

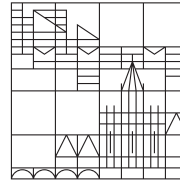
Langzeitstabilität der Ladungsträgerlebensdauer in
kristallinem p-Typ und n-Typ Silizium
bei Beleuchtung und erhöhter Temperatur

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

vorgelegt von
Melanie Mehler

an der

Universität
Konstanz



Mathematisch-Naturwissenschaftliche Sektion
Fachbereich Physik

Konstanz, 2025

Tag der mündlichen Prüfung: 27.06.2025

1. Referent: Prof. Dr. Giso Hahn

2. Referent: Prof. Dr. Lukas Schmidt-Mende

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Grundlegende Konzepte	5
1.1 Halbleitereigenschaften am Beispiel Silizium	5
1.1.1 Intrinsische Halbleiter	6
1.1.2 Dotierte Halbleiter	9
1.1.3 Kristallzucht und Kristalldefekte	10
1.2 Generation und Rekombination	14
1.2.1 Generation von Ladungsträgern	14
1.2.2 Rekombinationsmechanismen und effektive Lebensdauer . . .	15
1.2.3 Passivierung	25
1.3 Prinzip einer Solarzelle	27
1.3.1 Solarzellenparameter und deren Bestimmung	28
1.3.2 Einfluss der Minoritätsladungsträgerlebensdauer	30
1.3.3 Aufbau einer PERC-Solarzelle	31
1.4 Defekte und Degradationsphänomene in kristallinem Silizium	32
1.4.1 Bor-Sauerstoff korrelierte lichtinduzierte Degradation	33
1.4.2 Degradation unter Beleuchtung und erhöhter Temperatur . . .	34
1.4.3 Oberflächenbezogene Degradation	40
2 Methoden zur Probenpräparation und Analyse von Defekten in Silizium	43
2.1 Probenprozessierung	43
2.1.1 Ausgangsmaterial und Vorbehandlung	43
2.1.2 Gettern von Verunreinigungen mittels Phosphor-Diffusion . . .	46
2.1.3 Oberflächenpassivierung	47
2.1.4 Feuerschritt	48
2.2 Charakterisierungsmethoden	51
2.2.1 Bestimmung der rekombinationsabhängigen Parameter	51
2.2.2 Photolumineszenz	56

2.2.3	Degradation bei konstanter Ladungsträgerinjektion	58
2.2.4	Nachweismethoden von Wasserstoff	60
3	Langzeitstabilität der Lebensdauer in verschiedenen p-Typ Si-Materialien	67
3.1	Einfluss von gezielten Aluminiumverunreinigungen in Silizium	68
3.1.1	Variation der Aluminiumkonzentration	68
3.1.2	Variation der Behandlungsbedingungen	90
3.1.3	Barrierewirkung von $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schichten	97
3.1.4	Einfluss von Temperaturbehandlungen im RTP-Ofen	107
3.2	Einfluss der Gallium-Dotierung in Silizium	116
3.2.1	Variation der Behandlungsbedingungen	116
3.2.2	Auswirkung von Phosphorgettern	124
3.2.3	Einfluss des Feuerprozesses im Gürtelofen	126
3.2.4	Degradation und Regeneration in Ga-Al-dotiertem Silizium . .	131
4	Langzeitstabilität der Lebensdauer in n-Typ Si-Material	137
4.1	Bisherige Untersuchungen zur Langzeitstabilität in n-Typ Silizium . .	138
4.2	Einfluss der Behandlungsbedingungen	140
4.2.1	Variation der Behandlungstemperatur	142
4.2.2	Degradation unter isoinjektiven Bedingungen	146
4.3	Einfluss von Temperatur- und Prozessschritten	148
4.3.1	Einfluss der Peak-Feuertemperatur	149
4.3.2	Temperaturbehandlung vor dem Feuerprozess	158
	Zusammenfassung und Ausblick	171
	Publikationen	177
	Literaturverzeichnis	I
	Anhang	XXI

Einleitung

Der weltweite Energiebedarf steigt stetig und stellt eine der zentralen Herausforderungen unserer Zeit dar. Geopolitische Krisen und Lieferkettenstörungen lassen die Energiepreise massiv ansteigen [1, 2]. Besonders die globale Energiekrise 2021-2023, ausgelöst durch Versorgungsengpässe und den russischen Überfall auf die Ukraine, hat gezeigt, wie abhängig viele Länder noch immer von fossilen Energieträgern sind. Neben den wirtschaftlichen Risiken führen fossile Energieträger zu gravierenden Umweltproblemen durch den Ausstoß von CO₂ bei der Verbrennung. Laut dem IPCC-Bericht (2023) [3] muss die globale Erwärmung auf unter 1,5°C begrenzt werden, um irreversible Schäden an Ökosystemen, steigende Meeresspiegel und extreme Wetterereignisse zu vermeiden. Um dieses Ziel zu erreichen, ist eine drastische Reduktion der CO₂-Emissionen erforderlich, insbesondere im Energiesektor, der für etwa 25% der globalen Treibhausgasemissionen verantwortlich ist [4].

Eine der vielversprechendsten Lösungen ist der Ausbau erneuerbarer Energien wie der Photovoltaik. Sie ermöglicht die direkte Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie und ist eine der am schnellsten wachsenden Technologien zur Energiegewinnung [5]. Laut der International Energy Agency (IEA) [6] wird die installierte PV-Kapazität voraussichtlich bis 2027 die Leistung von Kohlekraftwerken übertreffen und damit zur weltweit größten Stromerzeugungskapazität werden. Zwischen 2010 und 2020 sind zudem die gewichteten durchschnittlichen Stromgestehungskosten für neu in Betrieb genommene PV-Anlagen um 85% gefallen, wodurch die Photovoltaik zu einer der wirtschaftlich attraktivsten Energiequellen wurde [7, 8]. Darüber hinaus trägt sie entscheidend dazu bei, die Abhängigkeit von fossilen Energieträgern zu verringern und langfristig eine nachhaltige Energieversorgung zu gewährleisten.

Ein zentrales Problem ist die Leistungsminderung von Solarzellen während des Betriebs. Im Laufe der Zeit wurden zahlreiche Defekte identifiziert, die zu einer signifikanten Effizienzreduktion von siliziumbasierten Solarmodulen führen können [9–

12]. Neben umweltbedingten Schäden können auch Defekte im kristallinen Siliziummaterial selbst auftreten. Ein entscheidender Parameter zur Bewertung der Materialqualität ist die Lebensdauer der Ladungsträger. Ihre Langzeitstabilität ist für die Leistungsfähigkeit von Solarzellen von zentraler Bedeutung, da sie direkt mit der Effizienz zusammenhängt. Zu den bekannten Phänomenen, die die Lebensdauer beeinflussen, zählen die Assoziation und Dissoziation von Eisen-Akzeptor-Paaren [13] sowie die Bor-Sauerstoff-korrelierte lichtinduzierte Degradation [14]. Während einige dieser Mechanismen gut erforscht und vermeidbar sind, treten mit der Entwicklung neuer Zelltechnologien und steigenden Wirkungsgraden zunehmend weitere leistungsbegrenzende Defekte auf, die bislang nur unzureichend verstanden sind. Ein solcher Defekt ist die Degradation bei Beleuchtung und erhöhter Temperatur (LeTID, engl. *light and elevated temperature induced degradation*) [15], die in Verbindung mit dem Vorhandensein von Wasserstoff in Silizium steht. Dabei kann die Zelleffizienz durch LeTID um bis zu 10% sinken [16–18]. Während Degradationsphänomene wie LeTID bisher vor allem in p-Typ Silizium untersucht wurde, zeigen neuere Studien [19–22], dass auch n-Typ Silizium nicht frei von Degradationsmechanismen ist.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, ein tieferes Verständnis der Prozess- und Materialabhängigkeit der Langzeitstabilität in monokristallinen Silizium zu gewinnen. Es wird untersucht, inwieweit die Degradationsmechanismen im verwendeten Wafermaterial selbst sowie in spezifischen Schritten der Solarzellenfertigung, insbesondere Hochtemperaturprozessen, zu finden sind. Durch die gezielte Verknüpfung dieser Aspekte soll ein umfassendes Verständnis der Langzeitstabilität entstehen, um Degradationsmechanismen besser zu verstehen und deren Reduzierung oder Vermeidung zu ermöglichen. Besonderes Augenmerk liegt auf den Wechselwirkungen zwischen Verunreinigungselementen wie Aluminium, Gallium und Phosphor im Wafermaterial mit Wasserstoff aus der Passivierungsschicht.

Kapitel 1 behandelt die für diese Arbeit relevanten physikalischen Grundlagen. Nach einer Einführung in die Eigenschaften von kristallinem Silizium wird die Generation und Rekombination der Ladungsträger erläutert. Dabei werden die verschiedenen Mechanismen der Ladungsträgerrekombinationen im Volumen und an der Oberfläche beschrieben. Anschließend wird die effektive Lebensdauer als Parameter zur Bewertung der Materialqualität eingeführt. Daraufhin folgt eine kurze Darstellung

des Funktionsprinzips einer Solarzelle, einschließlich des Einflusses der Ladungsträgerlebensdauer auf die Solarzelleffizienz. Abschließend wird ein Überblick über die am häufigsten beobachteten lichtinduzierten Degradationsphänomene gegeben.

Kapitel 2 beschreibt die experimentelle Vorgehensweise sowie die Methoden zur Charakterisierung der Langzeitstabilität der Ladungsträgerlebensdauer in kristallinem Silizium. Nach einer Übersicht über die einzelnen Prozessschritte zur Probenherstellung werden die verwendeten Charakterisierungsmethoden detailliert erläutert. Dazu gehören die Messung der effektiven Lebensdauer und die Bestimmung der Sättigungsstromdichte mittels Photoleitfähigkeitsmessung sowie die Analyse der Proben mittels Photolumineszenz. Ergänzend wird die experimentelle Durchführung der Degradation unter konstanter Beleuchtung und Ladungsträgerinjektion beschrieben. Abschließend werden Verfahren zur Detektion von Wasserstoff im Siliziumvolumen vorgestellt.

In **Kapitel 3** wird das Langzeitstabilitätsverhalten der Ladungsträgerlebensdauer in verschiedenen p-Typ Materialien untersucht, mit besonderem Fokus auf die Dotierstoffe Aluminium und Gallium. Dabei werden Einflussfaktoren wie unterschiedliche Dotierstoffkonzentrationen, prozessbedingte Faktoren sowie verschiedene Behandlungsmethoden untersucht. Zudem wird untersucht, welchen Einfluss AlO_x -Passivierungsschichten auf den Wasserstoffgehalt im Siliziumvolumen haben. Auch das Temperaturprofil des Feuerschritts sowie Hochtemperaturprozesse im RTP-Ofen werden hinsichtlich ihrer Wirkung auf den Wasserstoffgehalt analysiert.

In **Kapitel 4** wird die Langzeitstabilität der Ladungsträgerlebensdauer in Phosphor-dotiertem n-Typ Silizium untersucht. Nach einem Überblick über die bisherigen Degradationsstudien in n-dotiertem Silizium wird der Einfluss der Behandlungstemperatur und Injektion betrachtet. Zudem wird untersucht, wie der H-Gehalt im Siliziumvolumen, der durch das Feuertemperaturprofil beeinflusst werden kann, das Degradations- und Regenerationsverhalten beeinflusst. Zusätzlich wird der Einfluss von Hochtemperaturprozessen wie Tabula Rasa oder Getterschritten auf die Stabilität untersucht. Zur Analyse des Wasserstoffs und der Defekte nach einem Feuerprozess werden Fourier-Transform-Infrarotspektroskopiemessungen durchgeführt. Zudem wird die injektionsaufgelöste Lebensdauer untersucht, um weitere Erkenntnisse zu den Defektparametern zu gewinnen.

1 Grundlegende Konzepte

In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen behandelt, die für diese Arbeit relevant sind. Kapitel 1.1 behandelt die Halbleitereigenschaften von kristallinem Silizium, einschließlich des Verhaltens der Ladungsträger im thermischen Gleichgewicht, der Dotierung sowie der Kristallzuchtverfahren und der dabei entstehenden Kristalldefekte in monokristallinem Silizium. Kapitel 1.2 widmet sich der Generation und Rekombination von Ladungsträgern. Nach einer Einführung in die verschiedenen Rekombinationsmechanismen im Volumen und an der Oberfläche wird die effektive Lebensdauer als Maß für die Materialqualität definiert. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Charakterisierung von Lebensdauerproben ohne Metallisierung im Hinblick auf ihr Langzeitstabilitätsverhalten. Da das Degradations- und Regenerationsverhalten auch auf der Ebene von Solarzellen untersucht wird, beschreibt Kapitel 1.3 zum allgemeinen Verständnis kurz das Funktionsprinzip einer Solarzelle sowie den Einfluss der Ladungsträgerlebensdauer auf deren Effizienz. Abschließend gibt Kapitel 1.4 einen Überblick über die für diese Arbeit relevanten Degradationsphänomene.

Eine umfassende Darstellung der grundlegenden Physik von Solarzellen findet sich in Lehrbüchern wie [23–27], auf denen einige Abschnitte dieses Kapitels basieren.

1.1 Halbleitereigenschaften am Beispiel Silizium

Die folgenden Unterkapitel behandeln die grundlegenden Eigenschaften von Halbleitern am Beispiel von Silizium. Über 90% der weltweit installierten Solarzellen bestehen aus Silizium (Si) [28], das nach Sauerstoff (O) das zweithäufigste Element in der Erdkruste ist. Aufgrund der hohen Verfügbarkeit sowie der physikalischen und chemischen Eigenschaften wird Silizium in zahlreichen Technologiebereichen, wie in der Mikroelektronik und der Photovoltaik, genutzt.

1.1.1 Intrinsische Halbleiter

Silizium ist ein indirekter Halbleiter der vierten Hauptgruppe mit einer Bandlücke von $E_g = 1,12 \text{ eV}$ bei einer Temperatur von $T = 300 \text{ K}$ [25]. Die Si-Atome gehen kovalente Bindungen mit den vier nächsten Nachbarn ein und kristallisieren in einer Diamantstruktur, die als zwei miteinander verbundene kubisch-flächenzentrierte Gitter beschrieben werden kann. Diese kovalenten Bindungen entstehen durch sp^3 -Hybridisierung, was bedeutet, dass die Elektronen in vier gleichwertigen Hybridorbitalen angeordnet sind, die in Richtung der vier nächsten Nachbaratome zeigen.

In einem Kristallgitter wie Si bewegen sich die Elektronen in einem periodischen Potenzial, das durch die regelmäßige Anordnung der Atomkerne entsteht. Ein einzelnes Si-Atom besitzt diskrete Energieniveaus für die Elektronen. Aufgrund des geringen Abstands der Atome im Kristallgitter kommt es zur Überlagerung der Elektronenorbitale, was zur Aufspaltung der diskreten Energieniveaus führt und letztlich die Bildung von Energiebändern bewirkt. Um die Dispersionsrelation, die den Zusammenhang zwischen der Energie und dem Wellenvektor $\vec{k}$ im Impulsraum beschreibt, zu ermitteln, wird die Schrödinger-Gleichung gelöst, wobei das Bloch-Theorem zur Beschreibung der Wellenfunktionen angewendet wird. Die Bandstruktur allein gibt jedoch noch keine Auskunft darüber, ob ein Material ein Metall, ein Halbleiter oder ein Isolator ist. Entscheidend dafür ist die Lage der Fermi-Energie. Liegt diese innerhalb der Bandlücke E_g handelt es sich um einen Halbleiter oder Isolator. Das Valenzband ist das höchste vollständig besetzte Band, während das Leitungsband das nächsthöhere unbesetzte oder teilweise besetzte Band darstellt.

Die Abb. 1.1 zeigt die Bandstruktur von Si. Die Bandlücke lässt sich durch $E_g = E_L - E_V$ berechnen, wobei E_L die Unterkante des Leitungsbandes und E_V die Obergrenze des Valenzbandes sind. Bei direkten Halbleitern liegen das Minimum des Leitungsbandes und das Maximum des Valenzbandes beim gleichen Wellenvektor $\vec{k}$. Indirekte Halbleiter hingegen weisen ein Minimum des Leitungsbandes und ein Maximum des Valenzbandes bei unterschiedlichen Wellenvektoren $\vec{k}$ auf, wodurch für einen Übergang zwischen diesen Zuständen zusätzlich ein Phonon zur Impulsübertragung erforderlich ist. Im Falle von Si ist die indirekte Bandlücke mit $E_g = 1,12 \text{ eV}$ die kleinste Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband, verglichen mit den zwei

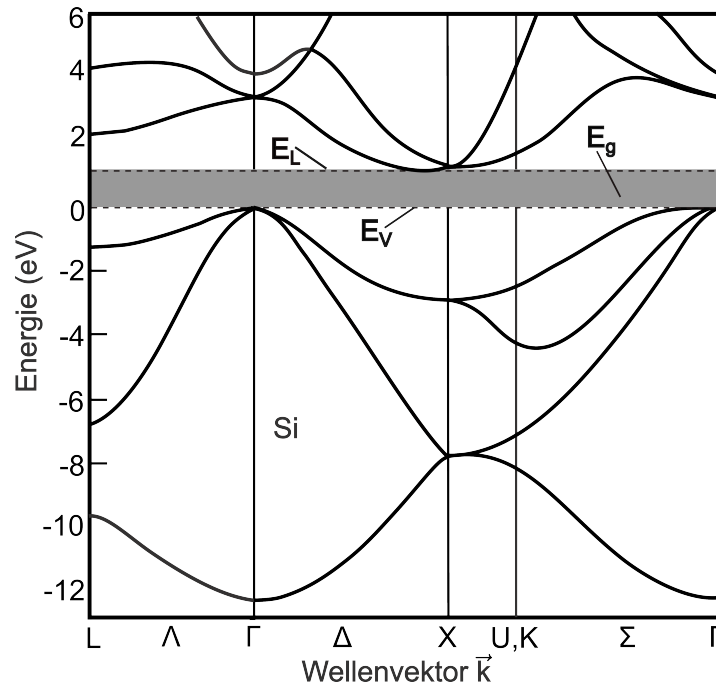


Abb. 1.1: Bandstruktur von Silizium nach [29]. Dargestellt ist die Dispersionsrelation, die den Zusammenhang zwischen der Energie und dem Wellenvektor $\vec{k}$ im Impulsraum beschreibt. Die Bandlücke E_g zwischen dem Valenz- und Leitungsband ist in Grau hinterlegt. Die Energien E_L und E_V stehen für die Unterkante des Leitungsbandes und die Obergrenze des Valenzbandes. Die Energie an der Obergrenze des Valenzbandes ist auf Null gesetzt. Die Spin-Bahn-Kopplung wurde in der zugrunde liegenden Berechnung der Abbildung nicht berücksichtigt, wodurch die Entartung der Subbänder effektiv aufgehoben wird.

direkten Bandlücken von etwa $E_\Gamma = 3,4 \text{ eV}$ am Punkt Γ und $E_X = 4,2 \text{ eV}$ in der Nähe des X-Punktes, siehe Abb. 1.1.

Die Besetzung der Energiezustände im Leitungsband hängt von der Wahrscheinlichkeit ab, mit der Elektronen aufgrund der Temperatur bestimmte Zustände einnehmen. Diese Wahrscheinlichkeit wird durch das Pauli-Prinzip eingeschränkt, welches besagt, dass jeder erlaubte Zustand von maximal zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt werden kann. Die Verteilung der Besetzungswahrscheinlichkeit eines Energiezustandes wird durch die Fermi-Dirac-Statistik [23]

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} \quad (1.1)$$

beschrieben. Hierbei ist E_F die Fermienergie, k_B die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur. Bei einer Temperatur von $T = 0 \text{ K}$ ist die Wahrscheinlichkeit,

dass Elektronen Zustände für $E > E_F$ besetzen, $f(E) = 0$ und für $E < E_F$ gilt $f(E) = 1$. Für den Fall $E = E_F$ ist die Besetzungswahrscheinlichkeit $f(E) = 0,5$. Im thermischen Gleichgewicht lassen sich die Ladungsträgerdichten der Löcher p_0 und der Elektronen n_0 durch Integration der effektiven Zustandsdichte $N(E)$ mit der Fermi-Verteilung über das jeweilige Band bestimmen:

$$n_0 = \int_{E_L} f(E) N_L(E) dE \quad (1.2)$$

$$p_0 = \int_{E_V} (1 - f(E)) N_V(E) dE \quad (1.3)$$

Die effektive Zustandsdichte N_V bzw. N_L beschreibt die Anzahl der verfügbaren Zustände pro Energieintervall im Valenz- bzw. Leitungsband und lässt sich über

$$N_L(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_n^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E - E_L} \quad \text{und} \quad N_V(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_p^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E_V - E} \quad (1.4)$$

jeweils berechnen, wobei m_n^* die effektive Masse der Elektronen im Leitungsband und m_p^* die effektive Masse der Löcher im Valenzband ist. Nach der Berechnung der jeweiligen Integrale gilt für die Konzentration der Elektronen im Leitungsband und für die Löcher im Valenzband im thermischen Gleichgewicht:

$$n_0 = N_L \exp \left(\frac{E_F - E_L}{k_B T} \right) \quad , \quad p_0 = N_V \exp \left(\frac{E_V - E_F}{k_B T} \right) \quad (1.5)$$

Für einen idealen Halbleiter gilt im thermischen Gleichgewicht, dass die Anzahl der Elektronen im Leitungsband gleich der Anzahl der Löcher im Valenzband sein muss ($n_0 = p_0$). Also gilt

$$N_L \exp \left(\frac{E_F - E_L}{k_B T} \right) = N_V \exp \left(\frac{E_V - E_F}{k_B T} \right) \quad (1.6)$$

woraus sich die Energie des Fermi-niveaus bestimmen lässt durch

$$E_F = \frac{E_L + E_V}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \left(\frac{N_V}{N_L} \right) . \quad (1.7)$$

Im thermischen Gleichgewicht kann über das Massenwirkungsgesetz, Produkt der Elektronen- und Lochkonzentrationen, die intrinsische Ladungsträgerdichte n_i be-

stimmt werden:

$$n_0 p_0 = n_i^2 = N_L N_V \exp\left(\frac{E_V - E_L}{k_B T}\right) = N_L N_V \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (1.8)$$

Für Si bei 300 K mit $N_L = 2,86 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $N_V = 3,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und $E_g = 1,12 \text{ eV}$ erhält man eine intrinsische Trägerdichte von $n_i = 1,08 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ [23].

1.1.2 Dotierte Halbleiter

Die Ladungsträgerdichte in Si kann durch Dotierung mit Fremdatomen erhöht werden. Dazu werden Elemente der dritten oder fünften Hauptgruppe verwendet. Bei der n-Dotierung werden Atome der fünften Hauptgruppe, wie Phosphor (P), Arsen (As) oder Antimon (Sb), in das Si-Kristallgitter eingebracht. Diese Atome werden als Donatoren bezeichnet, da sie ein zusätzliches Valenzelektron im Vergleich zu Si besitzen. Dieses Elektron wird nicht zur Bildung einer kovalenten Bindung benötigt und ist daher nur schwach an den Atomkern gebunden. Dadurch entsteht ein Donatorniveau knapp unterhalb des Leitungsbandes. Die Energiedifferenz ist so gering, dass bereits die thermische Energie bei Raumtemperatur ausreicht, um diese schwach gebundenen Elektronen ins Leitungsband anzuregen.

Bei der p-Dotierung werden Atome der dritten Hauptgruppe, wie Bor (B), Aluminium (Al) oder Gallium (Ga), in das Si-Gitter eingebaut. Diese Elemente haben ein Valenzelektron weniger als Si und fungieren daher als Akzeptoren. Da ein Elektron fehlt, um die vier kovalenten Bindungen vollständig auszufüllen, kann ein Elektron aus dem Valenzband auf das Akzeptorniveau übertreten. Dadurch entsteht ein Loch im Valenzband, das zur elektrischen Leitung beiträgt.

Unter der Annahme, dass die Majoritätsladungsträgerkonzentration näherungsweise der Dotierstoffkonzentration entspricht, ist für einen n-Typ Halbleiter die Elektronenkonzentration näherungsweise durch die Donorkonzentration gegeben, $n_0 \approx N_D$. Nach Gl. (1.8) lässt sich dann die Lochkonzentration bestimmen durch

$$p_0 = \frac{n_i^2}{n_0} \approx \frac{n_i^2}{N_D} \quad (1.9)$$

Analog gilt im Falle eines p-Typ Halbleiters mit der Akzeptorkonzentration N_A und $p_0 \approx N_A$ folgendes

$$n_0 = \frac{n_i^2}{p_0} \approx \frac{n_i^2}{N_A} \quad . \quad (1.10)$$

Die Dotierung kann bereits während des Kristallwachstums durch das Einbringen des Dotierstoffs in die Schmelze erfolgen.

1.1.3 Kristallzucht und Kristalldefekte

Silizium kommt in der Natur häufig in Form von Quarzsand vor, der überwiegend aus Siliziumdioxid (SiO_2) besteht. Durch die Zugabe von Kohlenstoff kann es zu metallurgischem Si mit einem Reinheitsgrad von etwa 98% reduziert werden [23, 30]. Eine weitere Reinigung erfolgt über das Siemens-Verfahren, bei dem metallurgisches Si mit gasförmigem Chlorwasserstoff zu Trichlorsilan reagiert. Nach mehreren Destillationsschritten zur Entfernung von Verunreinigungen wird das Si mittels chemischer Gasphasenabscheidung auf heiße Saattstäbe abgeschieden. Das Ergebnis ist hochreines polykristallines Si, das als Ausgangsmaterial für die nachfolgend beschriebenen Kristallisationsverfahren dient [23, 27].

Die häufigste Methode für die Herstellung von monokristallinem Si ist das Czochralski (Cz) Verfahren. Bei diesem Verfahren wird polykristallines Si in einem Quarztiegel aufgeschmolzen, in den ein monokristalliner Impfkristall in die Schmelze getaucht wird. Durch das rotierende Herausziehen des Impfkristalls aus der Schmelze bindet sich Si in monokristalliner Form an, wodurch eine monokristalline Si-Kristallsäule, auch Ingot genannt, entsteht. Der Durchmesser des Ingots wird hauptsächlich durch die Ziehgeschwindigkeit aus der Schmelze bestimmt, wobei auch Faktoren wie Temperatur und Drehgeschwindigkeit eine Rolle spielen [24]. Im anschließenden Wafering-Prozess, wird der Si-Ingot in Scheiben gesägt, die als Wafer bezeichnet werden. Obwohl Cz-Si im Vergleich zu multikristallinem (mc) Si arm an Versetzungen und Verunreinigungen ist, lässt sich der Einbau von Sauerstoffverunreinigungen aus dem Quarztiegel in den Cz-Kristall nicht vermeiden [23, 24].

Ein anderes Verfahren für die Herstellung von noch defektärmerem monokristallinem Si ist das Float-Zone (FZ) Verfahren [31]. Dieses Verfahren ist im Vergleich zum

Cz-Verfahren aufwendiger und kostenintensiver. Bei der Herstellung eines FZ-Ingots dient ein polykristalliner oder einkristalliner Si-Stab als Ausgangsmaterial. Am Ende des Stabs wird ein einkristalliner Si-Keim angebracht, der die Kristallorientierung vorgibt. Mithilfe einer Induktionsheizung wird eine lokal begrenzte Schmelzzone erzeugt, die unter Rotation entlang des Stabs wandert, während das Si hinter der Schmelzzone rekristallisiert. Das Zonenschmelzverfahren wird oft mehrfach wiederholt, um die angestrebte Reinheit zu erzielen [32].

Für die Dotierung wird bei der Kristallzucht der Schmelze eine definierte Menge eines Dotierstoffs hinzugefügt, um die gewünschte Konzentration im gezüchteten Kristall zu erreichen. Beim Ziehen des Kristalls aus der Schmelze weicht die Dotierkonzentration im Kristall in der Regel von der Dotierkonzentration in der Schmelze an der Grenzfläche ab. Ein Modell zur Beschreibung des Konzentrationsprofils während der Erstarrung wurde von Scheil [33] formuliert und lässt sich mathematisch durch die folgende Gleichung beschreiben:

$$C_S = k_0 C_0 (1 - f_s)^{k_0 - 1} \quad (1.11)$$

Dabei steht C_S für die Konzentration des Dotierstoffs im erstarrten Feststoff, C_0 für die Anfangskonzentration des Dotierstoffs in der Schmelze, f_s für den Anteil des bereits erstarrten Feststoffs und k_0 für den Gleichgewichtssegregationskoeffizienten, der das Verhältnis der Dotierstoffkonzentration im Feststoff zur Konzentration in der Schmelze an der Grenzfläche beschreibt.

Das Element Bor besitzt in Silizium einen Segregationskoeffizienten von etwa $k_0 = 0,8$ [34], was bedeutet, dass es sich während des Kristallwachstums nahezu gleichmäßig zwischen dem festen Kristall und der Schmelze verteilt. Im Gegensatz dazu bleibt Gallium, mit einem niedrigeren Segregationskoeffizienten von $k_0 = 0,008$, überwiegend in der Schmelze, wodurch die Ga-Konzentration im Kristall entlang des Wachstums deutlich stärker ansteigt im Vergleich zu Bor. Aluminium verhält sich ähnlich, weist jedoch mit $k_0 = 0,002$ einen noch niedrigeren Wert auf. Um eine homogene Verteilung der Dotierstoffkonzentration zu erreichen, wird während des Kristallwachstums zusätzlich Silizium zugeführt. Dies ermöglicht die Herstellung möglichst vieler gleichartiger Wafer, die zusammen in einem Modul verwendet werden können. Bei der Dotierung mit Aluminium und Gallium muss aufgrund des Segregationskoeffizienten daher Silizium während des Kristallwachstums nachgeführt

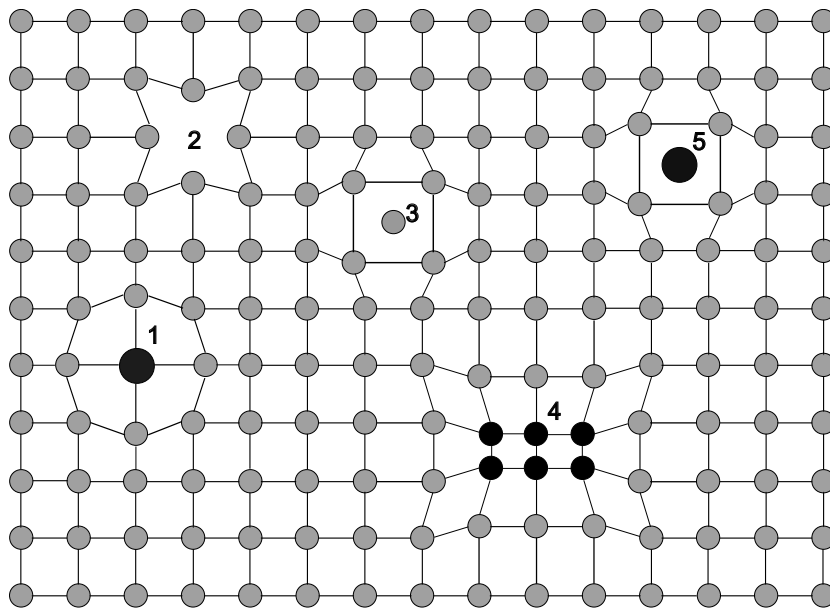


Abb. 1.2: Schematische Darstellung von einigen Kristalldefekten. (1) Substitutionelles Fremdatom, (2) Leerstelle, (3) Zwischengitteratom, (4) Präzipitate von Fremdatomen, (5) interstitielles Fremdatom nach [36].

werden. Bei der Dotierung von Silizium mit Phosphor beträgt der Segregationskoeffizient etwa $k_0 = 0,35$. Das bedeutet, dass Phosphor stärker in der Schmelze verbleibt als Bor, aber weniger stark als Gallium oder Aluminium. Für eine detaillierte Beschreibung der Diffusions- und Segregationskoeffizienten von Verunreinigungen in der Si-Schmelze sei auf [34, 35] verwiesen.

Die Qualität von Einkristallen wird stark durch strukturelle und atomare Defekte beeinflusst, die während des Kristallwachstums entstehen. Diese Defekte lassen sich nach ihrer Dimension klassifizieren. Einige Beispiele für Kristalldefekte sind in der Abb. 1.2 dargestellt. Die folgende Beschreibung der Kristalldefekte beruht auf [36, 37].

Punktdefekte, auch als nulldimensionale Defekte bekannt, umfassen unter anderem Leerstellen, Zwischengitteratome und Fremdatome. Leerstellen (Abb. 1.2 (2)) entstehen durch das Fehlen von Si-Atomen im Gitter, während ein Zwischengitterdefekt (Abb. 1.2 (3)) vorliegt, wenn ein Atom eine gitterfreie Position einnimmt. Befindet sich ein Si-Atom an einer solchen Position im Si-Kristall, spricht man von einem selbstinterstitiellen Defekt (Abb. 1.2 (5)). Leerstellen und selbstinterstitielle Defekte werden als intrinsische Punktdefekte klassifiziert und entstehen durch Mechanismen wie den Schottky-Defekt oder Frenkel-Defekt. Ein Schottky-Defekt entsteht,

wenn ein Atom seinen Gitterplatz verlässt und zur Oberfläche wandert, wodurch eine Leerstelle zurückbleibt. Beim Frenkel-Defekt verlässt ein Atom seinen Gitterplatz und bewegt sich in einen Zwischengitterraum, wodurch sowohl eine Leerstelle als auch ein Zwischengitterdefekt entstehen. Ein dritter Mechanismus für intrinsische Punktdefekte ist die Bewegung eines Oberflächenatoms in einen Zwischengitterplatz, was ebenfalls zu Defekten im Kristallgitter führt. Die beiden intrinsischen Punktdefekte, Leerstellen und selbstinterstitielle Zwischengitteratome, weisen ähnliche Eigenschaften auf, unterscheiden sich jedoch in ihrer Diffusivität, die für Selbstzwischengitteratome etwa zehnmal höher ist [38–40]. Ihre Bildungsenergie beträgt 4,8 eV für selbstinterstitielle Zwischengitteratome und 4,6 eV für Leerstellen. Eine detaillierte Beschreibung der Eigenschaften beider intrinsischen Punktdefekte findet sich beispielsweise in [38, 41]. Extrinsische Punktdefekte (Abb. 1.2 (1)) entstehen, wenn Fremdatome, wie Dotierstoffe, Sauerstoff, Kohlenstoff oder Metalle, entweder einen Zwischengitter- oder Substitutionsplatz im Kristallgitter einnehmen. Es konnte abhängig von der Temperatur experimentell gezeigt werden [42], dass eine höhere Ziehrate von Kristallen zu einem Überschuss an Leerstellen führt, während niedrigere Ziehraten einen Überschuss an Zwischengitteratomen begünstigen.

Eindimensionale Defekte sind Fehler im Kristall, die sich entlang einer Linie erstrecken. Diese Kristallliniendefekte umfassen Versetzungen wie Stufen- und Schraubenversetzungen oder eine Kombination aus beiden. Zweidimensionale Flächendefekte sind Defekte, die sich über eine Fläche im Kristallgitter erstrecken und die Symmetrie der Atome auf einer größeren Ebene verletzen. Diese Flächendefekte umfassen Stapelfehler, Korngrenzen, Oberflächen- und Grenzflächendefekte. Dreidimensionale Volumendefekte umfassen Ausscheidungen (Präzipitate), Poren (Voids) und Einschlüsse. Voids sind Hohlräume, die durch die Agglomeration von Leerstellen entstehen, verursacht durch unvollständige Kristallisation oder die Diffusion von Atomen. Präzipitate (Abb. 1.2 (4)) sind kleine Partikel, die durch Festkörperreaktionen oder die Kondensation von Punktdefekten, meist beim Abkühlen der Schmelze, gebildet werden. Einschlüsse bestehen aus Fremdmaterialien oder Phasen, die während des Kristallwachstums im Kristall eingeschlossen werden, wie Verunreinigungen, Oxide oder Karbide. Solche Defekte haben einen erheblichen Einfluss auf die Struktur und die Eigenschaften des Kristalls.

