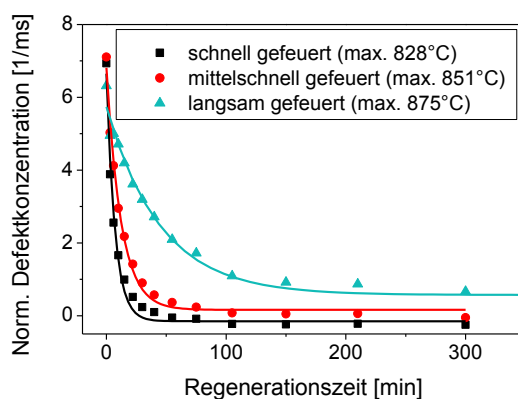


Abb. 7.7: Einfluss der Bandgeschwindigkeit (Spitzentemperatur $850 \pm 30^\circ\text{C}$) während des Hochtemperaturfeuerens auf den Regenerationsprozess. Obwohl höhere Spitzentemperaturen (türkis) eigentlich zu einer schnelleren Regeneration führen sollten als niedrigere Spitzentemperaturen (schwarz), ist auf Grund der unterschiedlichen Bandgeschwindigkeiten genau das Gegenteil der Fall. Die Linien sind einfach exponentielle Datenfits.

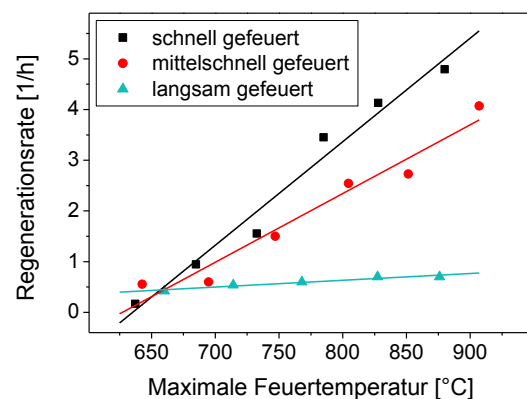


Abb. 7.8: Regenerationsraten aller untersuchten Proben, nachdem sie bei verschiedenen Spitzentemperaturen und Bandgeschwindigkeiten (schwarz: schnell; rot: mittel; türkis: langsam) gefeuert wurden. Die Messgenauigkeit der Regenerationsraten liegt im Bereich von $\pm 15\%$. Die Linien dienen nur der Orientierung.

In Abb. 7.7 ist die Tendenz zu erkennen, dass bei höheren Temperaturen gefeuerte Proben schneller regenerieren. Die aus den exponentiellen Fits bestimmten Regenerationsraten sind in Abb. 7.8 für alle untersuchten Feuerparameterkombinationen (Bandgeschwindigkeit und Spitzentemperatur) zu sehen. Die ungefeuerte Referenzprobe ist im Graph nicht mit eingetragen, hat aber einer Regenerationsrate von Null. Für die in Kap. 7.2.3 gezeigten im RTP-Ofen gefeuerten Proben wurde bei Feuerbedingungen, die denen des mittelschnellen Feuerschritts im Gürtelofen bei einer Maximaltemperatur von 830°C ähneln, ebenfalls vergleichbare Regenerationsraten von $2,2 \text{ h}^{-1}$ gemessen.

Nach Feuerschritten bei unter 700°C tritt für alle drei Bandgeschwindigkeiten nur eine sehr langsame Regeneration auf. Davon ausgehend, dass der Regenerationseffekt auf Wasserstoff beruht, lässt sich dies auf Grund der Ergebnisse in Abb. 7.3 erklären: In diesem Temperaturbereich

gibt die $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht nur wenig Wasserstoff ab, und dies wird bei hohen Bandgeschwindigkeiten noch einmal zusätzlich abgeschwächt durch die dann sehr schmalen Hochtemperaturpeaks. In diesem Bereich führen höhere Bandgeschwindigkeiten also so sinkenden Regenerationsraten (Abb. 7.8, ganz links).

Sind die Spitzentemperaturen einmal hoch genug, so äußern sich steigende Bandgeschwindigkeiten in um bis zu einem Faktor sechs höheren Regenerationsraten. Variationen der Spitzentemperatur ($\pm 30^\circ\text{C}$ im Vergleich zur mittlerer Bandgeschwindigkeit) sind bei weitem nicht ausreichend um dies zu erklären. Das ergibt sich auch aus dem Vergleich der Regenerationsraten von Proben, die bei unterschiedlichen Spitzentemperaturen aber gleicher Bandgeschwindigkeit gefeuert wurden (s. Abb. 7.8). Außerdem wäre zu erwarten, dass die höheren Temperaturen und breiteren Hochtemperaturpeaks, die eine Folge niedriger Bandgeschwindigkeiten sind, zum gegenteiligen Effekt führen würden (Abb. 7.5 und Abb. 7.6).

Trägt man nun die Regenerationsraten über den an der gleichen Probe gemessenen Wasserstoffverlust der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht (der von verschiedenen Spitzentemperaturen herrührt) auf, so ergeben sich bei höheren Wasserstoffverlusten tendenziell höhere Regenerationsraten (Abb. 7.9).

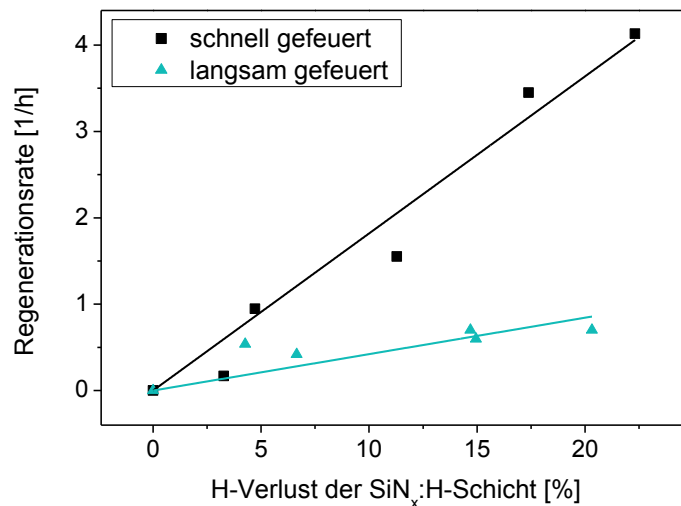


Abb. 7.9: Korrelation zwischen der Wasserstoffmenge, die die $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht bei verschiedenen Bandgeschwindigkeiten abgibt, und der Regenerationsrate. Die Messunsicherheit bezüglich des Wasserstoffverlusts der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schichten liegt in der Größenordnung von $\pm 5\%_{\text{abs}}$, die der Regenerationsraten bei ca. $\pm 15\%$.

Nichtsdestotrotz führen langsamere Feuerschritte zu niedrigeren Regenerationsraten, wenn man Proben mit konstanten Wasserstoffverlust der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht betrachtet. Weder leichte Unterschiede bezüglich der Spitzentemperatur noch bezüglich der Peakbreite können die Ursache dafür sein, da sich Änderungen dieser Parameter auf den Wasserstoffverlust der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht auswirken würde. Vielmehr könnte der dritte Faktor relevant werden, der ebenfalls von der Bandgeschwindigkeit abhängt: die Abkühlrate nach dem Hochtemperaturpeak. Diese sollte keinen Einfluss auf den Wasserstoffverlust der Schicht haben, kann den Wasserstoffgehalt des Si-Volumens aber dennoch beeinflussen.

7.3.2 Einfluss der Abkühlrate auf die Regenerationsrate

Abb. 7.10 zeigt die Regenerationsraten in Abhängigkeit der mittleren Abkühlrate im Bereich zwischen 700 und 550°C (bzw. zwischen Maximaltemperatur und 550°C für alle Spitzentemperaturen unterhalb 700°C), die sich auf Grund unterschiedlicher Bandgeschwindigkeiten ergeben. Es ist zu sehen, dass – unter der Bedingung, dass die Spitzentemperatur über 700°C lag – höhere Abkühlraten tendenziell zu höheren Regenerationsraten führen. Bei kälter gefeuerten Proben scheint die Abkühlrate keinen nennenswerten Einfluss auf die Regenerationskinetik zu haben.

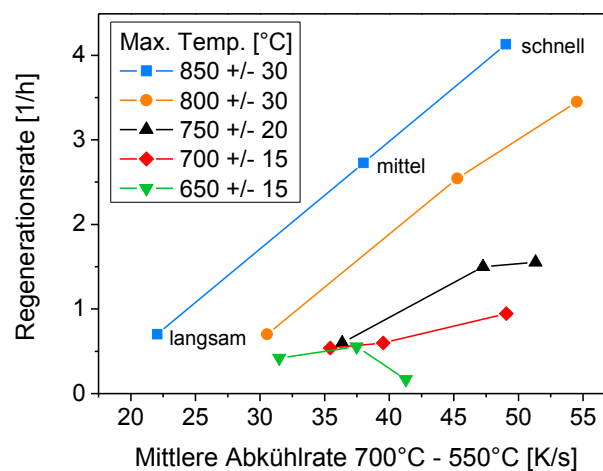


Abb. 7.10: Einfluss der Abkühlrate im Bereich 700 – 550°C auf die Regenerationsrate für die verschiedenen Spitzentemperaturbereiche (jeweils links: langsam, Mitte: mittel, rechts: schnell gefeuert). Die Messgenauigkeit der Regenerationsraten liegt im Bereich von $\pm 15\%$.

7.3.3 Diskussion

Die Obergrenze des Temperaturbereichs, für den die mittlere Abkühlrate berechnet wurde, ist auf 700°C festgelegt, da die Ergebnisse aus Abb. 7.3 zeigen, dass unterhalb dieser Schwelle bei den relativ kurzen Temperzeiten, um die es hier geht, keine nennenswerte Menge Wasserstoff die $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht verlässt. Dennoch ist es oberhalb von ca. 550°C noch heiß genug für Umverteilung im und Ausdiffusion aus dem Si-Volumen [Klee 06]. Folglich legen Höhe und Breite des Hochtemperaturpeaks über ca. 700°C fest, wie viel Wasserstoff von der wasserstoffhaltigen $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht ins Si-Volumen diffundieren kann. Die Zeit, während der die Probe zwischen ca. 700°C und ca. 550°C gehalten wird – oder anders ausgedrückt die Abkühlrate in diesem Temperaturbereich – bestimmt dagegen, welcher Anteil des Wasserstoffs, der bei höheren Temperaturen ins Si-Volumen diffundiert ist, dort bis zu Ende des Feuerprozesses bleibt ohne wieder auszudiffundieren. Maßgeblich für eine Diffusionsbewegung ist ein Gradient der Konzentration des mobilen

atomaren Wasserstoffes zwischen Si-Volumen und $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht. Die absolute H-Konzentration (inklusive gebundenem H und H_2 -Molekülen) ist dafür irrelevant. Da unter 700°C keine nennenswerte Ausdiffusion (v.a. in Richtung der Umgebungsluft) stattfindet, kann man davon ausgehen, dass in diesem Temperaturbereich auf Grund der relativ hohen Dissoziationsenergien der Si-H und der N-H-Bindungen [Yin 91] innerhalb der Schicht auch keine relevante Menge an mobilem Wasserstoff vorhanden ist. Ganz anders im Si-Volumen: Hier sind die Dissoziationsenergien der meisten Wasserstoff-Bindungen (z.B. B-H: $1,76 \pm 0,05 \text{ eV}$ [Seag 91]) deutlich geringer [Pear 87], d.h. eindiffundierter Wasserstoff liegt zu einem großen Teil atomar vor. Folglich kann im fraglichen Temperaturbereich eine Netto-Effusion von Wasserstoff aus dem gerade erst hydrogenierten Si-Volumen stattfinden. Dieser Effekt wäre dann umso stärker, je geringer die Abkühlrate zwischen 700°C und 550°C ist. Dementsprechend führen hohe Abkühlraten zu hohen Regenerationsraten, zumindest wenn die Spitztemperatur während des Feuerns hoch genug war, damit eine signifikante Menge Wasserstoff von der Passivierschicht ins Si-Volumen gelangen konnte. Das erklärt auch, warum die Regeneration der kälter gefeuerten Proben (Abb. 7.10: rot, grün) nicht durch höhere Abkühlraten beschleunigt wird. In diesem Temperaturbereich machen die negativen Auswirkungen eines kürzeren und leicht kälteren Feuerschritts und der damit verbundenen geringeren Wasserstoffdiffusion ins Si-Volumen die positiven Auswirkungen einer hohen Abkühlrate zunichte, die zu weniger Wasserstoff-Verarmung im Si-Volumen führt.

Wenn man sich in Abb. 7.10 die bei ungefähr 750°C gefeuerten Proben anschaut, kann man zu der Spekulation gelangen, dass der Wasserstoffgehalt dieser Proben im Silizium für hohe Bandgeschwindigkeiten durch die Eindiffusion aus der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht limitiert ist und für niedrige Bandgeschwindigkeiten durch die Effusion aus dem Si-Volumen, so dass sich in der Mitte ein Optimum ergibt. Für eine definitive Aussage wären hier aber mehr Daten nötig. Eine andere mögliche Erklärung wäre eine Verarmung der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht bei langsameren Feuerschritten. Allerdings zeigt Abb. 7.3, dass dies für die immer noch sehr kurzen Hochtemperaturschritte hier wohl nicht der Fall ist.

Eine alternative Erklärung des Zusammenhangs zwischen der Abkühlrate nach dem Feuern und der Regenerationsrate zieht die Möglichkeit in Betracht, dass während des Abkühlens keine nennenswerte Effusion von Wasserstoff aus der Probe heraus stattfindet. Folglich ließen sich Änderungen in der Regenerationskinetik bei veränderter Abkühlrate auch nicht mit einer Änderung des Gesamt-H-Gehalts des Si-Volumens erklären. Stattdessen muss in Erwägung gezogen werden, dass die Abkühlrate Einfluss auf die möglichen Bindungskonfigurationen haben kann, in denen der Wasserstoff im Si-Volumen vorliegt. Dieser Erklärungsansatz wird am Ende von Kap. 8 erörtert.

7.4 Einfluss der Feuerparameter auf die Lebensdauer im annealten Zustand

7.4.1 Ergebnisse der Lebensdauermessungen

Da Wasserstoff sowohl viele verschiedene Arten von rekombinationsaktiven Defekten im Silizium-Volumen als auch offene Bindungen an der Si-Oberfläche passivieren kann [Hahn 10], die ebenfalls Rekombination verursachen, ist anzunehmen, dass ein erhöhter Wasserstoffgehalt im Volumen und an der Oberfläche zu höheren effektiven Minoritätsträgerlebensdauern führt. Folglich sollte die Wahl der Feuerparameter die effektive Lebensdauer durch Passivierung verschiedener Defekte beeinflussen, die mit BO-Defekten nichts zu tun haben. Wenn diese Defektarten in ähnlicher Weise auf die Anwesenheit von Wasserstoff reagieren wie BO-Defekte, dann ist zu erwarten, dass sich der Einfluss der Feuerparameter auf die Lebensdauer ähnlich bemerkbar macht wie der auf die Regenerationskinetik. Bei Proben, die unter BO-Degradation leiden, können durch andere Defekte verursachte Effekte am besten im annealten Zustand (also vor jeglicher BO-Degradation) beobachtet werden, wenn die Lebensdauer nicht durch rekombinationsaktive BO-Defekte limitiert ist. Aus diesem Grund zeigt Abb. 7.11 die Auswirkung verschiedener Feuerparameter auf die maximale, im annealten Zustand gemessene, Ladungsträgerlebensdauer.

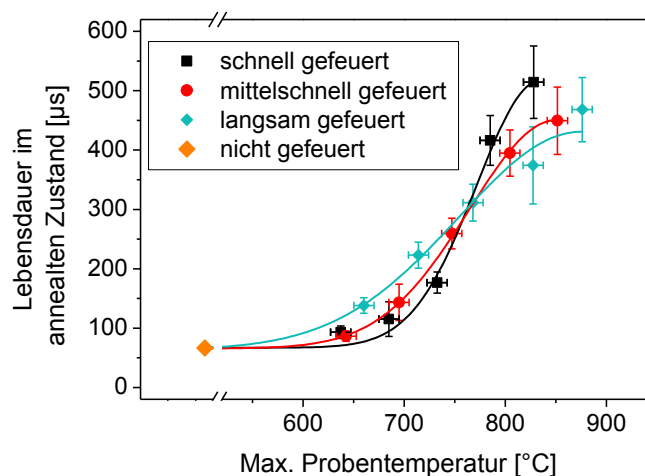


Abb. 7.11: Effektive Lebensdauer im annealten Zustand von Proben, die bei verschiedenen Spitzentemperaturen und Bandgeschwindigkeiten gefeuert wurden. Der erste Messpunkt stammt von der ungefeuerten Referenzprobe. Die Linien dienen nur der Orientierung.

Es wird tatsächlich deutlich, dass die effektive Lebensdauer im annealten Zustand mit zunehmender Spitzentemperatur kontinuierlich ansteigt. Man sieht jedoch auch, dass die Bandgeschwindigkeit ebenfalls eine Rolle spielt; besonders interessant ist dabei der Punkt bei ca. 750°C, an dem sich die zu den verschiedenen Bandgeschwindigkeiten gehörenden Kurven schneiden.

Die hier gezeigten Lebensdauerwerte im annealten Zustand wurden auch für die Berechnung der Injektionskorrektur der in diesem Kapitel angegebenen Regenerationsraten nach Formel (4.13) benutzt.

7.4.2 Diskussion

Behält man die Korrelation zwischen Wasserstoffverlust einer $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht und Feuertemperatur (Abb. 7.3) im Hinterkopf, können die Lebensdauerwerte bis zu Feuertemperaturen von 750°C konsistent erklärt werden: heißere und langsamere (also längere) Feuerschritte führen zu verbesserter Defektpassivierung, da der Wasserstofffluss aus der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht höher ist und länger anhält, wodurch sich eine höhere Wasserstoffkonzentration im Volumen und an der Oberfläche des Siliziums ergibt. Bei Feuertemperaturen von über 750°C kehrt sich die Tendenz um: jetzt sind schnelle Feuerschritte vorteilhaft gegenüber langsameren. Interpretiert man dies so, dass bei langsameren Feuerschritten nun weniger Defekte H-passiviert werden, stellt sich die Frage, warum langsamere Feuerschritte zu einer geringeren Wasserstoffanreicherung im Silizium führen, obwohl die $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht in diesem Fall nicht weniger Wasserstoff zur Verfügung stellt. Die Ähnlichkeit zwischen der Temperaturabhängigkeit der annealten Lebensdauern (Abb. 7.11) und der der Regenerationsraten (Abb. 7.8) legt nahe, dass der Einfluss der Abkühlraten zwischen ca. 700°C und ca. 550°C eine mögliche Erklärung liefert, die auch über das Zustandekommen des Schnittpunktes Aufschluss gibt, bei dem langsame Bandgeschwindigkeiten vom Vor- zum Nachteil werden: Bei höheren Temperaturen wird die eigentlich positive Tatsache, dass die $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht während längerer Feuerschritte mehr Wasserstoff freisetzt durch den negativen Effekt überkompensiert, dass während der länger dauernden Abkühlphase mehr Wasserstoff wieder aus dem Si-Volumen diffundieren kann. Für Temperaturen oberhalb des Schnittpunktes (bei ca. 700°C bei den Regenerationsraten und bei ca. 750°C bei den effektiven Lebensdauern im annealten Zustand) kehrt sich der Effekt um. Ein Grund, warum sich die Temperaturen der beiden Schnittpunkte unterscheiden, könnte der Tatsache geschuldet sein, dass die effektiven Lebensdauern im Gegensatz zu den Regenerationsraten sowohl vom Wasserstoffgehalt im Volumen als auch von dem an der Si/ $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Grenzfläche beeinflusst werden, wobei bestimmte Temperaturen nicht notwendigerweise auf beide den gleichen Einfluss haben.

Allerdings gibt es auch bei diesen Beobachtungen einen alternativen Erklärungsansatz: Im Gegensatz zur Regeneration, welche auf die vorige Degradation der metastabilen BO-Defekte angewiesen ist, bei der der zu deaktivierende Defekt überhaupt erst „entsteht“, wird die Lebensdauer im annealten BO-Zustand von Defekten limitiert, die bereits während des Feuerschritts rekombinationsaktiv sind und passiviert werden können. Dies kann nur geschehen, wenn eine ausreichende Menge an Wasserstoff nahe genug an den zu passivierenden Defekt gelangt. Dabei ist folgendes zu beachten: Da die Dissoziationsenergien typischer Defekt-Wasserstoff-Paare im Bereich 1,1-2,5 eV liegen [Pear 87], sind für ihre Auflösung ähnliche Temperaturen vonnöten wie zur Ermöglichung nennenswerter Wasserstoffdiffusion aus einer H-haltigen Quellschicht, z.B. $\text{SiN}_x\text{:H}$. Relevant für die Anzahl der tatsächlich passivierten Defekte ist damit das Verhältnis aus Passivierung und Depassivierung. Während die Anzahl der aufgelösten Defekt-Wasserstoff-Paare nur von Tempera-

tur und Dauer eines Temperschrittes abhängt, hängt die Anzahl der sich bildenden Paare zusätzlich von der Menge des zur Verfügung stehenden Wasserstoffs ab. Effektiv ist damit der Wasserstofffluss von der Oberfläche ins Si-Volumen entscheidend [Sheo 08]. Es wäre nun möglich, dass dieser bei relativ kalt ($< 750^{\circ}\text{C}$) gefeuerten Proben durch die Menge an von der Schicht zur Verfügung gestelltem Wasserstoff limitiert wird, während es bei heißer gefeuerten Proben tatsächlich bereits zu einer gewissen Verarmung der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht kommt, wodurch der H-Fluss in Richtung des Si-Volumens während der Dauer des Feuerprozesses abnimmt. Dadurch nähme die Konzentration der nach einem Feuerschritt passivierten Defekte mit zunehmender Dauer des Feuerschritts, d.h. mit abnehmender Bandgeschwindigkeit, ab. Dies würde sich ebenfalls in der beobachteten Reduktion der Lebensdauer im annealten BO-Zustand für langsame Feuergeschwindigkeiten bei Temperaturen über 750°C äußern. Da die BO-Defekte zum Zeitpunkt des Feuerns noch nicht passiviert werden können, können diese Zusammenhänge keine Erklärung für die beobachteten Abhängigkeiten der Regenerationsrate von den Feuerbedingungen darstellen. Inwiefern sich dieser Aspekt auf die Passivierbarkeit der metastabilen BO-Defekte auswirkt, wird in Kap. 10 diskutiert.

7.5 Zusammenfassung

Mit wasserstoffhaltigem Siliziumnitrid ($\text{SiN}_x\text{:H}$) beschichtete Lebensdauerproben wurden hergestellt um den Einfluss von Spitztemperatur und Bandgeschwindigkeit während eines Hochtemperatur-Feuerprozesses in einem Gürtelofen auf die Regeneration von BO-Defekten zu untersuchen. Um eine zuverlässig schnelle BO-Regeneration zu garantieren, sind offenbar bezüglich der Hochtemperatur-Feuerschritte zwei Aspekte zu beachten: Erstens muss die Kombination von Feuertemperatur und Peakbreite so gewählt sein, dass die wasserstoffhaltige Passivierschicht eine signifikante Menge Wasserstoff freisetzen kann, da sich eine stärkere Wasserstoffanreicherung im Si-Volumen positiv auf den Regenerationsprozess auswirkt.

Zweitens sollte auf den Hochtemperaturpeak ein schnelles Abkühlen auf Temperaturen um 550°C folgen um Wasserstoff-Ausdiffusion aus dem Si-Volumen in diesem Temperaturbereich zu vermeiden, wo einmal ausdiffundierter Wasserstoff nicht mehr aus der Siliziumnitrid-Schicht ersetzt werden kann. Dies führt schlussendlich ebenfalls zu einer höheren H-Konzentration im Si-Volumen und zu beschleunigter BO-Regeneration. Diese Zusammenhänge gelten höchstwahrscheinlich nicht nur für $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schichten, sondern für alle wasserstoffhaltigen Passivierschichten, die als H-Quelle genutzt werden können.

Es wäre allerdings möglich, dass die beobachteten Auswirkungen der Abkühlrate auf die Regeneration von BO-Defekten nicht – oder zumindest nicht nur – mittels der absoluten H-Konzentration im Si-Volumen zu erklären ist. Vielmehr könnte auch die Form, in der der Wasserstoff nach dem Feuerschritt im Si-Volumen eingebettet wird, entscheidenden Einfluss besitzen und ebenfalls durch die Abkühlrate nach einem Hochtemperaturschritt verändert werden. Dieser alternative Erklärungsansatz wird in Kap. 8 diskutiert.

8 Bereitstellung von Wasserstoff für die BO-Regeneration

Die wichtige Rolle, die Wasserstoff nach bisheriger Erkenntnis für den Regenerationsprozess spielt, führt zu der Idee, dass BO-Regeneration eine Form der Wasserstoff-Passivierung von BO-Defekten sein könnte. Allerdings müsste solch eine Wasserstoff-Passivierung im Falle der metastabilen BO-Defekte ganz grundlegend anders ablaufen als es bei herkömmlichen Defekten der Fall ist. Üblicherweise findet die Passivierung z.B. während eines Hochtemperatur-Schrittes statt, bei dem Wasserstoff in das Si-Volumen diffundiert und dort sofort mit den vorhandenen rekombinationsaktiven Defekten interagieren kann. Bei BO-Defekten ist dies nicht so einfach möglich, da ihre passivierbare Form, nämlich der degradierte BO-Zustand, zu diesem Zeitpunkt noch gar nicht existiert. Bei der späteren Regeneration (nach vorangegangener BO-Degradation) ist allerdings nicht offensichtlich, wie dabei Wasserstoff in ausreichender Menge und Mobilität zur Verfügung stehen kann, um tatsächlich eine H-Passivierung der BO-Defekte zu ermöglichen. Die verschiedenen Bindungszustände, die Wasserstoff unter Regenerationsbedingungen einnehmen kann, stellen dabei eventuell den zentralen Punkt dar und sollen deshalb nun einer genaueren Untersuchung unterzogen werden.

8.1 Wasserstoff-Bindungskonfigurationen in Silizium

Befindet sich Wasserstoff in Silizium, so kann dieser in unterschiedlichen Konfigurationen vorliegen und hat so verschiedene Auswirkungen auf die Eigenschaften eines Si-Kristalls. Die wichtigsten Formen sind zum einen atomarer oder molekularer Wasserstoff, der sich interstitiell im Si-Gitter befindet, zum anderen Wasserstoff, der an Silizium- oder Fremdatome gebunden ist. Dieses Kapitel soll nicht dazu dienen, einen erschöpfenden Überblick über die vielen verschiedenen Arten der Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und Defekten unterschiedlichster Art (auch mit metallischen Verunreinigungen oder ausgedehnten Defekten wie Fehlstellen und Präzipitaten) in Si zu geben; vielmehr soll eine kurze Zusammenfassung über die Bedeutung von Wasserstoff für das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Bor-dotierte Cz-Si erfolgen.

8.1.1 An Fremdstoffe gebundener Wasserstoff

Bei Raumtemperatur geht Wasserstoff zusammen mit Silizium- oder Fremdatomen die stabilsten Bindungen ein [Pear 87]. Silizium-Wasserstoff-Bindungen führen dabei zu verschiedenen Schwingungsmoden, die im infraroten Bereich zwischen 1800 und 2300 cm^{-1} absorbieren [Pear 87]. Um eine solche Bindung zu lösen ist eine relativ hohe Aktivierungsenergie von ca. 1,9 eV [Pear 87] vonnöten, was ausgehend von einer Kinetik erster Ordnung einem Tempersschritt von einigen Minuten bei ca. 260°C entspricht.

Für das hier verwendete Czochralski-Silizium sind Bor und Sauerstoff die relevantesten Fremdstoffe, die Bindungen mit Wasserstoff eingehen können. O_i-H₂-Komplexe lassen sich bei tiefen Temperaturen mit Hilfe von Local Vibrational Mode Infrarot-Spektroskopie (Absorptionspeak bei 1075 cm⁻¹) nachweisen [Mark 95]. Für diese Bindungen wurde eine geringe Bindungsenergie von ca. 0,3 eV gefunden, wobei ihre Bildung durch die Diffusion von H₂-Molekülen limitiert ist ($E_A = 0,78$ eV) [John 91b]. Allerdings wurden alle damit verbundenen Untersuchungen an n-Typ Si durchgeführt; über das Verhalten von O-H-Komplexen in B-dotiertem Si liegen keine Informationen vor.

Bor-Wasserstoff-Paare können mit Hilfe von Fourier Transformierter InfraRot Spektroskopie nachgewiesen werden (Absorptionspeak bei 1875 cm⁻¹), häufig wird jedoch der Effekt der Ladungsneutralisierung der Bor-Dotieratome als indirekter Nachweis genutzt [Sah 83]: Die B-H-Bildung reduziert die Anzahl der aktiven Akzeptoren und damit sowohl die Leitfähigkeit des Si-Kristalls [Pank 84] als auch die Absorption durch freie Ladungsträger im infraroten Spektralbereich [Harr 67]. Diese Effekte lassen sich – bei ausreichend hoher B-H-Konzentration – z.B. durch Leitfähigkeitsmessung bzw. Spektroskopie nachweisen. Der B-H-Bindung wurde eine Dissoziationsenergie von ca. 1,75 eV zugeordnet, was einer Auflösung durch einen Tempersschritt von einigen Minuten bei ca. 220°C entspricht [Zund 91].