1.2 Generation und Rekombination

Die Effizienz einer Solarzelle wird unter anderem durch die Erzeugung und den Transport von Ladungsträgern aus dem einfallenden Licht bestimmt. Die generierten Ladungsträger können jedoch durch Rekombination vernichtet werden, was die Leistungsfähigkeit der Solarzelle beeinträchtigt. Im Folgenden werden die verschiedenen Rekombinationsmechanismen und die daraus resultierende effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger beschrieben.

1.2.1 Generation von Ladungsträgern

Unter Generation in Halbleitern versteht man die Entstehung von Elektron-Loch-Paaren. Bei optischer Anregung erfolgt dies durch die Absorption von Photonen mit einer Energie, die größer oder gleich der Bandlücke ist. Dabei werden Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt, wodurch gleichzeitig freie Elektronen und Löcher entstehen. Während ein einfallender Photonenstrom mit der Intensität I_0 auf den Halbleiter trifft, nimmt die Intensität aufgrund der Absorption exponentiell mit der Eindringtiefe ab. Der Verlauf der Bestrahlungsstärke im absorbierenden Material lässt sich beschreiben durch

$$I(x, \lambda) = I_0 e^{-\alpha(\lambda)x} \quad (1.12)$$

wobei $\alpha(\lambda)$ der wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient des Materials und x die Absorptionstiefe ist. Wie bereits in Kapitel 1.1.1 erwähnt, erfordert der Übergang von der Valenzbandkante ins Leitungsband bei einem Halbleiter mit indirekter Bandlücke einen zusätzlichen Impuls, der in der Regel durch die Wechselwirkung mit einem Phonon übertragen wird. Diese zusätzliche Beteiligung macht den Übergang weniger wahrscheinlich als in direkten Halbleitern, was zu einem geringeren Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ führt. Bei Photonen mit höherer Energie kann jedoch ein direkter Übergang stattfinden, was die Absorption deutlich erhöht. Dieser Effekt spielt hier allerdings keine wesentliche Rolle.

Durch optische Generation wird das thermische Gleichgewicht gestört, was zur Erzeugung von Überschussladungsträgern führt. Die Konzentrationen dieser Über-

schussladungsträger (Δn bzw. Δp) beeinflussen die bestehenden Ladungsträgerkonzentrationen. Im Nichtgleichgewicht sind die Elektronen- und Löcherkonzentration gegeben als Summe der Gleichgewichts- und Überschussladungsträgerkonzentrationen:

$$p = p_0 + \Delta p \quad (1.13)$$

$$n = n_0 + \Delta n \quad (1.14)$$

Die Überschussladungsträger werden immer in gleichen Konzentrationen erzeugt, sofern keine räumliche Trennung erfolgt, sodass $\Delta n = \Delta p$ gilt.

1.2.2 Rekombinationsmechanismen und effektive Lebensdauer

Der Prozess, bei dem ein Elektron vom Leitungsband in das Valenzband zurückkehrt und somit ein Elektron-Loch-Paar wieder vernichtet, wird als Rekombination bezeichnet. Die zeitliche Änderung der Konzentration von Elektronen und entsprechend der Löcher ergibt sich aus der Differenz zwischen der Generationsrate G und der Rekombinationsrate R der Elektron-Loch-Paare und kann durch die Kontinuitätsgleichung [25]

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G - R + \nabla \vec{j} \quad (1.15)$$

beschrieben werden. Der Diffusions- und Driftterm $\nabla \vec{j}$ beschreibt die räumliche Änderung der Stromdichte $\vec{j}$, also die Bewegung der Ladungsträger durch das Material. Bei einer lateral homogenen Generation und Rekombination kommt es nicht zur Änderung der Ladungsträgerstromdichte $\nabla j = 0$, wodurch sich die Gleichung vereinfachen lässt zu

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G - R \quad (1.16)$$

Im thermischen Gleichgewicht sind die Generation G_0 und Rekombination R_0 der Ladungsträger konstant, sodass $G_0 = R_0$ gilt. Im Nichtgleichgewicht, beispielsweise bei Beleuchtung, kann die Überschussladungsträgerkonzentration Δn , auch als Injektion bezeichnet, durch die zusätzliche Generation (G_{eff}) und Rekombination (R_{eff}) beschrieben werden:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G - R = (G_0 + G_{\text{eff}}) - (R_0 + R_{\text{eff}}) = G_{\text{eff}} - R_{\text{eff}} = \frac{\partial \Delta n}{\partial t} \quad (1.17)$$

Nach Abschalten der Beleuchtung, wodurch keine Ladungsträger generiert werden ($G_{\text{eff}} = 0$), ergibt sich folglich für die zeitabhängige Abnahme der Überschussladungsträgerkonzentration:

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = -R_{\text{eff}} \quad (1.18)$$

Unter der Annahme, dass R_{eff} proportional zu Δn ist, ergibt die Lösung einen exponentiellen Zerfall. Die Zeitkonstante der exponentiellen Abnahme stellt die Rekombinationslebensdauer τ dar, welche oft auch als Ladungsträgerlebensdauer oder nur Lebensdauer bezeichnet wird. Die Lebensdauer wird durch den Ausdruck

$$\tau = \frac{\Delta n}{R_{\text{eff}}} \quad (1.19)$$

definiert. Da die verschiedenen physikalischen Rekombinationsmechanismen im Halbleiter unabhängig voneinander ablaufen können, ergibt sich die gesamte Rekombinationsrate R_{eff} einfach als Summe der einzelnen Rekombinationsraten. Die Abb. 1.3 zeigt eine schematische Darstellung der optischen Generation sowie der im folgenden Abschnitt beschriebenen Rekombinationsmechanismen. Teile der folgenden Beschreibungen basieren auf [43].

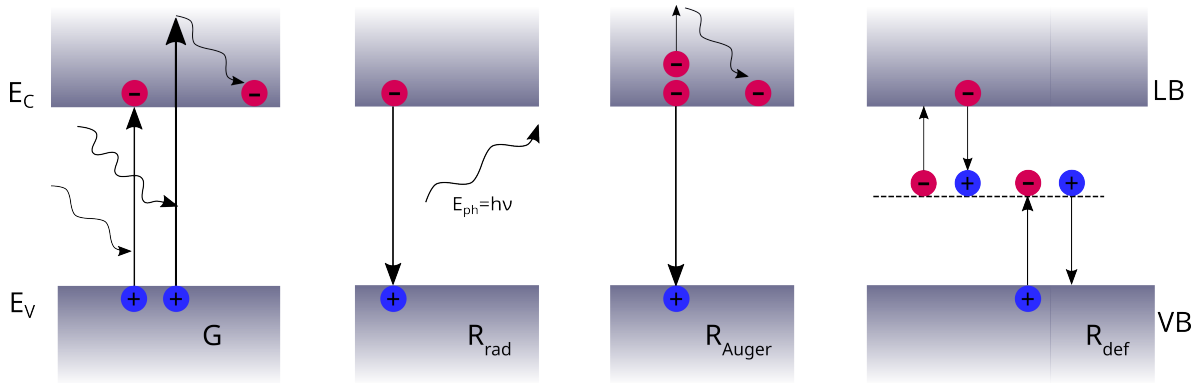


Abb. 1.3: Schematische Darstellung der optischen Generation und der verschiedenen Rekombinationsmechanismen im Si-Volumen. Von links nach rechts: die optische Generation (G), die strahlende Rekombination (R_{rad}), die Auger-Rekombination (R_{Auger}) und die SRH-Rekombination (R_{def}). Die Darstellung zeigt bei der Auger-Rekombination nur den Prozess, bei dem zwei Elektronen und ein Loch beteiligt sind. Die Abbildung ist angelehnt an [23].

Strahlende Rekombination

Die strahlende Rekombination beschreibt die direkte Rekombination eines Elektron-Loch-Paares, bei der ein Photon emittiert wird, dessen Energie in etwa der Bandlückenenergie entspricht. Dies ist der inverse Prozess zur optischen Generation. Bei diesem Prozess fällt ein Elektron aus dem Leitungsband in einen leeren Zustand des Valenzbandes (Loch). Die strahlende Rekombinationsrate ist somit abhängig von den Konzentrationen der freien Elektronen n und der freien Löcher p , was zur folgenden Gleichung für die Rekombinationsrate R_{rad} führt:

$$R_{\text{rad}} = B_{\text{rad}} (np - n_i^2) \quad (1.20)$$

Der temperaturabhängige Koeffizient B_{rad} repräsentiert unmittelbar die quantenmechanische Wahrscheinlichkeit eines Strahlungsübergangs, die maßgeblich von der Bandstruktur des Halbleiters beeinflusst wird. Bei einer Temperatur von $T = 300 \text{ K}$ entspricht B_{rad} in Si dem Wert $B_{\text{rad}} = 4,73 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [44]. Setzt man $n = n_0 + \Delta n$ und $p = p_0 + \Delta p$ in Gl. (1.20) ein und geht von Ladungsträgerneutralität aus ($\Delta n = \Delta p$), so ergibt sich für die Lebensdauer der strahlenden Rekombination:

$$R_{\text{rad}} = B_{\text{rad}}(n_0 + p_0)\Delta n + B_{\text{rad}}\Delta n^2 \Rightarrow \tau_{\text{rad}} = \frac{\Delta n}{R_{\text{rad}}} = \frac{1}{B_{\text{rad}}(n_0 + p_0 + \Delta n)} \quad (1.21)$$

Die Lebensdauer der strahlenden Rekombination hängt somit, neben dem Koeffizienten B_{rad} , von der Elektronen- und Löcherkonzentration im thermischen Gleichgewicht (n_0 und p_0) sowie von der Überschussladungskonzentration Δn ab. In indirekten Halbleitern wie Si geht ein Elektronenübergang vom Leitungsbandminimum zum Valenzbandmaximum mit der Emission eines Photons und eines Phonons einher. Da ein zusätzliches Phonon am Rekombinationsprozess beteiligt ist, ist die Wahrscheinlichkeit einer strahlenden Rekombination in indirekten Halbleitern naturgemäß geringer als in direkten Halbleitern. Während in direkten Halbleitern die strahlende Rekombination oft der dominierende Prozess ist, ist sie in indirekten Halbleitern vergleichsweise gering und kann im Vergleich zu anderen Rekombinationsprozessen sogar vernachlässigt werden.

Auger Rekombination

Ein weiterer intrinsischer Rekombinationsprozess ist die Auger-Rekombination, die typischerweise als ein drei-Teilchen-Prozess beschrieben wird. Dabei wird die Energie, die durch die Rekombination eines Elektron-Loch-Paares freigesetzt wird, an einen dritten freien Ladungsträger übertragen. Dieser gibt die überschüssige Energie in Form von Phononen an den Kristall ab. Dieser Prozess ist in Abb. 1.3 dargestellt. Abhängig davon, ob der dritte Ladungsträger ein Elektron aus dem Leitungsband oder ein Loch aus dem Valenzband ist, verhält sich die Rekombinationsrate R_{Auger} entweder proportional zu n^2p oder zu p^2n . Da bei diesem Übergang drei Teilchen miteinander wechselwirken müssen, hängt diese Form der Rekombination stark von der Konzentration der Ladungsträger ab. Die Rekombinationsrate ist gegeben durch [45]

$$R_{\text{Auger}} = C_n n^2 p + C_p n p^2 \quad (1.22)$$

wobei C_n und C_p die Auger Koeffizienten sind. Im Jahr 2022 ermittelten Black und Mcdonald [46] für die Auger-Koeffizienten Werte von $C_n = 3,41 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^{-6} \text{ s}^{-1}$ und $C_p = 1,17 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Obwohl die Gl. (1.22) eine grundlegende Tendenz der Abhängigkeiten beschreibt, berücksichtigt diese nicht die Wechselwirkungen zwischen den Ladungsträgern. Niewelt et al. [45] stellten 2022 eine Parametrisierung vor, die eine präzisere Beschreibung der intrinsischen Rekombination und der daraus resultierenden intrinsischen Lebensdauer τ_{intr} liefert. Außerdem werden mit der Parametrisierung Szenarien berücksichtigt, bei denen die Lebensdauer einer Probe nahe an das intrinsische Limit heranreicht. Die hier untersuchten p-Typ Materialien weisen eine maximale Lebensdauer von etwa 800 μs auf, während die n-Typ Materialien bis zu 6 ms erreichen. Für die Lebensdauerbewertung in dieser Arbeit wird die Parametrisierung von Richter et al. [47] verwendet. Ein Vergleich der beiden Parametrisierungen zeigt, dass der Unterschied in der berechneten Lebensdauer für die p-Typ Materialien etwa 1% und für die n-Typ-Materialien etwa 5% beträgt. Da die Unsicherheit der Lebensdauer-messung bei bis zu 10% liegt [48] und in dieser Arbeit primär Veränderungen der Lebensdauer untersucht werden, sind diese Unterschiede für die hier verwendeten Proben nicht relevant. Die Wahl der Parametrisierung hat daher keinen wesentlichen Einfluss auf die Ergebnisse.

Die durch Auger-Rekombination bedingte Lebensdauer τ_{Auger} kann für p-Typ ($n = \Delta n$, $p = p_0 + \Delta n$) und n-Typ ($p = \Delta n$, $n = n_0 + \Delta n$) Halbleiter jeweils wie folgt definiert werden:

$$\tau_{\text{Auger}} = \frac{\Delta n}{R_{\text{Auger}}} = \frac{1}{C_n \Delta n (p_0 + \Delta n) + C_p (p_0 + \Delta n)^2} \quad (\text{für p-Typ}) \quad (1.23)$$

$$\tau_{\text{Auger}} = \frac{\Delta n}{R_{\text{Auger}}} = \frac{1}{C_n (n_0 + \Delta n)^2 + C_p (n_0 + \Delta n) \Delta n} \quad (\text{für n-Typ}) \quad (1.24)$$

Der Ausdruck für die Auger-Rekombinationslebensdauer τ_{Auger} aus Gl. (1.23) und (1.24) lässt sich vereinfachen, wobei zwischen Bedingungen der Niedriginjektion (LLI, engl. *low level injection*) und Hochinjektion (HLI, engl. *high level injection*) differenziert wird. Unter LLI-Bedingungen ergibt sich für n-Typ ($n \approx N_D$) bzw. p-Typ ($p \approx N_A$) Halbleiter:

$$\tau_{\text{Auger}}^{\text{LLI},n} = \frac{1}{C_n N_D^2} \quad (\text{für n-Typ}) \quad (1.25)$$

$$\tau_{\text{Auger}}^{\text{LLI},p} = \frac{1}{C_p N_A^2} \quad (\text{für p-Typ}) \quad (1.26)$$

Die durch Auger-Rekombination bedingte Lebensdauer ist somit unter LLI-Bedingungen unabhängig von der Injektion und nimmt mit zunehmender Dotierstoffkonzentration quadratisch ab. Unter Hochinjektion ergibt sich für die Auger-Rekombinationslebensdauer:

$$\tau_{\text{Auger}}^{\text{HLI}} = \frac{1}{(C_n + C_p) \Delta n^2} \quad (\text{für p- und n-Typ}) \quad (1.27)$$

In diesem Injektionsbereich ist die Auger-Rekombinationslebensdauer unabhängig von der Dotierstoffkonzentration und nimmt mit steigender Injektion ab. Da τ_{Auger} eine stärkere Abhängigkeit vom Injektionsniveau hat als τ_{rad} , wird die Auger-Rekombination bei hohen Injektionsniveaus in idealem Si zum dominierenden Rekombinationsmechanismus [43].

Shockley-Read-Hall Rekombination

Defekte in Halbleitern, die durch Verunreinigungen oder kristalline Störstellen entstehen, schaffen diskrete Energieniveaus in der Bandlücke, die als Rekombinations-

zentren dienen. Ein solches Defektniveau, welches entweder mit einem Elektron oder mit einem Loch besetzt sein kann, kann mit dem Leitungsband und dem Valenzband durch vier Prozesse wechselwirken. Ein Defektniveau kann entweder ein Elektron an das Leitungsband abgeben oder ein Loch aus dem Valenzband einfangen. Ebenso kann es ein Elektron aus dem Leitungsband einfangen oder ein Loch in das Valenzband abgeben. Die Rekombination über ein solches Defektniveau erfolgt daher in zwei Schritten, wobei zunächst ein Elektron und dann ein Loch eingefangen wird oder umgekehrt. Der Mechanismus dieses Rekombinationsprozesses an einem Ein-Level-Defekt wurde von Shockley, Read [49] und Hall [50] beschrieben und wird daher oft als Shockley-Read-Hall (SRH) Rekombination bezeichnet. Die SRH-Rekombinationsrate ist gegeben durch

$$R_{\text{def}} = \frac{np - n_i^2}{\tau_p(n + n_1) + \tau_n(p + p_1)} \quad (1.28)$$

mit den Elektronen- bzw. Löcherdichten auf dem Defektenergieniveau E_{def}

$$n_1 = N_L \exp\left(-\frac{E_L - E_{\text{def}}}{k_B T}\right) \quad ; \quad p_1 = N_V \exp\left(-\frac{E_{\text{def}} - E_V}{k_B T}\right) \quad (1.29)$$

und den Zeitkonstanten für die Elektronen und Löcher

$$\tau_n = \frac{1}{v_{\text{th},n} \sigma_n N_{\text{def}}}; \quad \tau_p = \frac{1}{v_{\text{th},p} \sigma_p N_{\text{def}}} \quad (1.30)$$

Hierbei sind $v_{\text{th},n/p}$ die thermischen Geschwindigkeiten der Elektronen und Löcher, $\sigma_{n/p}$ die Einfangsquerschnitte der jeweiligen Ladungsträger und N_{def} die Dichte der Störstellen. Die durch die SRH-Rekombination bedingte Lebensdauer ist unter der Annahme der Ladungsneutralität ($\Delta n = \Delta p$) gegeben durch

$$\tau_{\text{def}} = \frac{\Delta n}{R_{\text{def}}} = \frac{\tau_p \cdot (n_0 + n_1 + \Delta n) + \tau_n \cdot (p_0 + p_1 + \Delta n)}{p_0 + n_0 + \Delta n} \quad (1.31)$$

Das Verhältnis zwischen Elektronen- und Locheinfangszeiten ist eine defektspezifische Größe, die auch als Symmetriefaktor bezeichnet wird:

$$\frac{\tau_p}{\tau_n} = \frac{\sigma_n}{\sigma_p} \cdot \frac{v_{\text{th},n} N_{\text{def}}}{v_{\text{th},p} N_{\text{def}}} \quad (1.32)$$

Die thermische Geschwindigkeit für Elektronen liegt in der Größenordnung von etwa $v_{\text{th},n} \approx 1 \cdot 10^7 \text{ cm s}^{-1}$ [43, 51]. Aufgrund der unterschiedlichen effektiven Massen ($m_n^* \neq m_h^*$) unterscheiden sich $v_{\text{th},n}$ und $v_{\text{th},p}$ geringfügig, sodass der Faktor $\frac{v_{\text{th},p}}{v_{\text{th},n}}$ nicht exakt den Wert 1 annimmt. Befindet sich E_{def} in der Nähe der Fermienergie E_F , spricht man von einem tiefen Defekt. Die SRH-Lebensdauer in einem p-Typ Halbleiter ($\Delta n \gg n_0$) kann unter der Annahme eines tiefen Defekts ($n_1 \ll \Delta n$ und $p_1 \ll p_0 + \Delta n$) vereinfacht dargestellt werden als [52]

$$\tau_{\text{def}} = \tau_n \cdot \left(1 + \frac{\tau_p}{\tau_n} \cdot \frac{\Delta n}{p_0 + \Delta n} \right) \quad . \quad (1.33)$$

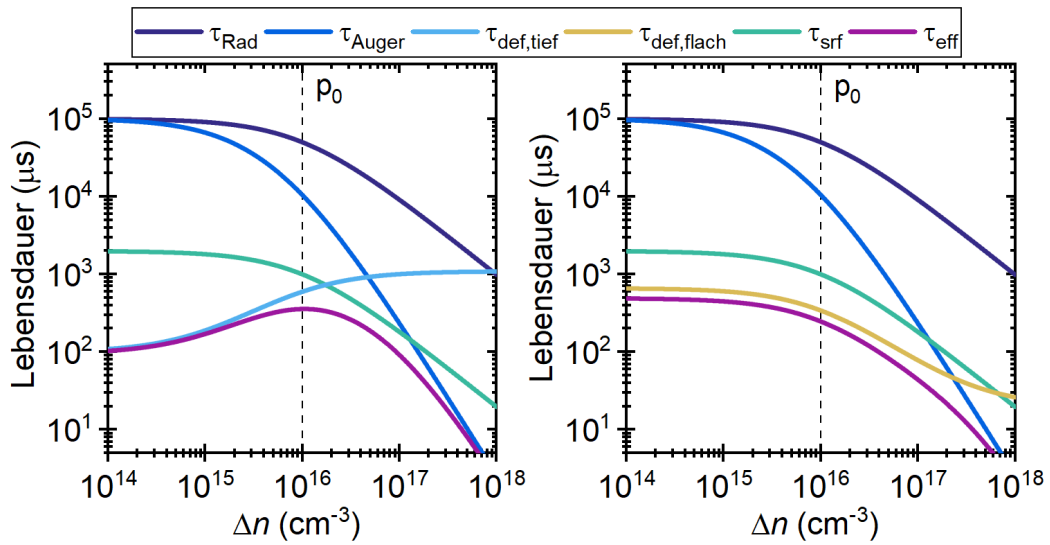


Abb. 1.4: Theoretisch bestimmte Werte für den Beitrag der verschiedenen Rekombinationsmechanismen zur effektiven Lebensdauer τ_{eff} bei $T = 300 \text{ K}$ für: (links) einen tiefen SRH-Defekt im p-Typ ($p_0 = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $E_{\text{def}} = E_V + 0,5 \text{ eV}$, $\tau_p/\tau_n = 10$); (rechts) einen flachen SRH-Defekt im p-Typ: ($p_0 = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $E_{\text{def}} = E_V + 0,1 \text{ eV}$, $\tau_p/\tau_n = 1$). Für die Bestimmung von τ_{Auger} wurde die Parametrisierung von Niewelt et al. [45] herangezogen, während für die Lebensdauer der Oberflächenrekombination τ_{srf} eine Sättigungsstromdichte von $j_0 = 15 \text{ fA cm}^{-2}$ verwendet wurde. Angelehnt an [52].

Für einen tiefen Defekt zeigt τ_{def} mit zunehmender Injektion Δn einen S-förmigen Verlauf nach oben, siehe Abb. 1.4 (links). Die Steigung des τ_{def} -Verlaufs wird durch das Verhältnis $\frac{\tau_p}{\tau_n}$ bestimmt. Unter LLI-Bedingungen skaliert τ_{def} mit der Elektronenzeitkonstante τ_n :

$$\lim_{\Delta n \rightarrow 0} \tau_{\text{def}} = \tau_n \quad (1.34)$$

Unter HLI-Bedingungen dominiert Δn , wodurch τ_{def} mit den Einfangzeitkonstanten $\tau_n + \tau_p$ skaliert:

$$\lim_{\Delta n \rightarrow \infty} \tau_{\text{def}} = \tau_n + \tau_p \quad (1.35)$$

Bei einem flachen Defekt liegt E_{def} nahe an einer der Bandkanten, sodass entweder n_1 oder p_1 nicht mehr vernachlässigt werden kann. Im Gegensatz zu einem tiefen Defekt zeigt τ_{SRH} bei einem flachen Defekt mit zunehmender Injektion Δn einen S-förmigen Verlauf nach unten, siehe Abb. 1.4 (rechts). Unter LLI-Bedingungen skaliert τ_{def} nicht mehr einfach mit τ_n , sondern es gilt:

$$\lim_{\Delta n \rightarrow 0} \tau_{\text{def}} = \tau_n \cdot \left(1 + \frac{p_1}{p_0}\right) + \tau_p \frac{n_1}{p_0} \quad (1.36)$$

Unter HLI-Bedingungen skaliert τ_{def} , wie bei einem tiefen Defekt, mit $\tau_n + \tau_p$. Für einen n-Typ Halbleiter ($\Delta n \gg p_0$) gilt ein analoger Ansatz.

Oberflächenrekombination

Die Oberfläche oder Grenzfläche eines Si-Substrats stellt eine abrupte Unterbrechung der Kristallstruktur dar, was zu einer Vielzahl unvollständig gebundener Si-Atome führt. Solche Unterbrechungen der Kristallgitterperiodizität erzeugen eine hohe Dichte an rekombinationsaktiven Defektniveaus, die sich innerhalb der Bandlücke in der Nähe der Halbleiteroberfläche befinden. Da diese Defekte nur Ladungsträger beeinflussen, die die Oberfläche erreichen, ist ihre Wirkung lokal begrenzt. Die Oberflächenrekombinationsrate R_{srf} beschreibt die Rekombinationsrate pro Flächeneinheit der Si-Oberfläche. Analog zur Gl. (1.19) lässt sich eine Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S über

$$S = \frac{R_{\text{srf}}}{\Delta n_{\text{srf}}} \quad (1.37)$$

definieren, wobei Δn_{srf} die Überschussladungsträgerkonzentration an der Oberfläche ist. Da die Defekte an der Oberfläche der SRH-Rekombination ähneln, kann die Rekombinationsrate R_{srf} beschrieben werden durch [53]

$$R_{\text{srf}} = \frac{n_{\text{srf}} p_{\text{srf}} - n_{\text{i,srf}}^2}{S_n^{-1}(p_{\text{srf}} + p_1) + S_p^{-1}(n_{\text{srf}} + n_1)} \quad (1.38)$$

Dabei gilt $n_{\text{srf}} = n_{0,\text{srf}} + \Delta n_{\text{srf}}$ und $p_{\text{srf}} = p_{0,\text{srf}} + \Delta p_{\text{srf}}$, wobei $n_{0,\text{srf}}$, Δn_{srf} und $p_{0,\text{srf}}$, Δp_{srf} die Gleichgewichts- bzw. Überschussladungsträgerkonzentrationen von Elektronen und Löchern an der Oberfläche darstellen. Die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten der jeweiligen Ladungsträger lassen sich durch

$$S_n = v_{\text{th},n} \sigma_n N_{\text{T,srf}} \quad , \quad S_p = v_{\text{th},p} \sigma_p N_{\text{T,srf}} \quad (1.39)$$

beschreiben. Hierbei beschreibt $N_{\text{T,srf}}$ die Dichte der Störstellen an der Oberfläche. Aufgrund von festen Ladungen in den Passivierungsschichten kann es an der Oberfläche zur Bandverbiegung kommen. Unter diesen Bedingungen ist die üblicherweise verwendete Annahme $\Delta n_{\text{srf}} = \Delta p_{\text{srf}}$ für die Überschussladungsträgerkonzentrationen von Elektronen und Löchern nicht mehr gültig, weshalb kein analytischer Ausdruck für die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S existiert. Als Lösung werden effektiven Rekombinationsparameter wie die effektive Rekombinationsrate R_{eff} und Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S_{eff} eingeführt. McIntosh und Black [54] weisen darauf hin, dass es einen anderen Ansatz für die Oberflächenrekombination gibt als Gl. (1.37). Bei diesem Ansatz wird die oberflächenbezogene Sättigungsstromdichte $j_{0,\text{srf}}$ als Maß der Rekombination eingeführt. Die Sättigungsstromdichte $j_{0,\text{srf}}$ hängt wie folgt mit der Stromdichte j_{rec} , die zur Rekombination in die Oberfläche fließt, zusammen:

$$j_{\text{rec}} = q \cdot R_{\text{srf}} = S_{\text{eff}} \cdot q \cdot \Delta n_{\text{srf}} = j_{0,\text{srf}} \left(\frac{np}{n_{\text{i,eff}}^2} - 1 \right) \quad (1.40)$$

Hierbei muss darauf hingewiesen werden, dass für die obige Gleichung unabhängig von der Bandverbiegung $n_{\text{srf}} p_{\text{srf}} = np$ gilt [54]. Dieser Zusammenhang ist jedoch nur gültig, wenn die Rekombination innerhalb der Raumladungszone vernachlässigbar ist. In diesem Fall scheint die Rekombination effektiv an der virtuellen Grenzfläche zwischen dem neutralen Volumen und der Raumladungszone stattzufinden. Der Einfachheit halber wird die oberflächenbezogene Sättigungsstromdichte $j_{0,\text{srf}}$ im Folgenden mit j_0 bezeichnet.

Aus der Gl. (1.40) ergibt sich für j_0

$$j_0 = \frac{q S_{\text{eff}} n_{\text{i,eff}}^2}{N_{\text{dop}} + \Delta n_{\text{srf}}} \quad , \quad (1.41)$$

wobei die Dotierkonzentration $N_{\text{dop}} = p_0$ für einen p-Typ oder $N_{\text{dop}} = n_0$ für einen n-Typ Halbleiter entspricht. Die Beziehung zwischen S_{eff} und der Ladungsträgerlebensdauer an der Oberfläche τ_{srf} lässt sich mithilfe der Annäherung von Sproul [55] herleiten, die für dünne Proben und niedrige Oberflächenrekombination geeignet ist. Es gilt

$$S_{\text{eff}} = \frac{w}{2} \cdot \tau_{\text{srf}}^{-1} \quad (1.42)$$

wobei w die Dicke der verwendeten Probe ist. Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, kann die Diffusionsrate der Ladungsträger S_{eff} begrenzen und muss daher berücksichtigt werden. Es gilt [55]

$$S_{\text{eff}} = \frac{w}{2} \cdot \left(\tau_{\text{srf}} - \frac{w^2}{D\pi^2} \right)^{-1} \quad (1.43)$$

mit dem ambipolaren Diffusionskoeffizienten D . Zusammen mit Gl. (1.41) lässt sich τ_{srf} berechnen durch

$$\tau_{\text{srf}} \approx \frac{wqn_{i,\text{eff}}^2}{2j_0 \cdot (N_{\text{dop}} + \Delta n)} + \frac{w^2}{D\pi^2} \quad (1.44)$$

Effektive Lebensdauer

Wie schon erwähnt verlaufen die einzelnen Rekombinationsmechanismen im Volumen und an der Oberfläche parallel und unabhängig voneinander ab. Die gesamte Rekombinationsrate R_{eff} ergibt sich aus der Summe der einzelnen Rekombinationsraten:

$$R_{\text{eff}} = R_{\text{rad}} + R_{\text{Auger}} + R_{\text{def}} + R_{\text{srf}} \quad (1.45)$$

Mit Gl. (1.19) kann die effektive Lebensdauer τ_{eff} durch die Summe der inversen Lebensdauerkomponenten berechnet werden:

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \underbrace{\frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Auger}}}}_{\frac{1}{\tau_{\text{bulk}}}} + \frac{1}{\tau_{\text{def}}} + \frac{1}{\tau_{\text{srf}}} = \frac{1}{\tau_{\text{bulk}}} + \frac{1}{\tau_{\text{srf}}} \quad (1.46)$$

Die Abb. 1.4 zeigt den Beitrag der einzelnen Rekombinationsmechanismen zu τ_{eff} für einen tiefen und flachen SRH-Defekt im p-Typ Halbleiter ($p_0 = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$).

Eine weitere Größe, die mit der effektiven Lebensdauer zusammenhängt, ist die Diffusionslänge $L_{n/p}$ der Elektronen oder Löcher. Diese gibt die Entfernung an, die Ladungsträger zurücklegen können, bevor sie rekombinieren. Für Elektronen und Löcher mit einer entsprechenden Lebensdauer $\tau_{n/p}$ und Diffusionskonstanten $D_{n/p}$ gilt folgender Zusammenhang:

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_{\text{eff}}} \quad , \quad L_p = \sqrt{D_p \tau_{\text{eff}}} \quad (1.47)$$

Die Annahme, dass Elektronen und Löcher unabhängig voneinander diffundieren, ist nicht immer gültig, da elektrische Felder, die durch Unterschiede in der Diffusionsgeschwindigkeit entstehen, die Bewegung der Ladungsträger beeinflussen. In solchen Fällen passt sich die effektive Diffusivität der Elektronen und Löcher der Geometrie der Diffusion an und kann gut durch die ambipolare Diffusivität D_a beschrieben werden. Der ambipolare Diffusionskoeffizient D_a kann über

$$D_a = \frac{n + p}{\frac{n}{D_p} + \frac{p}{D_n}} \quad (1.48)$$

bestimmt werden. Ein Beispiel für diesen Effekt zeigt sich in Lebensdauerproben, in denen Elektronen und Löcher nahe der Vorderseite erzeugt und zur Rückseite hin diffundieren. Da D_a von der Injektion Δn abhängt, ist auch die ambipolare Diffusionslänge $L_a = \sqrt{D_a \tau_{\text{eff}}}$ sowohl über τ_{eff} als auch über D_a injektionsabhängig.

1.2.3 Passivierung

Eine effektive Methode zur Minimierung von Rekombinationen an der Oberfläche ist die Passivierung. Dieser Prozess kann grundsätzlich auf zwei Arten umgesetzt werden. Gemäß Gl. (1.38) kann entweder die Anzahl der Oberflächenzustände reduziert werden, wodurch $S_{n,p}$ verringert wird, oder die Ladungsträgerdichte an der Oberfläche gesenkt werden. Zur Reduzierung der Oberflächenzustände wird üblicherweise eine dielektrische Schicht aufgetragen, die die Defekte an der Oberfläche absättigt. Dieser Mechanismus wird als chemische Passivierung bezeichnet. Ein anderer Mechanismus ist die Feldpassivierung, der die Ladungsträgerdichte an der

Oberfläche reduziert. Dies kann durch eine erhöhte Dotierkonzentration im oberflächennahen Bereich oder durch das Auftragen einer Passivierschicht mit intrinsischen, positiven oder negativen festen Ladungen erreicht werden. Eine einzige Passivierungsschicht kann mehrere Passivierungsmechanismen gleichzeitig aufweisen. Neben der passivierenden Wirkung können die optischen Eigenschaften der Passivierungsschicht die Einkopplung des Lichts beeinflussen. Eine Antireflexionsschicht nutzt das Prinzip der destruktiven Interferenz, um die Reflexion bestimmter Wellenlängen zu reduzieren und so die Absorption im Halbleitermaterial zu erhöhen.

Chemische Passivierung

Die chemische Passivierung wird durch die Sättigung offener Bindungen erreicht, wodurch rekombinationsinaktive Komplexe entstehen. Elemente wie Wasserstoff oder Sauerstoff werden häufig eingesetzt, da sie oberflächennahe Defekte effektiv absättigen. Wasserstoff bietet aufgrund seiner hohen Diffusionsfähigkeit den Vorteil, während eines Hochtemperaturschrittes schnell ins Material einzudringen. Mögliche Quellen für Wasserstoff sind Verunreinigungen oder hydrierte dielektrische Schichten, die zudem eine wesentliche Rolle bei der Oberflächenpassivierung spielen. Zu den häufig eingesetzten Schichten mit chemischer Passivierung zählen Siliziumoxid (SiO_2) [56], Aluminiumoxid (AlO_x) [57], Siliziumnitrid (SiN_y) [58] und amorphes Silizium (a-Si) [59]. Aufgrund seiner geringen Größe kann Wasserstoff bereits bei niedrigen Temperaturen durch Silizium und dielektrische Schichten diffundieren. Um jedoch große Mengen an Wasserstoff effizient in das Si-Volumen oder an die Grenzflächen einzubringen, wird typischerweise ein kurzer Hochtemperaturschritt durchgeführt [60]. Dieser Hochtemperaturprozess, bekannt auch als Feuerschritt (engl. *fast firing*), wird in Kapitel 2.1.4 detaillierter erläutert.