8.1.2 Molekularer Wasserstoff

Wird Silizium bei hohen Temperaturen (~1200°C) einer H-Atmosphäre ausgesetzt, so diffundiert Wasserstoff in atomarer Form ins Si-Volumen und bildet dort während des Abkühlens H₂-Moleküle [Newm 99]. Bei Abwesenheit von Fremdstoffen und anderen Defekten in Silizium stellen diese mit einer Dissoziationsenergie von 1,6 eV [Pear 87] bzw. 1,75 eV [Herr 01] die stabilste Wasserstoff-Konfiguration dar. H₂ ist energetisch günstiger als ungebundener, atomarer Wasserstoff [Estr 01] und weist eine Diffusionsbarriere von $0,78 \pm 0,05$ eV auf [Prit 97]. Damit kann H₂ bei Temperaturen bis mindestens 200°C als Ganzes diffundieren ohne sich aufzulösen [Herr 01]. Insgesamt bleibt die Diffusivität von H₂ bei Temperaturen unter 200°C aber gering. H₂ ist elektrisch inaktiv, kann aber sowohl per Infrarot- als auch per Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden [Prit 98][Leit 98]. Berechnungen zufolge ist es möglich, dass die Dissoziationsenergie von H₂-Komplexen in amorphem Silizium unter Ladungsträgerinjektion sinkt [Zhan 90]. Allerdings liegen keine experimentellen Hinweise dafür vor, dass dies auch in kristallinem Si der Fall sein könnte.

8.1.3 Atomarer Wasserstoff

Bei Raumtemperatur liegt nur ein sehr geringer Anteil des sich im Silizium befindenden Wasserstoffs atomar vor; allerdings steigt dieser Anteil mit zunehmender Temperatur (auf Kosten der an Defekte oder in Molekülen gebundenen Form). Damit ändert sich die elektrische Aktivität des Wasserstoffs: Tavendale *et al.* konnten den in p-Typ-Si vorkommenden atomaren Wasserstoff als positiv geladenen H⁺ identifizieren [Tave 85]. In n-Typ-Si wurde die Existenz von negativ

geladenem H^- nachgewiesen [Zhu 90]. Wasserstoff hat die besondere Eigenschaft, eine „negativ-U“-Verunreinigung zu sein, bei der das Donator-Niveau eine höhere Energie als das Akzeptor-Niveau besitzt. Dies bedeutet, dass zwei ungeladene H^0 -Atome ihre Energie minimieren können, indem sie zu H^+ und H^- werden. Der energetisch günstigste Ladungszustand hängt von der Position des Fermi-Niveaus ab, ist aber auf jeden Fall elektrisch aktiv (H^+ in p-Si, H^- in n-Si). Allerdings liegen Akzeptor- und Donatorniveau des Wasserstoffs nicht symmetrisch zur Mitte der Bandlücke, so dass sich das Verhalten von atomarem Wasserstoff in n- und p-Typ-Si nicht nur im Vorzeichen, sondern ganz grundsätzlich unterscheidet [Herr 01]. Zu diesen Unterschieden gehört unter anderem die Beobachtung, dass sich PH-Komplexe in n-Typ-Si unter Ladungsträgerinjektion sehr viel leichter auflösen als das p-Typ-Äquivalent, die BH-Komplexe [John 91a].

Während keine experimentellen Informationen über die Diffusivität von H^0 und H^- in p-Typ-Si vorliegen, zeigte sich, dass H^+ selbst bei Raumtemperatur außergewöhnlich schnell diffundiert (Diffusionskoeffizient $\sim 10^{-10}$ cm²/s) [Seag 88]. Einige Autoren gehen – ohne Nachweis – davon aus, dass die Diffusionskonstante von H^0 der von H^+ gleicht [Seag 88]. Zumindest bei hohen Dotierkonzentrationen (10^{19} cm⁻³ oder mehr) wird die H-Diffusion durch temporären Einfang des diffundierenden H^+ durch Akzeptoratome B^- abgeschwächt [Herr 90]. Da zu erwarten ist, dass H^0 weniger mit B^- interagiert als H^+ , könnte es dann sogar eine höhere Diffusivität als H^+ aufweisen. Dieser Effekt dürfte auch dann auftreten, wenn die H^0 -Konzentration durch passende Lage des Fermi-Niveaus relativ hoch wird (z.B. unter Ladungsträgerinjektion). Die experimentelle Untersuchung am Myonium, das in vielerlei Hinsicht als Modellsystem für Wasserstoff betrachtet werden kann, zeigt in der Tat, dass H^0 so schnell diffundieren kann, dass es die effektive Diffusivität von Wasserstoff in Silizium dominieren kann, auch wenn es selbst nur als Minderheits-Spezies vorliegt [Patt 88]. Folglich müssen viele der Diffusionsmodelle hinterfragt werden, die nur auf einer einzelnen H-Spezies beruhen. Es kann sogar sein, dass viele der gemessenen H^+ -Diffusionskoeffizienten in Wirklichkeit H^0 -Werte sind, die dadurch entstehen, dass sich H^+ innerhalb kürzester Zeit in die sehr mobile H^0 -Form umwandeln und als diese diffundieren kann [Nick 99]. Insgesamt ist deshalb wohl davon auszugehen, dass die meisten Werte, die sich in der Literatur finden, auf die eine oder andere Weise Effektivwerte darstellen, zu deren Entstehung die verschiedenen Ladungszustände des isolierten atomaren Wasserstoffs in bisher nicht quantifizierter Weise beitragen.

8.1.4 Defektpassivierung durch Wasserstoff

Wie funktioniert die Wasserstoff-Passivierung von rekombinationsaktiven Defekten? Es ist eine interessante Beobachtung, dass Wasserstoff die Rekombinationsaktivität sowohl von Donator- als auch von Akzeptor-Defekten in Silizium deaktivieren kann (eine Übersicht findet sich z.B. in [Pank 91]). In den meisten Fällen geschieht dies auf zwei verschiedene Arten: entweder durch ionische Interaktion, bei der der elektrische Einfluss von Fremdstoffen durch die Präsenz von Wasserstoff neutralisiert wird. Dabei existiert eine starke ionische Wechselwirkung zwischen geladenen Dotieratomen und Wasserstoff, welcher vorwiegend immer den der Dotierung entgegengesetzten Ladungszustand einnimmt, was z.B. in der Bildung von Akzeptor-Wasserstoff-

Paaren $A-H^+$ resultiert. Auf diese Weise verlieren die Akzeptor-Atome ihre elektrische Aktivität [Tave 85]. Der zweite Fall ist die Absättigung offener Bindungen. Hier führt die Anlagerung von Wasserstoff an eine offene Bindung dazu, dass sich ein bindender und ein anti-bindender Zustand ausbilden, die im Gegensatz zum Energieniveau der offenen Bindung nicht innerhalb der Bandlücke, sondern im Valenz- bzw. Leitungsband liegen und damit elektrisch inaktiv sind. Es ist möglich, dass die Rekombinationsaktivität vieler Defekte auf durch sie verursachte Störungen der Gitterstruktur zurückgehen, welche wiederum offene Si-Bindungen verursachen, die dann auf eben beschriebene Weise deaktiviert werden können [Pank 91]. Allerdings bedeutet das nicht, dass Defektpassivierung immer so funktionieren muss, es gibt schlichtweg bisher kein allgemein gültiges Modell der Defektpassivierung. Dies macht es schwierig abzuschätzen, wie sich der Ladungszustand von isoliertem atomarem Wasserstoff auf die Passivierbarkeit verschiedener Defekte auswirkt. Hamer *et al.* spekulierten, dass in p-Typ-Si viele Defekte nicht durch den normalerweise vorhandenen positiv geladenen H^+ passiviert werden können, wohl aber durch den als Minderheits-Spezies bei geeigneter Lage des Quasi-Fermi-Niveaus auftretenden neutralen H^0 [Hame 14]. Dieser kommt in einer merklichen Konzentration erst bei deutlich erhöhten Temperaturen ($\sim 1\%$ bei 500°C) oder unter Ladungsträgerinjektion vor [Herr 01] (anschaulich illustriert in [Hame 14]), so dass sich beides auf die Passivierbarkeit der Defekte auswirken sollte. Es gibt Hinweise, dass dies tatsächlich der Fall ist [Hame 14]; allerdings ist bisher nicht klar, auf welche Art Defekt das zutrifft und wie stabil die unter Ladungsträgerinjektion erreichte Passivierung tatsächlich ist.

Für die weiteren Betrachtungen soll von den eben dargelegten Möglichkeiten der Defektpassivierung ausgegangen werden; dies bedeutet aber keinesfalls, dass andere Passivierungsmechanismen ausgeschlossen werden (s. auch [Sun 15]). Weitere Untersuchungen über die generelle Funktionsweise der Wasserstoff-Passivierung sind dringend notwendig; insbesondere liegen bislang nur wenige Studien zum Einfluss von Ladungsträgerinjektion und gar keine Erkenntnisse zum speziellen Fall der metastabilen rekombinationsaktiven Defekte vor.

8.2 Temperschnitte bei mittleren Temperaturen

Bei den für die BO-Regeneration üblichen Temperaturen liegt Wasserstoff in Silizium größtenteils molekular vor oder ist an Verunreinigungen wie Bor oder Sauerstoff gebunden [Pear 87] und weist dadurch keine nennenswerte Mobilität auf [Herr 01]. Wenn die BO-Regeneration also mobilen Wasserstoff benötigt, müssen zunächst H_2 -Moleküle gespalten werden oder sich H-Atome von den Verunreinigungen lösen, an die sie gebunden waren. Das Problem ist allerdings, dass sowohl für H_2 -Moleküle in Silizium als auch für die Bindung von Wasserstoff an die meisten Verunreinigungen die Dissoziationsenergie größer als $1,1\text{ eV}$ [Pear 87] ist. Statistisch reicht demnach die thermische Energie bei typischen Regenerationstemperaturen, z.B. 130°C , nicht aus, um H-Atome abzuspalten – zumindest nicht ohne weitere energetische Unterstützung. Die Tatsache, dass die Regeneration nur unter Ladungsträgerinjektion funktioniert, könnte darauf hinweisen, dass die Abspaltung von Wasserstoff aus Molekülen oder von Verunreinigungen in Anwesenheit von Ladungsträgern

erleichtert wird. Ladungsträgerinjektion ändert den Ladungszustand von Wasserstoff in Silizium und könnte auch Auswirkungen auf dessen Diffusivität in Silizium besitzen [Herr 01]. Folglich müsste damit nicht nur eine ausreichende Menge an Wasserstoff im Silizium eingelagert sein, damit die BO-Regeneration funktioniert, sondern dieser müsste zusätzlich in geeigneter Weise mit injizierten Ladungsträgern interagieren können.

Wenn Wasserstoff bei hohen Temperaturen, z.B. 800°C, in ein Si-Substrat eingebracht wird und die Probe danach zügig abgekühlt wird, wie es bei einem Standard-Feuer-Prozess in einem Gürtelofen der Fall ist, so scheint der Wasserstoff danach in relativ instabilen Konfigurationen vorzuliegen, vornehmlich als H₂ [Prit 99]. Dies äußert sich darin, dass Temperschnitte im mittleren Temperaturbereich (100°C bis 400°C) offenbar den Bindungszustand des Wasserstoffs verändern können [McQu 93][Prit 99]. Dies wiederum könnte die Kinetik von BO-Regenerationsprozessen beeinflussen – insbesondere, wenn die Regeneration selbst bei relativ niedrigen Temperaturen durchgeführt wird.

Um dem nachzugehen, werden Lebensdauerproben nach der Herstellung (gemäß Kap. 2.3) im Dunkeln bei verschiedenen Temperaturen für je 1 min (an Luft) bzw. 15 min (in Stickstoffatmosphäre) vorgetempert, dann vollständig bei 40°C, 0,1 Sonnen degradiert und schließlich wird das übliche Regenerationsverfahren bei 130°C, 0,6 Sonnen angewendet (Details s. Kap. 3.7). Abb. 8.1 zeigt den Verlauf der Defektkonzentration während des Regenerationsprozesses exemplarisch für Proben, die bei drei verschiedenen Temperaturen (180°C, 230°C, 260°C) vorgetempert wurden. Alle Regenerationsraten sind normiert auf die Werte der Proben, welche bei 180°C vorgetempert wurden. Es soll noch einmal betont werden, dass die Regeneration selbst bei allen Proben bei 130°C durchgeführt wird und sich die gezeigte Temperaturvariation ausschließlich auf den Vortemperschnitt bezieht.

Es zeigt sich, dass die Regenerationsrate mit wärmer werdendem Vortemperschnitt bis zu einem Maximum hin steigt, das bei ca. 230°C (15 min tempert) bzw. 290°C (1 min tempert) liegt (Abb. 8.2). Ab dieser Temperatur verlangsamt sich die Regeneration wieder, bis schließlich nach Vortemperschnitten bei über 400°C für 15 min keine Regeneration mehr messbar ist. Es stellt sich die Frage, was für die Beschleunigung bzw. Verlangsamung der Regeneration verantwortlich ist. Es wäre möglich, dass sich die Wasserstoffkonzentration innerhalb des Si-Substrats bei diesen Temperschnitten ändert. Allerdings könnten sich auch die H-Bindungskonfigurationen durchaus von Temperschnitten dieser Art beeinflussen lassen. Der spezifische Widerstand der Proben ändert sich übrigens durch die Temperschnitte im Rahmen der Messgenauigkeit nicht (per QSSPC überwacht).

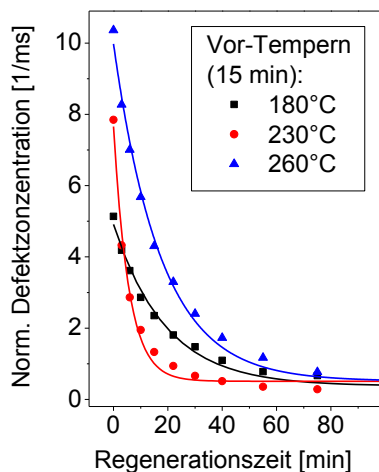


Abb. 8.1: Entwicklung der normierten BO-Defektkonzentration während der Regeneration für Proben, die zuvor für 15 min bei 180°C, 230°C oder 260°C getempert wurden. Die Regeneration selbst wurde immer bei 130°C, 0,6 Sonnen durchgeführt. Die Linien sind einfach exponentielle Fits.

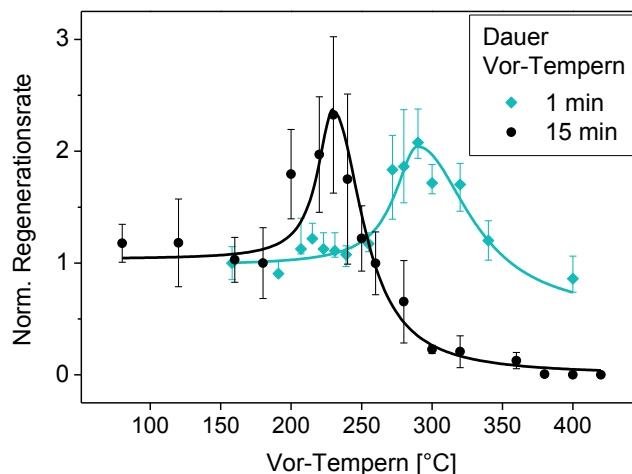


Abb. 8.2: Normierte Regenerationsraten, die nach 1- (türkise Rauten) bzw. 15-minütigem (schwarze Kreise) Vortempem bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurden. Die Regeneration selbst wurde immer bei 130°C, 0,6 Sonnen durchgeführt. Die Linien dienen nur der Orientierung.

8.3 Die Rolle von gebundenem Wasserstoff für die Regeneration

Temperschnitte wie die hier durchgeführten finden in einem Temperaturbereich statt, in dem Wasserstoff innerhalb des Si-Kristalls seine Bindungskonfigurationen ändern kann. Aus diesem Grund sind die in [McQu 93] gezeigten Daten einen genaueren Blick wert. McQuaid *et al.* untersuchten Proben, in die bei hoher Temperatur (>900°C) Wasserstoff eingebracht wurde und die anschließend schnell auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Dieses Verfahren soll zu einer Nicht-Gleichgewichts-Verteilung des Wasserstoffs innerhalb des Si-Substrats führen, wobei es Hinweise gibt, dass nach dem Abkühlen der meiste Wasserstoff in Form von Wasserstoffmolekülen im Si-Kristall vorliegt [Leit 98] [Jone 99] [Prit 99]. Ab einer gewissen Temperatur (>170°C für 30 Min) findet dann eine Umverteilung des Wasserstoffs statt, wobei der bevorzugte neue Bindungszustand von der Temperatur abhängt. McQuaid *et al.* fanden heraus, dass Temperschnitte im mittleren Temperaturbereich (100°C – 400°C) zur Bildung von Bor-Wasserstoff (BH)-Paaren führen (auch [Prit 99]). Dies konnte mittels IR-LVM nachgewiesen werden (InfraRed Localized Vibrational Mode absorption). Die maximale Konzentration an BH-Paaren stellte sich nach 30-minütigen Temperschnitten bei 200°C oder 100-minütigen bei 175°C ein (Abb. 8.3). Hingegen führten jeweils höhere Temperaturen zu einer Abnahme der BH-Konzentration bis bei Temperaturen von über 380°C (für 30 Min) keine BH-Paare mehr nachgewiesen werden konnten. Jones *et al.* formulierten

die Vermutung, dass der Wasserstoff sich in diesem Fall nicht mehr an Bor bindet, sondern stattdessen stabilere Verbindungen eingeht – möglicherweise in Form von Leerstellen-Wasserstoff-Komplexen [Jone 99].

In Abb. 8.4 ist die Korrelation zwischen Temperdauer und der Position des gezeigten Peaks dargestellt – in Bezug auf die von McQuaid *et al.* gemessene BH-Konzentration (türkise Punkte) bzw. auf die Regenerationsrate (schwarze Quadrate). Obwohl den beiden Messungen grundsätzlich verschiedene Messmethoden zu Grunde liegen, liegen die vier Messpunkte offenbar gut auf einer Geraden. Dies bedeutet, dass die zu Grunde liegenden Prozesse auf die gleiche Weise thermisch aktiviert sein könnten. Damit liegt die Annahme nahe, dass die Regeneration von BO-Defekten auf dem Vorhandensein von BH-Paaren basieren könnte. Diese bilden sich sicherlich schon zu einem gewissen Prozentsatz während des Abkühlens von hohen Temperaturen; der Teil des Wasserstoffs, der nach dem Abkühlen jedoch in einer weniger stabilen Konfiguration vorliegt, kann durch die hier angewendeten Temperaturschritte umgelagert werden, wodurch sich die Konzentration an BH-Paaren erhöht. Wenn diese Konzentration auch die Regenerationsrate limitiert, dann ist die Regeneration dadurch entsprechend beschleunigt. Dies entspricht den Beobachtungen für Vortemperschritte bei $T < 230^{\circ}\text{C}$ für 15 min bzw. $T < 290^{\circ}\text{C}$ für 1 min. Bei jeweils noch höheren Temperaturen würde Wasserstoff in andere, noch stabilere, Konfigurationen überführt werden und sowohl die BH-Konzentration als auch die Regenerationsrate nähmen entsprechend ab bis nach 30 min bei 380°C keine BH-Paare mehr nachweisbar sind und nach Vortemperschritten bei 15 min bei 400°C die Regeneration zum Erliegen kommt.

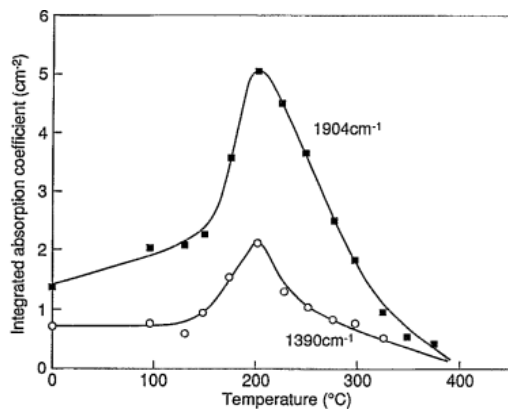


Abb. 8.3: Aus [McQu 93]. Integrierter Absorptionskoeffizient der H-B Streckschwingung (1904 cm^{-1}) und der D-B Streckschwingung (1390 cm^{-1}) (korreliert mit der Konzentration der BH- bzw. der BD-Paare) für Proben, die zuvor bei hohen Temperaturen in Wasserstoff- bzw. Deuterium-Atmosphäre getempert wurden. Die Werte sind über die Temperatur von 30-minütigen Temperschritten aufgetragen.

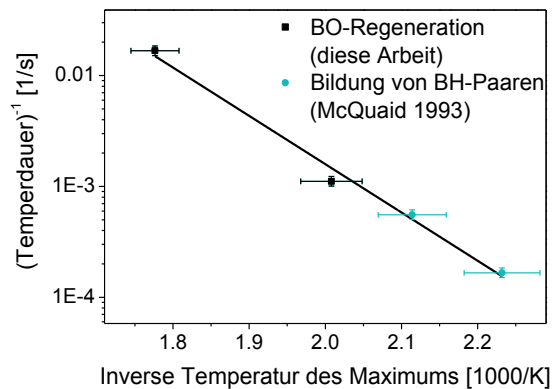


Abb. 8.4: Thermische Aktivierung der Bildung von BH-Paaren (türkise Kreise, Daten aus [McQu 93] entnommen), verglichen mit dem Einfluss von Vortemper-Schritten auf die BO-Regeneration (schwarze Quadrate, diese Arbeit). Eingezeichnet ist die bei der jeweiligen Temperdauer gemessene Temperatur des Maximums bzgl. der BH-Bindungsdichte bzw. bzgl. der Regenerationsrate. Offensichtlich sind beide Prozesse auf ähnliche Weise thermisch aktiviert.

Diese Beobachtungen lassen sich logisch erklären, wenn man davon ausgeht, dass für die Regeneration von BO-Defekten mobil vorliegender Wasserstoff im Silizium vorhanden sein muss. Da dies bei typischen Regenerationstemperaturen (z.B. 130°C) nicht per se der Fall ist, muss Wasserstoff erst aus einer Bindung gelöst werden, um dann für die BO-Regeneration zur Verfügung stehen zu können. Allerdings konnte bereits gezeigt werden, dass das Loslösen von Wasserstoff aus BH-Paaren unter Ladungsträgerinjektion erleichtert wird [Seag 91] [Zund 91]. Diese Beobachtung könnte darauf zurückzuführen sein, dass ein Teil des Wasserstoffs unter Injektion seinen Ladungszustand ändert: Im unbeleuchteten Fall liegt Wasserstoff in p-Typ Silizium hauptsächlich positiv geladen als H^+ vor [Tave 85] (und bildet deshalb leicht BH-Paare mit dem negativ geladenen B). Unter Ladungsträgerinjektion erhöht sich jedoch der Anteil an ungeladenem Wasserstoff H^0 [Herr 01]. Wenn sich nun nach dem Auflösen eines BH-Paares Wasserstoff instantan von H^+ in H^0 umlädt, so kann dies verhindern, dass der Wasserstoff sofort wieder vom nun freien B- eingefangen wird. Folglich steigt die Wahrscheinlichkeit für die tatsächliche Trennung des Paares, was sich außerdem in einer Reduktion der Bindungsenergie von $1,76 \pm 0,05$ eV im Dunkeln zu $1,1 \pm 0,1$ eV unter Ladungsträgerinjektion äußert [Zund 91]. Diese Werte passen im Rahmen der Messgenauigkeit zur Aktivierungsenergie der BO-Regeneration von $1,0 \pm 0,1$ eV [Wilk 14a]. Damit stellen B-H-Paare eine plausible Wasserstoffquelle bei leicht erhöhten Temperaturen (z.B. 130°C) und gleichzeitiger Beleuchtung dar.

Eine völlig andere Situation liegt vor, wenn Wasserstoff nach den hier durchgeführten Vor-Tempersritten in anderen Konfigurationen vorliegt. Die Dissoziationsenergie von H_2 in Silizium wurde zu ca. 1,6 eV berechnet [Wall 94] und über die nach heißeren Tempersritten erreichten „stabilen Konfigurationen“ ist wenig bekannt; eine mögliche Konfiguration wären Wasserstoff-Leerstellen-Defekte, VH_n mit einer Dissoziationsenergie von 3,0 bis 3,5 eV [Estr 99]. In beiden Fällen gibt es keine Hinweise darauf, dass Ladungsträgerinjektion die Auflösung der jeweiligen Wasserstoffkonfiguration erleichtert. Folglich wäre nach einem solchen Tempersritt (z.B. 15 min bei 400°C) die Konzentration an mobilem Wasserstoff unter Regenerationsbedingungen gering, obwohl sich die Gesamt-Wasserstoffkonzentration durch diesen Schritt höchstwahrscheinlich nicht geändert hat; die BO-Regeneration wäre dadurch unterdrückt bzw. unmöglich.

Wenn vor Beginn des Regenerationsprozesses allerdings eine hohe Konzentration an BH-Paaren im Silizium vorliegt, so ermöglicht dies unter Beleuchtung eine hohe Konzentration an mobilem Wasserstoff und damit hohe Regenerationsraten. Dies kann erklären, warum ein 15-minütiger Vor-tempersritt bei Temperaturen bis ca. 230°C die Regenerationsrate zu erhöhen vermag, während Schritte bei höheren Temperaturen die Regenerationsreaktion immer weiter hemmen, bis sie schließlich zum Erliegen kommt.

Auch die Beobachtung, dass sich durch die hier durchgeführten Tempersritte die Dotierung des Kristalls im Rahmen der Messgenauigkeit nicht ändert, ist ein nicht unwichtiges Ergebnis. Durch die Bildung von BH-Paaren würden Bor-Atome passiviert, die dann nicht mehr als Dotierung wirken könnten. Wenn sich also der spezifische Widerstand der Proben innerhalb der Messgenauigkeit der QSSPC-Messung von ca. 10% nicht ändert, so bedeutet dies, dass die Anzahl der während des Tempers gebildeten BH-Paare 10% der Dotierung (bzw. der Bor-Atome) auf keinen Fall übersteigt. Die Bor-Konzentration im Silizium wirkt also nicht limitierend auf die entstehende Dichte an BH-Paaren; dafür ist vielmehr die begrenzte H-Konzentration im Si-

Volumen verantwortlich. Dies ist nicht verwunderlich, da die Bor-Konzentration in Standard-p-Typ Cz-Silizium ($[B] \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) mindestens eine Größenordnung über der durch Feuern einer H-haltigen Oberflächenschicht erreichbaren H-Konzentration im Si-Volumen ($[H] \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [Hahn 05]) liegt. Dies bedeutet nicht, dass der gesamte sich im Silizium befindende Wasserstoff in Form von BH-Paaren gebunden sein muss. Es kann sich hierbei um einen kleinen, aber vermutlich bei gleich bleibender Temperatur-Historie der Probe konstanten Anteil handeln. Davon ausgehend ist zu erwarten, dass die Anzahl an BH-Paaren und damit indirekt auch die Regenerationsrate zwar mit zunehmender H-Konzentration im Si-Volumen steigt; da die Bor-Konzentration die Dichte an BH-Paaren nicht limitiert, sollte aber eine zunehmende Bor-Dotierung nicht dazu führen, dass mehr Wasserstoff während der Regeneration zur Verfügung gestellt werden kann. Vielmehr könnte eine höhere Borkonzentration die Diffusionsbewegung von atomarem Wasserstoff durch temporären Einfang behindern. Dies könnte auch erklären, warum die Aktivierungsenergie der Regeneration mit zunehmender Bor-Konzentration steigt, wie von [Lim 09] beobachtet.

Die Ergebnisse zum Einfluss von Mittel-Temperatur-Schritten auf die BO-Regeneration wirken sich auch auf die Interpretation der Ergebnisse aus Kap. 7.3 über die Rolle der Abkühlrate nach einem Hochtemperatur-Feuerschritt auf die Regenerationskinetik aus. Da sich bei jeder Temperatur während des Abkühlvorgangs eine andere Verteilung des Wasserstoffs auf die möglichen Bindungszustände einstellt, sollte die Abkühlrate im jeweiligen Temperaturfenster entscheidend darüber bestimmen, welche Verteilung schließlich eingefroren wird und somit zu Beginn der anschließenden Regenerationsmessungen vorliegt. Es wäre nun durchaus möglich, dass eine langsame Abkühlphase dazu führt, dass ein relativ großer Anteil des Wasserstoffs in sehr stabilen Konfigurationen eingefroren wird (wie z.B. nach Temperschritten bei über 400°C), aus denen er während eines nachfolgenden Regenerationsprozesses nicht gelöst werden kann. Dadurch würde wieder die effektiv zur Verfügung stehende H-Konzentration und damit auch die Regenerationsrate sinken. Für eine definitive Aussage wäre allerdings eine systematische Untersuchung des Einflusses der Abkühlrate auf die Besetzung der verschiedenen Wasserstoff-Bindungszustände vonnöten.