Feldeffektpassivierung

Das Ziel der Feldeffektpassivierung besteht darin, die Rekombination zu minimieren, indem eine Art von Ladungsträgern durch ein elektrisches Feld abgestoßen wird. Dies kann entweder durch die Erzeugung eines Dotiergradienten mittels Eindiffusion hoher Dotierstoffkonzentrationen nahe der Oberfläche oder durch das Aufbringen einer äußeren Schicht mit einer festen Ladungsdichte erreicht werden. Je nach Polarität der Siliziumoberfläche und der dielektrischen Schicht werden die Minoritätsladungsträger entweder abgestoßen (Akkumulationsschicht) oder angezo-

gen (Inversionsschicht). Bei metallisierten Solarzellen ist die Bildung einer Akkumulationsschicht wünschenswert, um das Risiko von Shunt-Verlusten zu minimieren. Für n-Typ Si sind Akkumulationsschichten mit fixen positiven Ladungen wie SiO_x oder SiN_y zur Oberflächenpassivierung geeignet. Aluminiumoxid AlO_x hingegen ist aufgrund der fixen negativen Ladungen ideal für die Passivierung von p-Typ Siliziumoberflächen [61].

Eine hydrierte dielektrische Schicht wie $\text{SiN}_y\text{:H}$ kombiniert sowohl die Feldeffekt- als auch chemische Passivierung [62]. Abhängig von Dicke und Brechungsindex der $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schicht kann sie zusätzlich als Antireflexschicht dienen. In dieser Arbeit werden die Proben hauptsächlich mit $\text{SiN}_y\text{:H}$ passiviert, während bei ausgewählten Proben, siehe Kapitel 3.1.3, auch $\text{AlO}_x/\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schichtstapel verwendet werden. Eine weitere Methode zur Reduzierung von Rekombinationszentren ist das Getterverfahren, das in Kapitel 2.1.2 näher beschrieben wird.

1.3 Prinzip einer Solarzelle

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Charakterisierung symmetrischer Lebensdauerproben ohne Metallisierung in Bezug auf ihr Langzeitstabilitätsverhalten. Um die Langzeitstabilität auch auf der Ebene von Solarzellen zu analysieren, werden diese extern nach einem industriellen Verfahren prozessiert und anschließend untersucht.

Eine Solarzelle wandelt elektromagnetische Strahlung in elektrische Energie um. Die Grundlage dieses Prozesses ist die Bildung von Elektron-Loch-Paaren durch Lichtabsorption. Diese Paare werden anschließend getrennt und gezielt abgeleitet, um den Stromfluss zu ermöglichen. Der verbreitetste Solarzellentyp basiert auf kristallinem Silizium, das so behandelt wird, dass ein pn-Übergang entsteht. An der Grenzfläche des pn-Übergangs diffundieren Elektronen aus dem n-dotierten in den p-dotierten Bereich, während die Löcher in entgegengesetzte Richtung wandern. Dieser Austausch führt zu einem Ladungsausgleich, wobei positiv geladene Donatoren und negativ geladene Akzeptoren in der Grenzzone verbleiben. Dieser Bereich, in dem keine freien Ladungsträger vorhanden sind, wird als Verarmungs- oder Raumladungszone bezeichnet. In der Verarmungszone bildet sich ein elektrisches Feld

aus, das einen Driftstrom erzeugt, der den Diffusionsstrom kompensiert. Im Gleichgewicht heben sich beide Ströme auf, sodass kein Nettostrom entsteht. Trifft jedoch Licht auf die Solarzelle, bewirkt das elektrische Feld die Trennung der erzeugten Elektron-Loch-Paare. Wenn die Solarzelle an einen Stromkreis angeschlossen wird, fließen die Ladungsträger durch den Stromkreis, um den Spannungsunterschied auszugleichen und erzeugen so nutzbare elektrische Energie.

1.3.1 Solarzellenparameter und deren Bestimmung

Für die Beschreibung der Solarzellenparameter wird von einer unendlich ausgedehnten Solarzelle ausgegangen. Die Stromdichte-Spannungs-Kennlinie (j-V-Kennlinie) einer Solarzelle lässt sich in erster Näherung durch die Shockley-Dioden-Gleichung beschreiben [63]:

$$j(V) = j_0 \left[e^{\left(\frac{qV}{k_B T} \right)} - 1 \right] - j_{ph} \quad (1.49)$$

Dabei ist j_{ph} die Photostromdichte und j_0 die Sättigungsstromdichte, die gegeben ist durch

$$j_0 = \frac{qD_n n_i^2}{L_n N_A} + \frac{qD_p n_i^2}{L_p N_D} \quad (1.50)$$

Aus der j-V-Kennlinie, siehe Abb. 1.5, lassen sich bestimmte Kenngrößen einer Si-Solarzelle ablesen. Am Schnittpunkt mit der j-Achse, also bei nicht angelegter Spannung von $V = 0$, kann die Kurzschlussstromdichte j_{SC} bestimmt werden. Bei einer idealen Solarzelle, entspricht j_{SC} dem Absolutwert der einfallenden Photostromdichte ($j_{SC} = j_{ph}$). Eine andere wichtige Größe ist die offene Klemmspannung V_{OC} , die gemessen werden kann, wenn keine externe Last auf die Zelle wirkt ($j = 0$). Aus der Shockley-Dioden Gleichung ergibt sich

$$V_{OC} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{j_{SC}}{j_0} - 1 \right) \stackrel{j_{SC} \gg j_0}{\approx} \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{j_{SC}}{j_0} \right) \quad (1.51)$$

Der Punkt maximaler Leistung (MPP, engl. *Maximum Power Point*) einer Solarzelle wird durch die Spannung V_{MPP} und durch die Stromdichte j_{MPP} beschrieben. Ein wesentliches Merkmal einer Solarzelle ist der so genannter Füllfaktor (FF), der

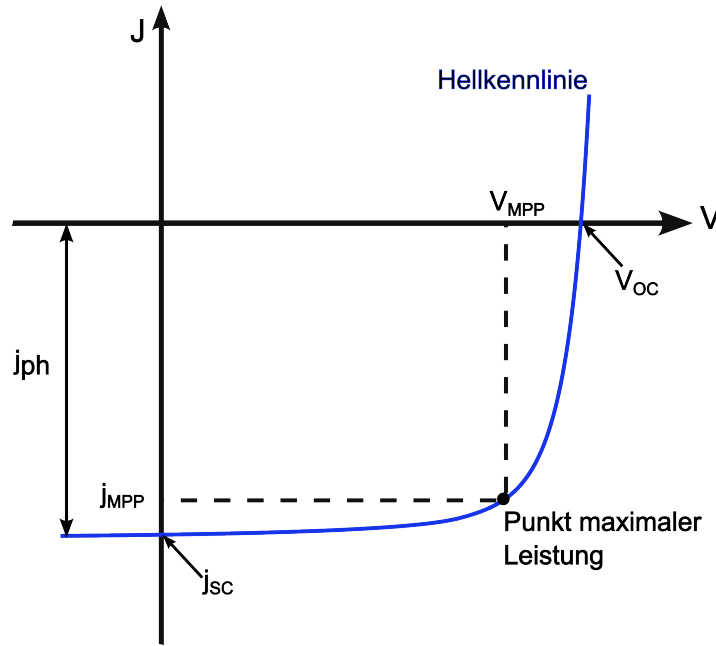


Abb. 1.5: j-V-Kennlinie einer beleuchteten Solarzelle. Der Punkt maximaler Leistung (MPP) befindet sich an dem Punkt der Kurve, an dem das Produkt aus j und V sein Maximum erreicht.

das Verhältnis der maximalen Ausgangsleistung zum Produkt aus V_{OC} und j_{SC} darstellt:

$$FF = \frac{j_{MPP} \cdot V_{MPP}}{j_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (1.52)$$

Der Wirkungsgrad beschreibt das Verhältnis der maximalen Leistung P_{MPP} und der eingestrahlten Leistung des Lichts P_{Ph} und lässt sich über den Füllfaktor beschreiben über

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{P_{Ph}} = \frac{j_{MPP} \cdot V_{MPP}}{P_{Ph}} = \frac{FF \cdot j_{SC} \cdot V_{OC}}{P_{Ph}} \quad (1.53)$$

In der Praxis liefert die Gleichung für eine einzelne Diode keine präzise Beschreibung der j-V-Kennlinie einer Solarzelle. Reale Solarzellen enthalten widerstandsbehaftete Komponenten und weisen keinen idealen pn-Übergang auf. Die Gleichung für eine einzelne Diode berücksichtigt lediglich die Rekombination im Zellvolumen und nicht im pn-Übergang. Um diese zusätzliche Rekombinationsverluste, insbesondere in der Verarmungszone, zu berücksichtigen, wird ein empirischer Idealfaktor n eingeführt, der die Abweichung des Verhaltens der Zelle von der idealen Diode beschreibt. Wenn sich die Zelle wie eine ideale Diode verhält, beträgt $n = 1$. Da jedoch die Rekombination in der Verarmungszone an Bedeutung gewinnt, nähert sich der Idealfaktor n einem Wert von 2 an. Die Shockley-Dioden Gleichung

kann zu einer Zwei-Dioden-Gleichung erweitert werden, die sowohl den Serienwiderstand R_S als auch einen Parallelwiderstand R_P berücksichtigt [26]:

$$j(V) = j_{01} \left[e^{\left(\frac{q(V-jR_S)}{n_1 k_B T} \right)} - 1 \right] + j_{02} \left[e^{\left(\frac{q(V-jR_S)}{n_2 k_B T} \right)} - 1 \right] + \frac{V - jR_S}{R_P} - j_{ph} \quad (1.54)$$

Der erste Term der Gleichung beschreibt die Rekombinationsverluste in Basis und Emitter, wobei die Stromdichte j_{01} aus der Summe der Emitter- und Basisstromdichten besteht. Der zweite Term berücksichtigt die Rekombination in der Verarmungszone und wird durch die Stromdichte j_{02} repräsentiert. Der dritte Term beschreibt den Leckstrom über den pn -Übergang und berücksichtigt zusätzlich Störungen am pn -Übergang. Der vierte Term j_{ph} steht für die Photostromdichte, die durch Beleuchtung erzeugt wird.

Für die Bestimmung der Solarzellenparameter wird ein cetisPV-CTL1-Kennlinienmessplatz der Firma h.a.l.m. verwendet. Der Messaufbau, auch als Flasher bezeichnet, besteht aus einer abgedunkelten Kammer mit einem Kontaktierungsrahmen, einer Xenon-Blitzröhre zur simulierten Sonnenbestrahlung und einem Temperatursensor zur Überwachung der Proben temperatur. Die Lichtintensität des Blitzes wird mithilfe einer eingebauten Referenzzelle während der Messung erfasst und auf einen Wert von 1000 W m^{-2} angepasst. Die Standardtemperatur von 25°C wird durch kontinuierliche Überwachung der Zelltemperatur und nachträgliche Korrektur der Daten sichergestellt, um Abweichungen auszugleichen.

1.3.2 Einfluss der Minoritätsladungsträgerlebensdauer

Für eine effiziente Solarzelle ist es entscheidend, dass die erzeugten Überschussladungsträger ausreichend lange erhalten bleiben, um die Raumladungszone zu erreichen und dort selektiert zu werden. Eine hohe effektive Lebensdauer der Ladungsträger erhöht die Wahrscheinlichkeit ihrer Trennung und deren Beitrag zum Strom. Aus Gl. (1.50) geht hervor, dass eine kürzere Diffusionslänge zu einem Anstieg von j_0 führt, was gemäß Gl. (1.51) eine Verringerung von V_{OC} zur Folge hat. Laut [64] beeinflusst τ_{eff} in erster Linie V_{OC} , während j_{SC} erst bei einer sehr hohen Rekombinationsrate deutlich abnimmt. Dies zeigt die Bedeutung einer hohen Lebensdauer für die Steigerung von V_{OC} und die Verbesserung der Effizienz der Solarzelle, wobei

dieser Effekt stark von der Injektion abhängig ist. Eine Methode zur Bestimmung der effektiven Lebensdauer aus V_{OC} -Messungen wird in [65] beschrieben.

1.3.3 Aufbau einer PERC-Solarzelle

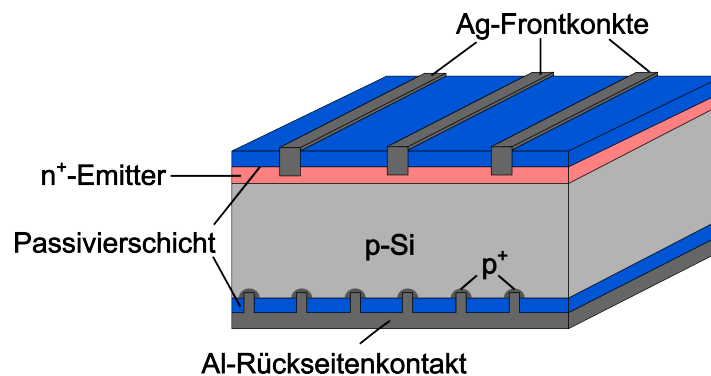


Abb. 1.6: Schematische Darstellung einer typischen p-Typ PERC-Solarzelle mit passiviertem n^+ -Emitter und passivierter Rückseite. Die Einlegierung von Al erzeugt einen lokal erhöhten p^+ -Bereich an den Rückseitenkontakten. Die dargestellten Komponenten sind nicht maßstabsgetreu.

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Solarzellenkonzept basiert auf der PERC (engl. *passivated emitter and rear cell*) Technologie. Bis 2023 war die PERC-Solarzelle das am weitesten verbreitete Konzept in der Solarzellenproduktion [66]. Ein schematischer Aufbau einer PERC-Solarzelle ist in Abb. 1.6 dargestellt. Die Basis dieser Zellen besteht aus p-dotiertem Si-Material, auf dessen Vorderseite durch Diffusion ein hochdotierter n^+ -Emitter aufgebracht wird. Die Rückseite der Zellen ist mit einer Silizium-Oxynitrid-Schicht (SiO_xN_y) und die Vorderseite mit Siliziumnitrid ($\text{SiN}_y\text{:H}$) passiviert. Die Silber (Ag)-Frontkontakte kontaktieren lokal den Emitter. Das Dielektrikum auf der Rückseite wird mithilfe eines Lasers lokal geöffnet, um eine gute Kontaktbildung zwischen der p-Basis und der metallhaltigen Paste zu ermöglichen. An den Stellen kommt es zur Legierung von Al in die p-Basis und es entstehen Regionen mit erhöhter p^+ -Dotierung, die eine zusätzliche Ladungsträgerselektivität der Kontakte bewirken. Das chinesische Unternehmen Trina Solar gab 2022 bekannt, für eine p-Typ PERC-Solarzelle auf $210\text{ mm} \times 210\text{ mm}$ große Wafer-Basis einen Wirkungsgrad von 24,5% erzielt zu haben [67].

1.4 Defekte und Degradationsphänomene in kristallinem Silizium

Auch kleine Mengen spezifischer Verunreinigungen oder Defekte können die elektronische Qualität von Silizium erheblich beeinträchtigen. Manche Verunreinigungen können sich innerhalb des Siliziums bewegen und dabei miteinander interagieren, was zur Entstehung zusätzlicher schädlicher Defekte führen kann. Diese Defekte äußern sich durch Degradationserscheinungen, die die Qualität des Materials verringern. Die Bildung der rekombinationsaktiven Defektzentren kann durch Lichteinwirkung ausgelöst werden, ein Phänomen, das als lichtinduzierte Degradation (LID, engl. *light induced degradation*) bezeichnet werden kann. Es spielt somit eine große Rolle, ein besseres Verständnis für die langfristigen Auswirkungen der Defekte, insbesondere der Rekombinationsaktivität, auf die Materialqualität und Langzeitstabilität von kristallinem Si zu erhalten. Nach einer kurzen Beschreibung des Einflusses von Eisen-Verunreinigungen werden im Folgenden die am häufigsten beobachteten LID-Phänomene in p-Typ Si vorgestellt.

Während der Siliziumherstellung sind Verunreinigungen, insbesondere Eisen (Fe), unvermeidlich. Eisen kann durch Eindiffusion aus dem Schmelztiegel oder prozessbedingte Kontaminationen in das Halbleitermaterial gelangen [68–71]. In einkristallinem p-Typ Silizium liegt Eisen überwiegend als interstitielles Eisen (Fe_i) oder in Form von Eisen-Akzeptor-Paaren wie FeB oder FeGa vor. Interstitielles Eisen erzeugt Defektzentren in der Mitte der Bandlücke mit hohem Elektroneneinfangquerschnitt, während Eisen-Akzeptor-Paare ebenfalls Rekombinationszentren bilden, die jedoch eine höhere Rekombinationsaktivität aufweisen [72]. Das Verhalten von FeB-Paaren ist gut erforscht, und ihre Rekombinationsparameter sind bekannt [72, 73]. FeGa-Paare zeigen eine vergleichbare Injektionsabhängigkeit wie FeB [74, 75] und weisen eine ähnliche Dynamik in der Assoziation und Dissoziation auf [74, 75]. Bereits geringe Energiezufuhr, etwa durch Temperaturerhöhung, Bestrahlung oder Strominjektion, kann diese Paare durch Dissoziation wieder auflösen. In beleuchteten Proben mit hohen freien Ladungsträgerdichten liegt Eisen hauptsächlich als Fe_i vor, während es in Dunkelheit durch Bildung von Akzeptor-Paaren wie FeB oder FeGa stabilisiert wird [13].

1.4.1 Bor-Sauerstoff korrelierte lichtinduzierte Degradation

Im Jahr 1973 beobachteten Fischer und Pschunder erstmals unter Beleuchtung die Degradation einer B-dotierten Cz-Si Solarzelle [14]. Da die Stärke der Degradation mit der Bor- und Sauerstoffkonzentration korreliert [76, 77], wird diese Degradation auch als BO-LID bezeichnet. Durch das Erzeugen von BO_2 -Paaren werden zusätzliche Störstellen in der Mitte der Bandlücke generiert, die als Rekombinationszentren dienen. Beim Cz-Verfahren gelangt Sauerstoff unvermeidbar als Verunreinigung in das Halbleitermaterial, wodurch Cz-Si im Vergleich zu mc-Si oder FZ-Si anfälliger für BO-LID ist. BO-LID wird häufig mithilfe eines Drei-Zustand-Modells [78] beschrieben, das in schematischer Form in Abb. 1.7 veranschaulicht ist. Eine detaillierte Beschreibung dieses Modells findet sich in [79].

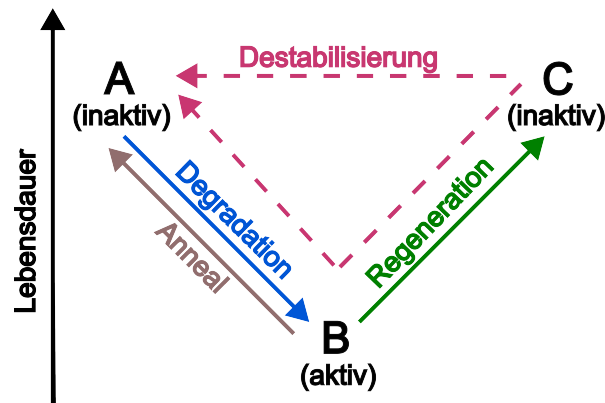


Abb. 1.7: Schematische Darstellung des Drei-Zustand-Defektmodells und der damit verbundenen Reaktionswege für die Degradation und Regeneration in B-dotiertem Silizium nach [78].

Nach der Probenprozessierung befindet sich der Defekt zunächst entweder in dem rekombinationsinaktiven Zustand A oder zwischen den Zuständen A und B. Nach einer Behandlung unter Beleuchtung und Temperaturen von $T < 100^\circ\text{C}$ kommt es zur Degradation und der Defekt geht in den rekombinationsaktiven Zustand B über. Ein Umkehrprozess zurück in den Zustand A kann durch ein Annealing (Behandlung bei $T > 100^\circ\text{C}$ im Dunkeln) erreicht werden. Bei einer Behandlung unter Beleuchtung und mäßig hohen Temperatur ($100^\circ\text{C} < T < 230^\circ\text{C}$) kann der Defekt regenerieren und den Zustand C erreichen. In einigen Studien konnte gezeigt werden, dass Wasserstoff eine entscheidende Rolle für die Regeneration spielt [80–82]. Bereits entwickelte Verfahren ermöglichen eine Regeneration von Wafern innerhalb weniger

Sekunden, was besonders für industrielle Anwendungen von großer Bedeutung ist [78]. Der dritte rekombinationsinaktive Zustand C wurde erstmals von Herguth et al. [83] beobachtet. Der Zustand bleibt stabil gegenüber einer nachfolgenden Lichtbehandlung, doch höhere Temperaturen ($T > 230^{\circ}\text{C}$) können eine sogenannte Destabilisierung hervorrufen. Dabei werden Defekte vom Zustand C in den Zustand A zurückgeführt, wobei die Reaktion vermutlich auch über den Zustand B abläuft [84]. Die Übergänge zwischen den Zuständen des Drei-Zustand-Modells werden durch Reaktionsraten beschrieben, die in [85] mithilfe eines analytischen Modells dargestellt werden.

1.4.2 Degradation unter Beleuchtung und erhöhter Temperatur

Im Jahr 2012 beobachteten Ramspeck et al. [15] ein Degradationsverhalten bei monokristallinen (mc) p-Typ Si-Solarzellen, das unter Beleuchtung und erhöhter Temperatur ($> 50^{\circ}\text{C}$) auftrat. Die beobachtete Degradation lässt sich weder durch die BO-LID noch durch die FeB-Dissoziation erklären, da keine direkte Korrelation zwischen den Sauerstoff- oder Bor-Konzentrationen und der abweichenden Degradationskinetik besteht. Zudem tritt dieses Degradationsverhalten im Gegensatz zu BO-LID, das bereits bei Raumtemperatur auftritt, nur bei erhöhter Temperatur auf. Dieses Phänomen wurde später 2015 von Kersten et al. [16] als LeTID (engl. *light and elevated temperature induced degradation*) bezeichnet. Es konnte gezeigt werden, dass LeTID auch ohne Beleuchtung [86] sowie unter Anlegung einer Vorwärtsspannung [87, 88] bei erhöhten Temperaturen auftreten kann. Somit dient Licht als üblicher Auslöser für LeTID, während die Ladungsträger die eigentliche treibende Kraft sind. Aus diesem Grund wird LeTID auch als ladungsträgerinduzierte Degradation (CID, engl. *carrier induced degradation*) bezeichnet.

1.4.2.1 Eigenschaften von LeTID

Kersten et al. [16] zeigten, dass LeTID bei Solarmodulen Effizienzverluste von über 10% verursachen kann. Die Studie bestätigte außerdem, dass der Degradation ein Regenerationsprozess folgt, wodurch der für LeTID verantwortliche Defekt später

verschwindet. Ähnlich wie BO-LID kann LeTID durch ein System aus drei relevanten Zuständen modelliert werden, das optional um einen vierten Reservoirzustand erweitert werden kann [89]. LeTID wurde ursprünglich in B-dotiertem mc-Si entdeckt und seither in verschiedenen Materialien nachgewiesen, darunter B-dotiertes cast-mono Si [90], Cz-Si [86, 91, 92] und FZ-Si [92–94]. Darüber hinaus wurden ähnliche Degradationen bei Ga-dotierten Cz-Si-Wafern sowie in PERC-Modulen [95–98] beobachtet. Auch in P-dotiertem n-Typ Si wurden Degradationsphänomene beobachtet, die in Kapitel 4 näher erläutert werden. Somit kann LeTID als ein Degradationsmechanismus in Silizium betrachtet werden, der alle Si-basierten Materialien betrifft. Die LeTID-Kinetik wird von Faktoren wie Dotierungsart, Prozessschritten oder Degradationsbedingungen beeinflusst. Es konnte nachgewiesen werden, dass LeTID eine volumenbezogene Degradation (BRD, engl. *bulk related degradation*) und nicht durch oberflächenbezogene Defekte verursacht wird [16]. Ein typischer Verlauf von τ_{eff} für eine B-dotierte Cz-Probe, die unter Beleuchtung und erhöhter Temperatur behandelt wurde, ist in Abb. 1.8 dargestellt. Die erste Abnahme von τ_{eff}

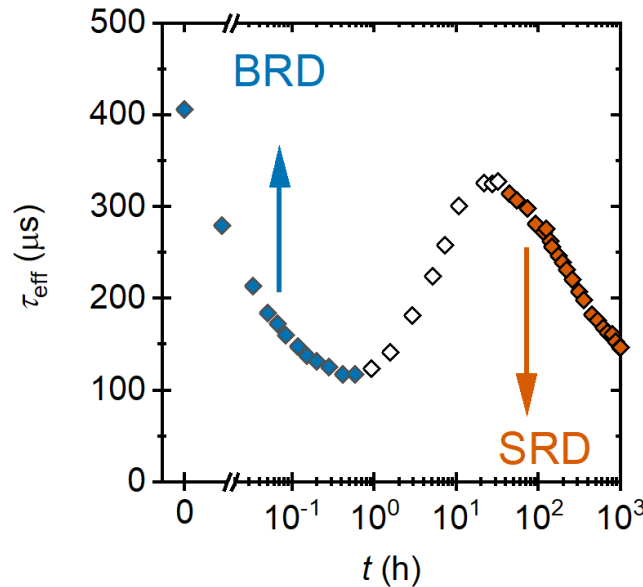


Abb. 1.8: Verlauf der effektiven Lebensdauer τ_{eff} über die akkumulierte Behandlungszeit für eine B-dotierte Cz-Probe, die bei 80°C unter einem Photonenflussäquivalent von 0,9(1) Sonnen degradiert wurde. Die erste Abnahme von τ_{eff} wird der volumenbezogenen Degradation (BRD, engl. *bulk related degradation*) zugeordnet, während die zweite Abnahme von τ_{eff} nach der Regeneration auf eine oberflächenbezogene Degradation (SRD, engl. *surface related degradation*) zugeschrieben wird.

wird der volumenbezogenen Degradation zugeordnet, während die zweite Abnahme von τ_{eff} nach der Regeneration auf eine oberflächenbezogene Degradation zugeschrieben wird. Diese oberflächenbezogene Degradation wird in Kapitel 1.4.3 näher erläutert.

Da in B-dotiertem Cz-Si sowohl BO-LID als auch LeTID auftreten können, werden diese Degradationsphänomene üblicherweise parallel untersucht. Der Asymmetriefaktor, siehe Gl. (1.32), ermöglicht dabei die Identifizierung des Defekts. Eine häufig angewendete Methode ist die Anpassung der injektionsabhängigen Lebensdauerkurve mit einem SRH-Defekt. Dabei wird wie z.B. nach Murphy et al. [99] für die SRH-Analyse ein tiefliegendes Defektniveau angenommen. Mit dieser Annahme ist es möglich, den Asymmetriefaktor zu erhalten, dessen typische Werte für LeTID in p-Typ Si zwischen 20 und 40 liegen [18, 89, 94, 100–103]. Über eine temperatur- und injektionsabhängige Lebensdauerspektroskopie kann neben dem Symmetriefaktor auch das Defektenergieniveau bestimmt werden. In den Studien [18, 104–106] wurden Defektniveaus bestimmt, die zum Teil einen sehr großen Energiebereich abdecken, wobei aber häufig ein Energieniveau nahe der Mitte der Bandlücke angenommen wird.

Für den BO-LID-Effekt, der ebenfalls durch injektions- und temperaturabhängige Lebensdauerspektroskopie untersucht wurde, wurde ein Defektenergieniveau nahe der Mitte der Bandlücke bestimmt, das zwischen $E_V + 0,35 \text{ eV}$ und $E_L - 0,45 \text{ eV}$ [107] liegt. Dabei wurde ein σ_n/σ_p -Verhältnis von 10(1) ermittelt [77, 107, 108].

Interne und externe Einflussfaktoren

Untersuchungen haben gezeigt, dass Hochtemperaturschritte während der Probenprozessierung die Ausprägung von LeTID beeinflussen können. Die Studien [109, 110] haben gezeigt, dass ein Hochtemperaturschritt wie das Gettern die Stärke von LeTID beeinflussen kann, wobei der Effekt des LeTID-Defekts teilweise deutlich reduziert wird. Da dieser Effekt jedoch nicht in allen Si-Proben gleichermaßen auftritt, wird vermutet, dass er stark von der lokalen Defektstruktur abhängt.

Der Feuerschritt, welcher in Kapitel 2.1.4 näher beschrieben ist, dient im Solarzellprozess der Bildung der Metallkontakte und der Aktivierung der Passivierung durch

die Eindiffusion von Wasserstoff ins Si-Volumen. Studien zeigen, dass LeTID von der Feuertemperatur abhängt und eine höhere Peak-Feuertemperatur zu einem stärkeren LeTID-Effekt führt [17, 111–114]. Bei Proben mit Peak-Feuertemperaturen von weniger als 650°C wurden keine LeTID-Defekte festgestellt [17, 90, 100]. Auch die Abkühlrampe kann die Stärke von LeTID beeinflussen. Die Studien [90, 114, 115] konnten beobachten, dass eine flachere Abkühlrampe die Stärke von LeTID verringern kann.

Neben dem Feuerschritt kann die Oberflächenpassivierung einen erheblichen Einfluss auf das Ausmaß der LeTID-Degradation haben [111, 116–118]. Kersten et al. [116] zeigten, dass bei symmetrisch $\text{AlO}_x/\text{SiN}_y\text{:H}$ passivierten Proben eine deutliche Degradation nur dann auftritt, wenn die Passivierungsschichten während des Feuerns vorhanden sind. Varshney et al. [119] zeigten, dass die LeTID-Stärke von der Position der $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht relativ zur $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schicht abhängt. Eine $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht über der $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schicht verstärkte die LeTID-Stärke, während eine darunterliegende Schicht diese abschwächte. Auch die Dicke der $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht hat Einfluss auf die LeTID-Stärke, wobei dickere Schichten die Degradation stärker reduzieren [120, 121]. Dies könnte daran liegen, dass $\text{AlO}_x\text{:H}$ als Diffusionsbarriere wirkt und die Eindiffusion von Wasserstoff in das Si-Volumen verringert [122]. Darüber hinaus weisen zahlreiche Untersuchungen darauf hin, dass die Abscheidemethode, Zusammensetzung und Dicke der $\text{SiN}_y\text{:H}$ entscheidend für die LeTID-Stärke sind [90, 117, 118, 123–125].

Die Kinetik der LeTID Degradation und Regeneration lässt sich auch durch externe Parameter wie die Behandlungstemperatur und die Konzentration an Überschussladungsträgern beeinflussen. Auch ist die LeTID-Stärke von der Dicke des Si-Wafers abhängig, wobei dünnere Wafer zu einer geringeren LeTID-Stärke [126] und zu einem schnelleren Einsetzen der Regeneration [127] führen.

Die Rolle von Wasserstoff in LeTID

Untersuchungen haben gezeigt, dass LeTID nicht auftritt, wenn während des Feuerschritts keine wasserstoffhaltige dielektrische Passivierungsschicht auf der Waferoberfläche vorhanden ist [116]. Zudem ist LeTID weniger ausgeprägt, wenn die dielektrische Schicht nur geringe Mengen Wasserstoff enthält [128]. Dies deutet darauf

hin, dass LeTID auftritt, wenn am Ende des Solarzellenprozesses Wasserstoff im Si-Volumen vorhanden ist. Hydrierte dielektrische Passivierungsschichten wie $\text{SiN}_y\text{:H}$ setzen während des Feuerschritts Wasserstoff in das Silizium frei. Mehrere Studien haben eine Korrelation zwischen der Menge an Wasserstoff, die während des Feuerschritts in das Silizium diffundiert, und dem Ausmaß der LeTID-Degradation nachgewiesen [106, 111, 118]. Zunehmende Hinweise in der Literatur deuten darauf hin, dass Wasserstoff eine entscheidende Rolle bei der Entstehung von LeTID spielt [20, 100, 106, 118, 129–131].

Hammann et al. [132] untersuchten die Dynamik von Bor-Wasserstoff-Paaren (BH-Paaren) und die Defektbildung während einer Dunkelbehandlung bei erhöhter Temperatur. Sie entdeckten Ähnlichkeiten in der Kinetik beider Prozesse und vermuteten eine Beteiligung von Wasserstoff. In einer ähnlichen Studie zeigten Schmidt et al. [106] eine Korrelation zwischen der Anzahl der BH-Paare und der maximalen Defektkonzentration in Schwesterproben. Allerdings wurden dabei die Defektdichte und der Wasserstoffgehalt zwischen FZ-Si und mc-Si verglichen, die aufgrund von Korngrenzen unterschiedliche Eigenschaften aufweisen könnten. In einer neueren Untersuchung bestimmten Hammann et al. [133] die Wasserstoffkonzentration mithilfe von Infrarotspektroskopie und setzten diese in Beziehung zur Defektdichte im selben B-dotierten Wafertyp. Ergänzend dazu wiesen Simon et al. [134] eine lineare Korrelation zwischen der anfänglichen H_2 -Konzentration und dem Ausmaß der Degradation bei Ga-dotierten Silizium-Wafern nach.

Degradationsmodelle

Bredemeier et al. [113] stellten die Hypothese auf, dass LeTID durch Reaktionen zwischen metallischen Verunreinigungen M und homogen verteilten Verunreinigungen X verursacht wird. Während des Feuerschritts reagieren die interstitielle Metallatome M_i mit einer weiteren Verunreinigung X zu M_iX -Komplexen. Diese Komplexe sind anfangs rekombinationsinaktiv, lösen sich jedoch unter Beleuchtung auf und setzen das stark rekombinationsaktive M_i frei. Bei der Regeneration wird vermutet, dass M_i zur Oberfläche oder zu kristallographischen Defekten diffundiert, dort eingeschlossen wird und somit nicht mehr als Rekombinationszentrum aktiv ist. Diese Hypothese basiert auf Ergebnissen der Lebensdauerspektroskopie, die zeigen, dass

das aktivierte Rekombinationszentrum in mc-Si ein tiefes SRH-Zentrum mit einem asymmetrischen Einfangquerschnittsverhältnis von $\sigma_n/\sigma_p = 20 \pm 7$ ist. Dieses Merkmal ist charakteristisch für interstitielle metallische Verunreinigungen in kristallinem Silizium [102]. In einer weiteren Studie wurde das Verhalten der Volumenlebensdauer während der Dunkelbehandlung bei erhöhter Temperatur auf die schnelle Ausscheidung und langsame Wiederauflösung von Metallen zurückgeführt, was auf eine mögliche Beteiligung metallischer Verunreinigungen an LeTID hinweist [118]. Die Rolle der Metallverunreinigungen wird jedoch durch andere Erkenntnisse in Zweifel gezogen. Die Parallelen zwischen LID in FZ-Si und LeTID in mc-Si legen nahe, dass beide durch ähnliche Defektreaktionen ausgelöst werden, wobei Metallverunreinigungen aufgrund ihrer geringen Konzentration in FZ-Si als Ursache unwahrscheinlich erscheinen. Darüber hinaus konnten in einer aktuellen Untersuchung mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR) keine lokalisierten Schwingungsmoden für Metall-Wasserstoff-Komplexe nachgewiesen werden [135]. Dieses Messergebnis hängt jedoch von der Konzentration der Verunreinigungen und dem Auflösungsvermögen der FT-IR-Spektroskopie ab. Die Ergebnisse von Wagner et al. [136] zeigen eine Korrelation zwischen der LeTID-Stärke in Cz-PERC-Solarzellen und der Al-Konzentration in Cz-Si-Wafern. Dabei vermuten die Autoren der Studie, dass einzelne Al-Akzeptoratom in Verbindung mit einem benachbarten Si-Zwischengitteratom (Si_i) die Defektconfiguration Al-Si_i bilden könnten, die als potenzieller Kandidat für den LeTID-Defekt in Betracht kommt. Dies deutet darauf hin, dass Al als Verunreinigung am LeTID-Defekt beteiligt sein könnte.

Meyer et al. [137] präsentierten ein atomistisches Defektmodell zur Ursache von LeTID. Mithilfe der Elektronenspinresonanz (EPR, engl. *electron paramagnetic resonance*) konnte gezeigt werden, dass eine Korrelation zwischen den freien Si-Bindungen und der Stärke der Degradation und Regeneration besteht. Der Defekt wird als freie Siliziumbindung innerhalb eines größeren Defekts, beispielsweise eines Leerstellenagglomerats, interpretiert, das in seiner Umgebung Sauerstoff und Wasserstoff enthält. Das EPR-Spektrum weist eine feine Struktur auf, die auf das Vorhandensein von Wasserstoff hinweist, was durch den Einsatz von Deuterium bestätigt wurde. Eine zusätzliche Linienverbreiterung, die nicht allein durch Wasserstoffatome erklärbar ist, lässt die Autoren vermuten, dass auch Sauerstoff an dem Defekt beteiligt sein könnte. Diese Theorie deckt sich mit zahlreichen Beobachtungen zur Rolle von Wasserstoff und der Verbindung zwischen Defektkonzentration und Sauerstoff. Aller-

dings bleibt der Mechanismus der Bildung und Auflösung der LeTID-Defekte unklar und bedarf weiterer Untersuchungen.

Die Studie von Fattah et al. [138] legt basierend auf DLTS (engl. *deep level transient spectroscopy*)-Messungen nahe, dass H_2 -Dimere, Akzeptor- H_2 - oder Akzeptor-H-Paare am LeTID-Mechanismus beteiligt sein könnten.

1.4.3 Oberflächenbezogene Degradation

Die effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauer τ_{eff} kann auch durch oberflächenbezogene Degradation (SRD, engl. *surface related degradation*) beeinträchtigt werden [139, 140]. SRD wird in τ_{eff} etwa ab dem Zeitpunkt sichtbar, an dem der SRD-Effekt die LeTID-Regeneration dominiert, was zu einer zweiten Abnahme von τ_{eff} führt. Mithilfe des Rekombinationsparameters j_0 lässt sich SRD vom volumenbedingten LeTID-Phänomen unterscheiden, wie in Abb. 1.9 dargestellt. Während j_0 bei LeTID konstant bleibt, steigt j_0 bei SRD zur zweiten Abnahme von τ_{eff} an, was auf SRD hinweist. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ist die Injektionsabhängigkeit von τ_{eff} . In Abb. 1.9 ist die injektionsaufgelöste effektive Lebensdauer $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ für eine B-dotierte Cz-Probe dargestellt, die unter LeTID-Bedingungen degradiert wurde. Während der volumenbezogenen Degradation und der anschließenden Regeneration treten bei niedrigeren Δn auch niedrigere τ_{eff} -Werte auf. Im Gegensatz dazu zeigt $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ während SRD ein umgekehrtes Verhalten auf, bei dem niedrigere Δn -Werte zu höheren τ_{eff} -Werten führen.

Ähnlich wie bei LeTID können die Eigenschaften der Passivierungsschicht die Kinetik von SRD [141] beeinflussen. Sperber et al. [140] zeigten, dass SRD in Proben mit $\text{SiN}_y\text{:H}$ oder $\text{AlO}_x/\text{SiN}_y\text{:H}$ -Passivierungsschichten auftreten kann, wie sie häufig in PERC-Solarzellen verwendet werden. Es konnten Unterschiede in den Degradationsmechanismen zwischen den beiden Schichttypen festgestellt werden [141]. Während die $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Einzelschichten durch einen Verlust an chemischer Passivierung degradierten, führten bei den $\text{AlO}_x/\text{SiN}_y\text{:H}$ -Stapeln der Verlust an festen Ladungen und damit der Rückgang der Feldeffektpassivierung zur Degradation.

Nach der Degradation der Oberflächenpassivierung erfolgt, ähnlich wie bei LeTID, eine Regeneration, die durch eine Nachbehandlung eingeleitet werden kann. Dieser

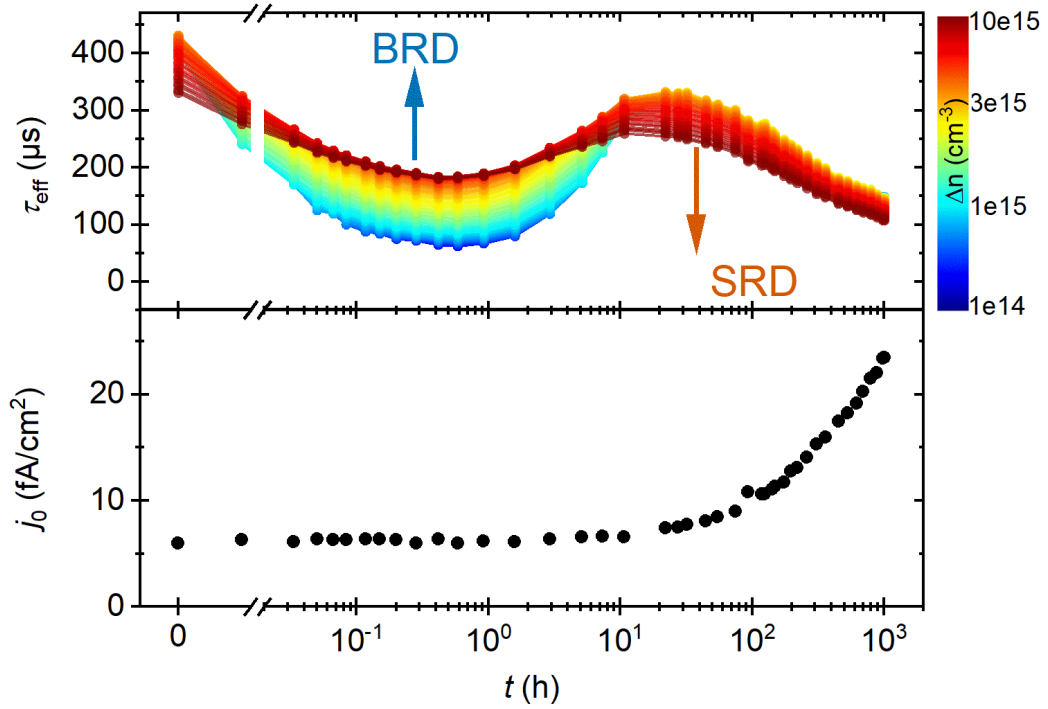


Abb. 1.9: Injektionsabhängige effektive Lebensdauer τ_{eff} (oben) und Sättigungsstromdichte j_0 über die akkumulierte Behandlungszeit für eine B-dotierte Cz-Probe, die bei erhöhter Temperatur und Beleuchtung degradiert wurde.

Regenerationsprozess wird ebenso wie LeTID von Temperatur und Δn beeinflusst [141–143]. Das SRD-Phänomen wurde nur bei gefeuerten Proben mit einer wasserstoffreichen Schicht beobachtet [144, 145], was auch hier auf eine mögliche Beteiligung von Wasserstoff hindeutet [143].

2 Methoden zur Probenpräparation und Analyse von Defekten in Silizium

Dieses Kapitel beschreibt die experimentelle Durchführung sowie die Methoden zur Charakterisierung des Langzeitstabilitätsverhaltens der Ladungsträgerlebensdauer in kristallinem Si. Nach einem Überblick über die einzelnen Prozessschritte für die Probenherstellung in Kapitel 2.1, werden anschließend in Kapitel 2.2 die hier verwendeten Charakterisierungsmethoden beschrieben. Dies umfasst die Prinzipien der Messung der effektiven Lebensdauer und die Bestimmung der Sättigungsstromdichte mithilfe der allgemein verwendeten Photoleitfähigkeitsmessung. Anschließend erfolgt eine Beschreibung der Photolumineszenzmessung sowie der experimentellen Durchführung der Degradation unter konstanter Beleuchtung und Injektion. Abschließend werden die Nachweismethoden von Wasserstoff im Si-Volumen vorgestellt.

2.1 Probenprozessierung

In diesem Abschnitt werden die einzelnen Prozessschritte zur Herstellung von Lebensdauer- und Widerstandsproben beschrieben. Das Standardprozessschema ist in Abb. 2.1 dargestellt. Eventuelle Abweichungen von diesem Schema werden in den entsprechenden Kapiteln genauer erläutert.

2.1.1 Ausgangsmaterial und Vorbehandlung

Diese Arbeit konzentriert sich auf Degradationsphänomene, die primär im Si-Volumen auftreten. Daher ist die Wahl des Basismaterials von zentraler Bedeutung, um die Ursachen und den Verlauf der Degradation zu analysieren.

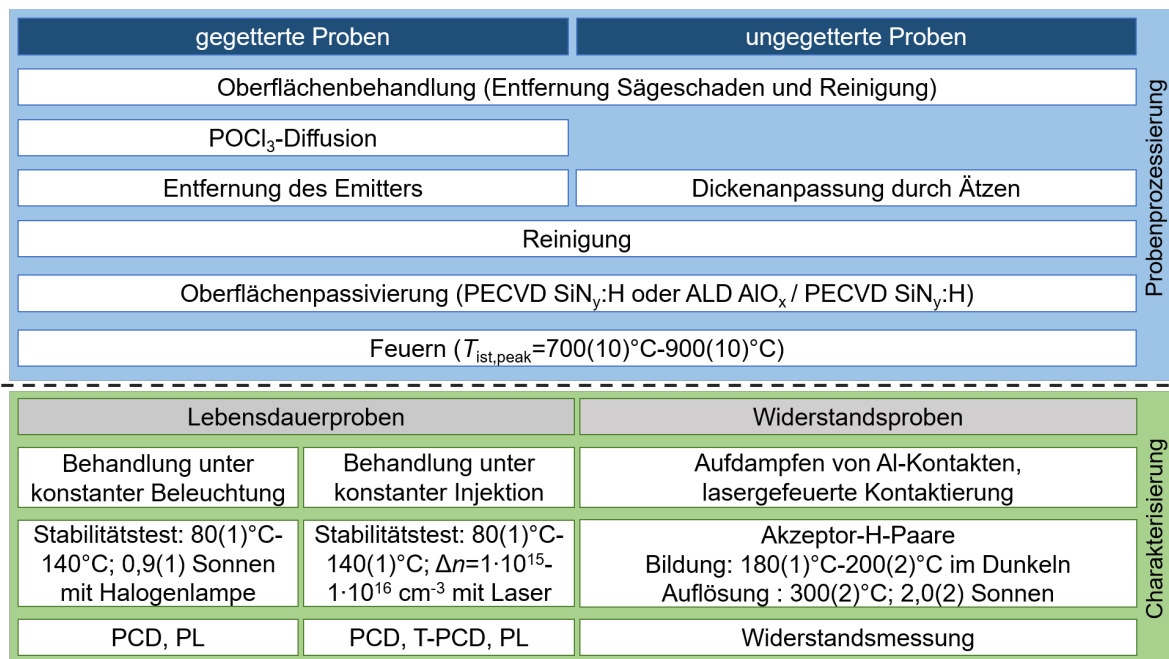


Abb. 2.1: Standardprozessdiagramm und Charakterisierung der Lebensdauer- und Widerstandsproben.

Zunächst werden verschiedene p-Typ Cz-Si-Materialien untersucht, die nach einem industriellen Cz-Prozess hergestellt und vom Projektpartner Fraunhofer IISB zur Verfügung gestellt wurden. Dabei kommen Bor, Aluminium und Gallium als Dotierstoffe zum Einsatz, wobei zusätzlich auch Materialien mit einer Al-Kodotierung hergestellt wurden. Für die Bestimmung der Dotierstoffkonzentration wurde die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) verwendet, während die interstitielle Sauerstoffkonzentration O_i mithilfe von FT-IR Messungen gemäß SEMI MF1188 ermittelt wurde. Bei der Herstellung wurde darauf geachtet, dass alle Basismaterialien einen nahezu identischen Basiswiderstand aufweisen. Eine Übersicht der Ergebnisse aus den SIMS- und FT-IR-Analysen ist in Tab. 2.1 dargestellt. Die SIMS-Messungen wurden für die verschiedenen Materialien jeweils an zwei Positionen im Kristall durchgeführt, wodurch Abweichungen in der Dotierkonzentration entlang des Kristalls möglich sind. Daher gelten die Werte der Basiswiderstände als verlässlicher. Zusätzlich wurden aus diesen Materialien Cz-PERC-Solarzellen in einem externen, industrienahen Prozess vom Projektpartner ISC Konstanz hergestellt. Die Zellstruktur entspricht der in Kapitel 1.3.3 beschriebenen PERC-Solarzelle.

Für die Untersuchung der Langzeitstabilität in n-Typ Proben werden P-dotierte FZ-Si-Wafer von Siltronic und P-dotierte Cz-Si-Wafer von LONGi verwendet. Der Ba-

Tabelle 2.1: Herstellerangaben zu Verunreinigungskonzentrationen N_{dop} , interstitieller Sauerstoffkonzentration O_i und Widerstand in den untersuchten p-Typ Cz-Si-Materialien. Die Dotierstoffkonzentrationen wurden mittels SIMS und die interstitielle Sauerstoffkonzentration durch FT-IR Messungen bestimmt. Die Dotierstoffkonzentrationen der P-dotierten n-Typ Si-Wafer wurden aus Basiswiderstandsmessungen mittels PCD ermittelt.

Probenbezeichnung	N_{dop} [at cm ⁻³]	O_i [at cm ⁻³]	Widerstand [Ωcm]
B	B: $1,1 - 1,2 \cdot 10^{16}$ Al: $3 - 5 \cdot 10^{13}$	$6,7 \cdot 10^{17}$	$1,0 - 1,2$
B+Al	B: $0,9 - 1,2 \cdot 10^{16}$ Al: $2,8 - 3,4 \cdot 10^{14}$	$7,4 \cdot 10^{17}$	$1,27 - 1,32$
B+Al-2	B: $0,9 - 1,0 \cdot 10^{16}$ Al: $4,7 - 6,0 \cdot 10^{15}$	$7,5 \cdot 10^{17}$	$0,9 - 1,1$
Al	B: $2,5 - 3,0 \cdot 10^{13}$ Al: $1,4 - 1,7 \cdot 10^{16}$	$7,5 \cdot 10^{17}$	$0,9 - 1,1$
Ga-1	Ga: $0,9 - 1,1 \cdot 10^{16}$	$7,8 \cdot 10^{17}$	$1,0 - 1,1$
Ga-2	Ga: $\sim 1,3 \cdot 10^{16}$	$7,3 \cdot 10^{17}$	$0,7 - 0,75$
Ga-Al	Ga: $1 - 2 \cdot 10^{16}$ Al: $4 - 7 \cdot 10^{15}$		$1,05 - 0,65$
FZ-P	P: $\sim 2 \cdot 10^{15}$		$\sim 2,3$
Cz-P	P: $\sim 4,9 \cdot 10^{15}$		~ 1

siswiderstand der n-Typ FZ-Si-Wafer liegt bei $\sim 2,3 \Omega \text{ cm}$ und für die Cz-Si-Wafer bei $\sim 1 \Omega \text{ cm}$. Um Verunreinigungen und Sägeschäden auf den Cz-Si-Materialien, die beim Wafering entstehen, zu entfernen, wird die Waferoberfläche jeweils um etwa $10 \mu\text{m}$ mit einer KOH-Lösung bei 80°C abgetragen. Anschließend oxidiert die Waferoberfläche durch eine Behandlung in einer Ozon-Lösung ($\text{H}_2\text{O}:\text{O}_3$) mit einer Ozonkonzentration von 30 ppm bei 25°C . Das entstehende SiO_2 wird anschließend mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure (HF) entfernt. Dieser Oxidations- und Reinigungsprozess wird durch den Einsatz einer Piranha-Lösung bei 80°C , die hier aus einer 3:1-Mischung aus Schwefelsäure (H_2SO_4) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) besteht, sowie einer abschließenden HF-Behandlung wiederholt. Da die polierten FZ-Si-Wafer kaum Sägeschäden aufweisen, reicht hier eine einfache Reinigung mit HF aus, um vorhandene Oberflächenoxide zu entfernen.

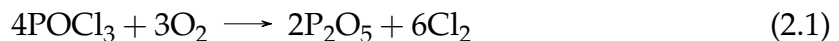
2.1.2 Gettern von Verunreinigungen mittels Phosphor-Diffusion

Nach der Vorbehandlung der verschiedenen Si-Materialien werden manche Proben einem POCl_3 -Diffusionsschritt unterzogen, der sowohl zur Erzeugung hochdotierter n^+ -Schichten als auch zum Gettern von Verunreinigungen dient. Bei p-Typ Si-Materialien wird die n^+ -Schicht als Emitter bezeichnet.

Diffusion beschreibt die zufällige thermische Bewegung von Teilchen. Ein Konzentrationsgradient führt zu einem Nettofluss der Teilchen von Bereichen höherer zu Bereichen niedrigerer Konzentration. In Solarzellen wird dieser Prozess genutzt, um einen pn -Übergang zu erzeugen. Die Bewegung der Dotieratome im Kristallgitter erfolgt entweder über Zwischengitterplätze, Leerstellen oder durch einen Platzwechsel mit Si-Atomen.

Neben der Herstellung hochdotierter Schichten können während der Diffusion Verunreinigungen aus dem Si-Volumen gegettert werden. Unter Gettern versteht man die Verringerung oder Entfernung rekombinationsaktiver Verunreinigungen. Bei hohen Prozesstemperaturen lösen sich diese Verunreinigungen aus ihrem gebundenen Zustand und diffundieren innerhalb des Si-Volumens in Bereiche, in denen sie die Rekombination weniger beeinflussen [146].

Eine häufig verwendete Methode zum Gettern von Metallverunreinigungen ist die P-Diffusion [147, 148]. In dieser Arbeit wird der Getterschritt durch eine POCl_3 -Diffusion durchgeführt, bei der eine hochdotierte n^+ -Schicht durch Phosphorzufuhr erzeugt wird. Unter Stickstoff (N_2)-Atmosphäre werden die POCl_3 -Moleküle in ein Quarzrohr geleitet, in dem sich Wafer in einem Quarzboot befinden. Während des Diffusionsprozesses werden die Wafer auf $800^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C}$ erhitzt. An der Waferoberfläche findet dabei folgende Reaktion statt [26]:

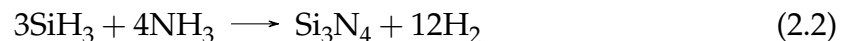


Der zugeführte Sauerstoff (O_2) bewirkt eine Oxidation des Siliziums, wodurch eine Schicht aus Siliziumdioxid SiO_2 entsteht. Diese verbindet sich mit dem gebildeten P_2O_5 zu einer Phosphorsilikatglasschicht (PSG-Schicht). Diese PSG-Schicht dient als Gettersenke, da die Löslichkeit vieler Verunreinigungen in ihr höher ist als im Si-Volumen [149, 150].

Durch das anschließende Entfernen der PSG-Schicht und/oder der hochdotierten n^+ -Schicht werden gleichzeitig die Verunreinigungen aus dem Silizium entfernt, was als externes Gettern bezeichnet wird. Im Gegensatz dazu bezeichnet internes Gettern die Anlagerung von Verunreinigungen während der Diffusion an intrinsische Gettersenken, wie strukturelle Defekte im Kristall [151]. Allerdings besteht bei hohen Prozesstemperaturen auch die Möglichkeit, dass sich Verunreinigungen aus diesen Gettersenken wieder lösen [152]. Daher ist eine sorgfältige Wahl der Diffusionsparameter entscheidend. Es konnte in vielen Studien (z.B. [72, 153, 154]) gezeigt werden, dass ein P-Diffusionsschritt die Konzentration von Verunreinigungen wie Eisen deutlich reduzieren kann. Die POCl_3 -Diffusion wird in dieser Arbeit generell bei 837°C durchgeführt, wobei der resultierende Emitter bei den p-Typ Materialien einen Schichtwiderstand von etwa $\sim 55 \Omega/\square$ aufweist.

2.1.3 Oberflächenpassivierung

In dieser Arbeit werden $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schichten, die sowohl zur Oberflächenpassivierung als auch als Wasserstoffquelle dienen, mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung (PECVD, engl. *plasma-enhanced chemical vapor deposition*) abgeschieden. Bei der PECVD erfolgt die Aktivierung der chemischen Reaktion durch ein Plasma, wodurch das Verfahren bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden kann. Das Plasma wird durch ein Hochfrequenzfeld zwischen Elektroden erzeugt, welches die Reaktionsgase ionisiert. Die daraus resultierenden Radikale und Ionen werden in Richtung des Substrats beschleunigt, wo die Schichtbildung stattfindet. Typische Reaktionsgase sind Monosilan SiH_4 und Ammoniak NH_3 , die nach der Gleichung [155]



reagieren. Aus der Reaktion entsteht molekularer Wasserstoff H_2 , der beim Feuern an die Grenzfläche oder ins Silizium diffundiert und so zur Passivierung beiträgt. Das Verhältnis von SiH_4 zu NH_3 bestimmt den Brechungsindex der $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schicht. Für die Experimente wird ein industrieller PECVD-Aufbau von Centrotherm verwendet, bei dem die $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schicht bei 400°C abgeschieden wird. Damit die $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schicht als Antireflexschicht fungiert, wird die Schichtdicke so angepasst, dass der Reflexionsfaktor minimiert wird. Für die Schicht, die bei der Wellenlänge von 600 nm

einen Brechungsindex von etwa $n = 2$ hat, wird eine Dicke von etwa 75 nm gewählt.

Ausgewählte Proben wurden vor der $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Abscheidung mit einer $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht beschichtet. Diese $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht wurde mittels plasmaunterstützter Atomlagenabscheidung (ALD, engl. *atomic layer deposition*) in einem FlexAl-Reaktor von Oxford Instruments abgeschieden. Die ALD basiert auf zyklischen, selbstlimitierenden Oberflächenreaktionen. Dabei wird abwechselnd ein Präkursor wie Trimethylaluminium (TMA) oder molekularer Sauerstoff (O_2) in die Kammer geleitet. TMA reagiert zuerst mit den OH-Gruppen der Siliziumoberfläche und bildet Methan (CH_4), das anschließend entfernt wird. Durch ein Plasma wird Sauerstoff in reaktive Atome gespalten, die mit der Oberfläche zu einer $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht reagieren. Dieser Prozess wird zyklisch wiederholt, wodurch die Schicht kontrolliert Monolage für Monolage aufgebaut wird.

Eine weitere Methode zur Abscheidung von $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schichten, die in dieser Arbeit verwendet wurde, ist die Gasphasenabscheidung unter Atmosphärendruck (APCVD, engl. *atmospheric pressure chemical vapor deposition*). Dabei diffundieren die Präkursorgase zur Substratoberfläche, wo sie miteinander zu einem Feststoff reagieren. Die thermische Aktivierung durch das erhitzte Substrat führt dazu, dass reaktive Atome oder Moleküle an der Oberfläche adsorbieren und die Schicht bilden. Die verwendete APCVD-Anlage ist ein 5K33-BSG-PSG Roller von Schmid Thermal Systems, bei dem die Probe auf einem Rollensystem durch die Anlage transportiert und mit einer Infrarot-Heizung von unten erhitzt wird. Die Abscheidung der $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht mittels APCVD erfolgt auch hier über die Reaktion von TMA mit O_2 [156].

2.1.4 Feuerschritt

Im Solarzellprozess wird der Feuerschritt zur Bildung der Metallkontakte eingesetzt. In dieser Arbeit wird er jedoch primär genutzt, um die Defekte durch die Eindiffusion von Wasserstoff in das Si-Volumen zu passivieren.

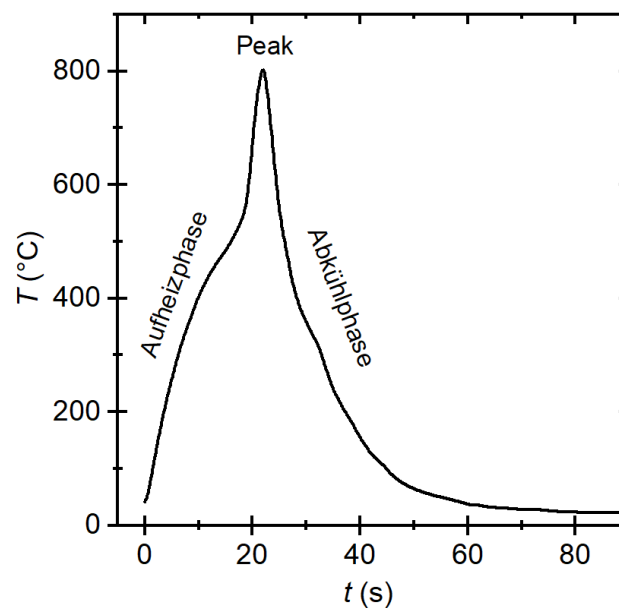


Abb. 2.2: Temperaturprofil eines B-dotierten Cz-Si-Wafers über der Zeit, die sich die Probe im Gürtelofen befindet.

Gürtelofen mit IR-Heizung

Der Feuerschritt wurde hauptsächlich mit einem Industrieofen der Marke centrotherm c.fire9000 durchgeführt. Dieser Ofen verfügt über ein Gürtelband, das die Wafer durch verschiedene Temperaturzonen transportiert. Die Temperaturen der Zonen werden durch die Leistung der IR-Heizelemente in den jeweiligen Bereichen reguliert. In der letzten Zone wird ein wassergekühltes Gehäuse eingesetzt, um die Wafer schnell abzukühlen. Die Maximaltemperatur sowie die Aufheiz- und Abkühlraten können durch Anpassung der Zonentemperaturen und der Bandgeschwindigkeit beeinflusst werden. Die tatsächliche Wafertemperatur weicht jedoch je nach optischen Eigenschaften, Dicke und Dotierungskonzentration des Wafers von der Zonentemperatur ab. Alle angegebenen Peak="Feuertemperaturen basieren auf gemessenen Wafertemperaturen, die durch ein auf die Mitte des Wafers aufgebrachtess Thermoelement vom Typ K bestimmt wurden. In Abb. 2.2 ist ein Temperaturprofil eines B-dotierten Cz-Si-Wafers abgebildet, der eine Peak-Feuertemperatur von $T_{\text{ist,peak}} = 800(10)^{\circ}\text{C}$ erreicht. Die Unsicherheit ergibt sich aus dem systematischen Fehler des Temperaturmessgerätes und des Thermoelements. Die eingestellte Bandgeschwindigkeit des Gürtelofens beträgt hier 6 m min^{-1} .

Simon et al. [134] zeigten, dass der Wasserstoff in einem Wafer, der einzeln durch

den Gürtelofen geschoben wird, lateral inhomogen verteilt ist. Diese Inhomogenität lässt sich durch eine ungleichmäßige Wärmeverteilung erklären, da die vordere Kante des Wafers eine niedrigere Temperatur aufweist als die hintere Kante. Dieser Effekt kann durch die Nachstellung eines quasikontinuierlichen Betriebs des Ofens minimiert werden. Dazu werden etwa 25 – 30 Dummy-Wafer mit identischen optischen Eigenschaften in 10 s Abständen vor den eigentlichen Prozess-Wafer in den Feuerofen geschoben. Dadurch erreichen die Heizelemente einen stabilen Gleichgewichtszustand. Dieses Verfahren verbessert die Homogenität der Proben und wurde in den Untersuchungen von Kapitel 3 angewendet.

RTP-Ofen

Als Alternative zu einem industriellen Gürtelofen kann der Feuerschritt auch in einem RTP-Ofen (engl. *rapid thermal processing furnace*) durchgeführt werden. Der hier verwendete RTP-Ofen ist ein Lampenofen der Marke Xerion. Im Gegensatz zu einem herkömmlichen Gürtelofen besteht der RTP-Ofen aus einer einzigen Kammer, die an der Ober- und Unterseite mit Lampenfeldern zum Erhitzen ausgestattet ist. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch, dass die Proben für jeden Feuerschritt manuell in die Kammer ein- und herausgefahren werden müssen. Während des thermischen Prozesses kann die Kammer mit einem Gasfluss aus Stickstoff, Sauerstoff und/oder Argon durchströmt werden. Alternativ kann ein Unterdruck mithilfe einer Vakuumpumpe erzeugt werden. Der RTP-Ofen kann maximal eine Peak-Temperatur von 1000°C erreichen mit einer maximalen Aufheizrate von etwa 100 K s^{-1} . Beim schnellstmöglichen Abkühlvorgang wurde eine Abkühlrate von etwa 12 K s^{-1} bei Temperaturen über 700°C und etwa 5 K s^{-1} für Temperaturen darunter festgestellt. Ein wesentlicher Unterschied zum herkömmlichen Feuerofen liegt in der Abkühlrampe. Im RTP-Ofen kann die Kammer erst bei einer Temperatur unter 150°C geöffnet werden. Da keine zusätzliche Kühlung der Kammer oder Probe möglich ist, lässt sich die Abkühlrampe bis zu dieser Temperatur nicht beeinflussen. Im Gegensatz dazu verfügt ein herkömmlicher Feuerofen über eine separate Abkühlzone, wodurch das Temperaturprofil eine steilere Abkühlrampe ermöglicht. Der Einfluss des Temperaturprofils vom RTP-Ofen im Vergleich zum IR-Gürtelofen auf die Langzeitstabilität wird in Kapitel 3.1.4 näher beschrieben.

2.2 Charakterisierungsmethoden

Die Bestimmung der Lebensdauer von Überschussladungsträgern ist von zentraler Bedeutung, um die Materialqualität von Si zu bewerten und den LeTID-Defekt zu charakterisieren. Im Folgenden werden die angewendeten Methoden zur Bestimmung von τ_{eff} vorgestellt. Ergänzend dazu wird die Photolumineszenzmessung erläutert, die eine orts aufgelöste qualitative Analyse der Materialqualität der Probe ermöglicht. Abschließend erfolgt eine detaillierte Betrachtung der verschiedenen Nachweismethoden für Wasserstoff.

2.2.1 Bestimmung der rekombinationsabhängigen Parameter

Bestimmung von τ_{eff} über Leitfähigkeitsmessung

Sinton und Cuevas entwickelten im Jahr 1996 eine Methode zur Bestimmung der Lebensdauer von Minoritätsladungsträgern in nicht-metallisierten Si-Wafern durch die Messung des Photoleitfähigkeitsabfalls (PCD, engl. *photoconductance decay*) [157]. Die hier verwendeten Lebensdauer messgeräte sind die WCT-120 und WCT-120TS lifetime tester von Sinton Instruments. Beide Messgeräte arbeiten nach dem gleichen Prinzip und unterscheiden sich nur in der Temperaturregelung des Messtisches, auf dem die Probe platziert wird. Die Tischtemperatur des WCT-120 wird konstant auf einer Temperatur von 30°C gehalten, wohingegen beim WCT-120TS sich die Tischtemperatur variabel bis auf 200°C einstellen lässt. Während der Messung wird die Probe mit einer X5d-R Xenon-Blitzlampe von Quantum Instruments bestrahlt, dessen Intensität mit einer Photodiode gemessen wird. Um eine homogenere Ladungsträgergeneration über die gesamte Probentiefe sicherzustellen, werden kurze Wellenlängen $< 700 \text{ nm}$, durch einen IR-Filter unter der Blitzlampe herausgefiltert. Durch die Beleuchtung werden Ladungsträger generiert, wodurch die Leitfähigkeit der Probe steigt. Die Änderung der Leitfähigkeit $\Delta\sigma$ wird induktiv über eine Spule unterhalb des Messtisches gemessen. Das von der Spule erzeugte Hochfrequenz-Magnetfeld induziert Wirbelströme im Wafer, die ein entgegengesetztes Magnetfeld erzeugen. Die Stärke dieses Feldes hängt von der Leitfähigkeit der Probe ab, wo-

durch die Photoleitfähigkeit bestimmt und daraus die überschüssige Ladungsträgerdichte Δn über

$$\Delta\sigma = qw\Delta n(\mu_n + \mu_p) \quad (2.3)$$

berechnet werden kann. Dabei ist q die Elementarladung, w die Dicke der Probe und $\mu_{n/p}$ die Mobilität der jeweiligen Ladungsträger. Unter der Annahme einer homogenen Generation und Rekombination lässt sich die effektive Lebensdauer mithilfe der Gleichungen (1.16) und (1.19) wie folgt beschreiben:

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\Delta n}{G - \frac{\partial \Delta n}{\partial t}} \quad (2.4)$$

Bei der PCD-Messung wird τ_{eff} über eine kreisförmige Fläche mit einem Radius von etwa 15 mm bestimmt, wobei die maximale Empfindlichkeit in einem Abstand von 9 mm zum Mittelpunkt liegt [158, 159]. Die PCD bietet verschiedene Messmodi, deren Auswahl vom Verhältnis der Blitzdauer mit Lebensdauer der Probe abhängt. Wenn die Lebensdauer der Minoritäten im Vergleich zur Blitzdauer gering ist, wird die Probe im quasistatischen (QSS, engl. *quasi-steady state*) Modus gemessen. Die Intensität des Blitzes ändert sich im QSS-Modus so langsam, dass sich die Anzahl der Überschussladungsträger während der Zeit ∂t quasi nicht ändert, sodass $\frac{\partial \Delta n}{\partial t} \ll G$ gilt. Die Gl. (2.4) lässt sich somit vereinfachen zu

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\Delta n}{G} \quad (2.5)$$

Im QSS-Modus wird ein langer Blitz mit einer Dauer von ca. 200 ms verwendet, sodass Proben mit einer Lebensdauer von $\tau_{\text{eff}} < 200 \mu\text{s}$ damit gemessen werden können.

Für Proben mit einer hohen effektiven Lebensdauer $\tau_{\text{eff}} > 400 \mu\text{s}$ wird der transienter Messmodus verwendet. Der Blitz ist dann so kurz, ca. 10 μs bis 20 μs , dass die Dauer der Anregung im Vergleich zur Lebensdauer der Minoritäten vernachlässigbar ist. Somit gilt $G = 0$ und die Gl. (2.4) lässt sich vereinfachen zu

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

Wenn die QSS- oder die transienten Bedingungen nicht zutreffen, wird die Probe in einem generalisierten Modus unter Verwendung der Gl. (2.4) gemessen.

Bestimmung der Sättigungsstromdichte j_0

Die Sättigungsstromdichte j_0 ist ein zentraler Parameter zur Charakterisierung der Oberflächenrekombination. Die häufig verwendeten Ansätze von Kane und Swanson [160] sowie Kimmerle et al. [161] beruhen auf der Analyse der injektionsabhängigen Steigung von $1/\tau_{\text{eff}}$. Im Folgenden werden diese Methoden sowie ein alternativer Ansatz über die Differenzanalyse erläutert.

Unter Vernachlässigung des Diffusionsterm in Gl. (1.44) ist die effektive Lebensdauer gegeben über

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{intr}}} + \frac{1}{\tau_{\text{def}}} + \frac{2(p_0 + \Delta n)}{qwn_{i,\text{eff}}^2} j_0 \quad . \quad (2.7)$$

Der Ansatz von Kane und Swanson [160] ermöglicht die Bestimmung von j_0 aus einer injektionsabhängigen Messung der effektiven Lebensdauer τ_{eff} oder aus einer korrigierten Lebensdauer τ_{korrr} , bei der die intrinsischen Rekombinationsbeiträge (τ_{intr}) entfernt werden. Die korrigierte Lebensdauer wird über $\frac{1}{\tau_{\text{korrr}}} = \frac{1}{\tau_{\text{eff}}} - \frac{1}{\tau_{\text{intr}}}$ definiert. Die Ableitung nach der Injektion ergibt

$$\frac{d}{d\Delta n} \frac{1}{\tau_{\text{korrr}}} = \frac{2}{qwn_{i,\text{eff}}^2} j_0 + \frac{d}{d\Delta n} \frac{1}{\tau_{\text{def}}} \quad (2.8)$$

woraus j_0 aus der Steigung von $\frac{1}{\tau_{\text{korrr}}}$ bestimmt werden kann [160, 162]. Dieser Ansatz setzt eine bekannte injektionsabhängige τ_{intr} , eine injektionsunabhängige intrinsische Ladungsträgerkonzentration $n_{i,\text{eff}}^2$ sowie eine vernachlässigbare Injektionsabhängigkeit der Volumen-Defektlebensdauer τ_{def} voraus. Um diese Bedingungen zu erfüllen, empfehlen Kane und Swanson die Verwendung von schwach dotierten Substraten mit hoher Volumenlebensdauer. Bei höher dotierten Substraten mit begrenzter Volumenlebensdauer kann jedoch die Injektionsabhängigkeit der Volumenrekombination in bestimmten Fällen die Bestimmung von j_0 verfälschen.