8.4 Zusammenfassung

Vor dem Start des eigentlichen Regenerationsprozesses wurden Lebensdauerproben Temperschritten bei mittleren Temperaturen zwischen 100°C und 400°C unterzogen, welche geeignet sind, um Umlagerungen zwischen verschiedenen H-Bindungskonfigurationen in Silizium zu verursachen. Temperschritte, von denen bekannt ist, dass sie in bei hohen Temperaturen hydrogenierten Proben zu erhöhten Konzentrationen von BH-Paaren führen, verursachten ebenfalls beschleunigte Regenerationsprozesse. Im Gegensatz dazu reduzieren Temperschritte, die zu stabileren H-Konfigurationen führen, die Regenerationsrate. Diese Effekte wurden darauf zurückgeführt, dass die Bindungsenergie von BH-Paaren unter Ladungsträgerinjektion reduziert ist, so dass typische Regenerationsbedingungen zur Auflösung dieser Paare führen können. Diese speziellen Umstände

ermöglichen erst, dass während der BO-Regeneration atomarer und damit mobiler Wasserstoff innerhalb des Si-Volumens zur Verfügung steht und damit tatsächlich direkt in den Regenerationsprozess involviert sein kann.

Folglich bedeuten die Ergebnisse dieses Kapitels, dass es nicht nur auf die absolute H-Konzentration im Si-Volumen ankommt; schnelle Regenerationsprozesse sind nur möglich, wenn der Wasserstoff vor Beginn der Regenerationsreaktion in einer geeigneten Bindungskonfiguration vorliegt. Es wurde dargelegt, dass BH-Paare die notwendigen Kriterien erfüllen. Bereits kurze Temperschritte bei mittleren Temperaturen um 400°C können die H-Konfigurationen empfindlich beeinflussen und trotz ausreichender H-Konzentration die BO-Regeneration wirksam unterdrücken. Folglich gilt es im Herstellungsprozess von Solarzellen darauf zu achten, dass nach dem Einbringen des notwendigen Wasserstoffs keine Temperschritte bei ungünstigen Temperatur/Zeit-Kombinationen angewendet werden; ansonsten ist eine schnelle Regeneration von BO-Defekten anschließend nicht möglich.

9 Einfluss von Verunreinigungen

Da Wasserstoff in Silizium mit vielen verschiedenen Verunreinigungen interagiert, könnten sich diese auch auf die Regeneration von BO-Defekten auswirken. In der Literatur finden sich bereits Hinweise auf solche Einflüsse; allerdings sind für definitive Aussage mehr Daten vonnöten. Es handelt sich dabei grundsätzlich um schwierige Untersuchungen, da Verunreinigungen die Eigenschaften eines Si-Kristalls auf vielfältige Weise verändern können. Aus diesem Grund sollen hier nicht nur neue Untersuchungen an unterschiedlichen Materialien beschrieben werden, sondern auch die bereits in der Literatur zu findenden Ergebnisse sollen kritisch diskutiert werden. Des Weiteren sollen Probleme aufgezeigt und Methoden zu ihrer Lösung vorgestellt werden, die auch in anderen Kontexten Anwendung finden können.

9.1 Phosphor-Diffusion

Lim *et al.* zeigten in [Lim 08a], dass ein POCl_3 -Diffusionsschritt die BO-Regeneration deutlich beschleunigt (um mehr als einen Faktor 5 von $R_R = 0,02 \text{ h}^{-1}$ ohne Diffusion auf $R_R = 0,11 \text{ h}^{-1}$ nach POCl_3 -Diffusion). Dies ist deutlich mehr als durch Injektionsunterschiede zwischen gegetterten und ungegetterten Proben erklärbar wäre (zur Rolle von Injektionsunterschieden s. Kap. 4). Dabei steht noch die Frage im Raum, ob diese unterschiedlichen Regenerationsraten durch die Getterwirkung des POCl_3 verursacht werden, oder ob sie mit der mit diesem Diffusionsschritt verbundenen Temperatureinwirkung in Zusammenhang gebracht werden müssen. Um dies zu klären, werden Lebensdauerproben nach Kap. 2.3 hergestellt, die sich genau bezüglich des Phosphor-Diffusionsschritts unterscheiden: Eine Probengruppe („ POCl_3 -Diffusion“) erhält eine normale POCl_3 -Diffusion (ca. 1 h bei ca. 840°C , mit POCl_3 -Belegung), bei einer Gruppe wird der gleiche Temperaturschritt angewandt, ohne dass jedoch POCl_3 dabei zum Einsatz kommt („simulierte Diffusion“) und bei der letzten Gruppe wird dieser Schritt komplett weggelassen („keine Diffusion“). Anschließend werden alle Proben, wie in Kap. 2.3 beschrieben, mit $\text{SiN}_x\text{:H}$ beschichtet, gefeuert und dem üblichen Regenerationsprozess nach Kap. 3.7 bei 130°C , 0,6 Sonnen unterzogen. Die Ergebnisse sind in Abb. 9.1 und Abb. 9.2 dargestellt. Die Lebensdauerwerte im annealten und im degradierten Zustand unterscheiden sich nicht zwischen den Gruppen; es ist also keine Injektionskorrektur nötig.

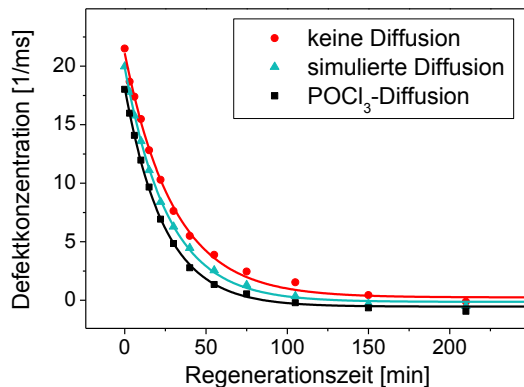


Abb. 9.1: Verlauf der Defektkonzentration während der BO-Regeneration für Proben, die entweder keinerlei Diffusionsschritt (rote Kreise), eine „simulierte“ Diffusion mit entsprechender Temperaturführung, aber ohne POCl₃-Belegung (türkise Dreiecke) oder eine normale POCl₃-Diffusion (schwarze Quadrate) gesehen haben. Die Unterschiede im Regenerationsverhalten sind sehr gering.

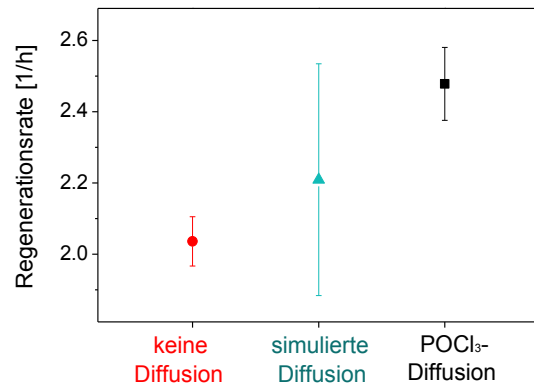


Abb. 9.2: Regenerationsraten der Proben, die entweder keinerlei Diffusionsschritt (links), eine simulierte Diffusion mit entsprechender Temperaturführung, aber ohne POCl₃-Belegung (Mitte) oder eine normale POCl₃-Diffusion (rechts) gesehen haben. Während ein, wenn auch geringer, Unterschied zwischen den Proben mit und ohne Diffusion zu erkennen ist, ist die Schwankung nach simulierter Diffusion zu groß, um die Werte einer der beiden anderen Gruppen zuordnen zu können.

Es zeigt sich, dass die Proben nach POCl₃-Diffusion ($R_R \approx 2,5 \text{ h}^{-1}$) geringfügig schneller regenerieren als die Vergleichsproben ohne Diffusion ($R_R \approx 2,0 \text{ h}^{-1}$, Abb. 9.2). Innerhalb der Gruppe mit simulierter Diffusion ist die Schwankung der Regenerationsrate zu groß, als dass man sagen könnte, sie verhielten sich wie eine der anderen Gruppen. Folglich ist keine Aussage darüber möglich, ob der Unterschied zwischen den Proben mit und ohne Diffusion auf die Wirkung der Temperaturführung oder des POCl₃ zurückzuführen ist. Die Schwankungen sind mit $\pm 15\%$ eigentlich nicht ungewöhnlich groß, allerdings ist der zu erklärende Unterschied (mit vs. ohne Diffusion) eben sehr gering. Dies ist eine interessante Beobachtung, da sie den Ergebnissen aus [Lim 08a] zu widersprechen scheint, wo die Autoren eine deutliche Beschleunigung des Regenerationsprozesses bei vorhergehender Anwendung einer POCl₃-Diffusion beobachtet haben. Wie kann es dazu kommen? Eine Möglichkeit wäre, dass die Frage, ob eine POCl₃-Diffusion die BO-Regeneration beeinflusst, eine sehr materialabhängige Antwort erfordert. Aber es gibt doch einen offensichtlichen Unterschied zwischen den beiden Untersuchungen, nämlich die gemessenen Regenerationsraten: die Regenerationsraten der in [Lim 08a] präsentierten Proben sind – bei ähnlicher Regenerationstemperatur (135°C) und Beleuchtungsintensität (0,7 Sonnen) – um bis zu Faktor 100 niedriger als die hier gezeigten. Weniger als 10% davon sind mit den leicht verschiedenen Regenerationsparametern zu erklären. Der größte Teil des Unterschiedes wird wahrscheinlich dadurch verursacht, dass die Proben aus [Lim 08a] nach der SiN_x:H-Beschichtung nicht gefeuert wurden und damit vermutlich einen deutlich geringeren Wasserstoffgehalt im Si-Volumen aufweisen. Basierend auf den bisherigen Ergebnissen sind geringe Regenerationsraten also nicht überraschend. Diese könnten auch eine Erklärung für den offenbar unterschiedlichen Einfluss einer POCl₃-Diffusion bieten. Es ist

bekannt, dass eine POCl_3 -Diffusion die Konzentration an metallischen Verunreinigungen im Si-Volumen reduzieren kann [Bent 06]. Gleichzeitig kann Wasserstoff sich an viele vorhandene Fremdatome anlagern und teilweise recht stabile Bindungen eingehen [Pear 87]. Wenn diese auch unter Regenerationsbedingungen stabil bleiben (was zumindest für einige wahrscheinlich ist), würde dadurch ein geringerer Anteil des ursprünglich ins Si-Volumen diffundierten Wasserstoffs für die Regeneration zur Verfügung stehen. Außerdem können diese Fremdatome als zum BO-Defekt konkurrierende Falle für während der Regeneration mobilen Wasserstoff wirken und auch so die Regenerationsreaktion verzögern. Die Tatsache, dass Lim *et al.* in den deutlich langsamer regenerierenden Proben einen viel größeren Effekt der POCl_3 -Diffusion ausmachen konnten, könnte auf zwei verschiedene Aspekte hindeuten: Zum einen enthielt das von Lim *et al.* verwendete Cz-Silizium wohl relativ viele metallische Verunreinigungen, zum anderen wirkt sich das Einfangen von mobilem Wasserstoff auf die eine oder andere Art (während der H-Diffusion ins Si-Volumen oder aber während der BO-Regeneration) genau dann besonders negativ auf die BO-Regenerationskinetik aus, wenn bereits nur wenig Wasserstoff zu Verfügung steht. Damit lässt sich erklären, warum [Lim 08a] einen großen Einfluss der POCl_3 -Diffusion feststellen konnten, während die Ergebnisse in Abb. 9.1 und Abb. 9.2 nur einen sehr geringen Effekt zeigen.

9.2 Interstitieller Sauerstoff

Es gibt Hinweise darauf, dass auch der Sauerstoffgehalt eines Si-Substrats Einfluss auf die Kinetik der BO-Regeneration ausüben kann. Das zu untersuchen, ist mit einiger Schwierigkeit behaftet, da mit sinkender Sauerstoffkonzentration auch die Amplitude der BO-Degradation abnimmt, wodurch sowohl Degradation als auch Regeneration immer schwieriger mit den üblichen Methoden zu messen sind. Im Zweifelsfall ist eine sehr große Probenanzahl notwendig um zu statistisch zuverlässigen Ergebnissen zu gelangen. Auch nach oben ist der untersuchbare Konzentrationsbereich limitiert auf $[\text{O}_i] \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, der Löslichkeitsgrenze von Sauerstoff in Silizium während der Kristallisation. Da es mit zunehmendem Sauerstoffgehalt zu immer stärkerer Bildung von Sauerstoff-Clustern kommt und diese Wasserstoff an sich binden [Karg 04] und damit dem Regenerationsprozess entziehen können, sind Ergebnisse, die an solchen Proben gewonnen wurden, nicht unbedingt auf Proben mit geringerer O_i -Konzentration übertragbar. Nichtsdestotrotz konnten Lim *et al.* zeigen, dass die BO-Regenerationsrate R_R mit zunehmender Konzentration an interstitiellem Sauerstoff $[\text{O}_i]$ sinkt und dabei gilt [Lim 10b]:

$$R_R \sim [\text{O}_i]^{-1,5 \pm 0,2} \quad (9.1)$$

Die Regenerationsmessungen wurden durchgeführt an Lebensdauerproben mit konstantem spezifischem Widerstand ($0,72 \Omega\text{cm}$) bei 185°C , 1 Sonne. Die gemessenen Regenerationsraten liegen dann in der Größenordnung von 1 h^{-1} . Es liegen keine Angaben zur Stabilität des so erhaltenen Lebensdauerniveaus vor, weshalb nicht ausgeschlossen werden kann, dass eine

Überlagerung mit der Annealing-Reaktion stattgefunden haben könnte. Diese Messungen liefern die einzigen bislang veröffentlichten Werte zur möglichen Rolle von interstitiellem Sauerstoff auf die BO-Regeneration. Allerdings beinhalten sie das Problem, dass keine Injektionskorrektur der gemessenen Raten stattgefunden hat. Es ist zu erwarten, dass dies das Ergebnis erheblich verfälscht, da die Sauerstoffkonzentration direkten Einfluss auf das Niveau der Hintergrund-Lebensdauer (unabhängig von BO-Defekten) besitzen könnte. Dankenswerterweise sind aber von einigen Proben die Lebensdauerwerte im degradierten Zustand sowie die nach dem Regenerationsverfahren erreichten Lebensdauerwerte gegeben, so dass es möglich ist, damit nachträglich die Korrektur aus Kap. 4.3 anzuwenden (s. Tab. 9-1). Trägt man die so erhaltenen Regenerationsraten doppelt logarithmisch über der interstitiellen Sauerstoffkonzentration auf, so ergibt sich aus einem linearen Fit eine Steigung von $0,8 \pm 0,1$, was bedeutet

$$R_R \sim [O_i]^{-0,8 \pm 0,1} \quad (9.2)$$

Zur Überprüfung dieser Gesetzmäßigkeit werden ähnliche Messungen nun wiederholt, wobei nur zwei verschiedene Materialien mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt zur Verfügung stehen. Das Material mit hohem Sauerstoffgehalt ($[O_i] = 8 \pm 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) besitzt eine leicht höhere Dotierung ($1,5 \text{ } \Omega\text{cm}$) als das mit geringem Sauerstoffgehalt ($[O_i] = 3,25 \pm 0,25 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $1,6 \text{ } \Omega\text{cm}$). Die Regeneration wird bei 145°C , 1 Sonne durchgeführt und ergibt die in Abb. 9.3 gezeigten Ergebnisse. Zwischen beiden Messpunkten ergibt sich ebenfalls eine Steigung von ca. $-0,8 \pm 0,2$, wobei dieses Ergebnis auf Grund der wenigen Punkte eine sehr große Unsicherheit beinhaltet. Außerdem verursacht der leichte Unterschied in der Dotierung, dass der gemessene Ratenunterschied etwas überschätzt wird. Für eine zuverlässige Quantifizierung des Einflusses von interstitiellem Sauerstoff auf die Regenerationskinetik ist die Datenlage damit weiterhin unzureichend. In jedem Fall muss in Betracht gezogen werden, dass die Abhängigkeit der Regenerationsrate von der interstitiellen Sauerstoffkonzentration vermutlich deutlich weniger ausgeprägt ist als bislang vermutet. Da diese Abhängigkeit auch noch schwächer sein könnte als hier berechnet, wird darauf verzichtet, diese im Rahmen der Regenerationsmodelle zu erklären.

Tab. 9-1: Lebensdauerwerte und Regenerationsraten gemessen an Proben mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt (aus [Lim 10b]) sowie die daraus nach Kap. 4.3 auf eine mittlere Lebensdauer von $200 \text{ } \mu\text{s}$ injektionskorrigierten Raten (letzte Spalte).

$[O_i] \text{ (} 10^{17} \text{ cm}^{-3}\text{)}$	$\tau_{\text{max}} \text{ (}\mu\text{s)}$	$\tau_{\text{min}} \text{ (}\mu\text{s)}$	$\tau_{\text{mittel}} \text{ (}\mu\text{s)}$	$RR_{\text{mess}} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$RR_{\text{korr}} \text{ (h}^{-1}\text{)}$
2.67	690	90	390	1.18	0.60
3.61	575	55	315	0.71	0.45
4.98	405	30	218	0.40	0.37

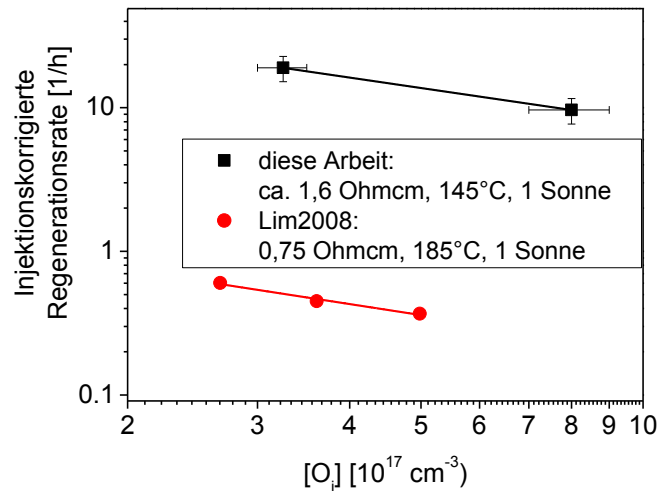


Abb. 9.3: Injektionskorrigierte Regenerationsraten für Proben unterschiedlichen Sauerstoffgehalts. Beide linearen Fits ergeben eine Steigung von ca. -0,8, wobei eine große Unsicherheit angenommen werden muss.

9.3 Dotanden

BO-Degradation tritt nicht nur in Silizium auf, das ausschließlich mit Bor dotiert ist, sondern auch in kompensiertem Material, sobald es einen ausreichend hohen Bor- und Sauerstoffanteil aufweist [Dubo 08a] [Fors 12] [Macd 11]. Sowohl Dubois *et al.* als auch Lim *et al.* konnten außerdem zeigen, dass die BO-Regeneration auch in p-Typ Proben funktioniert, die mit Bor und Phosphor co-dotiert sind [Dubo 08b] [Lim 09]. Allerdings war es nicht möglich, eine eindeutige Korrelation zwischen der absoluten Bor-Konzentration oder der Netto-Dotierung und den gemessenen Regenerationsraten zu finden [Lim 11b]. Hier soll nun die BO-Defekt-Kinetik an Proben untersucht werden, die aus p-Typ Cz-Kristallen stammen, welche mit unterschiedlichen Mengen Bor, Gallium und Phosphor dotiert sind (nur B, B + P oder B + P + Ga), so dass diese Größen unterscheidbar werden.

9.3.1 Materialcharakterisierung und Regenerationsmessungen

Untersucht wird die Regenerationskinetik sowohl in unkompensierten Proben, die ausschließlich mit Bor dotiert sind, als auch in kompensierten Proben, welche Bor, Phosphor und teilweise auch Gallium enthalten. Die Bor-Konzentration in den unkompensierten Proben wurde per Vier-Punkt-Messung aus deren Widerstand bestimmt. Die B-, P- und Ga-Konzentrationen in den co-dotierten Proben wurden mit Hilfe der Scheil-Gleichung [Sche 42] aus ihrer Position im gezogenen Kristall berechnet. Die interstitielle Sauerstoffkonzentration $[O_i]$ wurde nach ASTM F 121-83 per FTIR-Messung bestimmt, wobei die Kalibrierfaktoren von Borghesi *et al.* benutzt wurden [Borg 95]. Der

Sauerstoffgehalt beträgt für alle kompensierten Proben $[O_i] = (6,2 \pm 0,6) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und unterscheidet sich damit leicht von dem der unkompensierten ($[O_i] = (8,0 \pm 0,2) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$).

Die Probenpräparation erfolgte gemäß Kap. 2.3, die Regenerationsmessungen gemäß Kap. 3.7, wobei der Annealing-Schritt bei 225°C (15 min) durchgeführt wurde. Die Regeneration selbst wird nun bei $130 \pm 2^\circ\text{C}$, $1,1 \pm 0,1$ Sonnen durchgeführt. Die Konzentrationen der Dotanden sind Abb. 9.4 zu entnehmen.

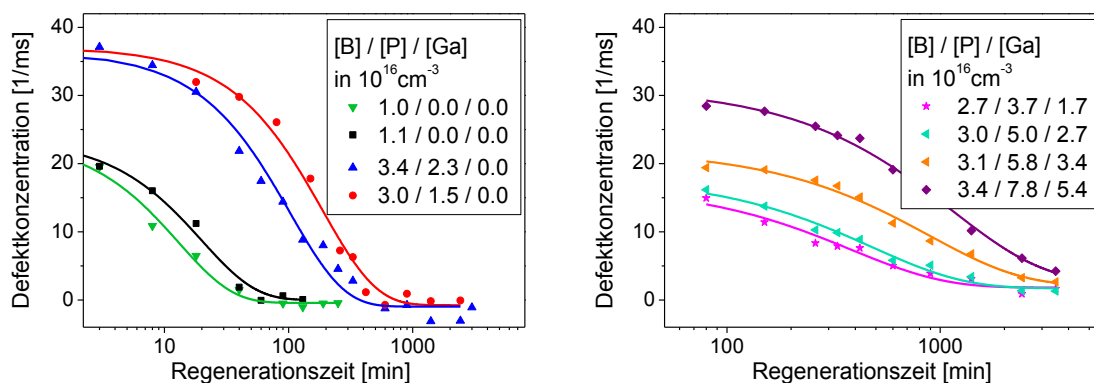


Abb. 9.4: Verlauf der normierten Defektkonzentration während der Regeneration für unkompensierte Proben mit leicht unterschiedlichem Bor-Gehalt (links, grüne Dreiecke und schwarze Quadrate), für mit Phosphor kompensierte Proben (links, blaue Dreiecke und rote Kreise) sowie für mit Bor, Phosphor und Gallium co-dotierte Proben (rechts).

Schon auf den ersten Blick erkennt man die Tendenz, dass die nicht-kompensierten Proben am schnellsten regenerieren ($R_R \approx 2-7 \text{ h}^{-1}$), gefolgt von den mit Phosphor kompensierten $R_R \approx 0,4-0,7 \text{ h}^{-1}$, wobei deren Regenerationsraten eine Größenordnung unter denen der ersten Gruppe liegen. Die Proben, die zusätzlich Gallium enthalten, regenerieren schließlich am langsamsten $R_R \approx 0,01-0,15 \text{ h}^{-1}$. In Proben, die mehr als 10^{17} cm^{-3} Gallium enthalten, konnte gar keine Regeneration beobachtet werden. Es ist nun allerdings nicht einfach festzustellen, ob diese Unterschiede wirklich auf den Einfluss von Phosphor und Gallium zurückzuführen sind, da sich alle Proben zusätzlich auch in ihrer Bor-Konzentration unterscheiden (s. Abb. 9.4). Eine geringere Rolle könnten außerdem kleinere Unterschiede bezüglich der Sauerstoffkonzentration spielen, die eventuell ebenfalls die Regenerationskinetik beeinflusst (s. Kap. 9.2).

9.3.2 Qualitative Datenanalyse

Lim *et al.* zeigten, dass die Regenerationsrate für unkompensierte, Bor-dotierte Proben linear mit einer Steigung von $-0,74$ von der Dotierung abhängt, wenn beides doppelt logarithmisch aufgetragen wird (d.h. $R_R \sim [B]^{-0,74}$) [Lim 09]. Bei einem anderen Probensatz ergab sich eine Steigung von $-1,67 \pm 0,52$. Beide Werte der Exponenten sind aber vermutlich mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet, da nicht klar ist, ob bei jenen Untersuchungen die Lebensdauern nach der Regenerations-

prozedur stabil waren [Lim 11b], was bedeutet, dass auf Grund der langsamen Regeneration eine Mischung aus Regeneration und Annealing stattgefunden haben kann (mehr dazu s. Kap. 3.6). Für unkompenzierte Proben sind aber Bor-Konzentration, Akzeptorkonzentration und Nettodotierung identisch, so dass zunächst unklar ist, welche dieser Größen tatsächlich die BO-Regeneration beeinflusst. Diese Unterscheidung kann erst mit Hilfe von kompensiertem Material getroffen werden. Wenn dann auch in den kompensierten Proben die Bor-Konzentration die relevante Größe ist, dann würde man wie im unkompenzierten Fall erwarten, dass alle gemessenen Regenerationsraten eine Gerade bilden, wenn sie doppelt logarithmisch über der Borkonzentration aufgetragen werden. Dies ist in Abb. 9.5 (Mitte) gezeigt. Daneben sind zum Vergleich die Regenerationsraten über die Netto-Dotierung (links) sowie über die gesamte Akzeptorkonzentration, d.h. die Summe aus Bor- und Galliumkonzentration, (rechts) aufgetragen. Alle Raten wurden gemäß Kap. 4.3 korrigiert um leichte Injektionsunterschiede während des Regenerationsprozesses auszugleichen. Auf die rechnerische Korrektur der leicht unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen mittels Formel (9.2) wurde verzichtet, da die Änderungen dadurch sehr gering (max. 20%) sind und keine Auswirkung auf die Ergebnisse haben.

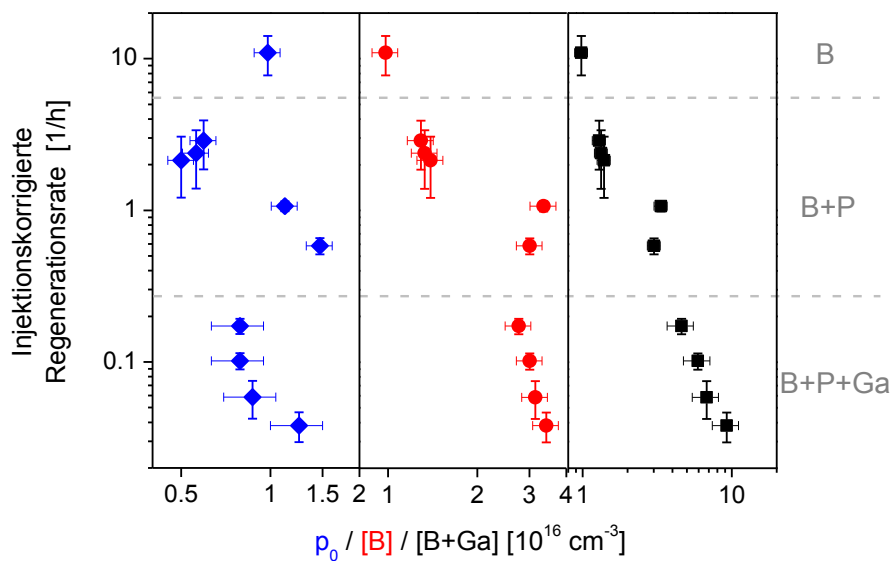


Abb. 9.5: Injektionskorrigierte Regenerationsraten aufgetragen über die Netto-Dotierung (links), über die Bor-Konzentration [B] (Mitte) und über die Akzeptorkonzentration [B + Ga] (rechts). Jeder Graph enthält die Regenerationsraten von Proben, die nur mit Bor dotiert sind („B“, oberer Teil), von Proben, welche mit Phosphor kompensiert sind („B + P“, mittlerer Teil) sowie von Proben, die mit Bor, Phosphor und Gallium co-dotiert sind („B + P + Ga“, unterer Teil). Die y-Fehlerbalken sind hier maximale Abweichungen zwischen gemessenen Parallelproben.