Die Injektionsabhängigkeit der effektiven Lebensdauer τ_{eff} wird bei tiefen Defekten stark von der Volumenrekombination beeinflusst. Wie in der Studie [163] gezeigt, ergibt die Analyse von j_0 nach dem Ansatz von Kane und Swanson lediglich eine scheinbare kombinierte Größe $j_{0,\text{app}} = j_{0,\text{def}} + j_0$. Dabei enthält $j_{0,\text{app}}$ zusätzlich einen

Volumenrekombinationsanteil $j_{0,\text{def}}$, der wie folgt definiert ist:

$$j_{0,\text{def}} = \frac{qwn_{i,\text{eff}}^2}{2} \frac{d}{d\Delta n} \frac{1}{\tau_{\text{def}}} \quad (2.9)$$

Nur bei hoher Volumenlebensdauer entspricht $j_{0,\text{app}}$ dem tatsächlichen j_0 . Sinkt die Volumenlebensdauer, wird j_0 jedoch zunehmend unterschätzt, was die Zuverlässigkeit der Analyse beeinträchtigt.

Nach Kimmerle et al. [161] sollte weder die Diffusionslimitierung noch die Injektionsabhängigkeit von $n_{i,\text{eff}}^2$ ignoriert werden. Kimmerle et al. schlugen daher vor, einen etwas anderen Ansatz zu verwenden und j_0 über

$$j_0 = \frac{qW}{2} \frac{d}{d\Delta n} \left(\frac{n_{i,\text{eff}}^2}{\tau_{\text{srf}} - \frac{W^2}{D\pi^2}} \right) \quad (2.10)$$

zu bestimmen. Die Methode von Kimmerle et al. berücksichtigt zwar Änderungen von $1/\tau_{\text{def}}$, die Autoren schlagen aber vor, diesen Faktor zu vernachlässigen und stattdessen nur eine durchschnittliche τ_{def} im Injektionsbereich, in dem die Steigung angepasst wird, konsistent zu bestimmen.

Grundsätzlich sind jedoch beide Ansätze anfällig für Störungen durch eine nicht vernachlässigbare Änderung von $1/\tau_{\text{def}}$ bei unterschiedlicher Injektion, wobei dieser Effekt vermutlich stärker wird, je kleiner j_0 ist. Daher ist eine detaillierte Untersuchung der Volumen-Defektlebensdauer erforderlich. Im Folgenden wird zwischen tiefen und flachen Defektniveaus unterschieden, wobei eine ausführlichere Beschreibung in [163] zu finden ist.

Tiefe SRH-Defekte können dazu führen, dass $j_{0,\text{app}}$ systematisch j_0 unterschätzt. Das Ausmaß dieser Abweichung hängt von der Dotierung, dem Injektionsbereich sowie der Volumen-Lebensdauerbegrenzung (τ_n für p- Typ; τ_p für n- Typ) und dem Symmetriefaktor der Einfangsquerschnitte ab. Somit eignet sich niedrig dotiertes Material mit hoher Lebensdauer gut zur Analyse von j_0 und wird für Studien zur Oberflächenpassivierungsqualität empfohlen.

Flache Defektniveaus können die Quantifizierung von j_0 auch beeinträchtigen. Im Gegensatz zu tiefen Defektniveaus verursachen flache Defekte eine positive Verzerrung von $j_{0,\text{def}}$, wodurch $j_{0,\text{app}}$ systematisch j_0 überschätzt. Anders als bei tiefen De-

fektniveaus wird diese Verzerrung durch eine niedrigere Dotierung nicht reduziert. Daher reicht die Verwendung von niedrig dotiertem Material für eine zuverlässige j_0 -Analyse nicht aus, sondern erfordert generell eine hohe Lebensdauer des Materials.

Eine Differenzanalyse nach Herguth und Kamphues [163] liefert in solchen Fällen zuverlässigere Ergebnisse. Bei der Untersuchung von Degradationsphänomenen liegt der Fokus auf der Veränderung der effektiven Lebensdauer nach der Behandlung ($\tau_{\text{eff},t}$) im Vergleich zur Lebensdauer vor der Behandlung, die häufig der initialen Lebensdauer ($\tau_{\text{eff},0}$) entspricht. Für diesen Zweck wird die lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} eingeführt, die sich aus den gemessenen effektiven Lebensdauern τ_{eff} berechnen lässt:

$$\Delta N_{\text{leq}} = \frac{1}{\tau_{\text{eff},t}} - \frac{1}{\tau_{\text{eff},0}} = \frac{1}{\tau_{\text{def},t}} - \frac{1}{\tau_{\text{def},0}} = \frac{\Delta N_{\text{def}}}{f_{\text{def}}} + \frac{\Delta j_0}{f_{\text{srf}}} \quad (2.11)$$

Dabei sind die injektionsabhängigen Parameter f_{def} und f_{srf} wie folgt für einen p-Typ Halbleiter definiert:

$$\frac{1}{f_{\text{def}}} = \frac{\sigma_n v_{\text{th},n}}{\left(1 + \frac{\tau_p}{\tau_n} \cdot \frac{\Delta n}{p_0 + \Delta n}\right)} \quad \text{und} \quad \frac{1}{f_{\text{srf}}} = \frac{2(p_0 + \Delta n)}{q w n_{i,\text{eff}}^2} \quad (2.12)$$

Die Differenzanalyse eliminiert die intrinsischen und konstanten Rekombinationsmechanismen, um den Beitrag der Oberflächenrekombination zu bestimmen. Der Parameter ΔN_{def} bezieht sich auf die Defektdichte eines bestimmten Volumende-fekts. Die Differenzanalyse bietet somit eine robuste Methode zur Bestimmung von j_0 , insbesondere wenn die Volumenlebensdauer niedrig ist. Abb. 2.3 zeigt die j_0 -Werte für einen B-dotierten Cz-Si-Wafer, die mit der Kimmerle-Methode und der Differenzanalyse ermittelt wurden. Dabei sind die Δj_0 -Werte von Differenzanalyse um den initialen Wert nach Kimmerle et al. [161] verschoben. Es ist jedoch möglich, dass der initiale j_0 -Wert bereits durch vorhandene tiefe Defekte beeinflusst ist.

Trotz des Namens Defektdichte wird ΔN_{leq} nicht in Anzahl der Defekte pro Volumen, sondern in der Einheit s^{-1} angegeben [52]. Wie aus Gl. (2.11) ersichtlich, ist ΔN_{leq} ein Maß für die Veränderungen zwischen zwei Lebensdauer-messungen und kann sowohl positive als auch negative Werte annehmen, abhängig davon, ob rekombinationsaktive Defekte entstehen oder verschwinden. ΔN_{leq} ist neben der Tem-

peratur und der Dotierkonzentration auch von der Injektion abhängig. Die Analyse der Injektionsabhängigkeit von ΔN_{leq} kann zudem tiefere Einblicke in die Defektdynamik liefern. Wie aus den in Kapitel 1.2.2 dargestellten SRH-Kurven hervorgeht, nimmt ΔN_{leq} für tiefe Defekte mit zunehmender Injektion ab. Umgekehrt zeigt ΔN_{leq} bei flachen Defekten eine Zunahme mit steigender Injektion [52]. Da ΔN_{leq} sowohl Änderungen im Volumen als auch an der Oberfläche beschreibt, kann die maximale volumenbezogene lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq}^* ($\Delta n \rightarrow 0$) mithilfe der Differenzanalyse [163] bestimmt werden.

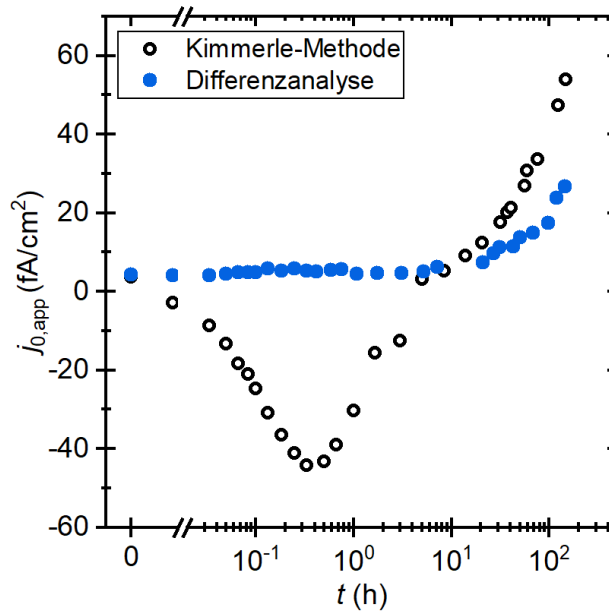


Abb. 2.3: Die scheinbare Veränderung der Oberflächenpassivierungsqualität $j_{0,\text{app}}$ während der Behandlung bei erhöhter Temperatur und Beleuchtung, bestimmt sowohl mit dem Ansatz von Kimmerle et al. [161] als auch durch die Differenzanalyse. Die Δj_0 -Werte von der Differenzanalyse sind um den initialen Wert (4,3 fA/cm²) nach Kimmerle et al. [161] verschoben.

2.2.2 Photolumineszenz

Die Photolumineszenz (PL)-Messung ermöglicht die orts aufgelöste Analyse der Rekombinationseigenschaften der untersuchten Probe. Die PL basiert auf der strahlenden Rekombination im Si, bei der ein Elektron vom Leitungsband ins Valenzband übergeht und dabei ein Photon emittiert. Wie in Abschnitt 1.2.2 schon erläutert, ist

die strahlende Rekombination in Si der unwahrscheinlichste Rekombinationsprozess, während die Ladungsträgerlebensdauer meist durch andere Prozesse wie die SRH-Rekombination begrenzt wird. Es konnten jedoch bei kristallinem Si sehr hohe Quanteneffizienzen der Lumineszenz beobachtet werden [164]. Proben mit ho-

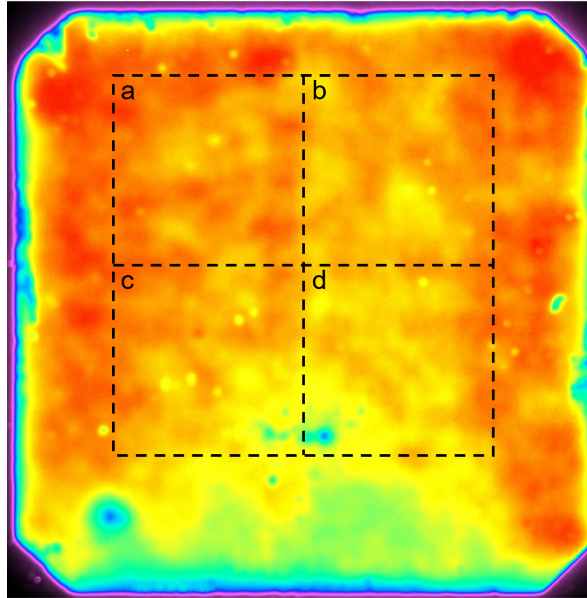


Abb. 2.4: Aufnahme eines PL-Bildes mit Schnittmuster zur Entnahme von vier $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ große Proben aus einem $156\text{ mm} \times 156\text{ mm}$ großen Si-Wafer.

her Materialqualität und wenigen SRH-Defekten weisen längere Lebensdauern auf, was bei konstanter Generation zu einer höheren Injektion Δn und einer gesteigerten strahlenden Rekombination führt. Dadurch steigt die Lumineszenz der Proben, die als Indikator für die Materialqualität dient. Im PL-Aufbau wird die Probe von der Unterseite durch ein LED-Panel mit einer Wellenlänge von 635 nm beleuchtet. Das emittierte Licht, das durch die Ladungsträgerrekombination entsteht, wird mit einer CCD-Kamera erfasst. Das erzeugte PL-Bild ermöglicht eine orts aufgelöste Bewertung der Materialqualität und eine Untersuchung der Homogenität. Die Abb. 2.4 zeigt ein PL-Bild einer $156\text{ mm} \times 156\text{ mm}$ großen Cz-Probe und ein Schnittmuster zur Entnahme von vier $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ großen Proben. Die obere Kante des Wafers bezeichnet die Seite, die zuerst in den IR-Gürtelofen eingeführt wird. Das Schnittmuster wird so ausgerichtet, dass die vier entnommenen Proben den Bereich mit der bestmöglichen Materialqualität bzw. hoher PL-Intensität und Homogenität abdecken. Für den Vergleich zweier nahezu identischer Proben werden die Probenpaare a und b sowie c und d herangezogen. Dies berücksichtigt die Inhomogenitäten im

Temperatureintrag, wie in Kapitel 2.1.4 erläutert. Dabei dient häufig eine Probe des Paares zur Lebensdauerermessung, während die andere für Widerstandsmessungen genutzt wird.

2.2.3 Degradation bei konstanter Ladungsträgerinjektion

In den hier durchgeführten Degradationsexperimenten kommen üblicherweise Halogenstrahler zum Einsatz. Diese bieten den Vorteil, dass sie vergleichsweise kostengünstig sind und eine einfache Handhabung ermöglichen. Das emittierte Spektrum der Halogenlampen ähnelt einem Schwarzkörperspektrum, zeigt jedoch eine deutliche Verschiebung hin zu längeren Wellenlängen (Rotverschiebung) im Vergleich zum AM 1,5g (Air Mass 1,5 Global) Spektrum. Das AM 1,5G-Spektrum beschreibt das solare Spektrum auf der Erdoberfläche bei einem Zenitwinkel von $48,2^\circ$, wobei sowohl direkte als auch diffuse Strahlung berücksichtigt werden und die solare Einstrahlung 1000 W/m^2 beträgt. Der Lichtweg durch die Atmosphäre ist dabei 1,5-mal länger als im AM 1,0-Fall, bei dem die Sonne direkt im Zenit steht.

In den Degradationsuntersuchungen wird die Beleuchtungsintensität in der Einheit „Sonnen“ angegeben, was dem äquivalenten Photonenfluss einer entsprechenden Lichtintensität unter dem AM 1,5G-Spektrum entspricht [165]. Eine Sonne definiert die Beleuchtungsstärke, bei der der Kurzschlussstrom einer kalibrierten Solarzelle dem unter dem Sonnenspektrum erzielten Strom entspricht, basierend auf dessen spezifischem Photonenfluss und Leistungsdichte. Da das Spektrum der Halogenlampe im Vergleich zum Sonnenspektrum rotverschoben ist, kann dies zu Abweichungen in der tatsächlichen Generationsrate führen [165]. Die verwendete Beleuchtungsintensität beträgt generell 0,9(1) Sonnen.

Die Wärmeentwicklung durch die Halogenlampen muss bei der Einstellung der Heizplattentemperatur berücksichtigt werden. Zur Kontrolle wird die Temperatur regelmäßig mit einem Thermoelement vom Typ K gemessen. Dabei beträgt die Messunsicherheit 1°C für Temperaturen unter 200°C und 2°C für höhere Temperaturen. Die Beleuchtungsintensität kann durch Anpassung der Lampenposition oder den Austausch der Lichtquelle variiert werden. Da die Intensitätsverteilung auf der Heizplatte nicht vollständig homogen ist und zwischen verschiedenen Proben leicht

schwanken kann, wird üblicherweise ein Mittelwert aus mehreren Messpunkten innerhalb eines definierten Bereichs angegeben. Aufgrund dieser Variationen wurde eine relative Unsicherheit von 10% festgelegt.

Ein Nachteil der Halogenlampen besteht darin, dass ihre Lichtintensität während der Langzeitstabilitätsuntersuchung nicht an die Lebensdauer der Si-Proben angepasst werden kann, ohne gleichzeitig das Spektrum zu verändern. Aus diesem Grund verlaufen Degradationsprozesse mit Halogenstrahlern unter konstanten Beleuchtungsbedingungen (isogenerativ), wodurch stets die gleiche Menge an Überschussladungsträgern im Si generiert wird. Durch die Bildung des LeTID-Defekts nimmt jedoch im Verlauf des Prozesses die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger ab, was zu einer Reduktion der Überschussladungsträgerkonzentration Δn führt. Da die Defektbildung von der Ladungsträgerdichte abhängig ist, führt dies zur einer Veränderung der injektionsabhängigen Reaktionsraten.

Um eine konstante Injektion (isoinjektiv) zu gewährleisten, wird eine Lichtquelle mit variabler Beleuchtungsintensität verwendet, sodass die Injektion Δn während des gesamten Degradationsprozesses konstant bleibt. Hierfür wird ein von Graf [166] entwickelter Laser-Beleuchtungsplatz verwendet. Der Beleuchtungsplatz basiert auf einem Compact Evolution 150 Diodenlaser von DILAS mit einer Wellenlänge von 800 nm bis 805 nm und einer maximalen Leistung von 166 W. Mithilfe eines Strahlaufweiters und eines Homogenisators wird das Laserlicht auf eine Fläche von $6\text{ cm} \times 6\text{ cm}$ verteilt. Während der Messungen wird die Probe auf einer temperaturgeregelten Heizplatte platziert, wobei Thermoelemente vom Typ K und eine Wärmebildkamera zur Überwachung der Proben temperatur eingesetzt werden. Die Intensität des Lasers wird nach jeder Lebensdauer messung manuell angepasst, um eine konstante Injektion Δn während des gesamten Beleuchtungsintervalls sicherzustellen. Ein WCT-120TS (T-PCD) von Sinton Instruments wurde verwendet, um τ_{eff} bei der jeweiligen Behandlungstemperatur zu messen und die Laserintensität entsprechend anzupassen. Zusätzlich zu den Messungen mit der T-PCD wird die Lebensdauer τ_{eff} auch bei einer Proben temperatur von 30°C mit der PCD bestimmt. Die Auswertung der Lebensdauer und der Defektdichte erfolgt konsistent bei 30°C und bei $\Delta n = 0,1 \cdot p_0$ (bzw. $\Delta n = 0,1 \cdot n_0$ für n-Typ Si).

2.2.4 Nachweismethoden von Wasserstoff

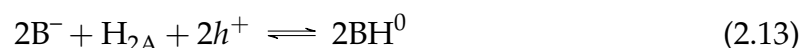
Da der LeTID-Defekt in Zusammenhang mit dem H-Gehalt steht, ist es wichtig, die Konzentration des Wasserstoffs im Si-Volumen zu bestimmen. Diese Bestimmung ermöglicht es, den Einfluss verschiedener Prozessparameter wie die Peak-Feuertemperatur während des Feuerschritts, die Eigenschaften der Passivierschicht oder anderer Hochtemperaturschritte zu analysieren.

Atomarer Wasserstoff existiert in kristallinem Silizium, abhängig von der Lage des Fermi-Niveaus, in drei verschiedenen Ladungszuständen: H^+ , H^0 und H^- . Es wurde festgestellt, dass H^+ in p-dotiertem Si elektrisch neutrale Komplexe mit Akzeptor-Atomen wie Bor und Gallium bilden kann [167, 168]. Da in dieser Arbeit p-Typ Materialien mit unterschiedlichen Dotierstoffen untersucht werden, konzentrieren sich die folgenden Ausführungen der Methode auf Bor und Gallium als Akzeptoren. Die beschriebenen Prinzipien lassen sich jedoch ebenso auf Aluminium als Dotierstoff anwenden.

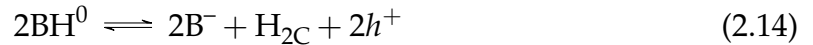
Untersuchung der BH-Paare

Während eines Feuerschritts bei Temperaturen $> 650^\circ\text{C}$ und einer schnellen Abkühlphase wird Wasserstoff aus dielektrischen Schichten freigesetzt und bildet überwiegend Wasserstoffdimere mit der Bezeichnung H_{2A} [169, 170]. Voronkov und Falster [48] postulieren die Existenz von drei verschiedenen H-Dimeren im Silizium (H_{2A} , H_{2B} und H_{2C}), die sich durch unterschiedliche Diffusivitäten und optische Eigenschaften auszeichnen. Während das Verhalten von H_{2A} gut untersucht ist, konnten H_{2B} und H_{2C} bislang nicht direkt nachgewiesen werden. Die genauen Positionen der Dimere im Kristallgitter sowie die Reaktionsmechanismen für deren Bildung und Auflösung sind ebenfalls noch nicht vollständig geklärt. Es wird jedoch vermutet [170], dass die Bildung und Auflösung von H_{2B} und H_{2C} unter Einbezug von Akzeptor-Wasserstoff-Komplexen erfolgt.

Bei der Behandlung von Bor-dotierten Wafern bei erhöhter Temperatur ohne Beleuchtung entstehen BH-Paare durch die folgende Gleichgewichtsreaktion:



In dieser Reaktion wird ein positiv geladenes Loch für den Ladungsausgleich benötigt, was zu einer Reduktion der Ladungsträgerkonzentration und damit zu einem Anstieg des Widerstands führt. Die BH-Paare scheinen jedoch nicht der energetisch günstigste Zustand zu sein, da beobachtet wurde, dass der Widerstand wieder sinkt bzw. diese Paare über längere Zeit verschwinden können. Es wird angenommen, dass sich Wasserstoff von den Akzeptoratomen löst und eine alternative dimerisierte Konfiguration bildet, die als H_{2C} bezeichnet wird und im Vergleich zu H_{2A} stabiler erscheint [170]. Die Auflösung der BH-Paare lässt sich über die Reaktionsgleichung



beschreiben.

Bei Raumtemperatur wird die Konzentration der positiven Ladungsträger im thermischen Gleichgewicht p_0 hauptsächlich durch die Anzahl ionisierter Akzeptoren bestimmt, die näherungsweise der Bor-Konzentration entspricht. Es ergibt sich somit zu

$$p_0 = N_{\text{dop}} - [BH] \quad , \quad (2.15)$$

wobei N_{dop} die Dotieratomkonzentration und $[BH]$ die Konzentration der BH-Paare ist.

Herguth und Winter [171] entwickelten eine Methode zur Quantifizierung von Akzeptor-Wasserstoff-Paaren und deren Bildungsdynamik in kristallinem Silizium mithilfe von Widerstandsmessungen. Die Messungen erfolgen über Vierpunktmessungen, wobei der elektrische Kontakt zum Si über zwei parallele Doppelstreifen aus thermisch aufgedampftem Al realisiert wird. Für hoch Al-dotierte p^+ -Bereiche werden lasergefeuerte Kontakte (LFC, engl. *laser fired contact*) [172] genutzt, die durch ein Muster von Laserpulsen erzeugt werden und zuverlässige, niederohmige Verbindungen gewährleisten. Weder die Al-Aufdampfung noch die Erzeugung der LFCs führen dabei zu einer signifikanten thermischen Belastung der Probe. Um eine hohe Messgenauigkeit zu gewährleisten, werden die Messungen auf einem temperaturstabilisierten Messtisch bei $T = 25^\circ\text{C}$ in einem lichtdichten Gehäuse durchgeführt [171]. Der Widerstand lässt sich berechnen durch [173]

$$R = \rho \cdot \frac{g \cdot a}{b \cdot d} \quad , \quad (2.16)$$

wobei a der Abstand der Spannungskontakte, b und d die Breite und die Dicke der Probe jeweils ist. Der Geometriefaktor g , der vom Design der Probe abhängt, wurde von Herguth und Winter [171] für die hier untersuchten Proben durch Simulationen auf $g = 1,02$ festgelegt. Dieser berücksichtigt den inhomogenen Stromfluss innerhalb der Probe, sowie den elektrischen Widerstand der Aluminium-Kontaktflächen. Der Kehrwert des elektrischen spezifischen Widerstands ρ entspricht der Leitfähigkeit σ und ist gegeben über

$$\rho^{-1} = \sigma = q \cdot (p \cdot \mu_p + n \cdot \mu_n) \quad . \quad (2.17)$$

Dabei bezeichnet q die Elementarladung, p und n die Konzentration der Löcher und Elektronen und $\mu_{p/n}$ die entsprechende Mobilität.

In p-dotiertem Material lässt sich die Konzentration der negativen Ladungsträger n näherungsweise zu $n \approx \Delta n$ vereinfachen und die Injektion zusätzlicher Ladungsträger ist während der Bildung der Paare ohne Beleuchtung vernachlässigbar ($\Delta p = \Delta n \approx 0$). Unter diesen Bedingungen lässt sich der spezifische Widerstand beziehungsweise die spezifische Leitfähigkeit, basierend auf Gl. (2.17), wie folgt umschreiben:

$$\rho^{-1} = q \cdot \mu_p (N_{\text{dop}} - [\text{BH}]) \quad (2.18)$$

Indem die Änderung der BH-Konzentration $\Delta[\text{BH}]$ vor und nach einem Behandlungsschritt analysiert wird, lässt sich der Einfluss der Hintergrunddotierung N_{dop} ausgleichen. Dabei wird davon ausgegangen, dass N_{dop} während der Behandlung unverändert bleibt. Die Veränderung der BH-Paarkonzentration kann anschließend über

$$\Delta[\text{BH}] = \frac{g \cdot a}{q \cdot b \cdot d} \cdot \left(\frac{1}{\mu_p(t_0)R(t_0)} - \frac{1}{\mu_p(t)R(t)} \right) \quad (2.19)$$

ermittelt werden, wobei auf den Widerstandswert $R(t_0)$ vor der Behandlung zum Zeitpunkt $t = 0$ normiert wird. Da für die Bildung eines BH-Paares jeweils ein Loch erforderlich ist, besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Änderung der Lochkonzentration Δp und der Änderung der Paarkonzentration $\Delta[\text{BH}]$.

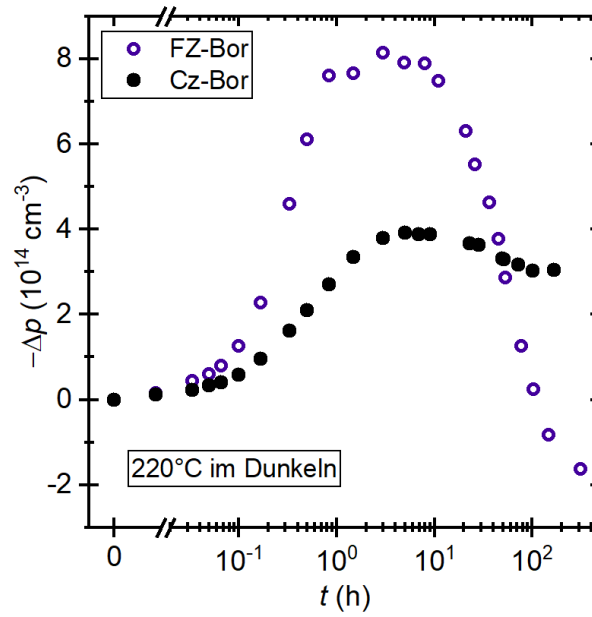


Abb. 2.5: Veränderung der Lochkonzentration $-\Delta p$ über die akkumulierte Zeit für B-dotierte FZ-Si und Cz-Si-Wafer.

Es gilt somit:

$$\Delta p = -\Delta[\text{BH}] \quad (2.20)$$

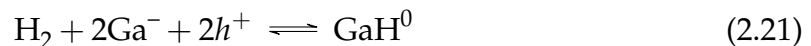
Die Abb. 2.5 zeigt die Änderung der Lochkonzentration $-\Delta p$ für eine B-dotierte FZ-Si Probe und eine Cz-Si Probe während einer Behandlung bei 220°C im Dunkeln. In den ersten 2 h steigt der Wert von $-\Delta p$ bei der FZ-Si Probe an. Nach Erreichen des Maximums beginnen sich die BH-Paare wieder aufzulösen, wobei der $-\Delta p$ -Wert im Minimum niedriger ist als zu Beginn der Behandlung. Dies bedeutet, dass während der Behandlung mehr BH-Paare aufgelöst als neu gebildet werden. Die initiale BH-Konzentration kann durch die Differenz der Lochkonzentration zu Beginn und am Minimum ermittelt werden. Unter der Annahme, dass bei der Paarbildung der gesamte Wasserstoff im Probenvolumen in BH-Paare umgewandelt wird, lässt sich der gesamte Wasserstoffgehalt aus dem Maximum bestimmen. Dieses Auswerteverfahren wird im Folgenden anhand einer Ga-dotierten Probe genauer erläutert.

Im Gegensatz zur FZ-Si Probe erreicht die Cz-Probe in diesem Zeitraum keine $-\Delta p$ -Werte, die unter dem Anfangswert liegen. Um eine bessere Vergleichbarkeit mit der FZ-Si Probe zu gewährleisten, werden die Daten auf den ersten Messpunkt zum Zeitpunkt $t = 0$ normiert. Ähnlich wie bei der FZ-Si Probe steigt $-\Delta p$ in den ersten Stunden an und erreicht nach etwa 2 h Stunden ein Maximum. Anschließend erfolgt

wieder eine Abnahme von $-\Delta p$, bevor nach etwa 200 h Stunden erneut ein Anstieg erfolgt. Es wird angenommen, dass dieser zweite Anstieg nicht durch die Bildung von BH-Paaren verursacht wird, sondern auf andere Prozesse im Cz-Si zurückzuführen ist, wie beispielsweise die Bildung thermischer Donatoren. Diese können sich abhängig von den Behandlungsbedingungen bilden und den Widerstand verändern [174]. Dabei ist zu beachten, dass Schwankungen im gemessenen Widerstand bzw. der Leitfähigkeit ausschließlich durch Änderungen in der [BH]-Konzentration erklärt werden. Aus diesem Grund ist dieser Ansatz ungeeignet für Bedingungen, die die Hintergrunddotierung beeinflussen, wie etwa die Bildung thermischer Donatoren.

Untersuchung der GaH-Paare

Die Bildung der GaH-Paare erfolgt nach dem gleichen Prinzip wie bei Bor, wodurch sich die Reaktionsgleichung modifizieren lässt:



Anders als bei Bor kommt es ohne Beleuchtung nicht oder zumindest nur auf deutlich längeren Zeitskalen zur Dissoziation der GaH-Paare. Simon et al. [175] konnten zeigen, dass unter Temperaturbehandlung und Beleuchtung die Dissoziation der GaH-Paare über zwei Stufen erfolgt. Zu Beginn sinkt der Widerstand bzw. die Lochkonzentration rapide ab, bevor ein Plateau erreicht wird. Dieser anfängliche Zustand ist reversibel, sodass sich die Paare durch eine erneute Temperaturbehandlung im Dunkeln wieder bis zum Maximum regenerieren lassen. Wird die Probe hingegen weiterhin beleuchtet, kommt es nach dem Plateau zu einer weiteren Abnahme des Widerstands, der schließlich ein konstantes Minimum erreicht. Im Gegensatz zum ersten Plateau ist dieser Zustand stabil, und eine erneute Paarbildung ist nicht mehr möglich. Die Abb. 2.6 zeigt die Veränderung der Lochkonzentration $-\Delta p$ über die Behandlungszeit während der Bildung (links) und Auflösung (rechts) der GaH-Paare für eine Ga-dotierte Cz-Si Probe. Anders als bei den B-dotierten Cz-Si Proben sind die $-\Delta p$ -Daten diesmal auf das Minimum normiert.

Aus der Dynamik der GaH-Paare im Silizium lassen sich mithilfe der Widerstandsmessung sowohl die Konzentrationen der initialen GaH-Paare und H_2 -Dimere als

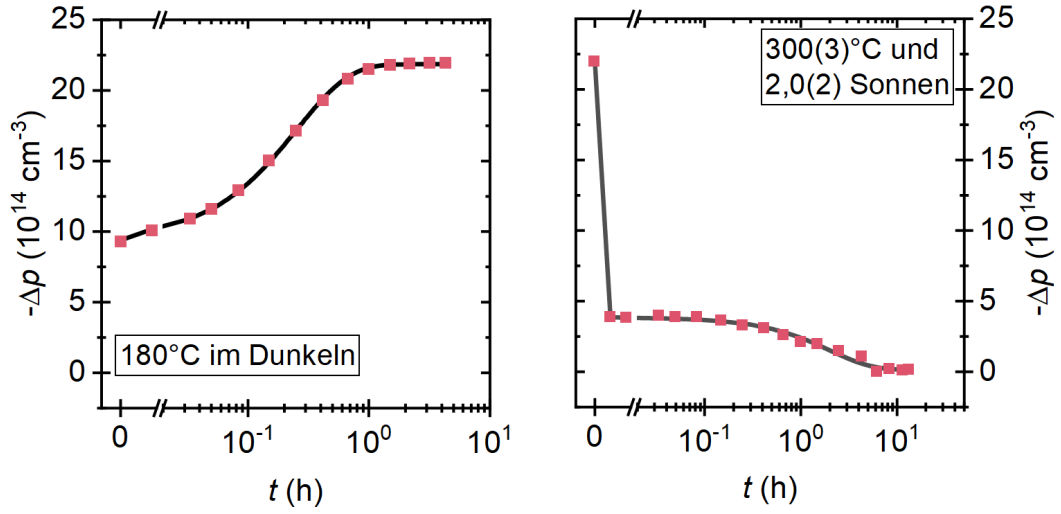


Abb. 2.6: Veränderung der Lochkonzentration $-\Delta p$ über die akkumulierte Zeit während der Bildung (links) und Auflösung (rechts) der GaH-Paare.

auch die Gesamtkonzentration des Wasserstoffs bestimmen. Die initiale Konzentration an H_2 -Dimeren lässt sich bestimmen durch

$$[\text{H}_2]_{\text{init}} = \frac{1}{2} \cdot (p_{\text{max}} - p_0) \quad (2.22)$$

wobei p_{max} die maximale und p_0 die anfängliche Lochkonzentration beschreiben. Um den Gesamtwasserstoffgehalt $[\text{H}]_{\text{ges}}$ sowie die absolute Konzentration der initialen GaH-Paare zu ermitteln, werden die Proben bei 300°C unter einer Beleuchtungsstärke von etwa 2 Sonnen behandelt. Bei diesen Bedingungen lösen sich die GaH-Paare auf, wobei das Endprodukt dieser Reaktion bisher nicht bekannt ist [175]. Wie in Abb. 2.6 dargestellt, führt die Behandlung zu einer Abnahme des Widerstands. Unter der Annahme, dass sich alle GaH-Paare vollständig auflösen, kann $[\text{H}]_{\text{ges}}$ wie folgt berechnet werden:

$$[\text{H}]_{\text{ges}} = (p_{\text{max}} - p_{\text{min}}) \quad (2.23)$$

Die initiale Konzentration der Akzeptor-H-Paare ergibt sich somit durch

$$[\text{GaH}]_{\text{ges}} = (p_0 - p_{\text{min}}) \quad \text{bzw.} \quad [\text{BH}]_{\text{ges}} = (p_0 - p_{\text{min}}) \quad . \quad (2.24)$$

Infrarotspektroskopie

Da in n-Typ Si-Material keine Akzeptor-Wasserstoff-Paare entstehen und Donator-Wasserstoff-Paare eher Elektronen verbrauchen, ist die Widerstandsmessung ungeeignet zur Bestimmung des Wasserstoffgehalts. Eine alternative Methode zur Quantifizierung des Wasserstoffgehalts im Si-Volumen ist die FT-IR Spektroskopie.

Das FT-IR Spektrometer besteht aus einem Michelson-Interferometer, das den Lichtstrahl in zwei Teile teilt. Einer der Strahlen wird zu einem stationären Spiegel reflektiert, während der andere auf einen beweglichen Spiegel gerichtet wird. Durch die Bewegung des Spiegels entstehen Interferenzen, die vom Abstand des Spiegels und den im Lichtstrahl enthaltenen Frequenzen abhängen. Während des Durchgangs der Infrarotstrahlung durch die Probe werden bestimmte Wellenlängen entsprechend den Molekülschwingungen absorbiert. Der Detektor erfasst die nicht-absorbierten Wellenlängen und erzeugt ein Interferogramm. Mithilfe der Fourier-Transformation wird daraus ein Transmissionsspektrum erstellt, das anschließend mit einer Referenzmessung verglichen wird, um das Absorptionsspektrum zu berechnen. Eine detailliertere Einführung in die FT-IR-Spektroskopie ist in [176] beschrieben. Die FT-IR Messungen wurden extern von einem Partner der Universität Oslo an Schwesterproben bei einer niedrigeren Temperatur von 5 K mit einem Bruker IFS 125HR-Spektrometer, einem KBr-Strahlenteiler und einem stickstoffgekühlten InSb-Detektor durchgeführt.