Die Lebensdauer aller regenerierten Proben ist stabil unter weiterer Beleuchtung bei niedrigerer Temperatur (45°C, 0,2 Sonnen). Es hat also keine versehentliche Umwandlung in den annealten Zustand stattgefunden. Abb. 9.5 (links) zeigt, dass mehrere der Proben eine Netto-Dotierung von ungefähr 10^{16} cm^{-3} besitzen; ihre Regenerationsraten unterscheiden sich aber um mehrere Größen-

ordnungen, so dass keinerlei Korrelation zwischen Netto-Dotierung und Regenerationsrate zu erkennen ist. Folglich kann zwar nicht ausgeschlossen werden, dass die Netto-Dotierung für den Regenerationsprozess eine Rolle spielt, aber der entscheidende Punkt scheint dies hier nicht zu sein. In Abb. 9.5 (Mitte) ist eine wesentlich klarere Tendenz zu sehen, dass mit steigender B-Konzentration die Regenerationsrate abnimmt. Andererseits gibt es aber immer noch Proben mit ähnlicher B-Konzentration (z.B. $\sim 3.5 \cdot 10^{16}$ Atome/cm³), die sich bezüglich ihrer Regenerationsraten deutlich unterscheiden. Eventuell kann die B-Konzentration also noch nicht alles erklären und entweder P oder Ga (oder beide) beeinflussen zusätzlich die Regenerationskinetik. In Anbetracht dessen, dass die Proben, die sowohl B als auch P und Ga enthalten, am langsamsten von allen und überhaupt nur bis zu einer Ga-Konzentration von ca. 10^{17} cm⁻³ regenerieren, hat Ga offensichtlich auch einen negativen Effekt. Somit liegt es nahe, sich den Einfluss der gesamten Akzeptorkonzentration, also der Summe aus B und Ga, genauer anzusehen (Abb. 9.5, rechts). In der Tat ist hier die Korrelation zur Regenerationsrate sogar noch besser als in den beiden anderen Fällen. Allerdings passt zumindest eine der nur mit B und P dotierten Proben immer noch nicht ganz ins Bild, da sie unverhältnismäßig schneller regeneriert als Vergleichsproben mit ähnlicher Bor-Konzentration. Es ist nicht ganz klar, wie dieser Ausreißer zustande kommt; für die weitere Analyse wird er aber teilweise ignoriert werden. Die Ergebnisse sind dann als „ohne Ausreißer“ markiert.

9.3.3 Quantitative Datenanalyse

In der bisherigen Darstellung sieht es also so aus, als ob die Gesamt-Akzeptorkonzentration die entscheidende Größe darstellt, welche die Regenerationskinetik beeinflusst. Allerdings wäre es immer noch möglich, dass Phosphor auch eine Rolle spielen könnte und/oder dass B und Ga nicht in gleichem Ausmaß negativ wirken. Anders ausgedrückt: eine gewisse P- oder Ga-Konzentration könnte die Regeneration mehr oder weniger stark beeinflussen als die gleiche Konzentration an B. Da die mit P kompensierten Proben gleichzeitig auch mehr B als die un kompensierten Proben enthalten und diejenigen, die zusätzlich Ga enthalten, noch höhere Konzentrationen an B und P aufweisen, ist es jedoch schwierig die möglichen Effekte voneinander zu trennen. Allerdings ist ja bekannt, dass alle Regenerationsraten in doppelt logarithmischer Auftragung eine Gerade ergeben sollten [Lim 09]. Es gilt also nun, die optimale Gewichtungsfunktion X aller drei Faktoren zu finden. Werden die Regenerationsraten dann über X aufgetragen, sollte sich die gewünschte Gerade ergeben. Dabei ist

$$X = [B] + c_P \cdot [P] + c_{Ga} \cdot [Ga] \quad (9.3)$$

Die Konstanten c_P und c_{Ga} stellen ein relatives Maß für den Einfluss von P und Ga auf die Regenerationsrate R_R im Vergleich zu B dar. Auf Grund der begrenzten zur Verfügung stehenden Datenmenge werden mögliche quadratische Effekte hier nicht beachtet. Um die wahrscheinlichsten Werte für c_P und c_{Ga} herauszufinden, für die $R_R(X)$ in doppelt logarithmischer Darstellung eine Gerade ergibt, wird eine Fit-Optimierung durchgeführt. Dabei wird die Norm der Residuen minimiert. Abb. 9.6 zeigt die inverse Norm der Residuen dieser linearen Fits für verschiedene Kombinationen von c_P und c_{Ga} . Die optimale Kombination der Gewichtungsfaktoren liegt beim Maximum dieses Wertes.

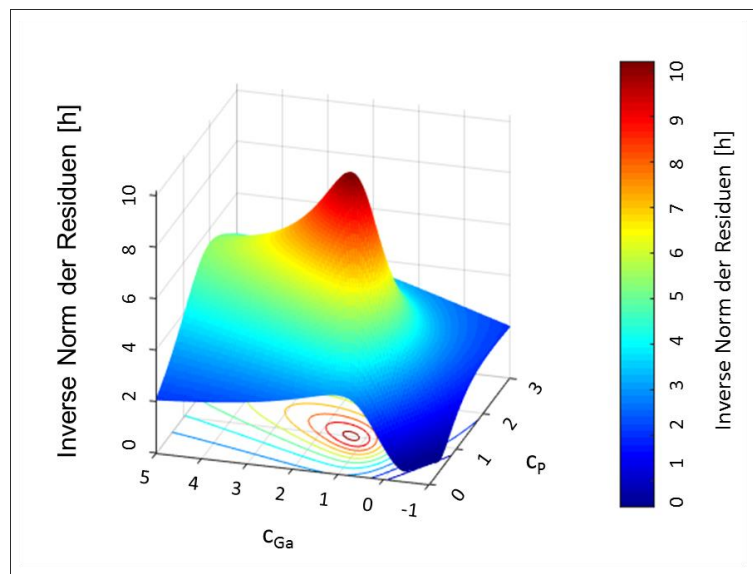


Abb. 9.6: Inverse Norm der Residuen von linearen Fits an die injektionskorrigierten Regenerationsraten, welche über unterschiedlich gewichtete Dotandenkonzentrationen aufgetragen worden sind. Dabei stellen die Gewichtungsfaktoren c_P und c_{Ga} den Einfluss von von [P] bzw. [Ga] relativ zu [B] dar. Der dunkelrote Bereich entspricht der größten inversen Norm der Residuen und damit der geringsten Abweichung zwischen Fit und Datenpunkten.

Die größte inverse Norm der Residuen, d.h. den besten Fit, erhält man bei einer Kombination von $c_P = 1,0 \pm 0,3$ und $c_{Ga} = 1,3 \pm 0,5$. Das Toleranzintervall bezieht sich auf eine 10%ige Abweichung vom Optimum. Dies bedeutet, dass sowohl P als auch Ga die Regenerationskinetik auf negative Weise beeinflussen, und zwar in ähnlichem Ausmaß wie Bor. Was das genaue Ausmaß dieses Einflusses angeht, so liegen mehrere Möglichkeiten innerhalb der Toleranz, insbesondere der Fall, dass alle drei Elemente gleichermaßen schädlich sind ($c_P = c_{Ga} = 1$). Für diesen Fall ergibt sich die in Abb. 9.7 dargestellte Gerade.

Bis auf einen einzelnen Ausreißer-Datenpunkt erhält man mit $c_P = c_{Ga} = 1$ einen hervorragenden linearen Fit an die injektionskorrigierten Regenerationsraten, der eine quadratische Abhängigkeit der Regenerationsrate von der gesamten Dotandenkonzentration offenbart. Selbst im besten der in Abb. 9.5 gezeigten Fälle, nämlich der Auftragung der Regenerationsraten über der gesamten Akzeptorkonzentration, ist der Fit um eine Größenordnung schlechter. Für eine definitive Aussage über die Schädlichkeit von Phosphor und Gallium sind jedoch mehr Daten nötig, insbesondere da das Zustandekommen des Ausreißer-Datenpunkts ungeklärt bleibt.

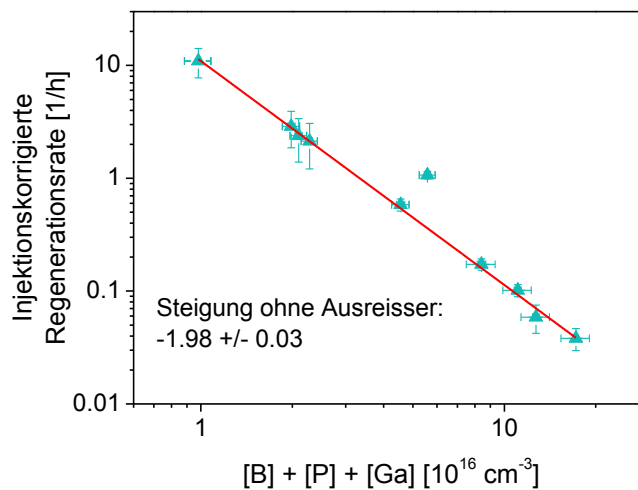


Abb. 9.7: Linearer Fit an die injektionskorrigierten Regenerationsraten, aufgetragen über die aus Abb. 9.6 resultierende nahezu optimale Kombination der Gewichtungsfaktoren ($c_p = c_{Ga} = 1$). Es ergibt sich ein annähernd quadratischer Zusammenhang zwischen Dotandenkonzentration und Regenerationsrate.

9.3.4 Diskussion

Die Tatsache, dass nicht nur B, sondern auch P und Ga den Regenerationsprozess negativ beeinflussen, wirft ein neues Licht auf mögliche Erklärungsmodelle zur BO-Regeneration. Modelle, die B als direkten Reaktionspartner bei der Deaktivierung von BO-Defekten sehen [Voro 12], scheinen nicht geeignet zu sein um den Einfluss von P und Ga zu erklären. Grundsätzlich ist allerdings über P in p-Typ Si so wenig bekannt, dass jede Hypothese zu dessen Einfluss auf die Regeneration reine Spekulation wäre. Konzentrieren wir uns also auf B und Ga und gehen davon aus, dass der Einfluss beider Elemente auf denselben physikalischen Vorgang zurückzuführen ist. Auf Grund aller anderen bisherigen Untersuchungen soll außerdem davon ausgegangen werden, dass die Konzentration von während der Regeneration zur Verfügung stehendem mobilem Wasserstoff die Regenerationsrate limitiert. Dies weist auf mehrere Möglichkeiten hin, wie eine hohe Konzentration von B oder Ga die BO-Regeneration verlangsamen kann:

Zunächst besteht die Möglichkeit, dass Ga während der Abkühlung von hohen Temperaturen zusammen mit Wasserstoff GaH-Paare bildet, die eine höhere Bindungsenergie als BH-Paare aufweisen (BH-Paare: $1,28 \pm 0,03$ eV, GaH-Paare: $1,40 \pm 0,03$ eV, jeweils an Schottky Dioden gemessen) [Zund 89]. Es ist nicht bekannt, dass diese unter Ladungsträgerinjektion absinkt wie bei BH-Bindungen. Selbst wenn dem so sein sollte, bleibt die verbliebene Bindungsenergie höchstwahrscheinlich ebenfalls höher als die der BH-Paare. Die Bildung von GaH-Paaren wäre also gleichbedeutend mit der Verringerung der Menge an Wasserstoff, der sich an B anlagern und dann während des Regenerationsprozesses zur Verfügung stehen kann. Dies könnte zwar einen negativen Einfluss von Ga, nicht jedoch von B erklären.

Wie bereits in Kap. 8.3 ausführlich erläutert, ist nicht zu erwarten, dass eine erhöhte B-Konzentration die Menge des während der Regeneration zur Verfügung stehenden Wasserstoffs wesentlich verändert: die H-Konzentration ist in Silizium deutlich geringer als die B-Konzentration. Dadurch limitiert die H-Konzentration – nicht die B-Konzentration – die Anzahl möglicher BH-Paare, welche wiederum die Menge des während der Regeneration zur Verfügung stehenden Wasserstoffs definiert (s. Kap. 8). Eine Erhöhung des B-Gehalts hat also keinen nennenswerten Auswirkungen auf die zur Verfügung stehende H-Menge.

Allerdings könnte B durchaus die Mobilität von Wasserstoff während der Regeneration beeinflussen: Der kurzzeitige Einfang von mobilen H-Atomen könnte dessen effektive Mobilität und damit die Frequenz verringern, mit der mobiler Wasserstoff auf BO-Defekte trifft und diese passivieren kann. Unter Ladungsträgerinjektion ist zwar immer noch der meiste Wasserstoff in p-Typ-Si positiv geladen (H^+), allerdings treten nun auch neutraler H^0 sowie der negativ geladene H auf. Gläser *et al.* haben gezeigt, dass besonders H^0 eine zentrale Rolle bei der BO-Regeneration zukommen könnte [Glas 15]. Entscheidend sollte also dessen Konzentration und Mobilität während der Regeneration sein. Auch wenn es hierzu bisher keine Untersuchungen gibt, so scheint es doch plausibel, dass gerade H^0 von Dotanden jeglicher Art eingefangen werden kann. Es überrascht also nicht, dass sie alle die Regeneration zu verlangsamen scheinen. Was den Einfluss von P betrifft, könnte jedoch ein zusätzlicher Aspekt eine Rolle spielen: Bei konstanter B-Konzentration verringert das Zufügen von P die Netto-Dotierung, das Fermi-Niveau wird entsprechend verschoben. Dies bedeutet, dass der relative Anteil an H^0 und H^- unter Beleuchtung im Vergleich zu H^+ höher ist als in Silizium der gleichen Netto-Dotierung, das kein P enthält. Das Zufügen von P hätte also einen ähnlichen Effekt wie die Erhöhung des Injektionsniveaus durch stärkere externe Beleuchtung. In diesem Fall dürfte man von P eine leicht positive Wirkung auf die Regenerationskinetik erwarten.

Kombiniert man alle diese Szenarien, so folgt: (1) Alle Dotanden können die Regenerationsrate reduzieren, da sie die Mobilität von H^0 verringern können. Dies spricht für gleichermaßen negativen Einfluss aller drei untersuchten Elemente. (2) Ga könnte zusätzlich bereits vor der Regeneration H dauerhaft binden und damit dem Regenerationsprozess entziehen. Zusammen mit Fall (1) ergäbe sich also eine größere Schädlichkeit von Ga im Vergleich zu B. (3) P könnte das Fermi-Niveau so verschieben, dass der Anteil an H^0 während der Regeneration erhöht ist, was zu einer Beschleunigung der Regeneration führen würde. Je nachdem, ob dieser Effekt oder Fall (1) überwiegt, ist mit einer insgesamt positiven, gar keiner, oder einer negativen Auswirkung auf den Regenerationsprozess zu rechnen. Die momentane Datenlage deutet darauf hin, dass Fall (1) das gesamte Verhalten der Probe am deutlichsten bestimmt; allerdings sind weitere Untersuchungen nötig um zu zeigen, ob die beiden anderen Aspekte vielleicht auch eine untergeordnete Rolle spielen.

9.4 Zusammenfassung

Die Untersuchung des Einflusses verschiedener Verunreinigungen auf die Regenerationskinetik erfordert nicht nur eine möglichst große Anzahl an verschieden verunreinigter Si-Kristalle, sondern vor allem auch das Beachten der Tatsache, dass viele Verunreinigungen sich auf die elektronische Qualität der Kristalle auswirken. Dies führt zwangsläufig zu Injektionsunterschieden während des Regenerationsprozesses zwischen parallel prozessierten und unter gleichen Bedingungen regenerierten, aber aus unterschiedlichen Materialien hergestellten Proben. Aus diesen Gründen wurde die Abhängigkeit der injektionskorrigierten Regenerationsraten von den Konzentrationen verschiedener Verunreinigungen untersucht. Es stellte sich heraus, dass metallische Verunreinigungen, deren Konzentration in Silizium durch Gettern bei hohen Temperaturen verringert werden kann, die BO-Regeneration nur in schlecht hydrogenierten Proben beeinflussen. Im Gegensatz dazu scheinen alle untersuchten Dotanden (B, P und Ga) die Regenerationsreaktion zu verlangsamen. Innerhalb der Messtoleranzen ist es dabei möglich, dass P weniger schädlich, Ga aber deutlich schädlicher als B sein könnte. Es wurde eine Analyseverfahren vorgestellt, die (auch bei anderer Problemstellung) genutzt werden kann, um gleichzeitig auftretende Einflüsse verschiedener Faktoren bzw. Verunreinigungen numerisch zu trennen. Des Weiteren wurde diskutiert, wie sich der Einfluss der verschiedenen Dotanden innerhalb eines H-basierten Regenerationsmodells erklären lässt. Bezüglich eines möglichen Einflusses der interstitiellen Sauerstoffkonzentration konnte keine endgültige Aussage getroffen werden, allerdings scheint die negative Auswirkung des Sauerstoffs auf die BO-Kinetik deutlich weniger gravierend zu sein als bislang angenommen. Es wäre empfehlenswert, alle in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen mit größerer Parametervariation zu wiederholen, auch wenn der Zugang zu den relevanten Materialien eine Herausforderung darstellen dürfte; insbesondere könnten Proben, die nur mit B und Ga (ohne P) co-dotiert sind, interessante neue Einsichten verleihen.

10 Das H-Modell der BO-Regeneration

Alle bisherigen Untersuchungen weisen auf eine entscheidende Beteiligung von Wasserstoff am Regenerationsprozess hin. Von zentraler Bedeutung sind außerdem, wie seit langem bekannt, Ladungsträgerinjektion sowie ein geeignetes Temperaturfenster während der Regeneration. Diese drei Punkte sind zwar der Schlüssel zur Erklärung des Regenerationseffektes, allerdings ist die Frage ihrer Interaktion alles andere als einfach zu klären. Da momentan keine direkten Nachweismethoden (weder für den BO-Defekt, noch für die hier relevante Menge Wasserstoff in Silizium) zur Verfügung stehen, müssen die Erkenntnisse aus vielen verschiedenen indirekten Untersuchungen kombiniert werden, um auf diese Weise zu einer möglichst tragfähigen Modellvorstellung zu gelangen. Das Ziel dieses Kapitels ist deshalb die Formulierung einer Antwort auf die Frage: Wie wird der rekombinationsaktive BO-Defekt unter dem Einfluss von Ladungsträgerinjektion, leicht erhöhter Temperatur und Wasserstoff deaktiviert?

Zu Beginn eines jeden Argumentationsschritts werden noch einmal die Ergebnisse aller Untersuchungen kurz zusammengefasst, anhand derer im Anschluss Schritt für Schritt eine Modellvorstellung erarbeitet wird. Zunächst geht es dabei um die Hydrogenierung des Si-Substrats, danach um den Einfluss von Verunreinigungen auf die BO-Regenerationskinetik. Schließlich liegt der Fokus auf der Bereitstellung von Wasserstoff innerhalb des Si-Volumens unter Regenerationsbedingungen sowie der möglichen Interaktion zwischen dem degradierten BO-Defekt und Wasserstoff. Die ausführliche Diskussion der einzelnen Beobachtungen findet sich in den jeweils referenzierten Kapiteln.

Durch keine der hier benutzten Formulierungen soll Stellung zur Zusammensetzung des BO-Defekts an sich genommen werden.

10.1 Hydrogenierung des Si-Substrats

Beobachtungen

- Ohne Hydrogenierung des Si-Substrats (z.B. durch H-Plasma oder Feuern einer H-haltigen Schicht) findet keine Regeneration statt (Kap. 5.3.1 und 6.2, [Muen 09] [Krug 11] [Wilk 13d] [Hall 15] [Namp 15]).
- Die Regenerationsrate steigt mit zunehmender Netto-Wasserstoffeffusion aus H-haltigen Oberflächenschichten (Kap. 7, [Wilk 13c] [Wilk 13b]).
- Die Anwesenheit von H-Diffusionsbarrieren zwischen der H-haltigen Schicht und dem Si-Substrat während des Feuerns verlangsamt die spätere Regeneration (Kap. 5.3.2, [Wilk 13e]).

- Wenn die Oberflächenbeschichtung eher atomaren Wasserstoff abgeben kann, ist die Regeneration schneller als bei molekularem Wasserstoff (Kap. 5.3.3, [Wilk 13d] [Wilk 13e] [Woln 15]).

Folgerungen

All diese Beobachtungen lassen sich zusammenfassen in der Erkenntnis, dass die Menge an im Si-Substrat zur Verfügung stehendem Wasserstoff die Geschwindigkeit der Regenerationsreaktion zu limitieren scheint. Alle Prozesse, welche die Hydrogenierung des Si-Substrats erschweren oder verhindern, wirken sich negativ auf die Regenerationskinetik aus. Da bei den benutzten Temperaturen von bis zu ca. 800°C nur atomarer Wasserstoff ausreichend mobil ist, um sich einigermaßen homogen im gesamten Si-Substrat zu verteilen, ergibt sich die absolute Wasserstoffkonzentration nach der Hydrogenierung aus der Fähigkeit der Wasserstoffquelle, unter den gegebenen Bedingungen (z.B. während eines Feuerschritts) atomaren Wasserstoff zur Verfügung zu stellen. Des Weiteren muss die Prozesstemperatur hoch genug sein, dass dieser sich homogen über die gesamte Substratdicke verteilen kann. Für die BO-Regeneration ist also das Gesamtergebnis des Hydrogenierungsprozesses entscheidend und es gilt:

Die Regenerationsrate steigt mit zunehmendem Wasserstoffgehalt im Si-Volumen.

10.2 Bereitstellung von H während der Regeneration

Beobachtungen

- Die Regenerationsreaktion ist thermisch aktiviert [Herg 06c] [Wilk 14a].
- Prozesse, die zu einer hohen B-H-Bindungsdichte führen, verursachen auch schnelle BO-Regeneration (Kap. 8, [Wilk 14a]).
- Prozesse, die zu sehr stabilen H-Konfigurationen in Silizium führen, verhindern anschließende BO-Regeneration (Kap. 8, [Wilk 14a]).
- Bei stark verunreinigten oder schwach hydrogenierten Proben beschleunigt ein POCl₃-Getterschritt die BO-Regeneration (Kap. 9.1, [Lim 08a]).
- Die Regenerationsrate steigt mit zunehmender Injektion (Kap. 4, [Herg 08]).
- Eine zunehmende Akzeptorkonzentration verlangsamt die Regeneration (Kap. 9.3, [Wilk 16] [Lim 09]).

Folgerungen

Die Beobachtung, dass die BO-Regeneration thermisch aktiviert ist und die Regenerationsrate mit steigender Temperatur einem Arrhenius-Zusammenhang folgt, legt die Beteiligung eines Diffusi-

onsvorgangs bei der Deaktivierung der rekombinationsaktiven BO-Defekte nahe. Es wurde bereits gezeigt, dass ohne Wasserstoff im Si-Volumen keine Regeneration abläuft (Kap. 10.1). Vor diesem Hintergrund ist atomarer Wasserstoff ein guter Kandidat für die gesuchte diffundierende Spezies, da er schon bei recht niedrigen Temperaturen, z.B. 60°C, in Si große Strecken zurücklegen kann. Allerdings muss er dazu tatsächlich in atomarer Form vorliegen (Kap. 8), muss sich also unter Regenerationsbedingungen aus mindestens einem der gebundenen Zustände oder aus H₂-Molekülen lösen. Während B-H-Komplexe bei ausreichender Temperatur und unter Ladungsträgerinjektion als eine solche H-Quelle während der Regeneration in Frage kommen, reduzieren andere, stabilere Bindungskonfigurationen (z.B. H-Komplexe mit Leerstellen oder mit metallischen Verunreinigungen) die Konzentration an mobilem Wasserstoff relativ zur Gesamt-H-Menge. Folglich scheint es logisch, dass durch ihren Einfluss die Regenerationsrate sinkt. Da die Dissoziationsenergie von B-H-Komplexen mit zunehmender Ladungsträgerinjektion sinkt, kann dies zumindest teilweise erklären, warum die BO-Regeneration nur unter Ladungsträgerinjektion funktioniert und weshalb sie bei zunehmendem Injektionsniveau beschleunigt abläuft. Da die Konzentration der als H-Quelle fungierenden B-H-Komplexe nicht durch die B-Konzentration, sondern durch die zur Verfügung stehenden Wasserstoffmenge (Kap. 10.1) limitiert zu sein scheint, führt eine Erhöhung der Akzeptorkonzentration nicht zu einer Beschleunigung der Regeneration; vielmehr behindert eine höhere Akzeptorkonzentration die Diffusionsbewegung von atomarem Wasserstoff durch temporären Einfang (Kap. 8.1.3), was auch erklären kann, warum die Aktivierungsenergie der Regeneration mit zunehmender Bor-Konzentration steigt [Lim 09].

Zusammenfassend weisen die bisher aufgeführten Ergebnisse darauf hin, dass die unter Regenerationsbedingungen im Si-Volumen vorhandene Konzentration an mobilem Wasserstoff sowie dessen Beweglichkeit, welche vornehmlich durch die gewählte Regenerationstemperatur bestimmt wird, die Regenerationsrate entscheidend beeinflussen. Die absolute H-Konzentration im Si-Volumen (Kap. 10.1) ist damit nur einer von mehreren Faktoren, welche die Konzentration an mobilem Wasserstoff unter Regenerationsbedingungen bestimmen. Allgemein gilt aber:

Eine hohe Konzentration an mobilem Wasserstoff sowie eine hohe Wasserstoff-Mobilität während der Regeneration beschleunigen diese.

10.3 Wasserstoffpassivierung von BO-Defekten

Beobachtungen

- Regeneration funktioniert wohl nur unter Ladungsträgerinjektion [Herg 08].
- Die Abhängigkeit der Regenerationsrate vom Injektionsniveau korreliert ungefähr mit der H^0 -Dichte [Glas 15].
- Unter der Annahme einer Kinetik erster Ordnung ist die Regeneration thermisch aktiviert mit einer relativ geringen charakteristischen Frequenz von nur 10^7 s^{-1} [Herg 06a] bis 10^{10} s^{-1} [Wilk 14a].

Folgerungen

Grundsätzlich kommen zwei Möglichkeiten in Frage, wie Wasserstoff am Regenerationsprozess beteiligt sein könnte: direkt oder katalytisch. Letzteres wäre z.B. der Fall, wenn Wasserstoff in irgendeiner Weise die Auflösung des rekombinationsaktiven BO-Komplexes fördern oder ermöglichen würde, was unter Umständen mit dem von Voronkov *et al.* vorgestellten Modell vereinbar sein könnte [Voro 10]. Da die Datenlage momentan keinen Anlass dazu gibt, ein komplexeres Modell zu fordern, wird hier nun aber der einfachste Fall angenommen und davon ausgegangen, dass Wasserstoff direkt mit den BO-Defekten interagiert und nicht etwa katalytisch am Regenerationsprozess beteiligt ist. Am naheliegendsten ist dann die Annahme, dass Wasserstoff sich direkt an die rekombinationsaktive Form der BO-Defekte (im degradierten Zustand) anlagert und diese dadurch ihre Rekombinationsaktivität verlieren.

Zur Beantwortung der Frage, wie das genau funktionieren kann, sind die Ladungszustände der beteiligten Komponenten von zentraler Bedeutung: Unter der Annahme, dass der degradierte BO-Zustand positiv geladen ist [Rein 03], genauso wie die in p-Typ-Si vorherrschende Form des atomaren Wasserstoffs [Herr 01], ist eine Anlagerung von H^+ an $(BO)^+_{\text{degr}}$ auf Grund der Coulomb-Abstoßung unwahrscheinlich. Allerdings verschiebt sich unter Ladungsträgerinjektion das Quasi-Fermi-Niveau der Elektronen so, dass der Anteil an ungeladenem H^0 und negativem H^- auf Kosten von H^+ zunimmt [Herr 01]. Dies erhöht nicht nur die Wahrscheinlichkeit einer Bindung zwischen $(BO)_{\text{degr}}$ und H , sondern vermutlich steigt auch die effektive Wasserstoff-Mobilität dabei erheblich an [Nick 99]. $(BO)_{\text{degr}}$ selbst sitzt tief in der Bandlücke (bei 0,41 eV unterhalb der Leitungsbandkante [Rein 03]), so dass bei der üblicherweise mäßigen Beleuchtungsintensität während des Regenerationsvorgangs (Größenordnung 1 Sonne) hier wohl keine Umladung in nennenswertem Ausmaß stattfindet (s. [Sun 15], unter Hochinjektion könnten gänzlich andere Prozesse ablaufen). Vor diesem Hintergrund sind die Ergebnisse der Simulationen von Gläser *et al.* plausibel, die anhand von Daten aus [Herg 08] aufzeigten, dass die Regenerationsrate zumindest ungefähr mit der berechneten H^0 -Konzentration korreliert.

Wenn man also davon ausgeht, dass eine ausreichende Konzentration an H^0 eine notwendige Bedingung für das Auftreten der Regenerationsreaktion ist, so müssten Bedingungen, die zu einer Maximierung von $[H^0]$ führen, auch die schnellsten Regenerationsprozesse bewirken. Nach

[Herr 01] (anschaulich illustriert in [Hame 13]) müsste es für jede Regenerationstemperatur ein optimales Injektionsniveau, d.h. eine optimale Beleuchtungsintensität geben. Bei 130°C wäre dies ungefähr $\Delta n \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, was technisch relativ einfach realisierbar ist und innerhalb des in Kap. 4.1 untersuchten Intensitätsbereichs liegt. Dort wurde allerdings kein Optimum gefunden. Die Tatsache, dass bezüglich der Temperatur (bei konstanter Injektion) ebenfalls kein Optimum gefunden wurde, ist nicht überraschend, da hier der Einfluss der Temperatur auf die Diffusivität des H^0 den Einfluss auf dessen Konzentration sicherlich überwiegt. Zwar wären für eine definitive Aussage mehr Daten über einen größeren Injektionsbereich vonnöten; allerdings sollte doch in Betracht gezogen werden, dass eventuell auch der als Minderheits-Zustand vorliegende negative Wasserstoff H^- (eventuell zusätzlich zu H^0) in Regenerationsprozesse involviert sein könnte. Dessen relative Konzentration steigt mit zunehmender Temperatur und mit zunehmendem Injektionsniveau kontinuierlich an [Herr 01][Sun 15]. Folgende Reaktion könnte also den Regenerationsprozess beschreiben:



Welcher der beiden Ladungszustände auch immer in welchem Ausmaß zur Regeneration beiträgt, früher (vor der Diffusionsbewegung) oder später (vor der Anlagerung an $(\text{BO})_{\text{degr}}$) ist in jedem Fall ein Elektroneneinfang bzw. die Abgabe eines Loches nötig um vom Mehrheits-Zustand H^+ in einen der Minderheits-Zustände H^0 oder H^- zu gelangen. Damit basiert die Regenerationsreaktion nicht auf einer einfachen, durch Gitter-Vibrationen ausgelösten Aufbrechen einer Bindung (was zu einer charakteristischen Frequenz in der Größenordnung von 10^{13} s^{-1} führen würde), sondern auf einem mindestens zweistufigen Prozess. Dies könnte eine Erklärung für die relativ geringen charakteristischen Frequenzen $<10^{13} \text{ s}^{-1}$ sein, die in [Herg 06a] und [Wilk 14a] gemessen wurden.

Es bleibt die Frage, wie eine Bindung zwischen dem BO-Defekt und H^0 oder H^- aussehen könnte. Eine ionische Bindung scheint plausibel, wobei die Beteiligung von H^- dann wahrscheinlicher wäre als die von H^0 . Allerdings argumentierten Sun *et al.* [Sun 15], dass eine solche Bindung in kompensiertem n-Typ-Si unter Beleuchtung bei Raumtemperatur nicht stabil sein könnte. Dies ist auf das Problem zurückzuführen, dass $(\text{BO})_{\text{degr}}$ in n-Typ-Si bei Raumtemperatur größtenteils neutralen Ladungszustand besitzt (gegenüber dem hauptsächlich positiven in p-Typ-Si). Folglich kann ein H-Atom, das sich einmal vom (regenerierten) BO-Defekt gelöst hat, nicht wieder eingefangen werden, was sich in einer starken Destabilisierung selbst bei Raumtemperatur äußern sollte. In p-Typ-Si würde man das auf Grund der weiterhin gegenteiligen Ladungszustände von (BO) und H nicht erwarten; der regenerierte Zustand wäre deshalb bei Raumtemperatur stabil [Sun 15]. In der Tat konnten aber Niewelt *et al.* zeigen, dass der regenerierte Zustand unter Beleuchtung bei Raumtemperatur auch in n-Typ-Si stabil ist [Niew 16]. Wenn man Sun *et al.* folgt, müssen deshalb in n- und in p-Typ-Si verschiedene Passivierungsmechanismen angenommen werden oder aber die Regenerationsreaktion basiert nicht auf rein ionischer Interaktion zwischen BO-Defekten und Wasserstoff.

Eine mögliche alternative Konstellation wäre eine kovalente Bindung, bei der der neu entstandene, nicht rekombinationsaktive BO-H-Defekt als ein neuer Komplex betrachtet werden müsste, dessen Stabilität nicht von den Ladungszuständen seiner isolierten Bestandteile abhängen würde.

Eine weitere Möglichkeit wäre, dass der BO-Defekt seine Rekombinationsaktivität auf Grund einer gestörten Gitterstruktur in seiner Umgebung und einer damit verbundenen Bildung offener Si-Bindungen erhält. Die Regenerationsreaktion könnte dann auch in der Passivierung dieser Bindung anstelle einer direkten Interaktion mit dem BO-Komplex bestehen. Da zu solch einem Szenario aber weder experimentelle Hinweise noch theoretische Berechnung vorliegen, ist dies reine Spekulation. Erst wenn zukünftig mehr zuverlässige Daten zur Kinetik des BO-Defekts in verschieden kompensiertem Material, vor allem aber in einem sehr großen Injektionsbereich vorliegen, können Aussagen zu den verschiedenen Bindungs-Szenarien oder auch zu einer eventuellen katalytischen Wirkung des Wasserstoffs getroffen werden. Insbesondere können grundlegende Berechnungen in Zukunft sicherlich wichtige Informationen zu möglichen und unmöglichen Konstellationen beitragen. Auf Basis der bisherigen Erkenntnisse lässt sich aber folgende Aussage formulieren:

Die Ladungszustände von BO-Defekt und Wasserstoff bestimmen vermutlich wesentlich die Form der Wasserstoff-Passivierung sowie die Stabilität des resultierenden Zustands.

10.4 Die Destabilisierung im wasserstoffbasierten Regenerationsmodell

Es ist experimentell nahezu unmöglich herauszufinden, ob die Entleerung des regenerierten BO-Zustands bei höheren Temperaturen direkt in den annealten Zustand stattfindet, oder ob in einem Zwischenschritt der degradierte Zustand (kurzzeitig) besetzt wird. Geht man nun aber davon aus, dass die Regenerationsreaktion aus einer H-Passivierung von BO-Defekten besteht, so erscheint es plausibel, davon auszugehen, dass die Destabilisierungsreaktion der Umkehr der Regeneration entspricht. Insbesondere bei Temperaturen über 200°C würde sich also der regenerierte Zustand, der nun als (BO-H)-Komplex angenommen wird, in seine Bestandteile (BO)_{degr} und H auflösen. Ein möglicher Grund dafür könnte sein, dass in diesem Temperaturbereich der BO-Defekt den Berechnungen aus [Sun 15] zufolge zunehmend neutralen Ladungszustand besitzt, was sich auf seine Passivierbarkeit auswirken kann. Dies gilt vor allem, wenn die ionische Wechselwirkung zwischen (BO)⁺ und H⁻ eine Rolle bei der Regeneration spielen sollte. Unter diesen Annahmen entspräche die in [Wilk 14a] bestimmte Aktivierungsenergie der Destabilisierung einer Dissoziationsenergie von Wasserstoff und dem BO-Defekt. Für die Destabilisierung wurde eine relativ geringe charakteristische Frequenz von max. 10⁹ s⁻¹ [Wilk 14a] bestimmt. Dies macht auch für die gemessene Destabilisierung einen zweistufigen Prozess aus zwei aufeinanderfolgenden Reaktionen denkbar: zum einen aus der Auflösung des regenerierten (BO-H)-Komplexes (also der Destabilisierungsreaktion) und zum anderen z.B. aus einer Konfigurationsänderung des BO-Defekts (wie in [Voro 10] als Erklärung des Annealing-Schritts vorgeschlagen wurde). Da die *gemessene* Destabi-

lisierung auf jeden Fall dem Übergang vom regenerierten in den annealten Zustand entspricht, kann dies als Hinweis darauf gedeutet werden, dass der gemessene Übergang, wie innerhalb des H-Modells der BO-Regeneration gefordert, indirekt über den degradierten Zustand verläuft.

Schlussendlich stellt sich dann noch die Frage, wo sich der bei der Destabilisierung aus den (BO-H)-Komplexen gelöste Wasserstoff nach Abschluss dieser Reaktion befinden könnte. Es ist bei Temperaturen unter 300°C unwahrscheinlich, dass er das Substrat verlässt (Details s. Kap. 11.3.2). Allerdings ist zu erwarten, dass sich temperaturabhängig ein neues Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Wasserstoffkonfigurationen einstellt (wie bereits in Kap. 8 diskutiert). Dieses würde sich dann wieder darauf auswirken, ob und in welchem Ausmaß eine erneute Regeneration der nun wieder rekombinationsaktiven BO-Defekte möglich ist. Folglich ist damit zu rechnen, dass die Regenerationsrate mit jedem gemessenen Zyklus leicht sinkt. Dies kann dazu führen, dass die Destabilisierung für lange Zeiten eventuell nicht vollständig vernachlässigt werden kann, auch wenn sich unter der Annahme zeitlich konstanter Regenerationsraten die Defektverteilung im Langzeit-Gleichgewicht so einstellen sollte, dass quasi alle BO-Defekte im gewünschten regenerierten Zustand vorliegen (Details s. Kap. 11.3.2).

10.5 Zusammenfassung

Nach dem hier vorgestellten Modell zur Erklärung der Regeneration von BO-Defekten geht deren Überführung in den nicht rekombinationsaktiven regenerierten Zustand auf die Passivierung der Defekte mit Wasserstoff zurück. Dazu ist nicht nur eine möglichst hohe H-Konzentration innerhalb des Si-Volumens notwendig, sondern Wasserstoff muss sich zunächst unter Regenerationsbedingungen aus einem gebundenen Zustand lösen, um dann in atomarer Form mobil zu werden. B-H-Paare wurden als eine mögliche solche H-Quelle vorgeschlagen. Die für die Regeneration notwendige Kombination aus leicht erhöhten Temperaturen und Ladungsträgerinjektion erleichtert zum einen die Abspaltung von Wasserstoff aus B-H-Bindungen, zum anderen entstehen dadurch die Minderheits-Ladungszustände des ungeladenen (H^0) bzw. des negativen (H^-) Wasserstoffs. Diese können dann mit dem positiv geladenen BO-Defekt im degradierten Zustand interagieren und dessen Rekombinationsaktivität deaktivieren.

Statt der hier vorgeschlagenen direkten H-Passivierung von BO-Defekten, könnte Wasserstoff unter den gleichen Bedingungen auch katalytisch in den Prozess der BO-Regeneration involviert sein. Da ein solcher Prozess in gleicher Weise von Konzentration und Ladungszustand des Wasserstoffs unter Regenerationsbedingungen abhängen könnte, lässt sich dies zum aktuellen Zeitpunkt nicht definitiv ausschließen.

11 High-Speed-Regeneration

Während die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Untersuchungen genutzt wurden, um auf unterschiedliche Weise zu Erkenntnissen zu gelangen, aus denen schließlich das H-Modell der BO-Regeneration entwickelt werden konnte, bleibt ein Problem der BO-Regeneration noch ungelöst: die Prozessdauer. Um die Regenerationsreaktion von den konkurrierenden BO-Übergängen trennen zu können, kamen bisher relativ niedrige Regenerationstemperaturen von typischerweise $\sim 130^\circ\text{C}$ zum Einsatz. Aus praktischen Gründen wurden gleichzeitig Beleuchtungsintensitäten zwischen 0,6 und 1,2 Sonnen gewählt. Dies führte je nach Materialbeschaffenheit und Herstellungsprozess der Proben zu Regenerations-Zeitkonstanten von mindestens einigen Minuten. Damit sind die bisherigen Verfahren auf Grund des Zeitaufwandes nicht in der Massenproduktion von Solarzellen einsetzbar; in der Fließbandfertigung müssten Prozessdauern für das Regenerationsverfahren von unter 30 s angestrebt werden. Selbst die Zusammenführung aller bisher gewonnenen Erkenntnisse zu einem bezüglich der Regeneration von BO-Defekten optimalen Herstellungsprozess würde nicht ausreichen, um diese Zeitdauer bei Temperaturen von $\sim 130^\circ\text{C}$ zu erreichen. Allerdings eröffnen die optimierten Herstellungsprozesse nun neue Möglichkeiten, die Regeneration durch Erhöhung der Regenerationstemperatur weiter zu beschleunigen.

Dieses Kapitel soll dazu dienen, bezüglich einer Beschleunigung der Regenerationsreaktion die Grenzen des Möglichen rechnerisch und experimentell auszuloten sowie Gründe für zukünftige Limitierungen bezüglich der Dauer des Regenerationsverfahrens bei der Solarzellenherstellung aufzuzeigen.

11.1 Maximale Regenerationstemperatur

Die Frage, wie viele der rekombinationsaktiven BO-Defekte während eines Regenerationsprozesses dauerhaft deaktiviert werden können, hängt davon ab, welcher der vier Übergänge zwischen den möglichen Defektzuständen (annealt, degradiert, regeneriert) bei den gewählten Bedingungen dominiert (Details zu diesen Zusammenhängen s. Kap. 3.6). Für die Vollständigkeit des Regenerationsprozesses ist dabei das Verhältnis aller Raten bei der gewählten Regenerationstemperatur entscheidend (Degradation, Annealing, Regeneration, Destabilisierung). Nach [Herg 06b] gilt für die relative Besetzung N_C des regenerierten Zustands C (zur Definition der Zustände s. Kap. 3.2) im Langzeit-Gleichgewicht

$$N_{C\infty} = \frac{ac}{a(c+d)+bd} = \left[1 + \frac{d}{c} \left(1 + \frac{b}{a}\right)\right]^{-1} \quad (11.1)$$

mit den Raten a: Degradation, b: Annealing, c: Regeneration, d: Destabilisierung.

Alle Raten sind temperaturabhängig gemäß Gleichungen (3.19) bis (3.22). Für unterschiedlich schnell regenerierende Proben ergibt sich aus Gleichung (11.1) die in Abb. 11.1 dargestellte Abhängigkeit der zu erwartenden Vollständigkeit der Regenerationsreaktion von der Regenerationstemperatur. Dabei sind die errechneten Werte für „Proben“ aufgetragen, die bei einer Referenztemperatur von 130°C Regenerationsraten zwischen $0,0004 \text{ min}^{-1}$ und $0,4 \text{ min}^{-1}$ aufweisen. Die Grenzen entsprechen z.B. einem Vergleich zwischen Regenerationsraten unterschiedlich gut hydrogenierter Proben (z.B.: langsame Regeneration nach niedriger Feuertemperatur und schnelle Regeneration nach hoher Feuertemperatur; Details s. Kap. 7). Alternativ kann eine gewisse Variation der Regenerationsraten auch durch unterschiedliche Beleuchtungsstärken während des Regenerationsprozesses erzielt werden. Die in Abb. 11.1 gezeigte Berechnung der Vollständigkeit der Regenerationsreaktion bei hohen Regenerationstemperaturen basiert ausschließlich auf der Annahme, dass die bei unter 200°C gemessene Arrhenius-Abhängigkeit der Regenerationsrate (s. z.B. [Wilk 14a]) innerhalb des gesamten gezeigten Temperaturbereichs, also bis über 450°C, gilt. Die Frage, wie es zu dieser Abhängigkeit kommt (z.B. durch eine Veränderung des H^0 -Gehalts unter Ladungsträgerinjektion, s. Kap. 10) ist für die mathematische Betrachtung der Zusammenhänge zwischen Regenerationstemperatur, Referenz-Regenerationsrate und Vollständigkeit der Regenerationsreaktion nicht von Bedeutung.

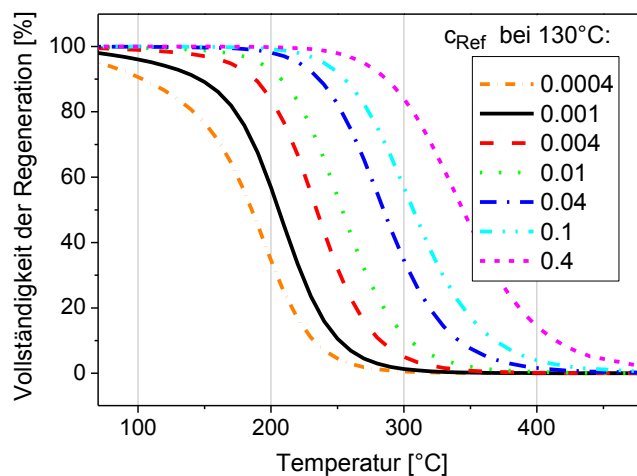


Abb. 11.1: Vollständigkeit der Regeneration in Abhängigkeit von der Regenerationstemperatur für unterschiedlich schnell regenerierende Proben. Die Regenerationsrate bei 130°C (Referenzrate c_{Ref} in min^{-1}) dient zur Einteilung in schnell und langsam regenerierende Proben. Die Vollständigkeit sinkt mit zunehmender Temperatur und abnehmender Referenzrate.

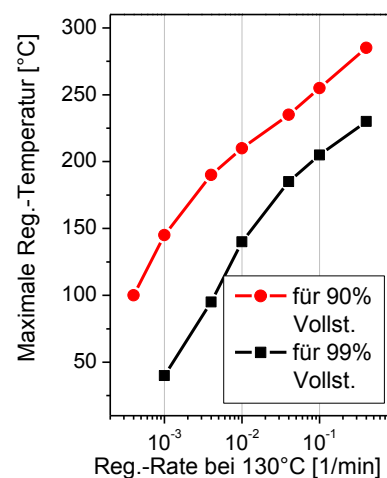


Abb. 11.2: Die maximale Regenerationstemperatur, bei der die Regeneration zu 99% bzw. 90% vollständig ablaufen kann, in Abhängigkeit von der bei 130°C gemessenen Referenzregenerationsrate.

Abb. 11.1 zeigt, dass die Vollständigkeit der Regenerationsreaktion zwangsläufig mit zunehmender Temperatur sinkt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Vollständigkeit wesentlich durch den Quotienten der Raten a/bd (a : Degradation, b : Annealing, c : Regeneration, d : Destabilisierung) bestimmt wird, wobei ein zunehmender Raten-Quotient zu einer zunehmenden Vollständigkeit führt (s. Formel (11.1)). Auf Grund der höheren Aktivierungsenergien von Annealing und De-

stabilisierung im Vergleich zu Degradation und Regeneration, führen jedoch höhere Temperaturen automatisch zu einem kleineren Raten-Quotienten und damit zu einer geringeren Vollständigkeit. Folglich kann die Regenerationstemperatur nicht beliebig erhöht werden (ohne die Probenherstellung oder die Beleuchtungsstärke zu ändern) und die dadurch zustande kommenden Unterschiede sind gerade im relevanten Temperaturbereich typischer Regenerationsprozesse (zwischen 100°C und 230°C) enorm: während relativ schnell regenerierende Proben (z.B. 0,4 min⁻¹ bei 130°C) bei 200°C noch vollständig regeneriert werden können, führen die gleichen Regenerationsbedingungen bei relativ langsam regenerierenden Proben (z.B. 0,004 min⁻¹ bei 130°C) nur noch zu gut 30% regenerierter BO-Defekte (s. Abb. 11.1). Wie in Kap. 3.6.3 ausführlich erläutert, wäre in diesem Fall auch die nach Abschluss des Regenerationsprozesses gemessene Lebensdauer nicht stabil, da sich bei einer solch langsamen Defekt-Transformation die übrigen 70% der Defekte, die nicht regeneriert wurden, auf den degradierten und den annealten BO-Zustand aufteilen, welcher instabile Lebensdauerwerte verursacht.

Vor diesem Hintergrund ist Abb. 11.1 auch geeignet, um eine Grobeinteilung verschiedener Proben in schnell und langsam regenerierende Proben durchzuführen. Als Anhaltspunkte bieten sich dabei folgende Grenzen an: „schnelle Proben“: $v_{Ref}(130^\circ\text{C}) > 0,1 \text{ min}^{-1}$ (d.h. Regenerations-Zeitkonstante bei 130°C < 10 min); diese Proben regenerieren auch bei $T > 200^\circ\text{C}$ noch vollständig. „Langsame Proben“: $v_{Ref}(130^\circ\text{C}) < 0,004 \text{ min}^{-1}$ (d.h. Regenerations-Zeitkonstante bei 130°C > 120 min); diese Proben regenerieren bereits bei 130°C nicht mehr vollständig, so dass für eine zuverlässige Bestimmung von Regenerationsraten eine tiefere Temperatur gewählt werden muss. Für alle Werte dazwischen ($0,1 \text{ min}^{-1} > v_{Ref}(130^\circ\text{C}) > 0,004 \text{ min}^{-1}$) kann die Regenerationsrate zwar bei 130°C bestimmt werden, eine High-Speed-Regeneration bei über 200°C (s. Kap 11.2) ist jedoch nicht möglich.

Die maximalen Regenerationstemperaturen, bei denen eine zu 99% (bzw. zu 90%) vollständige Regeneration möglich ist, kann nun aus Abb. 11.2 für die bei konstanter Referenztemperatur verschieden schnell regenerierenden „Proben“ abgelesen werden.

Zusammenfassend wurde also folgende Prozedur benutzt um die maximale Regenerationstemperatur abzuschätzen, bei der noch keine Abstriche bei der Vollständigkeit der Reaktion gemacht werden muss:

1. Messen der Regenerationsrate einer Probe bei einer (Referenz-)Temperatur, die für eine gleichzeitig messbare und vollständig ablaufende Regeneration ausreichend niedrig ist (z.B. 130°C).
2. Extrapolation dieser Regenerationsrate zu höheren Temperaturen unter Verwendung des Arrhenius-Gesetzes (3.21).
3. Berechnung der Degradations-, Annealing-, und Destabilisierungsrate mittels Literaturwerten und des Arrhenius-Gesetzes für die gewünschte Zieltemperatur(en) ((3.19) bis (3.22)).
4. Berechnung der Vollständigkeit der Regenerationsreaktion mittels (11.1).

Die Beleuchtungsintensität kann dabei beliebig gewählt werden, solange Punkt (1) erfüllt ist. Die so berechnete Vollständigkeit der Regenerationsreaktion ist dann gültig für alle Proben, welche unter Punkt (1) dieselbe (Referenz-)Regenerationsrate aufweisen, d.h. im Allgemeinen für identisch prozessierte Proben, die bei derselben Beleuchtungsintensität regeneriert werden.

Sollten keine Regenerationsmessungen bei niedriger Referenz-Temperatur vorliegen oder möglich sein, so kann Abb. 11.3 helfen, die zu erwartende Vollständigkeit bei der gewählten Regenerations-temperatur abzuschätzen. Hier ist die Vollständigkeit in Abhängigkeit von der bei der gewählten Temperatur gemessenen Regenerations-Zeitkonstante dargestellt (aus Gründen der Anschaulichkeit in s). Man sieht hier z.B., dass bei einer Regenerationstemperatur von 200°C eine Probe mit einer Zeitkonstante von 1 h zu 50% regeneriert, während für eine mindestens 99-prozentige Besetzung des regenerierten Zustands bei 200°C eine Zeitkonstante von unter 30 s (bei 200°C gemessen) erforderlich ist.

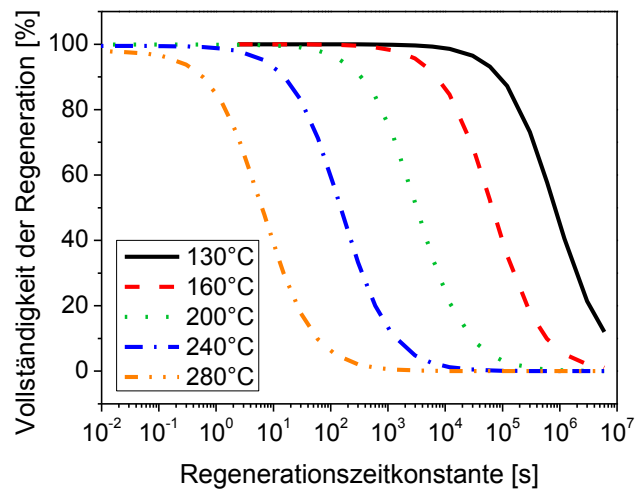


Abb. 11.3: Bei jeder Regenerationstemperatur bestimmt die Regenerationszeitkonstante (bzw. die Rate) die Vollständigkeit der Besetzung des regenerierten BO-Zustands nach Erreichen des Langzeit-Gleichgewichts.

11.2 Experimentelle Realisierung

Wie in Kap. 11.1 dargelegt, hängt die Vollständigkeit eines Regenerationsprozesses von den Raten der vier Übergänge Degradation, Annealing, Regeneration und Destabilisierung ab, von denen (zumindest unter Niedriginjektion) nur die Regenerationsrate durch den Herstellungsprozess sowie die Ladungsträgerinjektion beeinflusst werden kann. Deshalb gilt es, Proben und Regenerationsprozess so zu optimieren, dass die bei 130°C gemessene Referenz-Regenerationsrate hoch ist und als Folge dessen die Regenerationstemperatur erhöht und damit die gesamte Prozessdauer verringert werden kann. Insbesondere müssen Herstellungs- und Regenerationsprozess so durchgeführt werden, dass bei 130°C eine Regenerationsrate von mindestens 0,1 min⁻¹, d.h. eine Zeitkonstante von maximal 10 min, vorliegt; dann kann die Regenerationstemperatur auf über 200°C erhöht werden. Für Proben, die bei 130°C noch schneller regenerieren, ist eine weitere Temperaturerhöhung möglich. Dies soll nun experimentell überprüft werden.

Für die Durchführung eines BO-Regenerationsprozesses bei über 200°C wurden Lebensdauerproben gemäß Kap. 2.3 hergestellt. Dies entspricht einem Herstellungsprozess, der einem typischen Solarzellen-Prozess ähnelt. Zwar sind Optimierungen möglich, die sich aus den Erkenntnissen von Kap. 4-9 ableiten; die hier präsentierte Versuchsreihe dient aber nicht der Abschätzung einer schnellstmöglichen Regeneration unter Laborbedingungen, sondern soll einen Regenerationsprozess hervorbringen, der mit möglichst wenig Zusatzanforderungen zum Standard-Solarzellen-Prozess auskommt und somit höchste Relevanz bei der industriellen Solarzellen-Fertigung erlangen kann. Folglich wird an keiner Stelle in den Herstellungsprozess der Proben eingegriffen. Die Regenerationsreaktion wird aber durch die Verwendung höherer Beleuchtungsintensitäten (2,7 Sonnen statt der üblichen ~1,0 Sonnen) beschleunigt ablaufen. Zur Charakterisierung des Regenerationsverhaltens der benutzten Proben werden die Regenerationsmessungen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 120°C und 375°C durchgeführt. Da bei Temperaturen über 200°C die Annealing-Reaktion zunehmend mit der Regenerations-Reaktion konkurriert, ist es wichtig sicherzustellen, dass nicht ein Teil der beobachteten Lebensdauererholung auf die Umwandlung von BO-Defekten in den instabilen annealten, statt in den regenerierten Zustand zurückzuführen ist. Aus diesem Grund wurde vor jedem Messpunkt während des Verlaufs einer Regeneration die Probe für 24 h bei 45°C bei 0,2 Sonnen beleuchtet. Jegliche dann noch zu messende Lebensdauerverbesserung kann eindeutig der Regenerationsreaktion zugeordnet werden, so dass eine Verzerrung der gemessenen Kinetik durch die Annealing-Reaktion ausgeschlossen werden kann.

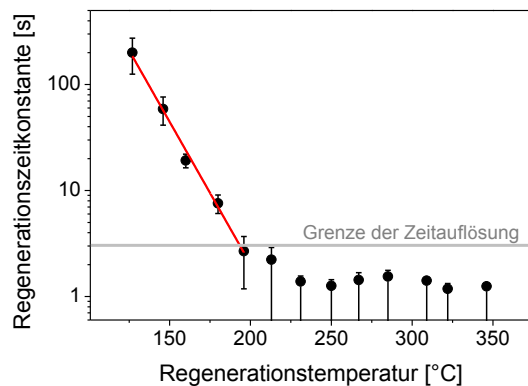


Abb. 11.4: Regenerationszeitkonstante bei 2,7 Sonnen und verschiedenen Regenerationstemperaturen. Bei 130°C ergibt sich eine Referenzrate von ca. $0,4 \text{ min}^{-1}$, was eine Erhöhung der Temperatur auf über 200°C ermöglicht. Bei über 200°C limitiert die Zeitauflösung des Messaufbaus die Bestimmung der Zeitkonstanten.

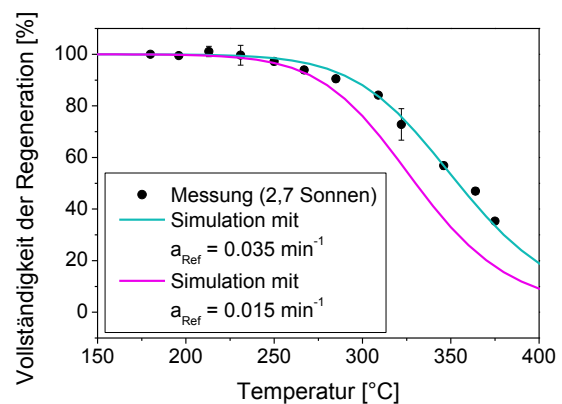


Abb. 11.5: Gemessene (schwarze Punkte) sowie aus Gleichung (11.1) vorhergesagte (Linien) Vollständigkeit der Regeneration bei Proben mit $c_{\text{Ref}}(130^\circ\text{C}) = 0,4 \text{ min}^{-1}$ für verschiedene Referenz-Degradationsraten (bei 60°C).

So wird bei 130°C eine Zeitkonstante von $t_0 = 150 \text{ s} = 2,5 \text{ min}$ gemessen ($R_R = 0,4 \text{ min}^{-1}$); für steigende Temperaturen sinkt erwartungsgemäß die Zeitkonstante (s. Abb. 11.4) bis schließlich ab 200°C die Zeitauflösung des Messaufbaus die Bestimmung der Zeitkonstanten auf 3 s limitiert

(technisch limitiert durch händisches Entfernen der Probe von einer Heizplatte). Die BO-Defektkonzentration, die sich nach Vollendung der Regeneration und erfolgter Stabilitätsprüfung (Details s. Kap. 3.7) ergibt, bestimmt die in Abb. 11.5 gezeigte Vollständigkeit in Abhängigkeit der Regenerationstemperatur.