3 Langzeitstabilität der Lebensdauer in verschiedenen p-Typ Si-Materialien

Degradationsphänomene wie LeTID konnten in p-Typ Si nahezu unabhängig von Materialien und Herstellern beobachtet werden, wenn auch in unterschiedlichem Ausmaß. Ein Ansatzpunkt zur Untersuchung dieser Phänomene liegt auf Materialebene. In diesem Kapitel werden verschiedene Einflussfaktoren auf das Langzeitstabilitätsverhalten von verschiedenen p-Typ Si-Materialien untersucht, wobei der Schwerpunkt auf den Dotierstoffen Al und Ga liegt. Kapitel 3.1 widmet sich der Untersuchung von Materialien mit verschiedenen Al-Konzentration im Bereich von $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ bis $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Der Einfluss prozessbedingter Faktoren wie Gettern und der Feuerschritt wird in Kapitel 3.1.1 analysiert. In Kapitel 3.1.2 stehen verschiedene Behandlungsmethoden im Fokus, bei denen die Proben unter konstanter Beleuchtung und konstanter Injektion behandelt werden. Da H aus der Passivierungsschicht eine entscheidende Rolle bei der Entstehung von LeTID spielt, wird in Kapitel 3.1.3 untersucht, welchen Einfluss AlO_x -Passivierungsschichten, die als Diffusionsbarriere wirken [122], auf den H-Gehalt im Si-Volumen haben. Zudem kann auch das Temperaturprofil des Feuerschritts den H-Gehalt beeinflussen, sodass in Kapitel 3.1.4 der Einfluss von Hochtemperaturschritten in einem RTP-Ofen untersucht wird. Dabei werden verschiedene Abkühlrampen sowie die Wirkung eines zweiten Feuerschritts analysiert.

Das am häufigsten verwendete Dotierungselement für p-Typ mono-Si ist Gallium. Laut der International Technology Roadmap for Photovoltaics (ITRPV) 2024 [66] wird Bor als Dotierstoff für p-Typ Si kaum noch eingesetzt und ist kommerziell nicht mehr weit verbreitet. Unter B-Standardmessbedingungen (75°C und 1 Sonne) scheint Ga-dotiertes Si weniger anfällig für LeTID zu sein [95]. Um Degradationsbedingungen für Ga-dotiertes Si zu identifizieren, werden in Kapitel 3.2.1 die Auswirkungen verschiedener Behandlungsmethoden auf die Langzeitstabilität der Lebensdauer von Ga-dotiertem kristallinem Si analysiert. Die Kapitel 3.2.2 und 3.2.3

untersuchen den Einfluss von Hochtemperaturprozessen wie Gettern und den Feuerschritt auf das Ga-dotierte Cz-Si-Material. Abschließend wird in Kapitel 3.2.4 das Degradations- und Regenerationsverhalten von Ga-Al-kodotierten Cz-Si-Wafern analysiert.

3.1 Einfluss von gezielten Aluminiumverunreinigungen in Silizium

Wagner et al. [136] identifizierten in Cz-Si PERC-Solarzellen einen möglichen Auslöser für LeTID, der mit der Al-Konzentration im Si korreliert. Wie bereits in Kapitel 1.4.2 erwähnt, vermuten die Autoren die Defektkonfiguration Al-Si_i als vielversprechenden Kandidaten für den LeTID-Defekt. Um die Rolle von Al auf LeTID näher zu untersuchen, werden in diesem Kapitel verschiedene Faktoren wie die Al-Konzentration, Hochtemperaturprozessschritte und Behandlungsbedingungen analysiert. Die in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse führten zu den Veröffentlichungen [177–180]. Die Planung der Experimente, die Probenprozessierung, die Datenanalyse und Teile der Interpretation der Ergebnisse wurden von der Autorin durchgeführt.

3.1.1 Variation der Aluminiumkonzentration

In diesem Kapitel werden vier Materialien mit unterschiedlichen Al-Konzentrationen im Bereich von $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ bis $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ untersucht, wobei ein B-dotiertes Cz-Si-Material als Referenz dient. Dabei werden zwei B+Al-kodotierte Materialien sowie ein „reines“ Al-dotiertes Si-Material auf ihre Lebensdauer-Langzeitstabilität hin analysiert.

Zugeführte Al-Verunreinigungen in B-dotiertes Cz-Si

Für die erste Untersuchung werden die B-dotierten und B+Al-kodotierten Cz-Si-Wafer (im Folgenden jeweils als „B-Referenz“ bzw. „B+Al“ bezeichnet) hinsichtlich des Langzeitstabilitätsverhaltens der Ladungsträgerlebensdauer untersucht. Zusätzlich

wird der Einfluss eines Getterschritts auf beide Materialien geprüft. Die spezifischen Widerstände betragen $1,2 \, \Omega \, \text{cm}$ für die B-Referenz und $1,3 \, \Omega \, \text{cm}$ für das B+Al-Material. Wie aus den in Tab. 2.1 dargestellten SIMS-Ergebnissen hervorgeht, enthalten beide Materialien vergleichbare Mengen an Bor ($\sim 1 \cdot 10^{16} \, \text{cm}^{-3}$). Im B+Al-Material wurde während der Kristallisation Al gezielt hinzugegeben, wodurch die Al-Konzentration in diesen untersuchten Proben mit $3 \cdot 10^{14} \, \text{cm}^{-3}$ eine Größenordnung höher liegt als die Hintergrundkontamination in der B-Referenz ($4 \cdot 10^{13} \, \text{cm}^{-3}$). Trotz des erhöhten Al-Gehalts bleibt die B-Konzentration dominant und bestimmt den Basiswiderstand des B+Al-Materials.

Nachdem alle $156 \, \text{mm} \times 156 \, \text{mm}$ Cz-Si-Wafer auf eine Größe von $5 \, \text{cm} \times 5 \, \text{cm}$ gelasert wurden, erfolgt die Probenprozessierung gemäß des Schemas in Abb. 2.1. Nach einer Oberflächenbehandlung wurde eine Hälfte der Proben einer POCl_3 -Diffusion bei 837°C unterzogen (gegetterte Proben), während die andere Hälfte unbehandelt blieb (ungegetterte Proben). Nach einem Ätzschritt und einer erneuten Reinigung haben alle Proben beidseitig eine $75 \, \text{nm}$ dicke PECVD $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schicht erhalten. Abschließend sind die Proben in einem Gürtelofen bei einer gemessenen Peak-Feuertemperatur von $T_{\text{ist,peak}} = 810(10)^\circ\text{C}$ gefeuert wurden. Die Dicke der Proben beträgt nach der Prozessierung $\sim 150 \, \mu\text{m}$. Direkt nach dem Feuerschritt wurden PL-Bilder aufgenommen, um die Homogenität der Proben zu untersuchen. Für die anschließende Untersuchung der Langzeitstabilität wurden die Proben bei einer Heizplattentemperatur von $80(1)^\circ\text{C}$ behandelt und unter konstanter Beleuchtung bei einem Photonenflussäquivalent von $0,9(1)$ Sonnen bestrahlt.

Da die Proben leicht unterschiedlich dotiert sind, wäre eine Auswertung bei konstantem Δn kein fairer Vergleich hinsichtlich der Dichte der Störstellen N_{def} oder τ_n [181]. Für einen besseren Vergleich wird daher ein fester Anteil der Dotierung verwendet, hier $\Delta n = 0,1 \cdot p_0$. Dies entspricht einer Injektion von $\Delta n = 1,2 \cdot 10^{15} \, \text{cm}^{-3}$ für die B-Referenz und $\Delta n = 1,1 \cdot 10^{15} \, \text{cm}^{-3}$ für das B+Al-Material. Zusätzlich zur τ_{eff} -Messung mittels PCD bei einer Temperatur von 30°C wurde ΔN_{leq} mithilfe der Gl. (2.11) berechnet, wobei der initiale τ_{eff} -Wert als Referenzpunkt dient. Die Auswertung von j_0 erfolgt mittels Differenzanalyse (Kapitel 2.2.1), wobei die resultierenden Daten um den initialen Wert, der nach der Kimmerle-Methode berechnet wurde, verschoben sind.

Die Abb. 3.1 zeigt τ_{eff} , ΔN_{leq} und j_0 der beiden Materialien über die Behandlungs-

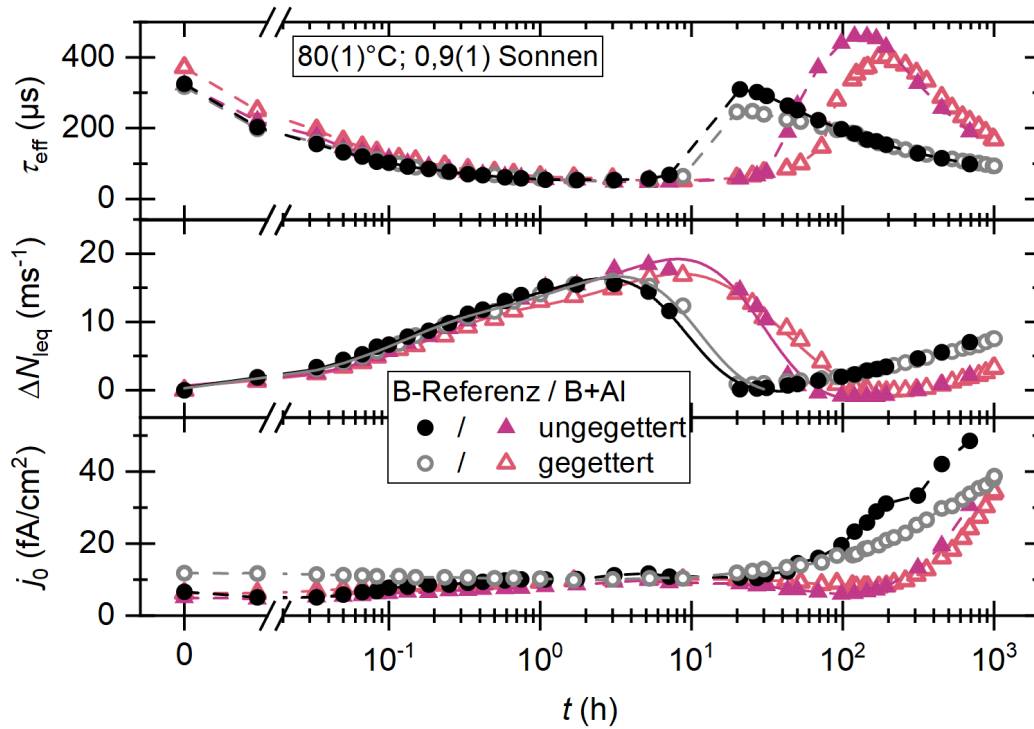


Abb. 3.1: Effektive Lebensdauer τ_{eff} (oben), lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} mit Fit (Mitte) und oberflächenbezogene Sättigungsstromdichte j_0 (unten) über die akkumulierte Behandlungszeitzeit für die ungegetterten (geschlossenen Symbole) und gegetterten (offenen Symbole) B-Referenz und B+Al Materialien, welche bei $T_{\text{ist,peak}} = 810(10)^\circ\text{C}$ gefeuert und bei $80(1)^\circ\text{C}$ unter einem Photonenflussäquivalent von $0,9(1)$ Sonnen behandelt wurden. Die Auswertung erfolgte bei $\Delta n = 0,1 \cdot p_0$, was für die B-Referenz $\Delta n = 1,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und für das B+Al-Material $\Delta n = 1,1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ entspricht. Die gestrichelten Linien in den Diagrammen τ_{eff} und j_0 dienen zur optischen Orientierung der Datenpunkte. Ein Teil der Daten ist in [177] veröffentlicht.

zeit. Der Verlauf der τ_{eff} -Werte zeigen einen typischen Verlauf von Degradation und Regeneration, gefolgt von einer erneuten Abnahme von τ_{eff} . Dieser Verlauf der ersten Degradation und Regeneration wird auf eine Überlagerung von BO- und/oder LeTID-Defekten zurückgeführt, wohingegen die zweite Degradation, aufgrund des Anstiegs von j_0 , der Oberfläche zugeordnet werden kann. Beide Materialien weisen vergleichbare initiale τ_{eff} -Werte im Bereich von $300 \mu\text{s}$ bis $400 \mu\text{s}$ auf, wobei die gegetterte Probe des B+Al-Materials einen etwas höheren Anfangswert als die ungegetterte zeigt.

Durch das Anpassen von ΔN_{leq} können die Zeitkonstanten für Degradation und Re-

generation ermittelt werden. Nach dem Drei-Zustand-Modell (Kapitel 1.4.1) folgt, dass die injektionsabhängigen Übergangsraten mit einer Exponentialfunktion beschrieben werden. Ist die Injektion jedoch nicht konstant, kann dies dazu führen, dass der Verlauf nicht mit einer einzelnen Exponentialfunktion abgebildet werden kann. Bredemeier et al. [182] haben gezeigt, dass die lichtinduzierte Degradation bei erhöhter Temperatur in B-dotierten mc-Si-Wafern in zwei Phasen verläuft, zunächst eine schnelle gefolgt von einer langsameren Degradationsphase. Ein ähnliches Verhalten wurde von Jafari et al. [183] auch bei Ga-dotierten Cz-Si-Wafer beobachtet. Analog dazu wäre eine vergleichbare Kinetik auch für die Regeneration zu erwarten. In dieser Arbeit wird jedoch für die Anpassung von ΔN_{leq} eine empirischer Funktion mit zwei Exponentialfunktionen zur Beschreibung der Degradation und nur eine weitere für die Regeneration verwendet. Der Ausdruck

$$\Delta N_{\text{leq}} = -A_1 \cdot e^{-\frac{t}{t_1}} - A_2 \cdot e^{-\frac{t}{t_2}} + A_3 \cdot e^{-\frac{t}{t_3}} + c \quad (3.1)$$

bietet eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten. Dabei repräsentieren t_1 und t_2 die Zeitkonstanten der Degradation, t_3 die der Regeneration und c den Offset. Die Ergebnisse zeigen, dass offenbar nur eine Exponentialfunktion zur Beschreibung der Regeneration genügt. Der Fit-Bereich wird so eingeschränkt, dass die scheinbare oberflächenbezogene Degradation nicht berücksichtigt wird. Da die Übergänge zwischen Regeneration und SRD fließend ineinander verlaufen, ist eine klare Trennung jedoch schwierig. Somit hängt t_3 stark vom Fitbereich ab. Unklar ist zudem, inwieweit die Zeitkonstanten t_{1-3} unabhängig voneinander sind, da auch der volumenbezogene Degradations- und der Regenerationsprozess ineinander übergehen. Die Überlagerung von BO-LID und LeTID würde unter konstanter Beleuchtung dazu führen, dass zusätzliche Exponentialfunktionen für die Beschreibung des Verlaufs benötigt werden. Dies ist hier jedoch nicht der Fall. Es muss jedoch angemerkt werden, dass die bestimmten Zeitkonstanten keinen direkt belegbaren Bezug zu LeTID oder BO-LID haben. Die entsprechenden Raten können schließlich aus den Zeitkonstanten berechnet werden, wobei $r_x = \frac{1}{t_x}$ mit $x = 1, 2, 3$ gilt. Die resultierenden Raten der Messungen sind in Tab. 3.1 dargestellt.

Ein Vergleich der Defektdichten ΔN_{leq} und der Raten des B-Referenz Materials zeigt, dass das Gettern keinen signifikanten Einfluss auf das Degradations- und Regenerationsverhalten hat. Beim B+Al Material scheint das Gettern auf die Degradationsver-

Tabelle 3.1: Degradations- und Regenerationsraten für die beiden B-Referenz und B+Al Materialien bei verschiedenen Feuertemperaturen. Die Zahlen in der Klammer sind die Unsicherheiten der einzelnen Fits.

Feuertemperatur	$r_{\text{B-Referenz}}$ (1/h)	$r_{\text{B+Al}}$ (1/h)
$T_{\text{ist,peak}} = 724^{\circ}\text{C}$ (ungegettert)	$r_1 : 21(6)$ $r_2 : 2,5(6)$ $r_3 : 0,19(3)$	$r_1 : 26(8)$ $r_2 : 2,2(2)$ $r_3 : 0,020(1)$
$T_{\text{ist,peak}} = 810^{\circ}\text{C}$ (ungegettert)	$r_1 : 9,1(12)$ $r_2 : 0,38(11)$ $r_3 : 0,18(4)$	$r_1 : 4,9(10)$ $r_2 : 0,13(5)$ $r_3 : 0,05(1)$
$T_{\text{ist,peak}} = 810^{\circ}\text{C}$ (gegettert)	$r_1 : 9,0(16)$ $r_2 : 0,31(17)$ $r_3 : 0,14(8)$	$r_1 : 5,9(8)$ $r_2 : 0,21(4)$ $r_3 : 0,023(2)$
$T_{\text{ist,peak}} = 851^{\circ}\text{C}$ (ungegettert)	$r_1 : 8,3(21)$ $r_2 : 0,23(9)$ $r_3 : 0,12(3)$	$r_1 : 3,7(3)$ $r_2 : 0,11(3)$ $r_3 : 0,034(3)$

halten auch kein Einfluss zu haben, aber auf die Regeneration. Die Rate der Regeneration r_3 ist bei der gegetterten B+Al Probe niedriger, was auf eine verzögerte Regeneration hinweist. Eine mögliche Erklärung für die verzögerte Regeneration könnte darin liegen, dass der Getterschritt zur Entstehung neuer Defektkonfigurationen führt. Diese Veränderungen könnten die Defektpassivierung oder die Beweglichkeit von Wasserstoff beeinträchtigen und somit die Regeneration verlangsamen.

Da der relative Einfluss von BO-LID im Vergleich zu LeTID bei höheren Feuertemperaturen abnimmt [92], wurden an ungegetterten Cz-Si-Wafer Lebensdauer-messungen durchgeführt, die bei verschiedenen Peak-Feuertemperaturen gefeuert wurden. Dafür wurden die beiden Materialien B-Referenz und B+Al nach der $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Passivierung im Gürtelofen bei gemessenen Peak-Feuertemperaturen zwischen $724(10)^{\circ}\text{C}$ und $851(10)^{\circ}\text{C}$ gefeuert. Für die Untersuchung der Langzeitstabilität wurden die Proben bei $80(1)^{\circ}\text{C}$ unter einem Photonenflussäquivalent von $0,9(1)$ Sonnen behandelt.

Die Abb. 3.2 zeigt τ_{eff} , ΔN_{leq} und j_0 für die beiden Materialien B-Referenz und B+Al, die bei unterschiedlichen Feuertemperaturen gefeuert wurden. Die resultierenden Raten für die beiden Materialien sind in Tab. 3.1 gegeben.

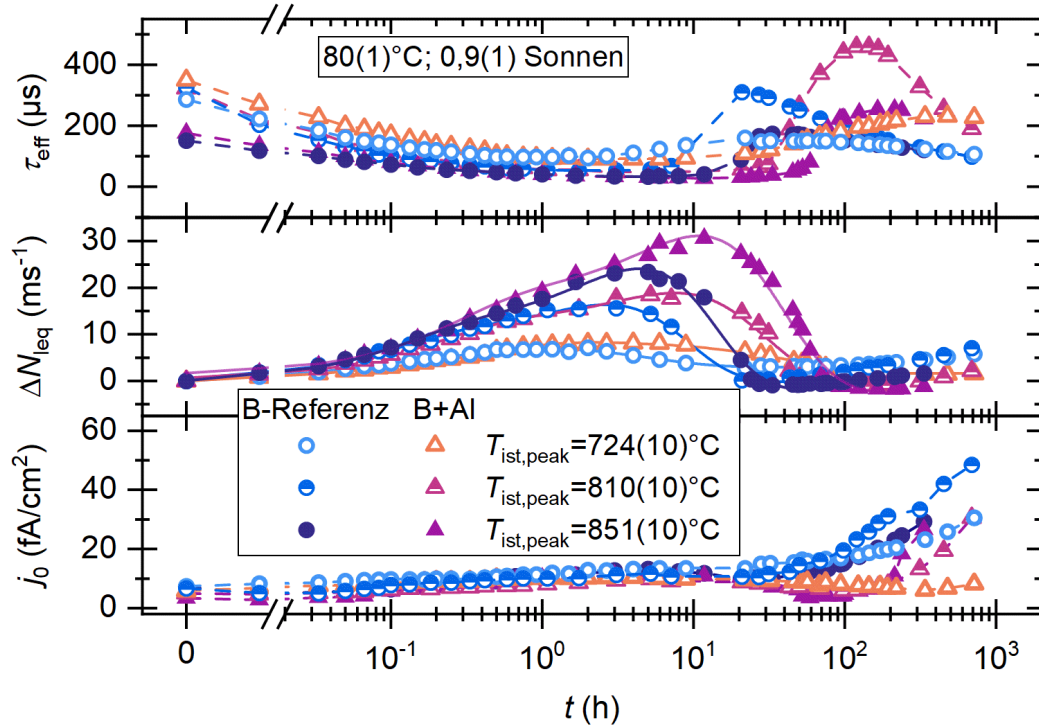


Abb. 3.2: Effektive Lebensdauer τ_{eff} (oben), lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} mit Fit (Mitte) und oberflächenbezogene Sättigungsstromdichte j_0 (unten) in Abhängigkeit von der akkumulierten Behandlungszeit für die beiden Materialien B-Referenz und B+Al, gefeuert bei 724(10)°C – 851(10)°C. Die gestrichelten Linien in den Diagrammen τ_{eff} und j_0 dienen zur optischen Orientierung der Datenpunkte. Die Daten, welche bei $T_{\text{ist,peak}} = 810(10)^\circ\text{C}$ gefeuert wurden, sind aus Abb. 3.1 entnommen. Die Proben wurden für die Untersuchung der Langzeitstabilität bei 80(1)°C unter einem Photonenflussäquivalent von 0,9(1) Sonnen behandelt. Ein Teil der Daten ist in [178] veröffentlicht.

Wie für LeTID erwartet, führt der Feuerschritt mit höherem $T_{\text{ist,peak}}$ zu einer stärkeren Degradation und zu höheren Defektdichten. Für die B-Referenz zeigt der Vergleich der unterschiedlichen Feuertemperaturen, dass bei niedrigeren $T_{\text{ist,peak}}$ die Degradation schneller abläuft. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in den ermittelten Raten r_1 und r_2 wieder, die bei $T_{\text{ist,peak}} = 724(10)^\circ\text{C}$ höher sind als bei 810(10)°C und 851(10)°C sind. Die τ_{eff} -Werte sind für die 724(10)°C gefeuerte Probe höher als für die 851(10)°C gefeuerte Probe. Somit könnte auch eine höhere Injektion eine schnellere Degradation bewirken. Die Zeit bis zum Erreichen des folgenden Minimums in ΔN_{leq} während der Regeneration ist jedoch für alle Feuertemperaturen vergleichbar. Im Fall von B+Al verhält es sich bei den verschiedenen Peak-Feuertemperaturen anders. Aus den Werten von r_1 und r_2 wird deutlich, dass auch hier die Degradation

bei niedrigeren $T_{\text{ist,peak}}$ schneller abläuft. Jedoch verzögert sich die Regeneration bei geringeren Peak-Feuertemperaturen. Zudem ist bei niedrigeren $T_{\text{ist,peak}}$ ein Plateau um das ΔN_{leq} -Maximum während der Degradation erkennbar, das bei höheren Feuertemperaturen nicht auftritt.

Ein besonderer Unterschied zwischen den beiden Materialien ist das verzögerte Einsetzen der Regeneration bei den B+Al Proben im Vergleich zu den B-Referenzproben. Während die Regeneration bei der B-Referenz nach 1 h bis 5 h startet und das Maximum der Regeneration innerhalb von 20 h bis 30 h erreicht wird, beginnt die Regeneration bei den B+Al Proben erst nach 3 h bis 10 h und das Maximum der Regeneration wird erst nach >120 h erreicht. Die Raten r_1 , r_2 und r_3 der B+Al Proben sind generell niedriger als die der B-Referenz, wobei die Abweichung in r_3 am stärksten ausgeprägt ist. Die Verzögerung der Regeneration könnte auch eine Veränderung der Degradationsraten r_1 , r_2 zur Folge haben, da diese nicht unabhängig voneinander sind. Somit ist die Degradations- und Regenerationskinetik der B+Al Proben im Vergleich zur B-Referenz verzögert. Während die Regenerationsrate der B-Referenz mit steigender Feuertemperatur abnimmt, lässt sich kein klarer Trend für die B+Al Proben beobachten. Dies deutet darauf hin, dass die Regeneration bei den B+Al Proben unabhängig von der Peak-Feuertemperatur verzögert ist.

Die Abb. 3.2 zeigt, dass die j_0 -Werte bei den B+Al Proben im Vergleich zu den B-Referenzproben verzögert ansteigen. Zudem durchläuft j_0 ein Minimum, das beim Wechsel zwischen Regeneration und SRD auftritt. Dies deutet darauf hin, dass der LeTID-Effekt zu einer scheinbaren Erhöhung von j_0 führt. Unter der Annahme, dass der Verlauf von j_0 durch einem sättigenden Anstieg der Form $j_0 = A \cdot (1 - e^{t/t_x}) + c$ beschrieben werden kann, könnte bei der Auswertung eine Korrelation zwischen der Amplitude A und der Zeitkonstante t_x auftreten. Diese resultiert möglicherweise aus dem begrenzten erfassten Abschnitt der Sättigungskurve, wodurch die Parameterabschätzung beeinflusst wird. Dennoch scheint das B+Al-kodotierte Material die Oberflächendegradation zu beeinflussen, sei es durch eine Veränderung der Amplitude oder der Zeitkonstante. Da die Passivierungsschicht für beide Materialien identisch ist, scheint die Anwesenheit von Al im B+Al-Material die Ursache für die beobachteten Veränderungen in der oberflächenbezogenen Degradation zu sein.

Um den Einfluss des BO-LID Effekts besser vom LeTID-Effekt unterscheiden zu können, wird das τ_p/τ_n -Verhältnis für die verschieden gefeuerten Materialien B-Refe-

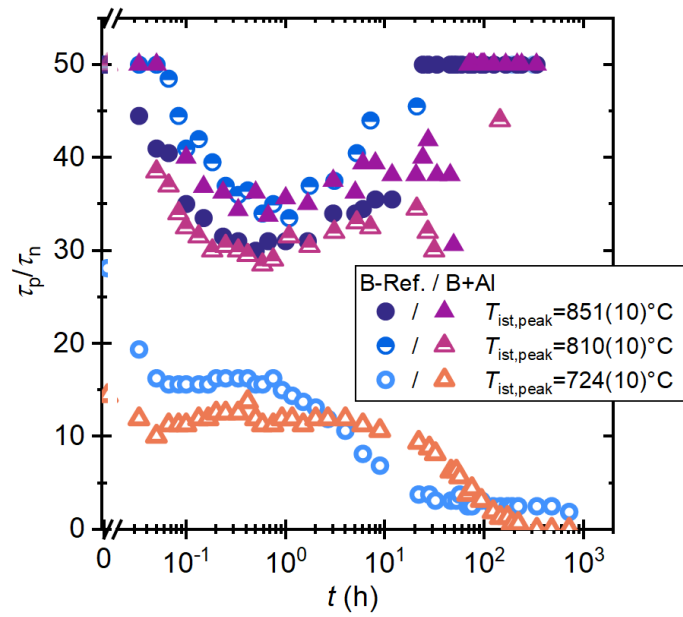


Abb. 3.3: Verhältnis von τ_p/τ_n in Abhängigkeit von der akkumulierten Behandlungszeit für die beiden Materialien B-Referenz und B+Al, gefeuert bei 724(10)°C – 851(10)°C. In den Bereichen in denen der Defekt sich kaum bis gar nicht ausgebildet hat laufen die τ_p/τ_n auf den Grenzwert 50 hin und sind nicht zuverlässig.

renz und B+Al untersucht. Die Abb. 3.3 zeigt das τ_p/τ_n -Verhältnis für die beiden Materialien.

Die Werte von τ_p/τ_n liegen während der Degradation für die $T_{\text{ist,peak}} = 724(10)^\circ\text{C}$ gefeuerten Proben zwischen 10 und 20. Für BO-LID haben Studien [107, 108] gezeigt, dass das τ_p/τ_n -Verhältnis um den Wert 10 liegt. Bei höheren Peak-Feuertemperaturen ($T_{\text{ist,peak}} \geq 810(10)^\circ\text{C}$) steigt das Verhältnis auf ≥ 30 . Diese Werte ähneln denen, die in der Literatur für LeTID angegeben (siehe Kapitel 1.4.2) sind. Daraus ergibt sich, dass der BO-LID Effekt bei niedrigeren Feuertemperaturen dominanter ist, während bei höheren Temperaturen das Verhalten überwiegend durch LeTID geprägt wird. Insbesondere bei $T_{\text{ist,peak}} = 810(10)^\circ\text{C}$ und $T_{\text{ist,peak}} = 851(10)^\circ\text{C}$ ist die relative Wirkung von BO-LID geringer oder kaum noch nachweisbar. Allerdings zeigen die Messungen auch eine zeitliche Veränderung der Werte. Eine Variation des τ_p/τ_n -Verhältnisses zwischen 30 und 40 wäre für eine einzelne Defektspezies nicht zu erwarten, was auf eine Überlagerung von zwei oder mehreren Defektspezies mit unterschiedlicher Dynamik hindeutet. Zudem scheinen sich zwei Gruppen zu bilden. Während einige Proben im τ_p/τ_n -Minimum Werte um 30 erreichen, liegen andere eher bei 35, unabhängig von Temperatur oder Probenart. Eine mögliche Erklä-

rung wäre, dass die Überlagerung mit BO-LID zu Variationen im Bereich zwischen 10 und > 30 führt, abhängig von der jeweiligen Mischung beider Mechanismen. Damit könnten die Proben mit $\tau_p/\tau_n \geq 30$ weiterhin von BO-LID betroffen sein. In den Bereichen, in denen sich der Defekt kaum oder gar nicht ausgebildet hat, sowie ab dem Zeitpunkt, an dem die Oberflächendegradation einsetzt, laufen die τ_p/τ_n -Verhältnisse auf den Grenzwert 50 hin und sind nicht zuverlässig. Da bei allen Peak-Feuertemperaturen Verzögerungen im Regenerationsprozess auftreten, scheint die Anwesenheit von Al den BO- und/oder LeTID-Regenerationsprozess zu verlangsamen.

Da die B-Konzentration in beiden untersuchten Materialien nahezu gleich ist, die experimentellen Bedingungen weitgehend konstant gehalten wurden und die Al-Konzentration zwischen den Materialien um eine Größenordnung variiert, lassen sich die Unterschiede im langfristigen Verhalten von τ_{eff} bzw. ΔN_{leq} wahrscheinlich auf den erhöhten Al-Gehalt zurückführen. Neben Bor könnte Sauerstoff auch mit Aluminium einen Komplex bilden. Nach Schmidt et al. [184] entsteht der AlO-verwandte Komplex jedoch hauptsächlich bei Temperaturen $> 900^\circ\text{C}$ und kann die Lebensdauer reduzieren. Da die Feuertemperaturen der untersuchten Proben unterhalb dieses Bereichs liegen, bleibt unklar, wie relevant dieser Komplex tatsächlich ist. Es wäre möglich, dass sich dieser Komplex bereits während der Kristallisation gebildet hat. Da jedoch die Ausgangswerte von τ_{eff} für die B-dotierten Referenzproben und die B+Al-Proben ähnlich sind, kann dieser Einfluss in der Diskussion vernachlässigt werden.

Erweiterte Analyse der Wirkung erhöhter Al-Konzentrationen in Cz-Si

Da angenommen wird, dass Al die verzögerte Degradations- und Regenerationskinetik verursacht, werden in der nächsten Untersuchung zusätzliche Materialien mit höheren Al-Konzentrationen untersucht. Dafür wird zunächst ein „rein“ Al-dotierter Cz-Si Kristall (im Folgenden als „Al“ bezeichnet) verwendet, der eine Al-Konzentration von $\sim 1,6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und eine B-Konzentration von $\sim 2,8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ aufweist. Somit wird der Basiswiderstand hauptsächlich von der Al-Konzentration bestimmt. Die Dotier- und Sauerstoffkonzentration sind in Tab. 2.1 aufgeführt. Aus den Al-dotierten Cz-Si-Wafern wurden Lebensdauerproben hergestellt und mit den Materia-

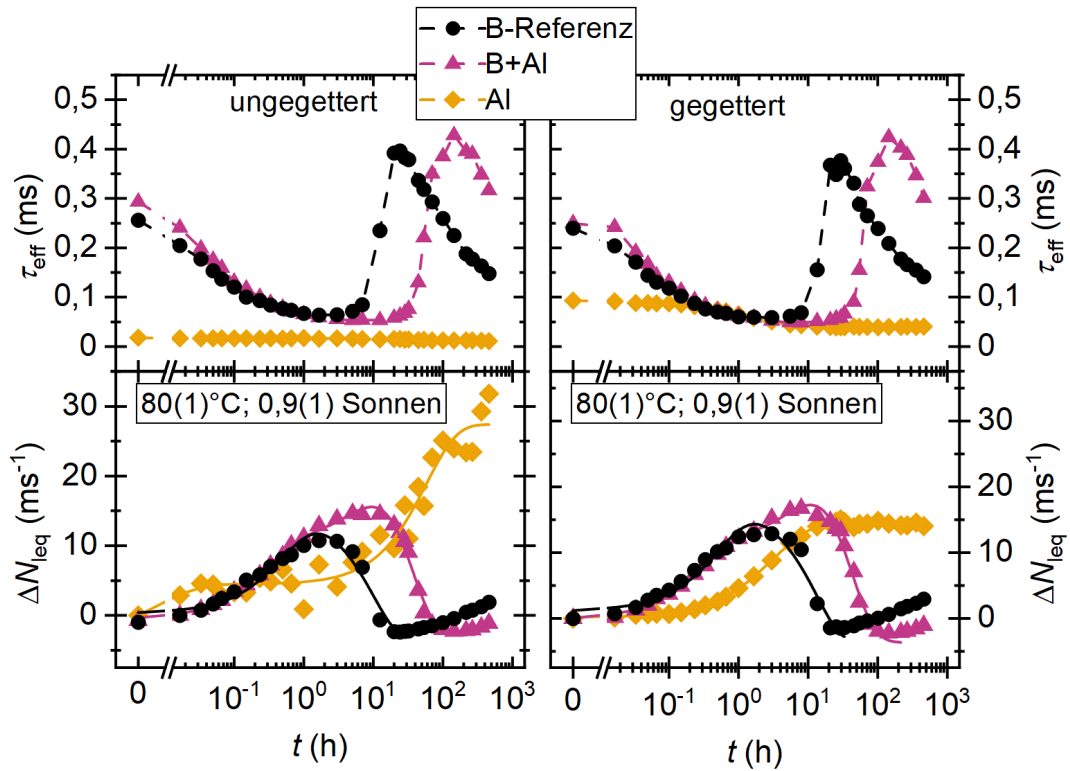


Abb. 3.4: Effektive Lebensdauer τ_{eff} (oben) und lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} mit Fit (unten) über die akkumulierte Behandlungszeit für die ungegetterten (links) und gegetterten (rechts) B-Referenz, B+Al und Al Materialien, welche bei $T_{\text{ist,peak}} = 810(10)^\circ\text{C}$ gefeuert und anschließend bei $80(1)^\circ\text{C}$ unter einem Photonenflussäquivalent von $0,9(1)$ Sonnen degradiert worden sind. Die gestrichelten Linien in den Diagrammen τ_{eff} dienen zur optischen Orientierung der Datenpunkte.

lien B-Referenz und B+Al verglichen. Im Gegensatz zur vorherigen Untersuchung wurden die $156\text{ mm} \times 156\text{ mm}$ großen Cz-Si-Wafer erst nach dem Feuerschritt per Laser in $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ große Wafer geschnitten. Dieses Verfahren ermöglicht eine gezielte Auswahl homogener Bereiche mithilfe von PL-Bildern und wird auch in den folgenden Untersuchungen angewendet, in denen die Cz-Si-Wafer im Gürtelofen gefeuert wurden. Die restliche Probenprozessierung erfolgte analog zur vorherigen Untersuchung.