Mit Hilfe der aus Abb. 11.4 bestimmten Referenzregenerationsrate von $c_{Ref}(130^\circ\text{C}) = 0,4 \text{ min}^{-1}$ lässt sich außerdem aus Abb. 11.2 eine maximale Regenerationstemperatur von 230°C ablesen, wenn man eine zu 99% vollständige Regeneration fordert. Berechnet man die Vollständigkeit der Regeneration in Abhängigkeit von der Temperatur nach den Gleichungen (11.1) und (3.18) bis (3.22) mit $c_{Ref}(130^\circ\text{C}) = 0,4 \text{ min}^{-1}$, so erhält man die in Abb. 11.5 gezeigte Simulation (pinke Linie). Wie von Herguth *et al.* [Herg 10] vorhergesagt, läuft die Regeneration mit zunehmender Temperatur immer weniger vollständig ab.

Bis zu einer Temperatur von ca. 250°C zeigt sich in Abb. 11.5 eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation (pinke Linie) und Messung. Die Abweichung bei noch höheren Temperaturen kann auf Ungenauigkeiten bei den bekannten Aktivierungsenergien und charakteristischen Frequenzen zurückzuführen sein oder aber darauf hindeuten, dass mindestens eine der anderen Übergangsreaktionen (Degradation, Annealing oder Destabilisierung) bei den hier verwendeten 2,7 Sonnen anders abläuft als bei niedrigerer Intensität. Eine beschleunigte Degradation (türkise Linie) könnte den Effekt ebenso erklären wie eine verlangsamte Annealing- oder Destabilisierungsreaktion. Eine wahrscheinliche Erklärung wird in Kap. 11.3.1 diskutiert. Auf jeden Fall werden aber bei den Messungen wie auch der Simulation bei Temperaturen von bis zu 230°C noch 99% der BO-Defekte regeneriert, eine 90%ige Regeneration erfolgt bei bis zu 285°C . Allerdings ist damit die Wahl der passenden Regenerationstemperatur immer ein Kompromiss zwischen der größtmöglichen Rate (also einer tendenziell hohen Temperatur) und der größtmöglichen Vollständigkeit (also einer tendenziell niedrigen Temperatur). Zwar sind die Raten im relevanten Temperaturbereich oberhalb von 200°C zu hoch, um ohne weiteres gemessen werden zu können, allerdings lässt die hinreichend gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung in Abb. 11.5 vermuten, dass der Arrhenius-Zusammenhang auch bei diesen Temperaturen zur Beschreibung der BO-Übergänge grundsätzlich verwendbar ist, auch wenn evtl. eine größere Unsicherheit als bei niedrigeren Temperaturen angenommen werden sollte. Mit Hilfe von Gleichung (3.21) und einer bei einer Beleuchtungsintensität von 2,7 Sonnen gemessenen Referenz-Regenerationsrate von $0,4 \text{ min}^{-1}$ bei 130°C lassen sich damit die Regenerationsraten bei den höheren Temperaturen berechnen zu $R_R(230^\circ\text{C}) = 120 \text{ min}^{-1} = 2,0 \text{ s}^{-1}$ ($t_0(230^\circ\text{C}) = 0,5 \text{ s}$) sowie $R_R(285^\circ\text{C}) = 1200 \text{ min}^{-1} = 20 \text{ s}^{-1}$ ($t_0(285^\circ\text{C}) = 0,05 \text{ s}$). Diese Raten bedeuten, dass 95% der jeweils maximal möglichen Vollständigkeit der Regeneration in 1,5 s bei 230°C bzw. in 0,15 s bei 285°C erreicht werden können (s. auch Abb. 11.3).

Damit ist die Regenerationsreaktion so schnell, dass sie in die industrielle Fließbandfertigung von Solarzellen integrierbar ist. Da dies keinen größeren technischen oder finanziellen Aufwand bedeutet, kann damit das Problem der BO-Degradation von typischen monokristallinen Solarzellen als gelöst angesehen werden. Dieser Prozess wurde zum Patent angemeldet [Wilk 13a]. Dort wird auch eine technische Umsetzung in Form eines beleuchteten Gürtelofens vorgestellt. Die prinzipielle Funktionsweise des Prozesses wurde von Wolny *et al.* unter der Verwendung von PERC-

Solarzellen bestätigt. Dabei wurde ein stabiler Wirkungsgrad von über 20% nach einem 20 s-Regenerationsschritt bei 220°C, 2,7 Sonnen erzielt [Woln 15].

Die hier genutzte Intensität von 2,7 Sonnen lässt sich mit handelsüblichen Halogenlampen einfach erreichen; eine weitere Erhöhung der Intensität wäre für eine zusätzliche Verkürzung der Prozessdauer aus Gründen wünschenswert, die in Kap. 11.3.1 erläutert werden.

11.3 Limitierungen für Regenerationsprozesse

11.3.1 BO-Degradation

Nach einem typischen Solarzellen-Herstellungsprozess, der mit einem kurzen Hochtemperatur-Feuerschritt abschließt, befinden sich die BO-Defekte im annealten Zustand. Da die Regeneration aber die Umwandlung vom degradierten in den regenerierten Zustand beschreibt, müssen die Defekte zunächst durch Degradation vom annealten in den degradierten Zustand überführt werden. Bei Regenerationsbedingungen von ca. 1 Sonne Beleuchtung und Temperaturen unter 200°C läuft die Regenerationsreaktion so langsam ab, dass die zuerst notwendige Degradation zeitlich fast vernachlässigt werden kann. Gelingt es aber – wie z.B. in Kap. 11.2 gezeigt – die Regeneration bei Referenzbedingungen so zu beschleunigen, dass auch die Temperatur weiter auf über 200°C erhöht werden kann, so ist die Degradationszeit nicht mehr zu vernachlässigen: Auf Grund der unterschiedlichen Aktivierungsenergien wird die Regeneration nun bei steigenden Temperaturen deutlich stärker beschleunigt als die Degradation, welche dadurch die gesamte Prozessdauer zunehmend limitiert. Beispielsweise ist bei 230°C, 1 Sonne mit einer Degradationsrate von $2,8 \text{ min}^{-1}$, ($t_{0,Degr} = 21,4 \text{ s}$) zu rechnen, bei 285°C, 1 Sonne beträgt die Rate $6,8 \text{ min}^{-1}$, ($t_{0,Degr} = 8,8 \text{ s}$). Zum Vergleich: $R_R(230^\circ\text{C}) = 120 \text{ min}^{-1}$ ($t_{0,Reg}(230^\circ\text{C}) = 0,5 \text{ s}$) sowie $R_R(285^\circ\text{C}) = 1200 \text{ min}^{-1}$ ($t_{0,Reg}(285^\circ\text{C}) = 0,05 \text{ s}$). Geht es also nicht nur um die Dauer der Regeneration, sondern um die gesamte Prozessdauer, so müssen für eine grobe Abschätzung die Zeiten von Degradation und Regeneration addiert werden. Daraus ergibt sich bei 230°C eine effektive Zeitkonstante von gut 20 s, bei 285°C von ca. 10 s. D.h., um 95% der bei der jeweiligen Temperatur maximal möglichen Anzahl regenerierter Defekte zu erreichen, ist das 3-fache dieser Zeit anzusetzen; als tatsächliche Prozessdauer ergibt sich also ca. 60 s bei 230°C bzw. ca. 30 s bei 285°C.

Wenn die Degradation nicht mehr zu vernachlässigen ist, muss allerdings auch die Annealing-Reaktion berücksichtigt werden, die bei der Entleerung des degradierten Zustands mit der Regeneration konkurriert und ebenfalls mit zunehmender Temperatur an Bedeutung gewinnt. Für die Destabilisierungsreaktion gilt das gleiche; folglich müssen alle Übergangsraten beachtet werden, was effektiv zu der in Abb. 11.6 gezeigten Kinetik der Besetzung des regenerierten Zustands führt. Zum Startzeitpunkt sind hier im Gegensatz zu allen bisherigen Simulationen alle BO-Defekte im annealten Zustand. Man erkennt sowohl eine Beschleunigung des Prozesses als auch ein Absinken der maximalen Vollständigkeit mit zunehmender Prozesstemperatur. Allerdings kann eine

Vollständigkeit von 90% nur bei Temperaturen bis ca. 260°C erreicht werden. Damit ginge dann aber eine Prozessdauer von 40 s einher (für 95% der Maximalbesetzung). Wenn man den Gesamtprozess in unter 10 s durchführen möchte, müsste man die Temperatur so weit erhöhen, dass die Degradation in 3 s abgeschlossen ist (die Regeneration ist dann automatisch so schnell, dass ihre Dauer vernachlässigbar ist). Das wäre der Fall bei 480°C. Dann ist die Vollständigkeit der Regeneration aber bereits so weit gesunken, dass man von gar keiner Regeneration mehr sprechen kann. Die Temperaturerhöhung kann nun also nicht mehr der Schlüssel zur Prozessbeschleunigung sein.

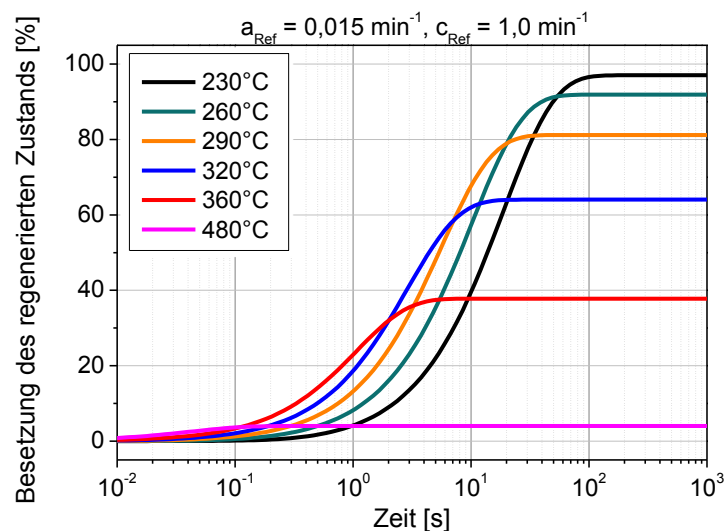


Abb. 11.6: Gesamtkinetik des regenerierten Zustands bei verschiedenen Temperaturen. Zum Startzeitpunkt befinden sich alle Defekte im annealten Zustand; es wird eine Referenzdegradationsrate $a_{Ref}(60^\circ\text{C}) = 0,015 \text{ min}^{-1}$ sowie eine verhältnismäßig hohe Referenzregenerationsrate von $c_{Ref}(130^\circ\text{C}) = 1,0 \text{ min}^{-1}$ angenommen. Es zeigt sich die Beschleunigung des Prozesses, aber auch ein Absinken der Vollständigkeit in Sättigung mit zunehmender Prozess Temperatur.

Stattdessen gilt es, die Degradationsreaktion unabhängig von der Temperatur zu beschleunigen. Also stellt sich die Frage: Wie schnell muss die Degradation mindestens (unter Referenzbedingungen, z.B. 60°C) ablaufen, damit bei höheren Temperaturen dann eine Gesamtprozessdauer von unter 10 s realisierbar ist? In Abb. 11.7 und Abb. 11.8 ist die Regenerationskinetik für verschiedene Temperaturen und Referenzdegradationsraten a_{Ref} gezeigt. Während bei einer normal schnellen Degradation (Abb. 11.6, $a_{Ref}(60^\circ\text{C}) = 0,015 \text{ min}^{-1}$) unter keinen Umständen innerhalb von 10 s eine zu 90% vollständige Regeneration möglich ist, ist diese Bedingung bei einer 4-fach beschleunigten Degradation (Abb. 11.7, $a_{Ref}(60^\circ\text{C}) = 0,06 \text{ min}^{-1}$) für Temperaturen zwischen 260°C und 290°C erfüllt. Bei $T < 260^\circ\text{C}$ ist eine längere Prozessdauer erforderlich, bei $T > 290^\circ\text{C}$ kann die geforderte Vollständigkeit von 90% nicht mehr erreicht werden.

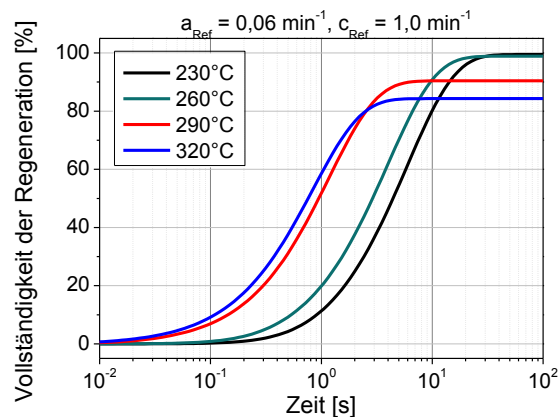


Abb. 11.7: Gesamtkinetik des regenerierten Zustands bei verschiedenen Temperaturen. Zum Startzeitpunkt befinden sich alle Defekte im annealten Zustand; es wird eine erhöhte Referenzdegradationsrate $a_{Ref}(60^{\circ}\text{C}) = 0,06 \text{ min}^{-1}$ sowie eine Referenzregenerationsrate von $c_{Ref}(130^{\circ}\text{C}) = 1 \text{ min}^{-1}$ angenommen.

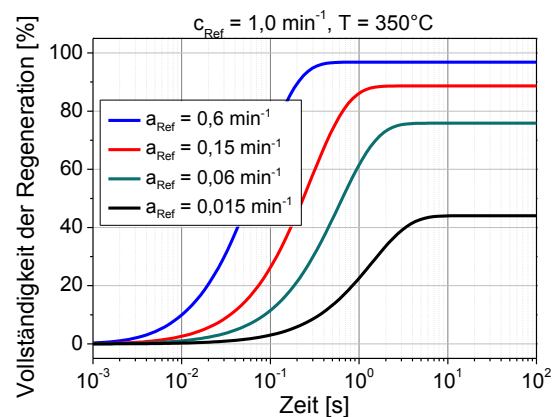


Abb. 11.8: Gesamtkinetik des regenerierten Zustands bei 350°C und verschiedenen Referenzdegradationsraten. Zum Startzeitpunkt befinden sich alle Defekte im annealten Zustand; es wird eine Referenzregenerationsrate von $c_{Ref}(130^{\circ}\text{C}) = 1,0 \text{ min}^{-1}$ angenommen.

Bei weiterer Beschleunigung der Degradation würde sich das potentielle Temperaturfenster vergrößern, wobei dann v.a. niedrigere Temperaturen zusätzlich in Frage kommen. Da die Destabilisierungsreaktion, die bei Temperaturen über 300°C zunehmend eine große Rolle spielt, nicht beeinflusst wird, kann die Temperatur auch bei schnellerer Degradation immer schwieriger weiter erhöht werden und eine Prozesstemperatur von 350°C (mit zu 90% vollständiger Regeneration) ist nur bei einer Referenzdegradationsrate von mindestens $a_{Ref}(60^{\circ}\text{C}) = 0,2 \text{ min}^{-1}$ zu erreichen, was einer mehr als 10-fachen Beschleunigung im Vergleich zum Ausgangswert entspricht. Dann würde die Gesamtprozesszeit allerdings tatsächlich nur noch weniger als 1 s betragen (s. Abb. 11.8). Selbst bei dieser Referenzdegradationsrate kann eine zu 99% vollständige Regeneration allerdings nur bei Temperaturen bis 280°C erreicht werden (bei einer Referenzregenerationsrate $c_{Ref}(130^{\circ}\text{C}) = 1,0 \text{ min}^{-1}$).

Damit ist nun klar, dass die Degradationsreaktion beschleunigt werden muss. Hamer *et al.* konnten zeigen, dass dies entgegen aller bisheriger Annahmen unter Hochinjektion möglich ist [Hame 16]. Die Autoren setzten dazu Laser ein, die eine um bis zu Faktor 100 im Vergleich zu einer 1-Sonne-Halogenlampe erhöhte Ladungsträgergeneration ermöglichen. Eine genaue Charakterisierung der Injektionsabhängigkeit der Degradationsrate bei Beleuchtungsintensitäten über 1 Sonne steht noch aus. Allerdings lässt sich mit den hier vorliegenden Daten eine grobe Abschätzung vornehmen: Die in Abb. 11.5 gezeigte Abweichungen zwischen Simulation und Messung lassen sich erklären, wenn die vorgenommene Erhöhung der Intensität von 1,0 auf 2,7 Sonnen die Degradation um einen Faktor $\sim 2,3$ von $a_{Ref}(60^{\circ}\text{C}) = 0,015 \text{ min}^{-1}$ auf $0,035 \text{ min}^{-1}$ beschleunigt hat. Legt man nun eine lineare Beschleunigung der Degradationsreaktion mit steigender Intensität zugrunde (was sicherlich nur eine sehr grobe Näherung darstellt), so müsste also für das Erreichen einer Referenzdegradationsrate von $a_{Ref}(60^{\circ}\text{C}) = 0,06 \text{ min}^{-1}$ eine Intensität in der Größenordnung von ~ 4 Sonnen gefordert werden, für $a_{Ref}(60^{\circ}\text{C}) = 0,6 \text{ min}^{-1}$ eine Intensität von über 40 Sonnen. Eine Beschleunigung der Degradationsreaktion auf $a_{Ref}(60^{\circ}\text{C}) = 0,6 \text{ min}^{-1}$ ist dann wohl nur noch

mittels geeigneter Laser-Beleuchtung realisierbar. Wenn man die Prozesse nicht auf Lebensdauerproben, sondern auf Solarzellen anwenden möchte, muss zusätzlich berücksichtigt werden, dass sich hier bei gleicher Beleuchtung auf Grund zusätzlicher Rekombinationskanäle ein niedrigeres Injektionsniveau einstellt; für die gleiche Degradationsrate muss also zusätzlich eine höhere Beleuchtungsintensität gewählt werden. Dieser Unterschied kann je nach Zellqualität z.B. einen Faktor 1,5 betragen [Herg 15]. Eine Referenzdegradationsrate von $a_{Reg}(60^\circ\text{C}) = 0,06 \text{ min}^{-1}$, wäre dann (je nachdem, wie groß der tatsächliche Injektionsunterschied zwischen Solarzelle und Lebensdauerprobe ist) mit einer Beleuchtungsintensität von 4 bis 7 Sonnen zu erreichen und würde bei einer Prozessdauer von 10 s in einem Temperaturfenster zwischen 260°C und 290°C eine zu 90% vollständige Regeneration ermöglichen (Abb. 11.7).

Wenn es auf diese Weise möglich ist, die Degradationsreaktion im notwendigen Ausmaß zu beschleunigen, kann das vollständige Potential der optimierten Regenerationsverfahren (s. Kap. 11.2) genutzt werden und der gesamte Prozess mit optimaler Ausbeute gemäß [Wilk 13a] in die Fließbandproduktion von Solarzellen integriert werden.

11.3.2 Zeitabhängige Regenerationsraten bei hohen Temperaturen

Alle bisherigen Beobachtungen zu unvollständigen Regenerationsprozessen ließen sich innerhalb des einfachen 3-Zustands-Modells erklären, das von zeitunabhängigen Übergangsraten ausgeht. In Abb. 11.9 sind die Ergebnisse einer Untersuchung gezeigt, bei der die Entwicklung der Defektkonzentration während Regenerationsschritten bei Temperaturen über 230°C und einer Beleuchtungsintensität von 2,7 Sonnen gemessen wurde. Ein potentieller Einfluss der Annealing-Reaktion wurde durch einen Degradationsschritt (24 h, 45°C , 0,2 Sonnen) vor jeder Messung der Defektkonzentration ausgeschlossen.

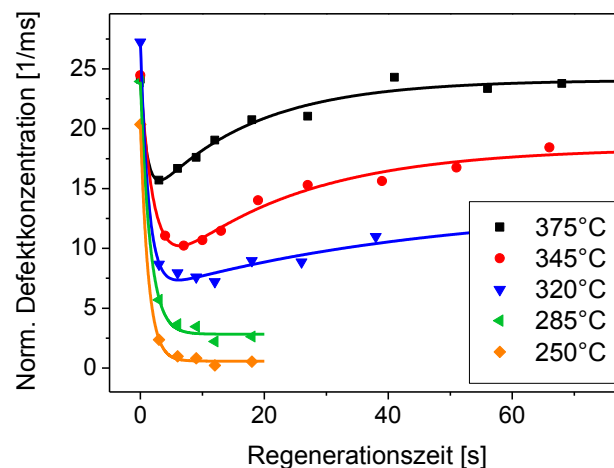


Abb. 11.9: Defektkinetik während Regenerationsprozessen bei 2,7 Sonnen und Temperaturen über 230°C . Startpunkt ist der degradierte Zustand. Entgegen der Vorhersage aus dem zeitunabhängigen 3-Zustands-Modell sättigen die Kurven nicht nach Erreichen des Defektminimums, sondern die Defektkonzentration steigt erneut an.

Bei allen untersuchten Temperaturen über 250°C zeigt sich die erwartete unvollständige Regeneration. Darüber hinaus fällt aber auf, dass sich entgegen der Vorhersagen aus dem 3-Zustands-Modell (z.B. Abb. 11.6) nach Erreichen der minimalen Defektkonzentration keine Sättigung auf diesem Niveau einstellt. Vielmehr steigt die Defektkonzentration wieder an und zwar umso schneller, je höher die Prozesstemperatur ist. Über die Lage des Endniveaus lässt sich auf Basis dieser Daten keine Aussage treffen. Eine instabile Oberflächenpassivierung konnte durch die Bestimmung des Anneal-2-Wertes (gemäß Kap. 3.7) ausgeschlossen werden. Damit ist es wahrscheinlich, dass das gemessene erneute Absinken der Lebensdauer nach Erreichen des Defekt-Minimums tatsächlich auf eine Reaktivierung von BO-Defekten zurückzuführen ist (oder es entstehen völlig neue rekombinationsaktive Defekte). Mit zeitlich konstanten Übergangsraten ist diese Beobachtung nicht innerhalb des 3-Zustands-Modells zu erklären.

Wenn aber z.B. die Regenerationsrate mit der Zeit abnehmen würde, dann würde sich mit jedem Zeitschritt das nach dem 3-Zustands-Modell errechnete Defektminimum zu höheren Defektkonzentrationen hin verschieben. Bei einer Regenerationsrate nahe Null würde sich das System dann wieder der maximalen, im degradierten Zustand gemessenen, Defektkonzentration annähern. Ein solches Verhalten könnte die in Abb. 11.9 gezeigten Konzentrationsverläufe erklären und wäre auch aus physikalischer Sicht nicht überraschend. Wie in Kap. 8.2 gezeigt, sind bereits kurze Temperaturschritte in der Größenordnung von 400°C in der Lage, die im Anschluss gemessene Regenerationsrate deutlich zu verringern. Ursache dafür ist vermutlich eine Umlagerung von Wasserstoff in einen Bindungszustand, in dem er danach nicht mehr für die Regenerationsreaktion zur Verfügung stehen kann. Eine Überlagerung dieses Effektes mit der Regeneration selbst würde zu den beobachteten Verläufen führen, da immer weniger mobiler Wasserstoff während der Regeneration zur Verfügung stehen würde und die Regenerationsrate dadurch stetig abnähme. Des Weiteren wäre es möglich, dass bei Temperaturen über 300°C zunehmend Wasserstoff-Effusion aus dem Si-Volumen auftritt, wodurch die Regenerationsrate ebenfalls absinken würde. Zur tatsächlichen Ursache einer Verringerung der Regenerationsrate mit der Zeit wurden jedoch bislang keine Untersuchungen durchgeführt. In jedem Fall bedeuten diese Beobachtungen aber, dass bei zunehmender Prozesstemperatur die tatsächliche Beleuchtungsdauer von immer größerer Bedeutung wird und nicht mehr zwangsläufig von einer Sättigung im Defektminimum ausgegangen werden kann. Es wird deshalb empfohlen, die Prozessdauer so lange wie nötig, aber so kurz wie möglich zu wählen.

11.4 Laser-Regeneration

In Kap. 11.3.1 wurde bereits begründet, dass es sinnvoll sein könnte, durch den Einsatz eines Lasers als Lichtquelle die Prozessdauern von Degradation und eventuell auch Regeneration weiter zu verringern. Der Hauptvorteil eines Lasers gegenüber Halogenlampen ist, dass sich dadurch hohe Intensitäten und damit hohe Generationsraten realisieren lassen. Dies kann nicht nur Degradation

und Regeneration erheblich beschleunigen; unter Umständen führt die hohe Intensität automatisch zu einem ausreichenden Aufheizen der Substrate, so dass auf eine zusätzliche Heizung verzichtet werden kann.

Um die grundsätzliche Umsetzbarkeit dieser Idee zu überprüfen, wurde die bisher genutzte Halogen-Beleuchtung während des Regenerationsverfahrens durch einen 1064 nm-Laser ersetzt. Nach Kap. 2.3 hergestellte und vordegradierte Lebensdauerproben wurden außerhalb des Fokus positioniert und in Linien unterschiedlich oft abgerastert. Bei der in Abb. 11.10 gezeigten Probe wurde von links nach rechts die Anzahl der Scans pro Linie und damit die kumulierte Beleuchtungszeit erhöht. Die Beleuchtungsdauer der einzelnen Linien auf der Probe wurde aus der Verfahrensgeschwindigkeit des Laserstrahls berechnet. Dabei wurde aus der Breite der Linien, innerhalb derer eine Erhöhung der PL-Intensität sichtbar ist, auf die Punktgröße des Laserstrahls geschlossen. Die sich durch die Laser-Behandlung ändernde Lebensdauer wurde mittels Photolumineszenz (PL) ortsaufgelöst gemessen. Nach Abschluss des Regenerationsprozesses wurden die Proben 24 h bei 40°C, 0,2 Sonnen gelagert um eventuelle Annealingprozesse auszuschließen. Abb. 11.10 zeigt die nach dieser Lagerung gemessene Erhöhung der PL-Intensität, also eine Verbesserung der Lebensdauer innerhalb der beleuchteten Linien. Diese bleibt bei weiterer Beleuchtung (40°C, 0,2 Sonnen) stabil, BO-Defekte wurden also erfolgreich regeneriert.

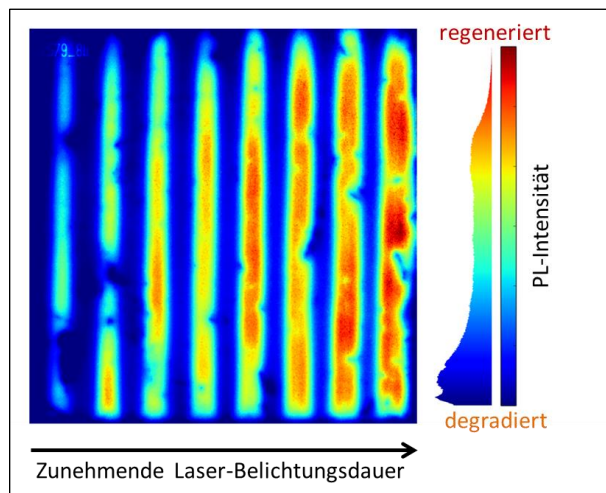


Abb. 11.10: Photolumineszenz-Bild einer Lebensdauerprobe nach Laser-Regeneration und anschließender Degradation unter Beleuchtung. Die vordegradierte Probe wurde von einem Laser in Linien abgerastert, wodurch sie gleichzeitig lokal beleuchtet und erhitzt wurde. Die Anzahl der Scans und damit die kumulierte Belichtungszeit steigen von links nach rechts.

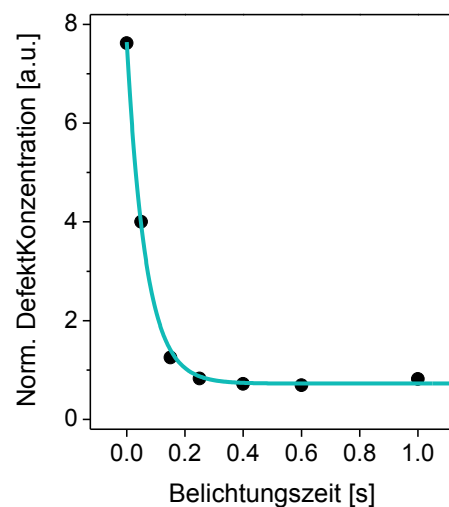


Abb. 11.11: Entwicklung der BO-Defektkonzentration während der Laser-Regeneration. Die Defektkonzentration sättigt auf einem niedrigen Niveau in ca. 0,3 s.

Die gemessenen PL-Intensitäten wurden in normierte BO-Defektkonzentrationen umgerechnet und in Abb. 11.11 über die abgeschätzte Beleuchtungsdauer pro Punkt aufgetragen. Es ergibt sich der übliche exponentielle Zusammenhang mit einer Regenerations-Zeitkonstanten in der Größenordnung von 0,1 s. Die Sättigung wird bei einer geringen Defektkonzentration von ca. 10% nach 0,3 s erreicht. Diese Ergebnisse wurden auch in [Wilk 14b] veröffentlicht.

Damit ist gezeigt, dass ein Laser-basierter Regenerationsprozess grundsätzlich umsetzbar ist. Die Regeneration aller Defekte erfordert eine Optimierung der Intensität in Bezug auf den dadurch verursachten Wärmeeintrag. Eine weitere Optimierung dieses Verfahren könnte sich aber insbesondere auch im Hinblick auf die Beschleunigung des Degradationsverfahrens lohnen.

11.5 Zusammenfassung

Nachdem nun bekannt ist, wie sich die wichtigsten Prozesse, die bei der Herstellung von Si-Solarzellen Anwendung finden, auf die Kinetik der BO-Regeneration auswirken, konnte die Regenerationsreaktion so beschleunigt werden, dass bei 130°C eine Regenerations-Zeitkonstante von ca. 5 min erreicht wurde. Auf Grund des komplexen Zusammenwirkens der vier Übergangsreaktionen zwischen den drei verschiedenen Zuständen der BO-Defekte, ermöglichte dies eine deutliche Erhöhung der Regenerationstemperatur auf über 230°C ohne Einschränkung der Vollständigkeit der Regenerationsreaktion bei ausreichend schnell regenerierenden Proben. Damit konnte die Reaktion in einem solchen Ausmaß beschleunigt werden, dass nun bei Regenerationstemperaturen bis zu 285°C Zeitkonstanten unter 1 s bei einer nach Erreichen der Sättigung zu 90% vollständigen Regeneration realisiert werden können. Die mathematische Vorhersage aus dem 3-Zustands-Modell konnte diesbezüglich experimentell bestätigt werden. Diese neuen Möglichkeiten ändern die die Regenerationsprozesse limitierenden Faktoren: Während bisher die Regeneration selbst, also die Umwandlung rekombinationsaktiver BO-Defekte in den inaktiven regenerierten Zustand, so langsam vonstattenging, dass seine Dauer im Wesentlichen auch die Dauer des Gesamtprozesses definierte, stellt nun die Degradationsreaktion das schwächste Glied in der Kette dar. Auf Grund unterschiedlicher Aktivierungsenergien wird diese bei zunehmender Temperatur im Vergleich zur Regenerationsreaktion weniger beschleunigt, so dass ihre Dauer ab ca. 230°C eine weitere Beschleunigung des Gesamtprozesses dadurch einschränkt, dass nicht schnell genug BO-Defekte vom annealten in den degradierten Zustand umgewandelt werden. Da dies aber die Startbedingung der Regenerationsreaktion darstellt, kann letztere wiederum erst verzögert eintreten. Zukünftige Prozessoptimierung muss sich deshalb auf das Verständnis der Abhängigkeiten der Degradationsreaktion und auf die sich daraus ableitenden Möglichkeiten der Reduzierung der Prozessdauer konzentrieren. Dann kann auch die hier vorgestellte Methode der Laser-basierten Regeneration ihr gesamtes Potential entfalten und extrem schnelle Degradations- und Regenerationsprozesse mit Gesamtdauern von wenigen Sekunden ermöglichen. Die schnelle Regeneration bei Temperaturen über 230°C wurde zum Patent angemeldet [Wilk 13a].

12 Fazit

Die rekombinationsaktiven Bor-Sauerstoff(BO)-Defekte stellen aktuell den wichtigsten limitierenden Faktor bei der möglichst kostengünstigen Herstellung hocheffizienter Solarzellen auf der Basis von kristallinem Cz-Silizium dar. Auf Solarzellen, die auf Grund dieser BO-Defekte degradiert sind, kann ein Regenerationsverfahren angewandt werden, welches die rekombinationsaktiven Defekte neutralisiert, wodurch erst das vollständige Potential der betroffenen Zellen genutzt werden kann. Dabei wird die Zelle bei leicht erhöhten Temperaturen Ladungsträgerinjektion ausgesetzt.

Startpunkt dieser Arbeit war die Beobachtung, dass ein solches Verfahren nur gelegentlich Wirkung zeigte und wenn, dann nur mit hohem Zeitaufwand realisierbar zu sein schien. Ein Modell, das die Funktionsweise der BO-Regeneration beschreiben könnte, lag ebenfalls nicht vor. Es galt also herauszufinden, welche Bedingungen notwendigerweise erfüllt sein müssen, damit die Regenerationsreaktion zuverlässig, kontrollierbar und schnell abläuft. Außerdem sollte ein Modell für die dabei ablaufenden Vorgänge erarbeitet werden, das diese Prozessabhängigkeiten erklären kann.

Zu diesem Zweck wurden zunächst Simulationen innerhalb des 3-Zustands-Modells der BO-Defekte durchgeführt, die zur Absteckung relevanter Parameterbereiche und zum Aufzeigen der Grenzen von Regenerationsprozessen herangezogen wurden. Das komplexe Zusammenwirken der vier bekannten Übergangsreaktionen der BO-Defekte (Degradation, Annealing, Regeneration und Destabilisierung) erwies sich dabei als entscheidend in zweierlei Hinsicht: Zum einen wirkt sich die Wahl der experimentellen Parameter, insbesondere aber nicht ausschließlich der Temperatur, direkt auf die eindeutige Interpretierbarkeit experimenteller Ergebnisse im Rahmen des 3-Zustands-Modells aus. Zum anderen legen die unterschiedlichen Aktivierungseigenschaften der vier Übergangsreaktionen fest, welches Langzeit-Gleichgewicht sich zwischen den drei BO-Zuständen (annealt, degradiert und regeneriert) bei verschiedenen Temperaturen und Injektionsbedingungen einstellt. Sowohl Simulationen als auch experimentelle Untersuchungen konnten bestätigen, dass sich die BO-Defekte unter realen Beleuchtungsbedingungen im Langzeit-Gleichgewicht fast ausschließlich im regenerierten Zustand befinden. Dieses Ergebnis ist von zentraler Bedeutung für die Beurteilung der Langzeitstabilität der Leistung installierter Solaranlagen. Die Destabilisierung im Dunkeln erwies sich ebenfalls als irrelevant während der typischen Betriebsdauer von Solarzellen. Folglich kann die durch die Regeneration erreichte Bevölkerung des regenerierten Zustands der BO-Defekte als stabil angesehen werden. Ein zuverlässiges und industriell umsetzbares Regenerationsverfahren besitzt also hohe wirtschaftliche Relevanz.

Da im Laufe dieser Arbeit die Kinetik der BO-Regeneration an vielen Proben untersucht werden sollte, die sich bezüglich ihres Materials oder der auf sie angewandten Prozesse unterscheiden, musste sicher gestellt werden, dass trotz dieser Unterschiede die Vergleichbarkeit der Proben gewährleistet ist. Aus diesem Grund wurde empirisch eine Korrektur erarbeitet, die prozess- oder materialbedingte Injektionsunterschiede in unter den gleichen Bedingungen regenerierten Proben

ausgleicht. Diese Korrektur bildete die Grundlage für alle weiteren Vergleiche zwischen der Regenerationskinetik verschiedener Proben und eröffnete die Möglichkeit für die darauf folgenden vielfältigen Untersuchungen zum Einfluss der Wasserstoffkonzentration auf die Regenerationskinetik. Dabei wurden verschiedene bei der Zellherstellung zentrale Prozessschritte abgedeckt und der Nachweis geführt, dass ohne Wasserstoff keine BO-Regeneration möglich zu sein scheint. Zu den zentralen Ergebnissen gehört dabei die Erkenntnis, dass die Fähigkeit von Oberflächenbeschichtungen, während Hochtemperatur-Feuerschritten atomaren Wasserstoff an das Si-Volumen abzugeben, Voraussetzung für das Stattfinden von BO-Regeneration ist, es sei denn, alternative Hydrogenierungsverfahren kommen zum Einsatz. Darauf basierend bestimmt dann die genaue Ausgestaltung des Feuerprozesses die Kinetik anschließender Regenerationsprozesse. Insbesondere erwiesen sich hohe Maximaltemperaturen und hohe Abkühlraten als sehr vorteilhaft. Eine mögliche Erklärung liefert der Einfluss dieser Parameter auf die Wasserstoffkonzentration im Siliziumvolumen bzw. auf dessen Bindungskonfigurationen nach Abschluss des Feuerprozesses.

Zusätzlich dazu stellte sich heraus, dass Vortemperschritte bei mittleren Temperaturen im Bereich zwischen 200°C und 400°C je nach genauer Temperatur und Dauer anschließende Regenerationsprozesse sowohl negativ als auch positiv beeinflussen können. Deshalb wurde eine Beteiligung mehrerer konkurrierender Reaktionen innerhalb des Si-Volumens postuliert, welche sich auf den Bindungszustand von Wasserstoff auswirken können. Dieser bestimmt dann wiederum, ob und in welcher Menge Wasserstoff unter Regenerationsbedingungen innerhalb des Siliziums in einen mobilen Zustand überführt werden kann. Die Resultate werfen ein neues Licht auf die Frage, wie es überhaupt möglich ist, dass bei Temperaturen ab ~60°C eine Reaktion ablaufen kann, in die womöglich atomarer Wasserstoff involviert ist, welcher bei solchen Temperaturen normalerweise kaum vorhanden sein dürfte. Ein Erklärungsansatz stellt die Injektionsabhängigkeit der Bindungsenergie von BH-Paaren dar. Deren Aufbrechen wurde als eine mögliche H-Quelle unter Regenerationsbedingungen identifiziert, was auch ein wesentlicher Grund dafür sein könnte, warum die Regenerationsreaktion nur unter Ladungsträgerinjektion ablaufen kann. Dies ist ein Kernpunkt der vorliegenden Arbeit, der schließlich ein wasserstoffbasiertes Modell der BO-Regeneration überhaupt erst nahe legt.

Bezüglich der Materialabhängigkeit der Regenerationskinetik wurde ein Verfahren zur numerischen Trennung verschiedener gleichzeitig auftretender Einflussgrößen vorgestellt und auf Materialien angewendet, die verschiedene Konzentrationen verschiedener Dotanden aufwiesen. Dies führte zu dem Ergebnis, dass mehrere Verunreinigungen, insbesondere aber nicht nur die Akzeptoren Bor und Gallium, in Abhängigkeit ihrer Konzentration im Si-Kristall die BO-Regeneration verzögern. Es wurde diskutiert, wie die Wechselwirkung zwischen unterschiedlichen Verunreinigungen und Wasserstoff in seinen verschiedenen Ladungszuständen in Silizium sowohl die während der BO-Regeneration zur Verfügung stehende Menge Wasserstoff als auch dessen Mobilität und damit schließlich die Regenerationsrate beeinflussen kann.

Aus der Kombination dieser experimentellen Resultate wurde das H-Modell der BO-Regeneration entwickelt, in dessen Mittelpunkt die Annahme steht, dass die BO-Regeneration der H-Passivierung von rekombinationsaktiven BO-Defekten entspricht. Dies erfordert das Vorhandensein einer ausreichenden Menge mobilen Wasserstoffs unter Regenerationsbedingungen. Zum einen ist also

grundsätzlich eine hohe H-Konzentration im Si-Volumen von Vorteil. Da aber nur atomarer Wasserstoff eine ausreichende Mobilität besitzt, um die beobachteten Vorgänge erklären zu können, ist eine weitere notwendige Bedingung für eine erfolgreiche Umwandlung von BO-Defekten in den regenerierten Zustand, dass vor Beginn des Regenerationsverfahrens Wasserstoff in einem Bindungszustand gespeichert wird, aus dem er unter Regenerationsbedingungen gelöst werden kann. BH-Paare wurden als eine mögliche H-Quelle identifiziert, welche die notwendigen Bedingungen dafür erfüllt. Des Weiteren wurde vorgeschlagen, dass der Ladungszustand des atomaren Wasserstoffs in Silizium, welcher sich durch die für die Regeneration genutzte Beleuchtungsintensität manipulieren lässt, insofern eine entscheidende Rolle spielen könnte, als dass nur die Minderheitszustände H^0 (neutral) bzw. H^- (negativ geladen) mit dem positiv geladenen BO-Defekt im degradierten Zustand so interagieren können, dass es zu einer H-Passivierung des Defektes kommen kann. Dies kann ein weiterer Grund sein, warum die BO-Regeneration nur unter Ladungsträgerinjektion auftritt. Zusammenfassend konnte so ein Modell entwickelt werden, das eine mögliche Erklärung der Regenerationsreaktion bereitstellt und in Einklang mit allen bisherigen experimentellen Resultaten steht.

Die systematische Untersuchung verschiedener wichtiger Prozess- und Materialeigenschaften auf die Regenerationskinetik und das daraus abgeleitete Modell ermöglichte schließlich, den Ablauf des Regenerationsprozesses vorherzusagen und legte damit den Grundstein für die Beschleunigung des gesamten Verfahrens um mehrere Größenordnungen bis hin zur industriellen Realisierung. Einige Fragen, die mit der Übertragung der hier gewonnenen Ergebnisse auf das Regenerationsverhalten fertiger Solarzellen und -module aufkommen könnten, wurden inzwischen ebenfalls untersucht, verstanden und beantwortet [Hies 16].

Das Problem der rekombinationsaktiven BO-Defekte in kristallinem Silizium kann damit als gelöst betrachtet werden und es ist wahrscheinlich, dass künftige auf Cz-Silizium basierende B-dotierte Solarzellen einen Regenerationsprozess für BO-Defekte durchlaufen werden, der auf den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erfahrungen und Erkenntnissen basiert.

13 Ausblick

Es wurde nun zum ersten Mal ein Modell zur Erklärung der BO-Regeneration vorgestellt, das bereits viele Abhängigkeiten erklären kann, aber auch noch Fragen offen lässt. Für eine exaktere Formulierung der Modellvorstellung zur BO-Regeneration sind deshalb weitere experimentelle Untersuchungen vonnöten.

Zunächst wären Informationen darüber, wie sich die Regenerationsrate während des laufenden Regenerationsprozesses ändert, eine wichtige Grundlage für eine zuverlässige rechnerische Injektionskorrektur, die wiederum wichtig für die Vergleichbarkeit verschiedener Messergebnisse ist. Besonders aufschlussreich, aber auch kompliziert, wäre hier eine Messung der Regenerationsrate bei experimentell konstant gehaltenem Injektionsniveau.

Nicht weniger herausfordernd, aber auch interessant, dürfte die exakte Bestimmung des Zusammenhangs zwischen der Regenerationsrate und der tatsächlichen H-Konzentration bzw. der Konzentration der verschiedenen H-Ladungszustände im Si-Volumen unter Regenerationsbedingungen sein.

Zusätzlich gilt es, in Langzeitmessungen temperaturabhängig zu prüfen, ob eventuell doch eine, wenn auch sehr schwache, Regeneration von BO-Defekten in Proben möglich ist, die keinen Wasserstoff enthalten. Dazu ist eine Oberflächenpassivierung notwendig, die sowohl keinen Wasserstoff enthält und damit auch keinen ans Si-Volumen abgeben kann, als auch ausreichend stabil unter Ladungsträgerinjektion bei typischen Regenerationstemperaturen ist. Da eine solche Beschichtung bisher nicht bekannt ist, wäre die Nutzung einer nasschemischen Passivierung mit gewissen Einschränkungen ein gangbarer Weg. Daraus könnten für das physikalische Verständnis der BO-Regeneration vor allem insofern wertvolle Erkenntnisse gewonnen werden, als dass Hinweise auf eine eventuelle katalytische Wirkung des Wasserstoffs innerhalb des Prozesses der BO-Regeneration entstehen könnten (oder auch nicht).

Eine alternative Methode wäre der direkte, eventuell spektroskopische, Nachweis des Entstehens einer neuen H-Bindung während der Regeneration, die z.B. auf eine (BO)-H-Bindung zurückgeführt werden könnte. Auch wenn der (BO)-Defekt im degradierten Zustand bisher nicht nachgewiesen werden konnte, wäre es möglich, dass die Wechselwirkung mit Wasserstoff den Nachweis des regenerierten Zustands gestattet. Das Ersetzen von Wasserstoff durch Deuterium könnte dabei zusätzliche Informationen liefern.

Über all diesen Überlegungen steht letztlich das Problem, dass über die Funktionsweise der Defektpassivierung durch Wasserstoff in Silizium nur wenig bekannt ist. Über den besonderen Fall der metastabilen Defekte liegen dabei bisher gar keine Informationen vor. Dies stellt ein besonders interessantes Forschungsfeld dar, da die Ergebnisse nicht nur für den speziellen BO-Defekt von Interesse sind, sondern auch auf andere sich zeitlich verändernde Defekte anwendbar sein könnten.

Nicht zuletzt ermöglichen die neuesten Ergebnisse zum enormen Potential schneller Regenerationsvorgänge nun den nächsten Schritt, nämlich die Einführung der BO-Regeneration als Teil der industriellen Solarzellenproduktion. Hier wird Raum für weitere Optimierung des Regenerations-

verfahrens nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten sein. Vor allem aber macht es nun Sinn, andere, bisher weniger wichtige, Probleme bei der Zellfertigung anzugehen, um das Wirkungsgradpotential neuer Zellkonzepte optimal ausschöpfen zu können. Insbesondere stellt sich nun die Frage: Wenn BO-Defekte in kristallinen Si-Solarzellen kein Problem mehr darstellen, was limitiert dann auf dem neuen, sehr viel höheren, Niveau die Lebensdauer in Cz-Silizium?

Literaturverzeichnis

- [Aber 00] A. G. Aberle. "Surface passivation of crystalline silicon solar cells: a review". *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol. 8, No. 5, p. 473, 2000.
- [Adey 04] J. Adey, R. Jones, D. Palmer, P. Briddon, and S. Öberg. "Degradation of boron-doped Czochralski-grown silicon solar cells". *Physical Review Letters*, Vol. 93, No. 5, p. 055504, 2004.
- [ASTM 12] ASTM G173-03(2012). *Standard tables for reference solar spectral irradiances: Direct normal and hemispherical on 37° tilted surface*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
- [Beck 13] C. Beckh. *Untersuchungen zur Auswirkung von Licht und Temperatur auf die Regeneration Bor-Sauerstoff korrelierter Defekte*. Bachelor's thesis, University of Konstanz, 2013.
- [Bent 06] A. Bentzen, A. Holt, R. Kopecek, G. Stokkan, J. Christensen, and B. Svensson. "Gettering of transition metal impurities during phosphorus emitter diffusion in multicrystalline silicon solar cell processing". *Journal of Applied Physics*, Vol. 99, No. 9, p. 093509, 2006.
- [Beye 82] W. Beyer and H. Wagner. "Determination of the hydrogen diffusion coefficient in hydrogenated amorphous silicon from hydrogen effusion experiments". *Journal of Applied Physics*, Vol. 53, No. 12, p. 8745, 1982.
- [Bik 90] W. A. Bik, R. Linssen, F. Habraken, W. Van der Weg, and A. Kuiper. "Diffusion of hydrogen in low-pressure chemical vapor deposited silicon nitride films". *Applied Physics Letters*, Vol. 56, No. 25, p. 2530, 1990.
- [Blak 89] A. W. Blakers, A. Wang, A. M. Milne, J. Zhao, and M. A. Green. "22.8% efficient silicon solar cell". *Applied Physics Letters*, Vol. 55, No. 13, p. 1363, 1989.
- [Boeh 01] C. Boehme and G. Lucovsky. "Dissociation reactions of hydrogen in remote plasma-enhanced chemical-vapor-deposition silicon nitride". In: *AVS: Science and Technology of Materials, Interfaces, and Processing*, p. 2622, 2001.
- [Boeh 02] C. Boehme and G. Lucovsky. "Origins of silicon solar cell passivation by SiN_x:H anneal". *Journal of non-crystalline solids*, Vol. 299, p. 1157, 2002.
- [Borg 95] A. Borghesi, B. Pivac, A. Sassella, and A. Stella. "Oxygen precipitation in silicon". *Journal of Applied Physics*, Vol. 77, No. 9, p. 4169, 1995.
- [Both 05a] K. Bothe and J. Schmidt. "Fast-forming boron-oxygen-related recombination center in crystalline silicon". *Applied Physics Letters*, Vol. 87, No. 26, p. 262108, 2005.
- [Both 05b] K. Bothe, R. Sinton, and J. Schmidt. "Fundamental boron–oxygen-related carrier lifetime limit in mono- and multicrystalline silicon". *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol. 13, No. 4, p. 287, 2005.
- [Both 06] K. Bothe and J. Schmidt. "Electronically activated boron-oxygen-related recombination centers in crystalline silicon". *Journal of Applied Physics*, Vol. 99, No. 1, p. 013701, 2006.

- [Chen 13] P. Chen, X. Yu, X. Liu, X. Chen, Y. Wu, and D. Yang. “Experimental evidence of staggered oxygen dimers as a component of boron-oxygen complexes in silicon”. *Applied Physics Letters*, Vol. 102, No. 8, p. 082107, 2013.
- [Cran 10] R. S. Crandall. “Nature of the metastable boron–oxygen complex formation in crystalline silicon”. *Journal of Applied Physics*, Vol. 108, No. 10, p. 103713, 2010.
- [Cuev 97] A. Cuevas, M. Stocks, S. Armand, M. Stuckings, A. Blakers, and F. Ferrazza. “High minority carrier lifetime in phosphorus-gettered multicrystalline silicon”. *Applied Physics Letters*, Vol. 70, No. 8, p. 1017, 1997.
- [Dame 08] A. A. Dameron, S. D. Davidson, B. B. Burton, P. F. Carcia, R. S. McLean, and S. M. George. “Gas diffusion barriers on polymers using multilayers fabricated by Al₂O₃ and rapid SiO₂ atomic layer deposition”. *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, No. 12, p. 4573, 2008.
- [Dekk 05] H. Dekkers, L. Carnel, G. Beaucarne, and W. Beyer. “Diffusion mechanism of hydrogen through PECVD SiN_x:H for a fast defect passivation of mc-Si solar cells”. In: *Proceedings of the 20th EUPVSEC*, p. 721, 2005.
- [Ding 12] G. Dingemans, F. Einsele, W. Beyer, M. Van de Sanden, and W. Kessels. “Influence of annealing and Al₂O₃ properties on the hydrogen-induced passivation of the Si/SiO₂ interface”. *Journal of Applied Physics*, Vol. 111, No. 9, p. 093713, 2012.
- [Dubo 08a] S. Dubois, N. Enjalbert, and J. Garandet. “Slow down of the light-induced-degradation in compensated solar-grade multicrystalline silicon”. *Applied Physics Letters*, Vol. 93, No. 10, p. 103510, 2008.
- [Dubo 08b] S. Dubois, N. Enjalbert, J. Garandet, R. Monna, and J. Kraiem. “Light-induced degradation and regeneration in compensated upgraded metallurgical silicon”. In: *Proceedings of the 23rd EUPVSEC, Valencia, Spain*, p. 1437, 2008.
- [Eber 13] S. Ebert. *Untersuchungen zum Einfluss wasserstoffhaltiger Passivierschichten auf Bor-Sauerstoff korrelierte Defekte in Silizium*. Master’s thesis, University of Konstanz, 2013.
- [Erve 04] A. van Erven. Master’s thesis, Eindhoven University of Technology, 2004.
- [Estr 01] S. Estreicher, K. Wells, P. Fedders, and P. Ordejón. “Dynamics of interstitial hydrogen molecules in crystalline silicon”. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 13, No. 29, p. 6271, 2001.
- [Estr 99] S. Estreicher, J. Hastings, and P. Fedders. “Hydrogen-defect interactions in Si”. *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 58, No. 1, p. 31, 1999.
- [Fisc 74] H. Fischer and W. Pschunder. “Investigation of photon and thermal induced changes in silicon solar cells”. In: *Photovoltaic Specialists Conference, 10th, Palo Alto, California*, p. 404, 1974.
- [Fors 12] M. Forster, E. Fourmond, F. Rougieux, A. Cuevas, R. Gotoh, K. Fujiwara, S. Uda, and M. Lemiti. “Boron-oxygen defect in Czochralski-silicon co-doped with gallium and boron”. *Applied Physics Letters*, Vol. 100, No. 4, p. 042110, 2012.
- [Fors 14] M. Forster, P. Wagner, J. Degoulange, R. Einhaus, G. Galbiati, F. E. Rougieux, A. Cuevas, and E. Fourmond. “Impact of compensation on the boron and oxygen-related degradation of upgraded metallurgical-grade silicon solar cells”. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 120, p. 390, 2014.

- [Geil 11] J. Geilker, W. Kwapil, and S. Rein. "Light-induced degradation in compensated p-and n-type Czochralski silicon wafers". *Journal of Applied Physics*, Vol. 109, No. 5, p. 053718, 2011.
- [Glas 15] M. Gläser and D. Lausch. "Towards a quantitative model for BO-regeneration by means of charge state control of hydrogen". *Energy Procedia*, Vol. 77, p. 592, 2015.
- [Glun 01] S. W. Glunz, S. Rein, W. Warta, J. Knobloch, and W. Wettling. "Degradation of carrier lifetime in Cz silicon solar cells". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 65, No. 1, p. 219, 2001.
- [Glun 03] S. Glunz, E. Schaffer, S. Rein, K. Bothe, and J. Schmidt. "Analysis of the defect activation in Cz-silicon by temperature-dependent bias-induced degradation of solar cells". In: *Photovoltaic Energy Conversion, 2003. Proceedings of 3rd World Conference on*, p. 919, IEEE, 2003.
- [Goet 97] A. Goetzberger, B. Voß, and J. Knobloch. *Sonnenenergie: Photovoltaik: Physik und Technologie der Solarzelle*. Teubner, 1997.
- [Hahn 05] G. Hahn, A. Schoenecker, A. Burgers, R. Ginige, K. Cherkaoui, and D. Karg. "Hydrogen kinetics in crystalline silicon – PECVD SiN studies in mc and Cz silicon". In: *20th EUPVSEC, Barcelona, Spain*, p. 717, 2005.
- [Hahn 10] G. Hahn, M. Käs, and B. Herzog. "Hydrogenation in crystalline silicon materials for photovoltaic application". In: *Solid State Phenomena*, p. 343, Trans Tech Publ, 2010.
- [Hall 15] B. J. Hallam, P. G. Hamer, S. Wang, L. Song, N. Nampalli, M. D. Abbott, C. E. Chan, D. Lu, A. M. Wenham, and L. Mai. "Advanced hydrogenation of dislocation clusters and boron-oxygen defects in silicon solar cells". *Energy Procedia*, Vol. 77, p. 799, 2015.
- [Hall 52] R. N. Hall. "Electron-hole recombination in germanium". *Physical Review*, Vol. 87, No. 2, p. 387, 1952.
- [Hame 13] P. Hamer, B. Hallam, C. Chan, A. Wenham, A. Sugianto, M. Abbott, and S. Wenham. "Hydrogen passivation mechanisms in silicon solar cells". *Proceedings of the 28th EUPVSEC, Paris, France*, p. 982, 2013.
- [Hame 14] P. S. Hamer, B. Hallam, S. Wenham, and M. Abbott. "Manipulation of hydrogen charge states for passivation of p-type wafers in photovoltaics". *IEEE Journal of Photovoltaics*, Vol. 4, No. 5, p. 1252, 2014.
- [Hame 16] P. Hamer, B. Hallam, M. Abbott, C. Chan, N. Nampalli, and S. Wenham. "Investigations on accelerated processes for the boron–oxygen defect in p-type Czochralski silicon". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 145, p. 440, 2016.
- [Hano 83] J. Hanoka, C. Seager, D. Sharp, and J. Panitz. "Hydrogen passivation of defects in silicon ribbon grown by the edge-defined film-fed growth process". *Applied Physics Letters*, Vol. 42, No. 7, p. 618, 1983.
- [Harr 67] N. J. Harrick. *Internal reflection spectroscopy*. Harrick Scientific Corp., 1967.
- [Herg 06a] A. Herguth, G. Schubert, M. Kaes, and G. Hahn. "Avoiding boron-oxygen related degradation in highly boron doped Cz silicon". In: *Proceedings of the 21st EUPVSEC, Dresden, Germany*, p. 530, 2006.
- [Herg 06b] A. Herguth. *Degradationsuntersuchungen an verschiedenen Siliziumsolarzellentypen*. Diploma thesis, University of Konstanz, 2006.