Die Abb. 3.4 zeigt den Verlauf von τ_{eff} und ΔN_{leq} in Abhängigkeit von der Behandlungszeit für die drei Materialien, die bei einer gemessenen Peak-Feuertemperatur von $T_{\text{ist,peak}} = 810(10)^\circ\text{C}$ gefeuert und anschließend bei $80(1)^\circ\text{C}$ unter einem Photonenflussäquivalent von $0,9(1)$ Sonnen degradiert wurden.

Die τ_{eff} -Werte der „rein“ Al-dotierten Proben sind deutlich niedriger als die der B-Referenz und B+Al-Proben und liegen bei den ungegetterten Al-dotierten Proben bei der Injektion von $\Delta n = 1,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ unter $20 \mu\text{s}$. Aufgrund der bereits sehr niedrigen τ_{eff} -Werte ist kaum eine eindeutige Degradation erkennbar und die Analyse von ΔN_{leq} bei der Injektion von $\Delta n = 0,1 p_0$ zeigt Schwankungen. Die Verringerung von τ_{eff} bei hohen Al-Konzentrationen könnte durch die Bildung von AlO-Komplexen während der Kristallisation erklärt werden.

Nach dem Getterschritt steigt der initiale τ_{eff} -Wert der „rein“ Al-dotierten Probe auf $\sim 90 \mu\text{s}$ an, was darauf hinweist, dass die Konzentration von Rekombinationszentren reduziert wurde. Die PCD-Messungen zeigen, dass der Basiswiderstand nach dem Hochtemperaturschritt von $\sim 1 \Omega \text{ cm}$ auf $> 3,5 \Omega \text{ cm}$ ansteigt. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass Al-Dotanden durch den Getterschritt entfernt oder elektrisch inaktiv werden.

Die PL-Bilder der ungegetterten und gegetterten „rein“ Al-dotierten Proben direkt nach dem Feuerschritt in Abb. 3.5 zeigen Ringstrukturen, die auf Kristallfehler hindeuten. Diese Strukturen dienen potentiell als Senken für Defekte und/oder Verun-

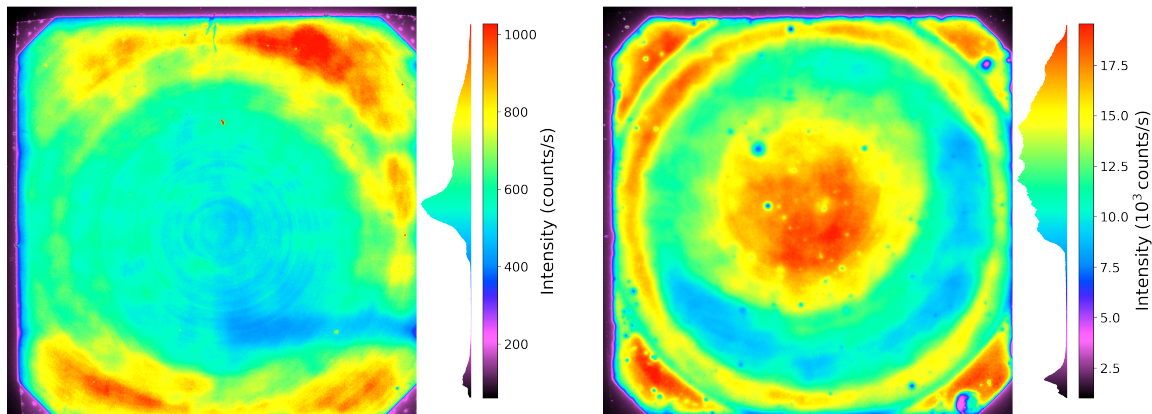


Abb. 3.5: PL-Bilder der ungegetterten (links) und gegetterten (rechts) Al-dotierten Proben, aufgenommen direkt nach dem Feuerschritt.

reinigungen, die die Rekombination und die elektrische Eigenschaften des Materials beeinflussen. Durch den Hochtemperaturschritt können Sauerstoffpräzipitate entstehen, die zur Verstärkung der Ringstrukturen beitragen, wie in Abb. 3.5 (rechts) zu sehen ist. Da jedoch die Sauerstoffkonzentration in den „rein“ Al-dotierten Proben nicht wesentlich höher ist als in den anderen beiden Materialien, siehe Tab. 2.1, könnte Al eine Rolle bei der Entstehung der Ringe spielen. Alternativ könnten diese

Kristallfehler auch durch prozessbedingte Unregelmäßigkeiten während der Kristallzucht entstehen, ohne dass die Al-Dotierung dafür verantwortlich ist.

Die injektionsaufgelösten Daten von τ_{eff} und ΔN_{leq} in Abb. 3.6 zeigen für die ungegettete, „reine“ Al-dotierte Probe eine starke Injektionsabhängigkeit, was auf einen tiefen SRH-Defekt hindeutet.

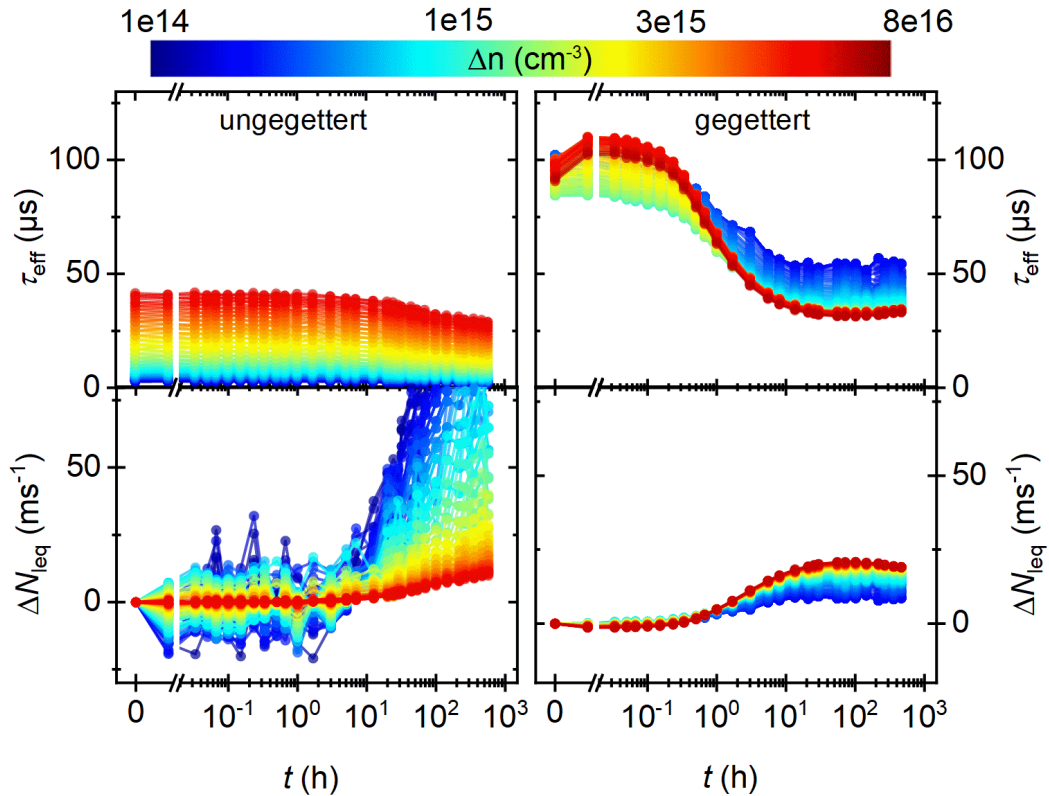


Abb. 3.6: Injektionsaufgelöste effektive Lebensdauer τ_{eff} und lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} für die ungegettete (links) und gegetterte (rechts) „rein“ Al-dotierte Probe. Die Proben wurden bei 80(1)°C unter einem Photonenflussäquivalent von 0,9(1) Sonnen behandelt.

Nach dem Getterschritt ist Injektionsabhängigkeit geringer, während die ΔN_{leq} -Werte mit steigender Injektion zunehmen. Dieses Verhalten ist eher typisch für einen flachen Defekt. Dies deutet darauf hin, dass der Getterschritt die Defektstruktur stark verändert. Um den Einfluss von Eisen zu überprüfen, wurde die Probe vor der τ_{eff} -Messung einmal mit und einmal ohne vorherige Beleuchtung gemessen, da durch Beleuchtung Eisen-Akzeptor-Paare dissoziiert werden. Die Ergebnisse zeigen, dass sich τ_{eff} nach 10 min Beleuchtung nur um 1 μs gegenüber der Messung ohne Beleuchtung verändert. Dies spricht gegen eine wesentliche Beteiligung von Eisen an der

beobachteten Injektionsabhängigkeit. Es könnte sich möglicherweise um einen Al- und/oder O-verwandten Komplex handeln, da sich der Basiswiderstand verändert und die Kristallfehler ausgeprägter sind. Aufgrund der Form der injektionsaufgelösten τ_{eff} -Werte bietet die Bestimmung von j_0 über die Methode der Differenzanalyse keine sinnvollen Werte. Zudem sind die τ_{eff} -Werte zu niedrig für eine verlässliche j_0 -Bestimmung über die Kimmerle-Methode, weswegen auf eine j_0 -Analyse für die „rein“ Al-dotierten Probe verzichtet wird.

Zusätzlich zur Erhöhung von τ_{eff} zeigt die gegettete „rein“ Al-dotierte Probe während der Behandlung unter Licht und erhöhter Temperatur keine Schwankungen in τ_{eff} , wodurch ein typisches Degradationsverhalten erhalten wird. Um das Maximum der Degradation ist in ΔN_{leq} ein Plateau erkennbar und die Probe zeigt innerhalb von 1000 h keine erkennbare Regeneration und Oberflächendegradation. Während der Degradation zeigen die „rein“ Al-dotierten Proben im Vergleich zu den B-Referenz und B+Al-Proben einen verzögerten Verlauf von ΔN_{leq} . Das Maximum der Degradation wird bei den „rein“ Al-dotierten Proben erst nach etwa ~ 30 h erreicht, während es bei den B-Referenz und B+Al Materialien bereits nach weniger als 8 h eintritt. Innerhalb des Beobachtungszeitraums von 460 h ist für die B-Referenz und das B+Al-Material sowohl eine Regeneration als auch eine oberflächenbezogene Degradation erkennbar, während die „rein“ Al-dotierte Probe kein Regenerationsverhalten zeigt. Dies deutet darauf hin, dass eine noch höhere Al-Konzentration die Degradations- und Regenerationskinetik stärker verzögert.

Im nächsten Experiment werden die bisherigen gezeigten Ergebnisse um ein weiteres B+Al-kodiertes Cz-Si-Material (im Folgenden als „B+Al-2“ bezeichnet) ergänzt. Die Al-Konzentration im B+Al-2 Material beträgt $\sim 5,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, während die B-Konzentration bei $\sim 9,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ liegt. Somit enthalten die drei Materialien, B-Referenz, B+Al und B+Al-2, nahezu den gleichen B-Gehalt und unterscheiden sich in der Al-Konzentration und in der Lochkonzentration (siehe Tab. 2.1). In kompensierten p-Typ Materialien konnte gezeigt werden [185, 186], dass die Degradationsrate mit der Lochkonzentration p_0 skaliert, somit könnte die Lochkonzentration ebenfalls einen Einfluss auf die Langzeitstabilität der Lebensdauer haben.

Da bei den „rein“ Al-dotierten Proben erst durch einen Getterschritt ein typisches Degradationsverhalten beobachtet werden konnte, wurden alle Proben einem Getterschritt im Diffusionsofen bei 837°C unterzogen. Nachdem der Emitter entfernt

und die Wafer gereinigt wurden, haben alle Proben eine 75 nm dicke PECVD $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Passivierung erhalten. Anschließend sind die Proben im Gürtelofen bei einer gemessenen Peak-Feuertemperatur von $T_{\text{ist,peak}} = 800(10)^\circ\text{C}$ gefeuert worden. Die endgültige Probendicke nach der Prozessierung beträgt $\sim 150\ \mu\text{m}$. Nach den PL-Aufnahmen wurden die $156\ \text{mm} \times 156\ \text{mm}$ großen Cz-Si-Wafer per Laser in $5\ \text{cm} \times 5\ \text{cm}$ große Wafer zugeschnitten. Die Behandlung der Proben unter Licht und erhöhter Temperatur erfolgte bei $80(1)^\circ\text{C}$ unter einem Photonenflussäquivalent von $0,9(1)$ Sonnen. Die Abb. 3.7 zeigt τ_{eff} und ΔN_{leq} für die verschiedenen Cz-Si-Materialien mit unterschiedlichen Al-Konzentrationen.

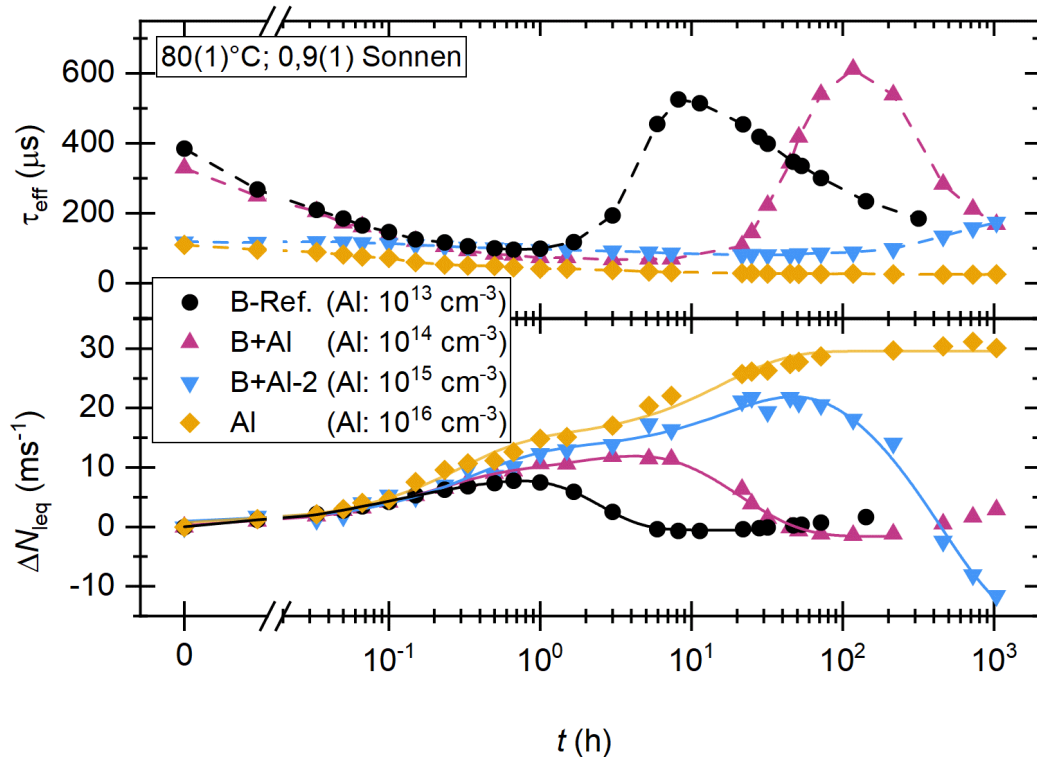


Abb. 3.7: Effektive Lebensdauer τ_{eff} (oben), lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} mit Fit (unten) über die akkumulierte Behandlungszeit für die verschiedenen Cz-Si-Materialien mit unterschiedlichen Al-Konzentrationen, welche bei $T_{\text{ist,peak}} = 800(10)^\circ\text{C}$ gefeuert und anschließend bei $80(1)^\circ\text{C}$ unter einem Photonenflussäquivalent von $0,9(1)$ Sonnen degradiert wurden. Die gestrichelten Linien im τ_{eff} -Diagramm dienen zur optischen Orientierung der Datenpunkte. Die τ_{eff} und ΔN_{leq} Daten sind in [180] veröffentlicht.

Unter diesen Degradationsbedingungen zeigt die „reine“ Al-dotierte Probe innerhalb von 900 h keine Regeneration. Bei der B+Al-2 Probe setzt die Regeneration nach

Tabelle 3.2: Degradations- und Regenerationsraten für die verschiedenen Cz-Si-Materialien mit unterschiedlichen Al-Konzentrationen. Die Zahlen in der Klammer sind die Unsicherheiten der einzelnen Fits.

	B-Referenz	B+Al	B+Al-2	Al
r_1 (1/h)	15(3)	5,7(11)	2,8(7)	3,4(6)
r_2 (1/h)	1,2(6)	0,32(14)	0,04(1)	0,06(1)
r_3 (1/h)	0,81(33)	0,05(1)	0,0022(1)	

etwa 50 h ein, ist jedoch auch nach 900 h noch nicht abgeschlossen. Diese Probe zeigt eine ausgeprägtere Regeneration als die Materialien B-Referenz und B+Al und erreicht τ_{eff} -Werte, die über dem initialen Wert liegen. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass bereits direkt nach dem Feuerschritt Defekte vorhanden sind. Während die anfänglichen τ_{eff} -Werte der B-Referenz und B+Al Proben vergleichbar sind, weisen die B+Al-2 und „reine“ Al-dotierte Proben deutlich niedrigere Anfangswerte auf. Wie schon erwähnt, könnte die Verringerung von τ_{eff} bei hohen Al-Konzentrationen durch die Bildung von AlO-Komplexen während der Kristallisation erklärt werden.

Mit steigender Al-Konzentration ist eine Zunahme der maximalen Defektdichte zu erkennen. Außerdem scheint die Verzögerung sowohl in der Degradations- als auch in der Regenerationskinetik mit steigender Al-Konzentration zuzunehmen. Die in Tab. 3.2 dargestellten Raten bestätigen diesen Effekt. Jedoch sollten die absoluten Werte mit Vorsicht interpretiert werden, da die Regeneration der B+Al-2 und die Prozesse bei der „rein“ Al-dotierten Probe noch nicht abgeschlossen sind. Ob dieser Effekt primär durch die Al-Dotierung und/oder durch die Veränderung der Lochkonzentration hervorgerufen wird, bleibt unklar. Zudem wäre eine Untersuchung unter konstanter Injektion sinnvoller, da sich die Injektionsbedingungen unter konstanter Beleuchtung während der Behandlungszeit ändern, worauf in Kapitel 3.1.2 genauer eingegangen wird.

Aus den verschiedenen Materialien wurden bei einem Projektpartner Cz-Si PERC-Solarzellen gemäß eines industrienahen Solarzellenprozesses hergestellt, um die Degradation und Regeneration auf Solarzellebene zu untersuchen. Eine schematische Darstellung der PERC-Solarzellenstruktur ist in Abb. 1.6 dargestellt. Die gemessenen initialen V_{OC} -Werte der beiden Materialien B-Referenz mit 659 mV und B+Al mit 660 mV sind nahezu identisch. Für das „reine“ Al-dotierte Material liegt der initiale

V_{OC} -Wert hingegen bei 609 mV. Somit zeigen die „reine“ Al-dotierte Cz-Si PERC-Solarzelle, ähnlich wie die Lebensdauerproben, niedrigere V_{OC} -Werte als die anderen beiden Materialien. Da die initialen V_{OC} -Werte der Solarzellen variieren, wird zur besseren Vergleichbarkeit die Differenz ΔV_{OC} zwischen den gemessenen Werten und den Anfangswerten verwendet. Die Abb. 3.8 zeigt ΔV_{OC} über die Behandlungszeit für die verschiedenen Cz-PERC-Solarzellen mit verschiedenen Al-Konzentrationen. Die Solarzellen wurden bei 80(1)°C unter einem Photonenflussäquivalent von

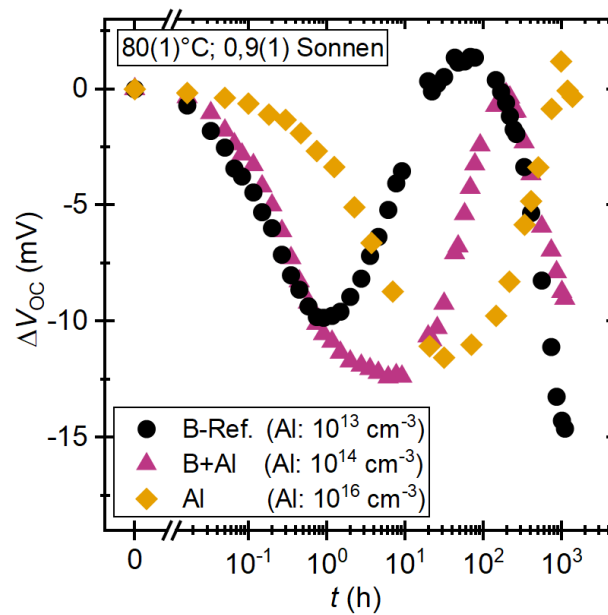


Abb. 3.8: Veränderung der offenen Klemmspannung ΔV_{OC} über die akkumulierte Behandlungszeit für die verschiedenen Cz-PERC-Solarzellen mit verschiedenen Al-Konzentrationen, welche bei 80(1)°C unter einem Photonenflussäquivalent von 0,9(1) Sonnen degradiert worden sind. Die Daten sind in [180] veröffentlicht.

0,9(1) Sonnen degradiert. Unter diesen Behandlungsbedingungen zeigen alle Solarzellen ein Degradations- und Regenerationsverhalten. Auffällig ist, dass die Degradation und Regeneration der „rein“ Al-dotierten Cz-Si PERC-Solarzelle hier deutlich schneller ablaufen als bei diversen Lebensdauerproben, die unter vergleichbaren Bedingungen nicht mal eine vollständige Regeneration zeigen. Dies deutet darauf hin, dass ein zusätzlicher Einflussfaktor eine entscheidende Rolle spielt und die beobachtete Dynamik nicht ausschließlich auf die Al-Dotierung zurückzuführen ist. Die Passivierungsschichten sind im Vergleich zu den Lebensdauerproben anders, wodurch die Wechselwirkung von Al mit H unterschiedlich sein kann. Außerdem könnte die Injektion eine Rolle spielen, da diese durch die äußeren Kontakte beeinflusst werden kann.

Die ΔV_{OC} -Werte sinken während der Degradation um ~ 10 mV für die B-Referenz und um ~ 12 mV für die B+Al- und „rein“ Al-dotierten Cz-Si PERC-Solarzellen. Es ist zu erkennen, dass das Degradationsverhalten der B+Al-kodotierten PERC-Solarzelle bis zum Degradationsmaximum der B-Referenz nahezu identisch ist. Der Vergleich zwischen den verschiedenen Cz-Si PERC-Solarzellen zeigt, dass die Verzögerung der Degradations- und Regenerationskinetik in Materialien mit erhöhter Al-Konzentration auch auf der Ebene von PERC-Zellen nachweisbar ist. Das gleiche qualitative Verhalten wurde auch für mc-Si PERC-Solarzellen beobachtet [187]. Die Verzögerung der „rein“ Al-dotierten Cz-Si PERC-Solarzelle könnte ebenfalls auf die niedrigere Injektion infolge der geringeren initialen V_{OC} -Werte zurückgeführt werden.

AIH-Untersuchungen

Um die Dynamik von H während Degradation und Regeneration näher zu untersuchen, wurde die Akzeptor-H Paarbildung, d.h. BH und AIH, untersucht. Hierfür wurden aus den verschiedenen Cz-Materialien Widerstandsproben nach dem Prozessschema Abb. 2.1 hergestellt. Die Abb. 3.9 zeigt $-\Delta p$ für die Cz-Si-Materialien mit verschiedenen Al-Konzentrationen, die bei einer gemessenen Peak-Feuertemperatur von $T_{ist,peak} = 800(10)^\circ\text{C}$ gefeuert wurden.

Wie schon in Kapitel 2.2.4 erwähnt, findet die Dissoziation von BH-Paaren bereits während der Behandlung im Dunkeln statt. Bei den Dotierstoffen Al und Ga tritt dieser Effekt nicht auf oder zumindest langsamer [188]. Simon et al. [175] konnten zeigen, dass die GaH-Paare unter Beleuchtung dissoziieren. Somit werden für die folgenden Untersuchungen die Auflösung der Akzeptor-H-Paare unter Beleuchtung durchgeführt.

Für die Aktivierung der Akzeptor-H-Paare wurden die Proben bei $220(2)^\circ\text{C}$ im Dunkeln behandelt und die Daten mit der Funktion

$$-\Delta p(t) = -A_1 \cdot e^{-\frac{t}{t_1}} + c \quad (3.2)$$

angepasst, wobei A_1 die Amplitude, t_1 die Zeitkonstante für die Bildung der Akzeptor-H-Paare und c einen Offset beschreibt. Während der Aktivierung der Paarauf-

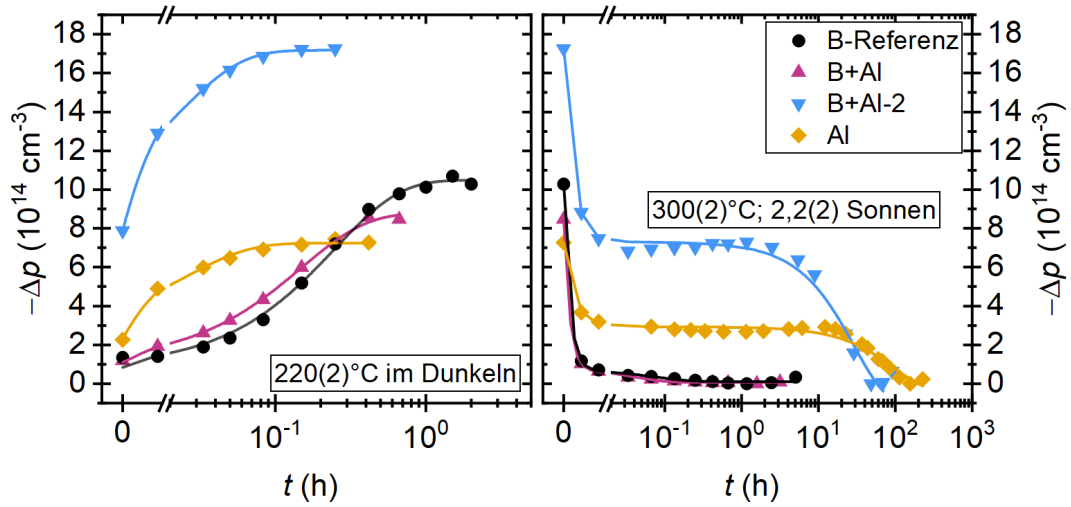


Abb. 3.9: Veränderung der Lochkonzentration $-\Delta p$ über die akkumulierte Behandlungszeit während der Paarbildung (links) und Paarauflösung (rechts) für die Cz-Si-Materialien mit verschiedenen Al-Konzentrationen, die bei einer gemessenen Peak-Feuertemperatur von $T_{\text{ist,peak}} = 800(10)^\circ\text{C}$ gefeuert wurden. Die Aktivierung der Akzeptor-H-Paare erfolgte bei $220(2)^\circ\text{C}$ im Dunkeln und die Auflösung der Paare bei $300(2)^\circ\text{C}$ unter einem Photonenflussäquivalent von 2,2(2) Sonnen.

lösung wurden die Proben bei $300(2)^\circ\text{C}$ unter einem Photonenflussäquivalent von 2,2(2) Sonnen behandelt. Für die Anpassung einer zwei-stufigen Dissoziation wurde die Funktion

$$-\Delta p(t) = A_2 \cdot e^{-\frac{t}{t_2}} + A_3 \cdot e^{-\frac{t}{t_3}} + c \quad (3.3)$$

verwendet, wobei A_2 bzw. A_3 die Amplitude der ersten Stufe bzw. zweiten Stufe, t_2 bzw. t_3 die jeweiligen Zeitkonstanten der Auflösung von Akzeptor-H-Paaren und c einen Offset beschreibt. Die initialen $-\Delta p$ -Werte liegen für die Materialien B-Referenz, B+Al und „reines“ Al bei etwa 10^{14} cm^{-3} bis $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, während der initiale $-\Delta p$ -Wert des B+Al-2 Materials mit $\sim 8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ deutlich höher ist. Dies deutet darauf hin, dass nach dem Feuerschritt im B+Al-2 Material mehr Akzeptor-H-Paare vorhanden sind. Da die Akzeptor-Konzentration für alle Materialien nahezu gleich ist, könnte eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten der Feuerschritt sein, der für nicht konstante H-Eindiffusion in den verschiedenen Materialien sorgt. Die Materialien B-Referenz und B+Al ($[\text{Al}]: \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) enthalten weniger Al, während die Materialien B+Al-2 ($[\text{Al}]: \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) und „reines“ Al ($[\text{Al}]: \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) ähnlich viel oder sogar mehr [Al] im Vergleich zur Gesamtmenge an Wasserstoff aufweisen.

In den „reinen“ Al-dotierten und B+Al-kodotierten Proben erfolgt die Bildung von

Akzeptor-H-Paaren schneller als in der B-Referenz. Während der Auflösung der Akzeptor-H-Paare zeigen sowohl das B+Al-2 als auch das „reine“ Al-Material eine zweistufige Dissoziation und erreichen ihren minimalen $-\Delta p$ -Wert verzögert im Vergleich zu den anderen beiden Materialien. Beim B+Al-2 Material wäre eine zweistufige Reaktion plausibel, da sich möglicherweise BH- und AlH-Paare parallel auflösen. Für das „reine“ Al-dotierte Material würde diese Erklärung jedoch aufgrund der geringen B-Konzentration nicht ausreichen. Simon et al. [175] beobachteten ein ähnliches Auflösungsverhalten von Akzeptor-H-Paaren in Ga-dotierten Cz-Si-Wafern. Die Autoren der Studie stellten fest, dass die Dissoziation in zwei Phasen verläuft. Zunächst eine schnelle, teilweise reversible Auflösung, gefolgt von einer zweiten, irreversiblen Phase. Die erste Dissoziation zeigt eine starke Temperatur- und Injektionsabhängigkeit, was auf eine thermisch aktivierte, elektronengetriebene Reaktion hindeutet, die H_2 oder atomaren Wasserstoff freisetzt. Der zweite Abfall der Paarkonzentration ist irreversibel und tritt gleichzeitig mit einer Verschlechterung der Oberflächenpassivierung auf. Unter der Annahme, dass sich der Effekt im Al-dotierten Material gleich verhält wie im Ga-dotierten, könnte diese Beobachtung darauf hindeuten, dass die erste Dissoziationsphase bei Al-dotierten Materialien ähnlich verläuft wie bei B-dotierten Referenzproben. Während sich bei GaH nach der zweiten Dissoziationsphase keine neuen Paare mehr bilden, könnte dies darauf hindeuten, dass kein Wasserstoff mehr im System vorhanden ist. In diesem Fall würde die zweite Phase eher die Beweglichkeit und Reaktivität von Wasserstoff widerspiegeln. Dies deutet darauf hin, dass sich die Beweglichkeit und Reaktivität von Wasserstoff in den „reinen“ Al-dotierten sowie in den B+Al-2-kodotierten Materialien von den anderen beiden Materialien unterscheidet.

Eine höhere Al-Konzentration scheint die Bildung der Akzeptor-H-Paare zu beschleunigen, während deren Auflösung verlangsamt wird. Nach Zundel und Weber [189] ist die Bindungsenergie flacher Akzeptor-H-Komplexe für AlH mit $E_b = 1,44(3)$ eV höher als für BH ($1,28(3)$ eV), was für eine spätere Auflösung der AlH-Paare sprechen würde. Es ist jedoch wichtig zu berücksichtigen, dass die Aktivierungsenergie für den Auflösungsprozess unter Behandlungsbedingungen, z.B. unter Injektion, bekannt sein sollte. Die Studie [190] deutet darauf hin, dass diese Energie von den im Dunkeln gemessenen Werten abweichen kann, vermutlich aufgrund von Ladungseffekten. Die Untersuchungen von Zundel und Weber [189] wurden ohne Beleuchtung durchgeführt und befassten sich mit der thermischen Dissoziation elektrisch

neutraler flacher Akzeptor-H-Komplexe während eines Annealing-Prozesses. Dieser Prozess erfolgte unter Anlegen einer Rückwärtsspannung an eine Schottky-Diode.

In der Arbeit von Simon [188] wurde die Bildung verschiedener Akzeptor-H-Paare in B-, Al- und Ga-dotierten Cz-Si-Materialien untersucht. Die Proben wurden im Dunkeln bei unterschiedlichen Temperaturen behandelt: zwischen 200°C – 280°C für B-dotierte, 140°C – 200°C für Al-dotierte und 140°C – 240°C für Ga-dotierte Cz-Si-Wafer. Die Ergebnisse zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung mit steigender Temperatur zunimmt, was auf eine zu überwindende Energiebarriere hindeutet. Eine höhere Temperatur erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass diese durch thermische Anregung überwunden wird. Aus den Daten konnte eine höhere Aktivierungsenergie für die Bildung von BH-Paaren ($E_A = 1,34(7)$ eV) als für AlH- ($E_A = 0,77(3)$ eV) und GaH-Paare ($E_A = 0,65(3)$ eV) ermittelt werden. Die Daten deuten darauf hin, dass die Energiebarriere für die Bildung von AlH und GaH deutlich niedriger ist als für die Bildung von BH. Eine Erklärung für diesen Unterschied in der Aktivierungsenergie könnte sein, dass für die Bildung von BH-Paaren sowohl die Dissoziation von H_2 als auch das Aufbrechen der B-Si-Bindung erforderlich ist [191]. Die benötigte Energie für den Bindungsbruch ist bei B^- um etwa 0,7 eV höher als bei Al^- [192], was den großen Unterschied in der Aktivierungsenergie erklärt.

Die Abb. 3.10 (links) zeigt die Konzentrationen der initialen H_2 -Dimere sowie der initialen Akzeptor-H-Paare. Bei den B+Al-kodotierten Proben lässt sich nicht eindeutig bestimmen, ob vorwiegend BH- oder AlH-Paare vorliegen. Es wird angenommen, dass bei diesen Materialien sowohl BH- als auch AlH-Paare gebildet werden. Während ΔN_{leq} mit steigender Al-Konzentration zunimmt, zeigt die Konzentration der initialen H_2 -Dimere, mit Ausnahme des B+Al-2 kodotierten Materials, eine abnehmende Tendenz bei höheren Al-Konzentrationen. Dieses Verhalten widerspricht den Beobachtungen aus den Studien [134, 193], die eine Zunahme der Konzentration initialer H_2 -Dimere bei höheren maximalen Defektdichten zeigen. Dies deutet darauf hin, dass die initialen H_2 -Dimere nicht ausschließlich für die Ausbildung des Degradationsdefekts in diesen Materialien verantwortlich sind. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass in den genannten Studien Ga-dotierte Cz-Si-Wafer mit unterschiedlichen Peak-Feuertemperaturen untersucht wurden, sodass die Proben nicht direkt vergleichbar sind. Die Abb. 3.10 (rechts) zeigt den Anteil der Akzeptor-H-Paare am

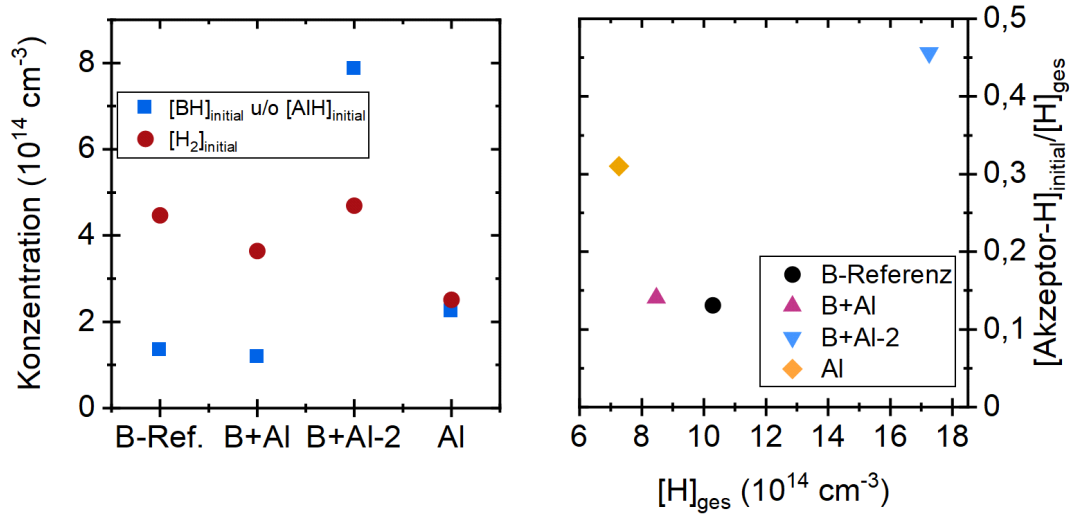


Abb. 3.10: Konzentrationen der initialen H_2 -Dimeren und der BH- und/oder AlH-Paare für die verschiedenen Cz-Si-Materialien (links) und die Abhängigkeit des Anteils initialer Akzeptor-H-Paare vom gesamten Wasserstoffgehalt (rechts).