- [Herg 06c] A. Herguth, G. Schubert, M. Kaes, and G. Hahn. “A new approach to prevent the negative impact of the metastable defect in boron doped Cz silicon solar cells”. In: *4th IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conference*, p. 940, 2006.
- [Herg 08] A. Herguth, G. Schubert, M. Käs, and G. Hahn. “Investigations on the long time behavior of the metastable boron–oxygen complex in crystalline silicon”. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol. 16, No. 2, p. 135, 2008.
- [Herg 10] A. Herguth and G. Hahn. “Kinetics of the boron-oxygen related defect in theory and experiment”. *Journal of Applied Physics*, Vol. 108, No. 11, p. 114509, 2010.
- [Herg 15] A. Herguth, R. Horbelt, S. Wilking, R. Job, and G. Hahn. “Comparison of BO Regeneration Dynamics in PERC and Al-BSF Solar Cells”. *Energy Procedia*, Vol. 77, p. 75, 2015.
- [Herr 01] C. Herring, N. Johnson, and C. G. Van de Walle. “Energy levels of isolated interstitial hydrogen in silicon”. *Physical Review B*, Vol. 64, No. 12, p. 125209, 2001.
- [Herr 90] C. Herrero, M. Stutzmann, A. Breitschwerdt, and P. Santos. “Trap-limited hydrogen diffusion in doped silicon”. *Physical Review B*, Vol. 41, No. 2, p. 1054, 1990.
- [Herz 07] B. Herzog, B. Raabe, and G. Hahn. “Bulk hydrogenation in mc-Si by PECVD SiN_x deposition only”. *Proceedings of the 22nd EUPVSEC, Milan, Italy*, p. 1722, 2007.
- [Hies 16] H. Hieslmair. “Time constants of degradation, Regeneration, and destabilization of the B-O related defect”. In: *43rd IEEE PVSC, Portland, USA*, 2016.
- [Hong 03] J. Hong, W. Kessels, W. Soppe, A. Weeber, W. Arnoldbik, and M. Van de Sanden. “Influence of the high-temperature firing step on high-rate plasma deposited silicon nitride films used as bulk passivating antireflection coatings on silicon solar cells”. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, Vol. 21, No. 5, p. 2123, 2003.
- [Ibac 09] H. Ibach and H. Lüth. *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*. Springer-Verlag, 2009.
- [Jian 03] F. Jiang, M. Stavola, A. Rohatgi, D. Kim, J. Holt, H. Atwater, and J. Kalejs. “Hydrogenation of Si from SiN_x(H) films: Characterization of H introduced into the Si”. *Applied Physics Letters*, Vol. 83, No. 5, p. 931, 2003.
- [John 85] N. Johnson and M. Moyer. “Absence of oxygen diffusion during hydrogen passivation of shallow-acceptor impurities in single-crystal silicon”. *Applied Physics Letters*, Vol. 46, No. 8, p. 787, 1985.
- [John 91a] N. Johnson, C. Doland, F. Ponce, J. Walker, and G. Anderson. “Hydrogen in crystalline semiconductors: A review of experimental results”. *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 170, No. 1, p. 3, 1991.
- [John 91b] N. Johnson and C. Herring. “Migration of the H₂* complex and its relation to H⁻ in n-type silicon”. *Physical Review B*, Vol. 43, No. 17, p. 14297, 1991.
- [Jone 99] R. Jones, B. Coomer, J. P. Goss, B. Hourahine, and A. Resende. “The interaction of hydrogen with deep level defects in silicon”. In: *Solid State Phenomena*, p. 173, Trans Tech Publ, 1999.
- [Karg 04] D. Karg, H. Charifi, G. Pensl, M. Schulz, and G. Hahn. “Determination of the oxygen, carbon and vacancy concentration in solar-grade silicon and correlation with the hydrogen diffusivity”. In: *19th EUPVSEC, Paris, France*, p. 709, 2004.

- [Kern 70] W. Kern. "Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology". *RCA review*, Vol. 31, p. 187, 1970.
- [Kim 80] Y. Kim, C. Drowley, and C. Hu. In: *Proceedings of the 14th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, San Diego, USA*, p. 596, 1980.
- [Kitt 69] C. Kittel, J. M. Gress, and A. Lessard. *Einführung in die Festkörperphysik*. Vol. 14, Oldenbourg München, 1969.
- [Klee 06] S. Kleekajai, F. Jiang, M. Stavola, V. Yelundur, K. Nakayashiki, A. Rohatgi, G. Hahn, S. Seren, and J. Kalejs. "Concentration and penetration depth of H introduced into crystalline Si by hydrogenation methods used to fabricate solar cells". *Journal of Applied Physics*, Vol. 100, No. 9, p. 093517, 2006.
- [Knob 96] J. Knobloch, S. Glunz, D. Biro, W. Warta, E. Schäffer, and W. Wettling. "Solar cells with efficiencies above 21% processed from Czochralski grown silicon". In: *5th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, p. 405, 1996.
- [Krug 11] G. Krugel, W. Wolke, J. Geilker, S. Rein, and R. Preu. "Impact of hydrogen concentration on the regeneration of light induced degradation". *Energy Procedia*, Vol. 8, p. 47, 2011.
- [Lanf 78] W. Lanford and M. Rand. "The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride". *Journal of Applied Physics*, Vol. 49, No. 4, p. 2473, 1978.
- [Leit 98] A. Leitch, V. Alex, and J. Weber. "Raman spectroscopy of hydrogen molecules in crystalline silicon". *Physical Review Letters*, Vol. 81, No. 2, p. 421, 1998.
- [Lenk 02] B. Lenkeit. *Elektronische und strukturelle Eigenschaften von Plasma-Siliziumnitrid zur Oberflächenpassivierung von siebgedruckten, bifazialen Silizium-Solarzellen*. PhD thesis, University of Hannover, 2002.
- [Lim 08a] B. Lim, K. Bothe, and J. Schmidt. "Deactivation of the boron-oxygen recombination center in silicon by illumination at elevated temperature". *physica status solidi – Rapid Research Letters*, Vol. 2, No. 3, p. 93, 2008.
- [Lim 08b] B. Lim, S. Hermann, K. Bothe, J. Schmidt, and R. Brendel. "Permanent deactivation of the boron-oxygen recombination center in silicon solar cells". In: *Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, p. 1018, 2008.
- [Lim 09] B. Lim, A. Liu, D. Macdonald, K. Bothe, and J. Schmidt. "Impact of dopant compensation on the deactivation of boron-oxygen recombination centers in crystalline silicon". *Applied Physics Letters*, Vol. 95, No. 23, p. 232109, 2009.
- [Lim 10a] B. Lim, K. Bothe, and J. Schmidt. "Impact of oxygen on the permanent deactivation of boron-oxygen-related recombination centers in crystalline silicon". *Journal of Applied Physics*, Vol. 107, No. 12, p. 123707, 2010.
- [Lim 10b] B. Lim, F. Rougieux, D. Macdonald, K. Bothe, and J. Schmidt. "Generation and annihilation of boron-oxygen-related recombination centers in compensated p- and n-type silicon". *Journal of Applied Physics*, Vol. 108, No. 10, p. 103722, 2010.
- [Lim 11a] B. Lim, K. Bothe, and J. Schmidt. "Accelerated deactivation of the boron-oxygen-related recombination centre in crystalline silicon". *Semiconductor Science and Technology*, Vol. 26, No. 9, p. 095009, 2011.
- [Lim 11b] B. Lim. *Boron-oxygen related recombination centers in crystalline silicon and the effects of dopant-compensation*. PhD thesis, University of Hannover, 2011.

- [Lude 99] R. Lüdemann. "Hydrogen passivation of multicrystalline silicon solar cells". *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 58, No. 1, p. 86, 1999.
- [Macd 11] D. Macdonald, A. Liu, A. Cuevas, B. Lim, and J. Schmidt. "The impact of dopant compensation on the boron–oxygen defect in p-and n-type crystalline silicon". *physica status solidi (a)*, Vol. 208, No. 3, p. 559, 2011.
- [Maha 99] S. Mahajan and K. SreeHarsha. *Principles of growth and processing of semiconductors*. McGraw-Hill Science, Engineering & Mathematics, 1999.
- [Mark 95] V. Markevich, M. Suezawa, and K. Sumino. "Optical absorption due to vibration of hydrogen-oxygen pairs in silicon". In: *Materials Science Forum*, p. 915, Trans Tech Publ, 1995.
- [McQu 93] S. McQuaid, M. Binns, R. Newman, E. Lightowers, and J. Clegg. "Solubility of hydrogen in silicon at 1300°C". *Applied physics letters*, Vol. 62, No. 14, p. 1612, 1993.
- [Mikk 85] J. Mikkelsen Jr. "Atomic deuterium passivation of boron acceptor levels in silicon crystals". *Applied Physics Letters*, Vol. 46, No. 9, p. 882, 1985.
- [Muen 09] K. Muenzer. "Hydrogenated silicon nitride for regeneration of light induced degradation.". In: *24th EU PVSEC, Hamburg, Germany*, p. 1558, 2009.
- [Muri 11] L. Murin, E. Tolkacheva, V. Markevich, A. Peaker, B. Hamilton, E. Monakhov, B. Svensson, J. Lindström, P. Santos, and J. Coutinho. "The oxygen dimer in Si: Its relationship to the light-induced degradation of Si solar cells". *Applied Physics Letters*, Vol. 98, No. 18, p. 182101, 2011.
- [Namp 15] N. Nampalli, B. Hallam, C. Chan, M. Abbott, and S. Wenham. "Evidence for the role of hydrogen in the stabilization of minority carrier lifetime in boron-doped Czochralski silicon". *Applied Physics Letters*, Vol. 106, No. 17, p. 173501, 2015.
- [Newm 99] R. Newman, R. Pritchard, J. Tucker, and E. Lightowers. "The dipole moments of H₂, HD and D₂ molecules and their concentrations in silicon". *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 273, p. 164, 1999.
- [Nick 99] N. H. Nickel. *Hydrogen in semiconductors II*. Elsevier, 1999.
- [Niew 15] T. Niewelt, J. Schön, J. Broisch, W. Warta, and M. Schubert. "Electrical characterization of the slow boron oxygen defect component in Czochralski silicon". *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, Vol. 9, No. 12, p. 692, 2015.
- [Niew 16] T. Niewelt, J. Schön, J. Broisch, S. Rein, J. Haunschild, W. Warta, and M. C. Schubert. "Experimental Proof of the Slow Light-Induced Degradation Component in Compensated n-Type Silicon". In: *Solid State Phenomena*, p. 102, Trans Tech Publ, 2016.
- [Pank 84] J. Pankove, R. Wance, and J. Berkeyheiser. "Neutralization of acceptors in silicon by atomic hydrogen". *Applied Physics Letters*, Vol. 45, No. 10, p. 1100, 1984.
- [Pank 91] J. I. Pankove and N. M. Johnson. "Introduction to hydrogen in semiconductors". *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 34, p. 1, 1991.
- [Pat 88] B. D. Patterson. "Muonium states in semiconductors". *Reviews of Modern Physics*, Vol. 60, No. 1, p. 69, 1988.

- [Pear 87] S. Pearton, J. Corbett, and T. Shi. "Hydrogen in crystalline semiconductors". *Applied Physics A*, Vol. 43, No. 3, p. 153, 1987.
- [Prit 97] R. Pritchard, M. Ashwin, J. Tucker, R. Newman, E. Lightowers, M. Binns, S. McQuaid, and R. Falster. "Interactions of hydrogen molecules with bond-centered interstitial oxygen and another defect center in silicon". *Physical Review B*, Vol. 56, No. 20, p. 13118, 1997.
- [Prit 98] R. Pritchard, M. Ashwin, J. Tucker, and R. Newman. "Isolated interstitial hydrogen molecules in hydrogenated crystalline silicon". *Physical Review B*, Vol. 57, No. 24, p. R15048, 1998.
- [Prit 99] R. Pritchard, J. Tucker, R. Newman, and E. Lightowers. "Hydrogen molecules in boron-doped crystalline silicon". *Semiconductor Science and Technology*, Vol. 14, No. 1, p. 77, 1999.
- [Rein 00] S. Rein, J. Knobloch, and S. Glunz. "Analysis of the high-temperature improvement of Cz-silicon". In: *Proceedings of the 16th EUPVSEC, Glasgow, UK*, p. 1201, 2000.
- [Rein 02] S. Rein, T. Rehrl, W. Warta, S. Glunz, and G. Willeke. "Electrical and thermal properties of the metastable defect in boron-doped Czochralski silicon (Cz-Si)". In: *Proceedings of the 17th EUPVSEC Munich, Germany*, p. 1555, 2002.
- [Rein 03] S. Rein and S. Glunz. "Electronic properties of the metastable defect in boron-doped Czochralski silicon: Unambiguous determination by advanced lifetime spectroscopy". *Applied Physics Letters*, Vol. 82, No. 7, p. 1054, 2003.
- [Rein 06] S. Rein. *Lifetime spectroscopy: a method of defect characterization in silicon for photovoltaic applications*. Vol. 85, Springer Science & Business Media, 2006.
- [Romi 05] I. G. Romijn, H. Rieffe, A. Weeber, and W. Soppe. "Passivating MC-Si solar cells using SiN_x:H: How to tune to maximum efficiencies". *Proceedings of the 20th EU PVSEC, Barcelona*, 2005.
- [Roug 11] F. Rougieux, B. Lim, J. Schmidt, M. Forster, D. Macdonald, and A. Cuevas. "Influence of net doping, excess carrier density and annealing on the boron oxygen related defect density in compensated n-type silicon". *Journal of Applied Physics*, Vol. 110, No. 6, p. 063708, 2011.
- [Sah 83] C.-T. Sah, J. Y.-C. Sun, and J. J.-T. Tzou. "Deactivation of the boron acceptor in silicon by hydrogen". *Applied Physics Letters*, Vol. 43, No. 2, p. 204, 1983.
- [Sche 42] E. Scheil. "Bemerkungen zur Schichtkristallbildung". *Zeitschrift für Metallkunde*, Vol. 34, No. 3, p. 70, 1942.
- [Schm 02] J. Schmidt, K. Bothe, and R. Hezel. "Formation and annihilation of the metastable defect in boron-doped Czochralski silicon". In: *Record of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, p. 178, 2002.
- [Schm 03] J. Schmidt, K. Bothe, and R. Hezel. "Comprehensive analysis of the impact of boron and oxygen on the metastable defect in Cz silicon". In: *Proceedings of the 3rd WCPEC, Osaka, Japan*, p. 1073, 2003.
- [Schm 04] J. Schmidt and K. Bothe. "Structure and transformation of the metastable boron-and oxygen-related defect center in crystalline silicon". *Physical Review B*, Vol. 69, No. 2, p. 024107, 2004.
- [Schm 97] J. Schmidt, A. G. Aberle, and R. Hezel. "Investigation of carrier lifetime instabilities in Cz-grown silicon". In: *Conference Record of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, p. 13, IEEE, 1997.

- [Schu 10] T. Schutz-Kuchly, J. Veirman, S. Dubois, and D. Heslinga. "Light-Induced-Degradation effects in boron-phosphorus compensated n-type Czochralski silicon". *Applied Physics Letters*, Vol. 96, No. 9, p. 3505, 2010.
- [Seag 88] C. Seager and R. Anderson. "Real-time observations of hydrogen drift and diffusion in silicon". *Applied Physics Letters*, Vol. 53, No. 13, p. 1181, 1988.
- [Seag 91] C. Seager and R. Anderson. "Two-step debonding of hydrogen from boron acceptors in silicon". *Applied Physics Letters*, Vol. 59, No. 5, p. 585, 1991.
- [Sheo 08] M. Sheoran, D. S. Kim, A. Rohatgi, H. Dekkers, G. Beaucarne, M. Young, and S. Asher. "Hydrogen diffusion in silicon from plasma-enhanced chemical vapor deposited silicon nitride film at high temperature". *Applied Physics Letters*, Vol. 92, No. 17, p. 172107, 2008.
- [Shoc 52] W. Shockley and W. Read Jr. "Statistics of the recombinations of holes and electrons". *Physical Review*, Vol. 87, No. 5, p. 835, 1952.
- [Sint 96] R. A. Sinton, A. Cuevas, and M. Stuckings. "Quasi-steady-state photoconductance, a new method for solar cell material and device characterization". In: *Conference Record of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington, DC, USA*, p. 457, IEEE, 1996.
- [Solc 09] M. Solcansky, M. Machacek, J. Bousek, and A. Poruba. In: *Proceedings of the 24th EUPVSEC, Hamburg, Germany*, p. 1669, 2009.
- [Spie 95] M. Spiegel, P. Fath, K. Peter, B. Buck, G. Willeke, and E. Bucher. In: *Proceedings of the 13th EUPVSEC, Nice, France*, p. 421, 1995.
- [Stut 91] M. Stutzmann, W. Beyer, L. Tapfer, and C. Herrero. "States of hydrogen in crystalline silicon". *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 170, No. 1, p. 240, 1991.
- [Sun 15] C. Sun, F. E. Rougieux, and D. Macdonald. "A unified approach to modelling the charge state of monatomic hydrogen and other defects in crystalline silicon". *Journal of Applied Physics*, Vol. 117, No. 4, p. 045702, 2015.
- [Tave 85] A. Tavendale, D. Alexiev, and A. Williams. "Field drift of the hydrogen-related, acceptor-neutralizing defect in diodes from hydrogenated silicon". *Applied Physics Letters*, Vol. 47, No. 3, p. 316, 1985.
- [Tave 86] A. Tavendale, A. Williams, and S. Pearton. "Hydrogen injection and neutralization of boron acceptors in silicon boiled in water". *Applied Physics Letters*, Vol. 48, No. 9, p. 590, 1986.
- [Voro 10] V. V. Voronkov and R. Falster. "Latent complexes of interstitial boron and oxygen dimers as a reason for degradation of silicon-based solar cells". *Journal of Applied Physics*, Vol. 107, No. 5, p. 053509, 2010.
- [Voro 11] V. Voronkov, R. Falster, K. Bothe, B. Lim, and J. Schmidt. "Lifetime-degrading boron-oxygen centres in p-type and n-type compensated silicon". *Journal of Applied Physics*, Vol. 110, No. 6, p. 063515, 2011.
- [Voro 12] V. Voronkov, R. Falster, B. Lim, and J. Schmidt. "Permanent recovery of electron lifetime in pre-annealed silicon samples: A model based on Ostwald ripening". *Journal of Applied Physics*, Vol. 112, No. 11, p. 113717, 2012.

- [Voro 13] V. V. Voronkov, R. Falster, K. Bothe, and B. Lim. "Light-induced lifetime degradation in boron-doped Czochralski silicon: Are oxygen dimers involved?". *Energy Procedia*, Vol. 38, p. 636, 2013.
- [Voro 14] V. V. Voronkov and R. Falster. "Light-induced boron-oxygen recombination centres in silicon: understanding their formation and elimination". In: *Solid State Phenomena*, p. 3, Trans Tech Publ, 2014.
- [Wall 94] C. G. Van de Walle. "Energies of various configurations of hydrogen in silicon". *Physical Review B*, Vol. 49, No. 7, p. 4579, 1994.
- [Walt 12] D. Walter, B. Lim, K. Bothe, R. Falster, V. Voronkov, and J. Schmidt. "Impact of crystal growth on boron-oxygen defect formation". In: *Proceedings of the 27th EUPVSEC, Frankfurt, Germany*, p. 775, 2012.
- [Walt 16] D. C. Walter, B. Lim, and J. Schmidt. "Realistic efficiency potential of next-generation industrial Czochralski-grown silicon solar cells after deactivation of the boron–oxygen-related defect center". *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2016.
- [Weeb 04] A. Weeber, H. Rieffe, W. Sinke, and W. Soppe. "Structural and passivating properties of SiN_x:H deposited using different precursor gases". In: *Proceedings of the 19th EUPVSEC, Paris, France*, p. 1005, 2004.
- [Wier 56] A. van Wieringen and N. Warmoltz. "On the permeation of hydrogen and helium in single crystal silicon and germanium at elevated temperatures". *Physica*, Vol. 22, No. 6-12, p. 849, 1956.
- [Wild 14] M. Wilde and K. Fukutani. "Hydrogen detection near surfaces and shallow interfaces with resonant nuclear reaction analysis". *Surface Science Reports*, Vol. 69, No. 4, p. 196, 2014.
- [Wilk 13a] S. Wilking and A. Herguth. "Verfahren und Vorrichtung zum Herstellen eines Photovoltaikelements mit stabilisiertem Wirkungsgrad". *Patent*, No. DE11 2003 005 591.0, 2013.
- [Wilk 13b] S. Wilking, S. Ebert, A. Herguth, and G. Hahn. "Influence of hydrogen effusion from hydrogenated silicon nitride layers on the regeneration of boron-oxygen related defects in crystalline silicon". *Journal of Applied Physics*, Vol. 114, No. 19, p. 194512, 2013.
- [Wilk 13c] S. Wilking, S. Ebert, A. Herguth, and G. Hahn. "Influence of short high temperature steps on the regeneration of boron–oxygen related defects". In: *Proceedings of the 28th EUPVSEC, Paris, France*, p. 34, 2013.
- [Wilk 13d] S. Wilking, A. Herguth, and G. Hahn. "Influence of hydrogen on the regeneration of boron-oxygen related defects in crystalline silicon". *Journal of Applied Physics*, Vol. 113, No. 19, p. 194503, 2013.
- [Wilk 13e] S. Wilking, A. Herguth, and G. Hahn. "Influence of hydrogenated passivation layers on the regeneration of boron-oxygen related defects". *Energy Procedia*, Vol. 38, p. 642, 2013.
- [Wilk 14a] S. Wilking, C. Beckh, S. Ebert, A. Herguth, and G. Hahn. "Influence of bound hydrogen states on BO-regeneration kinetics and consequences for high-speed regeneration processes". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 131, p. 2, 2014.
- [Wilk 14b] S. Wilking, J. Engelhardt, S. Ebert, C. Beckh, A. Herguth, and G. Hahn. "High speed Regeneration of BO-defects: Improving long-term solar cell performance within seconds". In: *Proceedings of the 29th EUPVSEC, Amsterdam, Netherlands*, p. 366, 2014.

- [Wilk 15] S. Wilking, M. Forster, A. Herguth, and G. Hahn. "From simulation to experiment: Understanding BO-regeneration kinetics". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 142, p. 87, 2015.
- [Wilk 16] S. Wilking, A. Herguth, and G. Hahn. "Of apples and oranges: Why comparing BO regeneration rates requires injection level correction". *Proceedings of the 32th EUPVSEC, Munich, Germany*, p. 487, 2016.
- [Woln 15] F. Wolny, T. Weber, G. Fischer, A. Herguth, and S. Wilking. "Enhanced stable regeneration of high efficiency Cz PERC Cells". *Energy Procedia*, Vol. 77, p. 546, 2015.
- [Yin 91] Z. Yin and F. Smith. "Free energy model for the analysis of bonding in a-Si_xN_yH_z alloys". *Journal of Vacuum Science & Technology A*, Vol. 9, No. 3, p. 972, 1991.
- [Zhan 90] S. Zhang, W. Jackson, and D. Chadi. "Diatomic-hydrogen-complex dissociation: A microscopic model for metastable defect generation in Si". *Physical Review Letters*, Vol. 65, No. 20, p. 2575, 1990.
- [Zhu 90] J. Zhu, N. Johnson, and C. Herring. "Negative-charge state of hydrogen in silicon". *Physical Review B*, Vol. 41, No. 17, p. 12354, 1990.
- [Zund 89] T. Zundel and J. Weber. "Dissociation energies of shallow-acceptor-hydrogen pairs in silicon". *Physical Review B*, Vol. 39, No. 18, p. 13549, 1989.
- [Zund 91] T. Zundel and J. Weber. "Boron reactivation kinetics in hydrogenated silicon after annealing in the dark or under illumination". *Physical Review B*, Vol. 43, No. 5, p. 4361, 1991.

Publikationen

S. Wilking, S. Ebert, C. Beckh, A. Herguth, and G. Hahn, “Of apples and oranges: Why comparing BO Regeneration rates requires injection level correction”, In: *Proceedings of the 32nd EUPVSEC, Munich, Germany*, 2016. (Oral presentation)

S. Wilking, M. Forster, A. Herguth, and G. Hahn. “From simulation to experiment: Understanding BO-regeneration kinetics”. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 142, p. 87, 2015. (Oral presentation at the 5th SiliconPV, Konstanz, Germany)

G. Hahn, S. Wilking, and A. Herguth. “BO-related defects: Overcoming bulk lifetime degradation in crystalline Si by regeneration”. In: *Solid State Phenomena*, p. 80, Trans. Tech. Publ., 2015.

A. Herguth, S. Wilking, R. Horbelt, S. Ebert, C. Beckh, G. Hahn, T. Niewelt, J. Broisch, M. Schubert, W. Warta, and F. Wolny. “Accelerating boron-oxygen related regeneration: Lessons learned from the BORNEO project”. In: *Proceedings of the 31th EUPVSEC, Hamburg, Germany*, p. 804, 2015.

F. Wolny, T. Weber, G. Fischer, A. Herguth, and S. Wilking. “Enhanced stable regeneration of high efficiency Cz PERC cells”. *Energy Procedia*, Vol. 77, p. 546, 2015.

A. Herguth, R. Horbelt, S. Wilking, R. Job, and G. Hahn. “Comparison of BO regeneration dynamics in PERC and Al-BSF Solar Cells”. *Energy Procedia*, Vol. 77, p. 75, 2015.

S. Wilking, J. Engelhardt, S. Ebert, C. Beckh, A. Herguth, and G. Hahn. “High speed regeneration of BO-defects: Improving long-term solar cell performance within seconds”. In: *Proceedings of the 29th EUPVSEC, Amsterdam, Netherlands*, p. 366, 2014. (Plenary presentation)

S. Wilking, A. Herguth, S. Ebert, C. Beckh, G. Hahn, “On the influence of hydrogen on the regeneration of boron-oxygen defects”, In: *Proceedings of the 24th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules, Breckenridge, Colorado, USA*, 2014. (Oral presentation)

S. Wilking, C. Beckh, S. Ebert, A. Herguth, and G. Hahn. “Influence of bound hydrogen states on BO-regeneration kinetics and consequences for high-speed regeneration processes”. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 131, p. 2, 2014. (Oral presentation at the 4th SiliconPV, s’Hertogenbosch, Netherlands)

S. Wilking, S. Ebert, A. Herguth, and G. Hahn. “Influence of hydrogen effusion from hydrogenated silicon nitride layers on the regeneration of boron-oxygen related defects in crystalline silicon”. *Journal of Applied Physics*, Vol. 114, No. 19, p. 194512, 2013.

S. Wilking, S. Ebert, A. Herguth, and G. Hahn. "Influence of short high temperature steps on the regeneration of boron–oxygen related defects". In: *Proceedings of the 28th EUPVSEC, Paris, France*, p. 34, 2013. (Oral presentation)

S. Wilking and A. Herguth, "Verfahren und Vorrichtung zum Herstellen eines Photovoltaikelements mit stabilisiertem Wirkungsgrad", Patent Nr. DE11 2003 005 591.0, 2013.

S. Wilking, A. Herguth, and G. Hahn. "Influence of hydrogenated passivation layers on the regeneration of boron-oxygen related defects". *Energy Procedia*, Vol. 38, p. 642, 2013. (Visual presentation at the 3rd SiliconPV, Hameln, Germany)

Y. Schiele, S. Wilking, F. Book, T. Wiedenmann, and G. Hahn. "Record efficiency of PhosTop solar cells from n-type Cz UMG silicon wafers". *Energy Procedia*, Vol. 38, p. 459, 2013.

S. Wilking, A. Herguth, and G. Hahn. "Influence of hydrogen on the regeneration of boron-oxygen related defects in crystalline silicon". *Journal of Applied Physics*, Vol. 113, No. 19, p. 194503, 2013.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die auf vielfältige Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, an erster Stelle der gesamten PV-Abteilung der Uni Konstanz. Mein besonderer Dank gilt außerdem

Axel Herguth, dafür, dass ich mich in „seiner“ Welt der BO-Regeneration aufgenommen hat und mir dort zur Seite stand, ohne meinen Bewegungsspielraum einzuengen. Das ist gewiss nicht einfach und war die Grundlage für eine erfolgreiche und freundschaftliche Zusammenarbeit über viele Jahre. Besonders dankbar bin ich auch dafür, dass er mich von ungeliebten Tätigkeiten verschont hat und ich mich so auf das konzentrieren konnte, was mir Spaß gemacht hat.

Giso Hahn für die Freiheit, dass ich mich in meinem Thema nach Belieben austoben durfte, für eine offene Tür, fachliche Erleuchtung und dafür, dass ich am NREL-Workshop in den USA teilnehmen durfte.

Philipp Keller, Susanne Fritz, Jan Ebser, Sebastian Joos, Nils Brinkmann und vielen mehr, mit denen ich eine wunderbare Zeit in Konstanz verbringen durfte.

Bärbel Rettenmaier, Axel Herguth und Philipp Keller für die kreative Lösung aller technischen Probleme.

Lisa Mahlstaedt und Josh Engelhardt für die unkomplizierte Hilfe bei der Probenherstellung.

Sebastian Joos für die Hilfe bei Computer-Problemen, bei der Probenherstellung und fürs gelassene Aushalten meiner Kommentare über sein Auto.

Cornelius Beckh und Sebastian Ebert für ihre umfangreiche Mitarbeit im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten und als Hiwis und die vielen, vielen Proben, die sie gemessen haben.

Stanislav Stoyanov für die Charakterisierung hunderter Lebensdauerproben.

Tim Niewelt für die konstruktive Zusammenarbeit im BORNEO-Projekt.

Bärbel Rettenmaier, Sybille Ohl und Leonard Kraus für das Ertragen der Kaffeemaschine in ihrem Büro und das Kümmern darum.

All jenen, die für die PV-Gruppe immer wieder nicht-selbstverständliche Aufgaben übernommen haben, die zwar viel Zeit kosten, sich aber lohnen: ohne sie wäre der Arbeitsalltag grau. Dazu gehören auch all jene, die mit Enthusiasmus versuchen, die Gruppe als Ganzes vorwärts zu bringen.

Allen, die dazu beigetragen haben, dass die PV-Gruppe vom dunklen Sonnenbühl in die schönen Büros an der Uni ziehen konnte.

Herrn Günter Schatz, ohne den ich diese Arbeit vermutlich nie begonnen hätte.

Meinen Eltern für jahrelange Unterstützung und unendlich viele Babysitter-Dienste, ohne die diese Seiten wohl noch immer leer wären.

Meinem Mann Benni für die Matlab-Hilfe und dafür, dass er meine Entscheidungen mitträgt, meine Launen aushält, mit mir Felsen erklettert und Länder durchwandert hat und gemeinsam mit mir die Gegenwart lebt und die Zukunft träumt.