Gesamtwasserstoff. Im Vergleich zur B-Referenz ist dieser Anteil bei Proben mit höheren Al-Konzentrationen erhöht, was darauf hindeutet, dass sich H bevorzugt an Al-Atome bindet. Die Konzentration des Gesamtwasserstoffs ist jedoch nur bei der B+Al-2 kodotierte Probe höher im Vergleich zur B-Referenzprobe.

Die Untersuchung des H in den verschiedenen Materialien liefert eine mögliche Erklärung für das verzögerte Einsetzen der Regeneration. In der Literatur wird vermutet, dass die Regeneration von BO-LID durch die Auflösung von BH-Paaren initiiert werden könnte [78]. Somit könnte die Anwesenheit von AlH-Paaren, die eine höhere Aktivierungsenergie für die Freisetzung von Wasserstoff aufweisen, eine verzögerte BO-LID-Regeneration erklären. Da LeTID bei Proben, die bei höheren $T_{\text{ist,peak}}$ gefeuert wurden, das dominierende Phänomen zu sein scheint, könnte Al auch die Kinetik der LeTID-Regeneration beeinflussen.

Unter der Annahme, dass H eine Rolle bei der Bildung und/oder Regeneration von LeTID spielt und dass die Aktivierungsenergie für die Freisetzung von H aus Al höher ist als aus B in kristallinem Si, lässt sich folgende Hypothese ableiten: Während des Regenerationsprozesses wird „freier“ Wasserstoff benötigt, der zuvor entweder „gespeichert“ oder an Akzeptoratom gebunden war. Die Freisetzung von Wasserstoff aus der Akzeptor-H-Konfiguration erfolgt bei AlH im Durchschnitt langsamer, was den Regenerationsprozess verzögert. Ob dieser „freie“ Wasserstoff atomar oder

in einer anderen Form vorliegt, ist derzeit unklar, auch wenn einige Modelle wie z.B. von Voronkov et al. [170] hierzu existieren. Nach einem typischen Feuerschritt sind laut [174] etwa 10^{14} cm^{-3} H-Atome an Akzeptoren gebunden. Häufige Auflösungs- und Bindungsprozesse von H an Akzeptoren könnten dazu führen, dass H aufgrund der höheren Aktivierungsenergie für die Freisetzung bevorzugt an Al-Atome gebunden bleibt.

Ein zusätzlicher Aspekt ist, dass die Regeneration nicht nur von der direkten Spaltung von Akzeptor-H-Paaren abhängt, sondern auch von der Verfügbarkeit von molekularem H_2 . Solange H_2 vorhanden ist, stellt es eine Quelle für freien Wasserstoff dar, wodurch BH- oder AlH-Paare nicht zwangsläufig gespalten werden müssen, falls diese in ausreichender Menge existieren. Falls jedoch H_2 auf andere Weise aus dem System entfernt wird, könnte AlH schneller zerfallen, da offenbar ein Reaktionsgleichgewicht zwischen Hin- und Rückreaktion mit H_2 besteht, das unter Injektion zu etwa gleichen Anteilen in beide Richtungen verläuft. Unter der Annahme von zwei Zuständen würde dies bedeuten, dass die Zerfallsrate von AlH eigentlich hoch ist, jedoch durch die kontinuierliche Neubildung von AlH überlagert wird. Ohne H_2 wäre AlH unter dunklen Bedingungen vermutlich sehr instabil.

Die Abhängigkeit der LeTID-Regeneration vom Vorhandensein von „freiem“ Wasserstoff könnte eine mögliche Erklärung für die Unterschiede in der LeTID-Kinetik zwischen verschiedenen p-Typ Si-Materialien liefern. Es wurde beobachtet, dass die LeTID-Kinetik in mc-Si langsamer verläuft als in Cz-Si [15, 16]. Eine mögliche Ursache, die mit der vorgestellten Hypothese übereinstimmt, ist die geringere Anzahl von Einfangstellen für Wasserstoff in Cz-Si, während die höhere Defektdichte in mc-Si mehr potenzielle Einfangmöglichkeiten für H bietet. Diese Einfangmöglichkeiten für H könnten die effektive Diffusionskonstante von H verringern, was mit den stark variierenden Diffusionskonstanten übereinstimmt, die von Kleekajai et al. bestimmt wurden [194]. Beim Vergleich von mc-Si und Cz-Si-Wafern muss jedoch auch die Injektion berücksichtigt werden. Da mc-Si-Wafer in der Regel eine geringere Lebensdauer aufweisen, verläuft LeTID aufgrund der niedrigeren Injektion langsamer. Eine Untersuchung der verschiedenen Materialien unter identischen Injektionsbedingungen wäre daher sinnvoll.

Die j_0 -Werte für die B+Al Proben zeigen in Abb. 3.2 einen verzögerten Anstieg. Da H einen Einfluss auf BO-LID und LeTID hat und sowohl die Regeneration als auch

der Beginn der oberflächenbezogenen Degradation verzögert auftreten, könnten beide Effekte auf denselben Mechanismus zurückzuführen sein, nämlich durch eine verringerte effektive Diffusion von H. Sollte dies zutreffen, könnte der beobachtete Verlust der Oberflächenpassivierungsqualität darauf beruhen, dass H aus dem Si-Volumen in die Oberflächenregion diffundiert. Ob diese Verschlechterung durch eine erhöhte Konzentration von H, eine Änderung der H-Konfiguration oder durch die Diffusion von H aus der Probe verursacht wird, bleibt bislang ungeklärt.

3.1.2 Variation der Behandlungsbedingungen

Im vorherigen Kapitel 3.1.1 sind die Untersuchungen bei konstanter Beleuchtung durchgeführt worden. Es sollte jedoch beachtet werden, dass ein Vergleich der LeT-ID-Kinetik unter gleichen Bedingungen der überschüssigen Ladungsträgerkonzentration erfolgen muss, da die Reaktionsraten von der Injektionsdichte abhängen. Daher werden in diesem Kapitel Untersuchungen unter konstanter Injektion durchgeführt, wobei die Analyse der Langzeitstabilität aufgrund der begrenzten Kapazität des laserbasierten Aufbaus (siehe Kapitel 2.2.3) aus Zeit- und Platzgründen sich auf ausgewählte Cz-Si-Wafer beschränkt.

Konstante Injektion

Um den Einfluss der konstanten Injektion auf die Degradations- und Regenerationskinetik zu untersuchen, wurden zunächst Lebensdauermessungen an den beiden Materialien B-Referenz und B+Al durchgeführt. Die Behandlungen erfolgten mit einem laserbasierten Aufbau, wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben. Um die Ergebnisse mit der Behandlung unter konstanter Beleuchtung (Kapitel 3.2, siehe Abb. 3.4) vergleichen zu können, erfolgte die Behandlung analog zur Untersuchung des Gettereinflusses. Beide Materialien B-Referenz und B+Al wurden bei einer Behandlungstemperatur von $80(1)^{\circ}\text{C}$ unter konstant gehaltener Injektion von $\Delta n = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ untersucht.

Die Intensität des Lasers wurde nach jeder Lebensdauermessung manuell angepasst, um die Injektion für das folgende Beleuchtungszeitintervall konstant zu halten. Zur Messung von τ_{eff} bei der Behandlungstemperatur von $80(1)^{\circ}\text{C}$ wurde ein WCT-

120TS von Sinton Instruments verwendet. Zusätzlich wurden τ_{eff} -Messungen bei 30°C mittels PCD durchgeführt. Die Auswertung von τ_{eff} und ΔN_{leq} wurde analog zu Kapitel 3.1.1 bei $\Delta n = 0,1 \cdot p_0$ und 30°C durchgeführt.

Die Abb. 3.11 zeigt τ_{eff} , ΔN_{leq} und j_0 für die ungegetterten und gegetterten B-Referenz und B+Al Materialien. Die Proben wurden bei einer gemessenen Peak-Feuertemperatur von $T_{\text{ist,peak}} = 810(10)^\circ\text{C}$ gefeuert und unter konstanter Injektion behandelt.

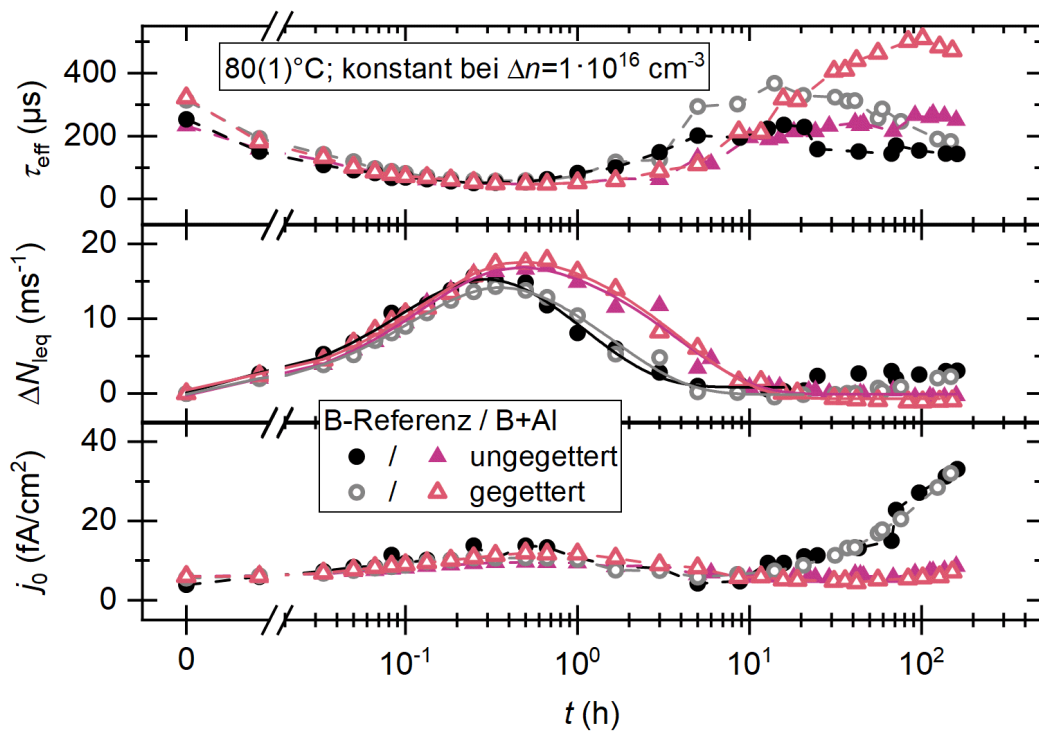


Abb. 3.11: Effektive Lebensdauer τ_{eff} (oben), lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} mit Fit (Mitte) und oberflächenbezogene Sättigungsstromdichte j_0 (unten) über die akkumulierte Behandlungszeit für die ungegetterten (geschlossene Symbole) und gegetterten (offene Symbole) B-Referenz und B+Al Materialien. Die Proben wurden bei einer gemessenen Peak-Feuertemperatur von $T_{\text{ist,peak}} = 810(10)^\circ\text{C}$ gefeuert und anschließend bei $80(1)^\circ\text{C}$ unter konstanter Injektion von $\Delta n = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ behandelt. Die gestrichelten Linien in den Diagrammen τ_{eff} und j_0 dienen zur optischen Orientierung der Datenpunkte. Die Daten sind teilweise in [177] veröffentlicht.

Im Vergleich zur Behandlung unter konstanter Beleuchtung hat sich die Degradationskinetik verändert, da zur Beschreibung der Degradation, siehe Gl. (3.1), nur noch

eine einzige Exponentialfunktion erforderlich ist. Der empirische Ausdruck

$$\Delta N_{\text{leq}} = -A_1 \cdot e^{-\frac{t}{t_1}} + A_3 \cdot e^{-\frac{t}{t_3}} \quad (3.4)$$

scheint den ΔN_{leq} -Verlauf der Proben unter konstanter Injektion gut zu beschreiben. Dieser Ansatz beschreibt unter gewissen Randbedingungen das Drei-Zustand-Modell (Kapitel 1.4.1). Die resultierenden Raten der Degradation und Regeneration sind in Tab. 3.3 dargestellt.

Tabelle 3.3: Degradations- und Regenerationsraten für die ungegetterten und gegetterten Materialien B-Referenz und B+Al Proben, die bei 80(1)°C unter konstanter Injektion von $\Delta n = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ behandelt wurden. Die Zahlen in der Klammer sind die Unsicherheiten vom Fit.

	$r_{\text{B-Referenz}} \text{ (1/h)}$	$r_{\text{B+Al}} \text{ (1/h)}$
ungegettert	$r_1 : 8,3(7)$ $r_3 : 0,9(1)$	$r_1 : 7,7(6)$ $r_3 : 0,26(2)$
gegettert	$r_1 : 7,7(6)$ $r_3 : 0,63(8)$	$r_1 : 7,1(5)$ $r_3 : 0,24(2)$

Anders als im Experiment unter konstanter Beleuchtung zeigen die Degradationskonstanten beider Materialien keine signifikanten Unterschiede. Außerdem scheint der Getterschritt keinen signifikanten Einfluss in den B+Al-kodotierten Proben zu haben. Während die Rate der Regeneration für das bei $T_{\text{ist,peak}} = 810(10)^\circ\text{C}$ gefeuerte B+Al Cz-Si-Material unter konstanter Beleuchtung noch um den Faktor 3-6 niedriger ist als für die B-Referenz, ist der Faktor bei der Behandlung unter konstanter Injektion jedoch nur noch um den Faktor 2–4 niedriger. Die verwendete Injektion von $\Delta n = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ entspricht für die initialen τ_{eff} -Werte (250 μs bis 310 μs) einer photonenflussäquivalenten Beleuchtung von etwa 1,2 Sonnen bis 1,5 Sonnen. Da dies eine höhere Beleuchtungsstärke als bei der Untersuchung unter konstanter Beleuchtung entspricht, könnte dies zu einer schnelleren initialen LeTID-Kinetik führen. Die weniger stark ausgeprägte Verzögerung der Regeneration unter konstanter Injektion sowie die veränderte Degradationskinetik deuten darauf hin, dass der zugrunde liegende Mechanismus injektionsabhängig ist. Im Vergleich zur Behandlung unter konstanter Beleuchtung sind sowohl die Degradation als auch die Regeneration beschleunigt, was mit der bekannten Injektionsabhängigkeit beider Prozesse übereinstimmt [92].

Eine weitere Beobachtung ist, dass das verzögerte Einsetzen der Regeneration mit einem höheren maximalen ΔN_{leq} -Wert einhergeht. Wagner et al. [136] stellten fest, dass der Wirkungsgrad bei Proben mit Al stärker degradiert, was auf eine höhere Defektdichte hindeutet. Allerdings ist der Wirkungsgrad keine optimale Größe zur Analyse dieses Effekts. Zudem führten die Autoren keine zeitaufgelöste Degradationsmessung durch, sondern betrachteten einen festen Zeitpunkt für alle Proben. Es ist daher unwahrscheinlich, dass stets das Degradationsmaximum erfasst wurde.

Innerhalb des Behandlungszeitraums zeigen die j_0 -Werte von B+Al entweder keinen oder nur einen kaum wahrnehmbaren Anstieg, während sie bei der B-Referenz bereits deutlich zunehmen. Somit könnte auch hier die Oberflächendegradation durch das Al im B+Al Material beeinflusst sein.

In der nächsten Untersuchung wird zusätzlich das „rein“ Al-dotierte Cz-Si-Material betrachtet. Aufgrund der unterschiedlichen initialen τ_{eff} -Werte zwischen den Proben ist eine Messung bei konstanter Injektion auch hier sinnvoll. Da bei den „rein“ Al-dotierten Proben in der vorherigen Untersuchung (Kapitel 3.1.1) erst nach einem Getterschritt ein typisches Degradationsverhalten beobachtet werden konnte, wurden alle Proben einem Getterschritt im Diffusionsofen bei 837°C unterzogen.

In Abb. 3.12 sind die resultierenden τ_{eff} - und ΔN_{leq} -Werte für die gegetterten Materialien B-Referenz, B+Al und „reines“ Al dargestellt. Da unter den Behandlungsbedingungen von 80(1)°C unter einem Photonenflussäquivalent von 0,9(1) Sonnen das Maximum der Regeneration für das „rein“ Al-dotierte Cz-Si-Material innerhalb von 1000 h nicht beobachtet werden konnte, wurde die Behandlungstemperaturtemperatur auf 120(1)°C erhöht. Auch hier führt eine höhere Al-Konzentration zu einer verzögerten Degradations- und Regenerationskinetik. Im Vergleich zur Messung bei konstanter Beleuchtung (siehe Abb. 3.7) zeigt die „rein“ Al-dotierte Probe ein niedrigeres Maximum von ΔN_{leq} während der Degradation und eine ausgeprägtere Regeneration als die beiden anderen Materialien. Unter konstanter Injektion könnte die Regeneration für die „rein“ Al-dotierte Probe früher einsetzen, wodurch das Maximum von ΔN_{leq} während der Degradation niedriger ist als unter konstanter Beleuchtung. Die ausgeprägte Regeneration könnte darauf hindeuten, dass direkt nach dem Feuern bereits eine signifikante Menge an LeTID-Defekten vorliegt.

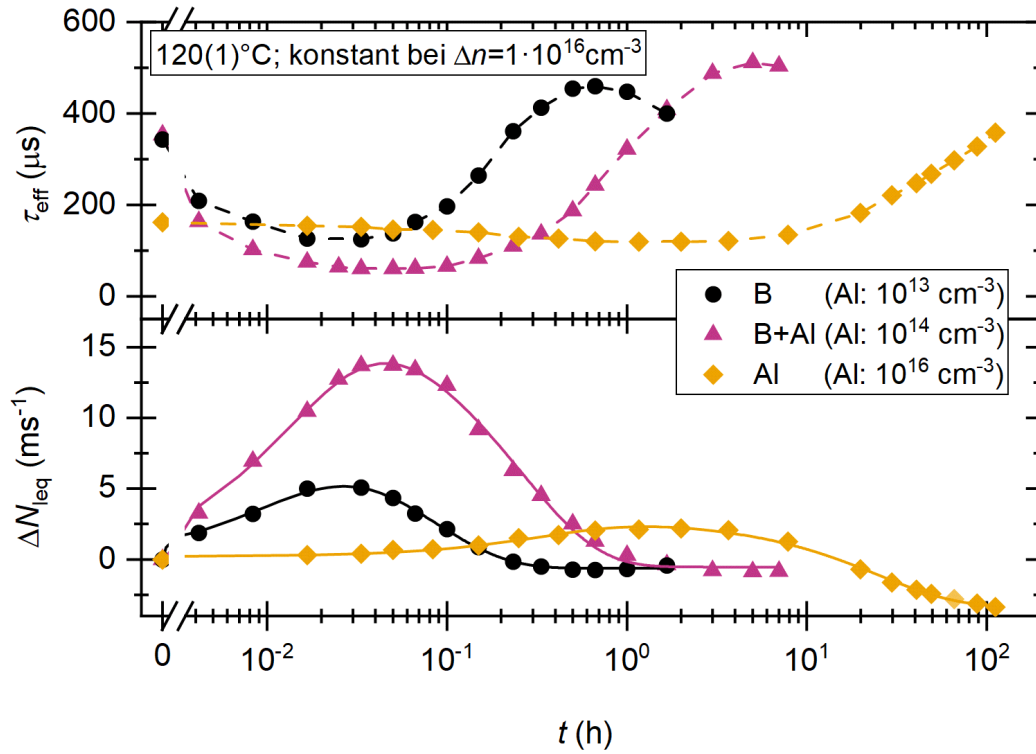


Abb. 3.12: Effektive Lebensdauer τ_{eff} (oben) und ΔN_{leq} mit Fit (unten) über die akkumulierte Behandlungszeit für die gegetterten Cz-Si-Materialien mit unterschiedlichen Al-Konzentrationen. Die Proben wurden bei einer gemessenen Peak-Feuertemperatur von $T_{\text{ist,peak}} = 800(10)^\circ\text{C}$ gefeuert und anschließend bei $120(1)^\circ\text{C}$ unter konstanter Injektion von $\Delta n = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ behandelt. Die gestrichelten Linien im τ_{eff} -Diagramm dienen zur optischen Orientierung der Datenpunkte. Daten sind in [180] veröffentlicht.

Bestimmung der Aktivierungsenergie

Um einen tieferen Einblick in die Bildung und Auflösung der Defekte zu erhalten, werden Aktivierungsenergien für die Degradation und Regeneration sowohl unter konstanter Beleuchtung als auch unter konstanter Injektion im nächsten Experiment bestimmt. Für die Behandlung unter konstanter Beleuchtung (Generation) wurden Lebensdauerproben der Materialien B-Referenz und B+Al bei Temperaturen zwischen $80(1)^\circ\text{C}$ und $120(1)^\circ\text{C}$ unter einem Photonenflussäquivalent von $0,9(1)$ Sonnen degradiert. Bei der Untersuchung unter konstanter Injektion wurden die Proben bei einer konstanten Injektion von $\Delta n = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und bei Temperaturen zwischen $80(1)^\circ\text{C}$ und $140(1)^\circ\text{C}$ behandelt.

Die Abb. 3.13 zeigt ΔN_{leq} der beiden Materialien, die bei verschiedenen Degradati-

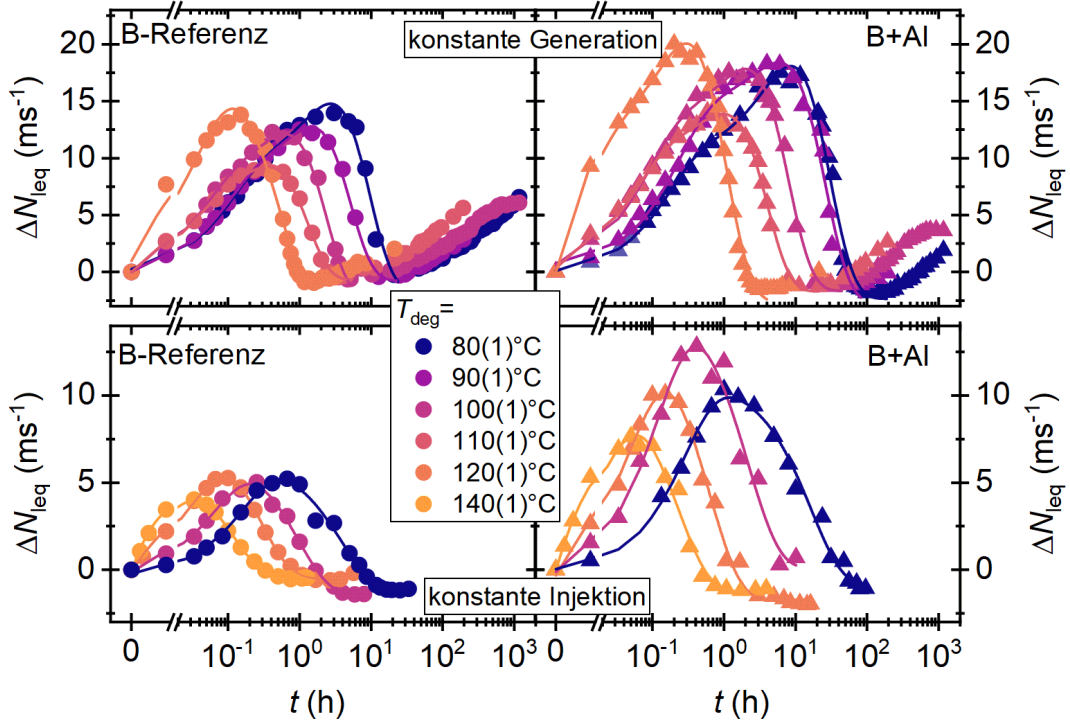


Abb. 3.13: Lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} mit Fit über die akkumulierte Behandlungszeit für die beiden Materialien B-Referenz und B+Al, die bei verschiedenen Degradationstemperaturen (80(1)°C – 140(1)°C) entweder unter konstanter Generation bei 0,9(1) Sonnen (oben) oder unter konstanter Injektion von $\Delta n = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (unten) behandelt wurden.

onstemperaturen entweder unter konstanter Beleuchtung oder konstanter Injektion behandelt wurden.

Wie erwartet führt eine höhere Behandlungstemperatur zu einer schnelleren Degradations- und Regenerationskinetik. Unter konstanter Beleuchtung nimmt die maximale ΔN_{leq} während der Degradation für beide Materialien mit steigender Behandlungstemperatur von 80(1)°C bis 110(1)°C ab. Jedoch steigt ΔN_{leq} bei Proben, die bei 120(1)°C behandelt wurden, wieder auf ein Niveau ähnlich dem der bei 80(1)°C degradierten Proben an. Die maximalen ΔN_{leq} -Werte während der Degradation bleiben bei den B-Referenzproben, die unter verschiedenen Degradationstemperaturen bei konstanter Injektion behandelt wurden, nahezu konstant bei etwa $\sim 5 \text{ ms}^{-1}$. Eine Ausnahme bildet die Probe, die bei 140(1)°C degradiert wurde, mit einem etwas niedrigeren Maximum von $\sim 4 \text{ ms}^{-1}$. Für die B+Al-Proben, die unter denselben Be-

dingungen behandelt wurden, lässt sich hingegen kein klarer Trend bei den maximalen ΔN_{leq} -Werten während der Degradation erkennen. Für eine genauere Untersuchung des Einflusses der Behandlungstemperatur auf das Degradationsmaximum müsste die Analyse an identisch prozessierten Proben mehrfach durchgeführt werden, um mögliche Einflussfaktoren wie den Feuerschritt oder den H-Gehalt auszuschließen. Ähnlich wie in Kapitel 3.1.1 zeigen die B+Al-Proben höhere ΔN_{leq} -Werte sowie eine verzögerte Degradations- und Regenerationskinetik im Vergleich zu den B-Referenzproben.

Ein Vergleich der Behandlungsbedingungen zeigt, dass die Behandlung unter konstanter Injektion zu einer schnelleren Degradations- und Regenerationskinetik führt als unter konstanter Beleuchtung. Ein möglicher Grund für diesen Unterschied könnte in den sich verändernden τ_{eff} -Werten während der Behandlung liegen. Da die Injektion bei konstanter Beleuchtung proportional zu τ_{eff} steigt, könnten niedrigere τ_{eff} -Werte zu einer verzögerten Degradations- und Regenerationskinetik führen.

Die ΔN_{leq} -Werte der Proben wurden je nach Behandlungsbedingung unterschiedlich angepasst. Die Proben unter konstanter Beleuchtung wurden mit Gl. (3.1) gefittet, während für Proben unter konstanter Injektion die Gl. (3.4) verwendet wurde. Entsprechend ergeben sich unter konstanter Beleuchtung zwei Degradationsraten und unter konstanter Injektion eine Degradationsrate. Aus den ermittelten Raten lässt sich die Aktivierungsenergie E_A über die Arrhenius-Gleichung

$$r = A \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad (3.5)$$

bestimmen. Die Abb. 3.14 zeigt die temperaturabhängigen Raten der Degradation und Regeneration für beide Materialien, die unter konstanter Beleuchtung bzw. konstanter Injektion behandelt wurden, zusammen mit den entsprechenden Arrhenius-Fits. Wie aus den resultierenden E_A -Werten in Tab. 3.4 ersichtlich, sind die Aktivierungsenergien der Degradation für beide Materialien unabhängig von den Behandlungsbedingungen innerhalb der Messunsicherheit vergleichbar. Im Gegensatz dazu unterscheidet sich die Aktivierungsenergie der Regeneration signifikant. Für das B+Al-Material wurde im Vergleich zur B-Referenz ein höherer Wert bestimmt, was darauf hindeutet, dass für die Regeneration beim B+Al-Material mehr Energie erforderlich ist als bei der B-Referenz, um die Defekte aufzulösen. Graf et al. [92] fanden für p-Typ B-dotierte Cz- und FZ- Si-Wafer, abhängig von der Feuertemperatur, Ak-

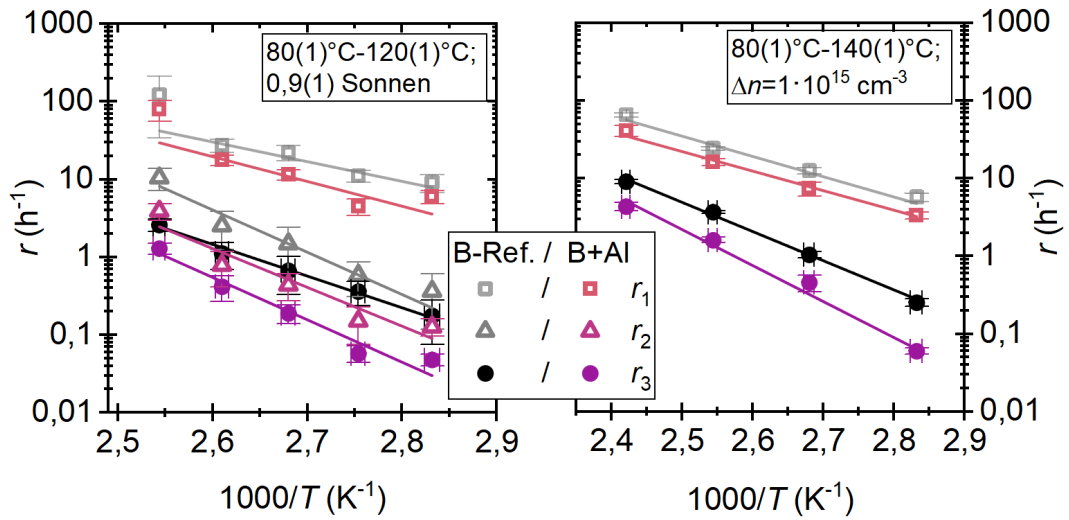


Abb. 3.14: Temperaturabhängigen Raten der Degradation und Regeneration mit zugehörigem Arrhenius-Fit für die Materialien B-Referenz und B+Al, die unter konstanter Beleuchtung (links) bzw. konstanter Injektion (rechts) behandelt wurden. Die Daten bei konstanter Beleuchtung sind in [178] veröffentlicht.

Tabelle 3.4: Aktivierungsenergien E_A für die Degradation und Regeneration der beiden Materialien B-Referenz und B+Al, die unter konstanter Beleuchtung bzw. konstanter Injektion behandelt wurden. Die Zahlen in der Klammer sind die Unsicherheiten vom Fit.

Material	Behandlung	$E_{A,deg1}$ (eV)	$E_{A,deg2}$ (1/h)	$E_{A,reg}$ (eV)
B-Referenz	Konstante Generation	0,50(11)	1,1(2)	0,81(5)
B+Al		0,63(23)	1,0(2)	1,1(2)
B-Referenz	Konstante Injektion	0,52(8)		0,74(4)
B+Al		0,50(3)		0,92(6)

tivierungsenergien im Bereich von 0,6 eV bis 0,8 eV. Dieser Wertebereich stimmt gut mit den hier ermittelten Aktivierungsengien für die B-Referenz überein.

3.1.3 Barrierewirkung von AlO_x :H-Schichten

In den vorherigen Untersuchungen wurden die Cz-Si-Wafer mit SiN_y :H-Schichten passiviert. Wie in Kapitel 1.4.2 erläutert, wurde das Auftreten von LeTID nach dem Feuerschritt bei Proben mit wasserstoffreichen dielektrischen Passivierungsschichten wie SiN_y :H nachgewiesen [116]. Da AlO_x :H-Schichten als Diffusionsbarriere für atomaren Wasserstoff wirken, können sie den H-Gehalt im Si-Volumen beeinflussen [122].

In diesem Kapitel werden verschiedene $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Barrierschichten untersucht, um die Diffusion von H in das Si-Volumen zu steuern und dadurch möglicherweise einen positiven Einfluss auf das LeTID-Degradationsverhalten zu erzielen. Neben der Variation der Schichtdicke wird auch der Einfluss der Abscheidemethode analysiert. Hierzu werden $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schichten, die entweder mittels APCVD oder ALD abgeschieden wurden, miteinander verglichen. Um den Wasserstoffgehalt im Si-Volumen abschätzen zu können, wurde die Konzentration von Akzeptor-H-Paaren anhand von Widerstandsmessungen bestimmt.

Für die Degradationsversuche mit unterschiedlichen $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schichtendicken wurden B-dotierte ($\sim 1,2 \, \Omega \text{ cm}$), B+Al-kodotierte ($\sim 1,3 \, \Omega \text{ cm}$) und ausschließlich Al-dotierte ($\sim 1 \, \Omega \text{ cm}$) Cz-Si-Wafer verwendet. Die Dotierstoff- und Sauerstoffkonzentrationen der jeweiligen Proben sind in Tab. 2.1 dargestellt. Nach der Entfernung des Sägeschadens und einem Reinigungsschritt wurden die Proben durch eine POCl_3 -Diffusion gegettert. Der dabei entstandene Emitter wurde in einem anschließenden Ätzschritt entfernt und die Proben wurden erneut gereinigt. Anschließend erfolgte die Beschichtung der Proben beidseitig mit 0 nm bis 25 nm $\text{AlO}_x\text{:H}$ mittels ALD bei 300°C und zusätzlich mit 75 nm $\text{SiN}_y\text{:H}$ durch PECVD. Die Proben wurden anschließend bei einer gemessenen Peak-Feuertemperatur von $T_{\text{ist,peak}} = 810(10)^\circ\text{C}$ gefeuert und bei $80(1)^\circ\text{C}$ unter einem Photonenflussäquivalent von $0,9(1)$ Sonnen degradiert. Analog zu den vorherigen Untersuchungen in Kapitel 3.1.1 und 3.1.2 wurden τ_{eff} und ΔN_{leq} bei einer Injektion von $\Delta n = 0,1 \cdot p_0$ ausgewertet.

Die Abb. 3.15 zeigt die τ_{eff} - und die ΔN_{leq} -Werte für die B-Referenz, B+Al und „reine“ Al-dotierten Proben, die mit einem $\text{AlO}_x\text{:H}/\text{SiN}_y\text{:H}$ -Passivierungsschichtstapel beschichtet und anschließend gefeuert wurden. Wie erwartet, weisen die Proben mit einer $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht niedrigere ΔN_{leq} -Werte auf als Proben, die ausschließlich mit $\text{SiN}_y\text{:H}$ passiviert wurden. Die initialen τ_{eff} -Werte liegen für die beiden Materialien B-Referenz und B+Al bei etwa $200 \, \mu\text{s}$ bis $400 \, \mu\text{s}$, während für das „reine“ Al-dotierten Material die initialen τ_{eff} -Werte $< 100 \, \mu\text{s}$ liegen. Eine mögliche Erklärung für die niedrigeren initialen τ_{eff} -Werte des „rein“ Al-dotierten Materials könnte wie schon erwähnt die Bildung von AlO-Komplexen während der Kristallisation sein.

Für die B-Referenzproben mit einer $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schichtdicke von 10 nm sinkt der Maximalwert von ΔN_{leq} während der Degradation im Vergleich zu den Proben ohne

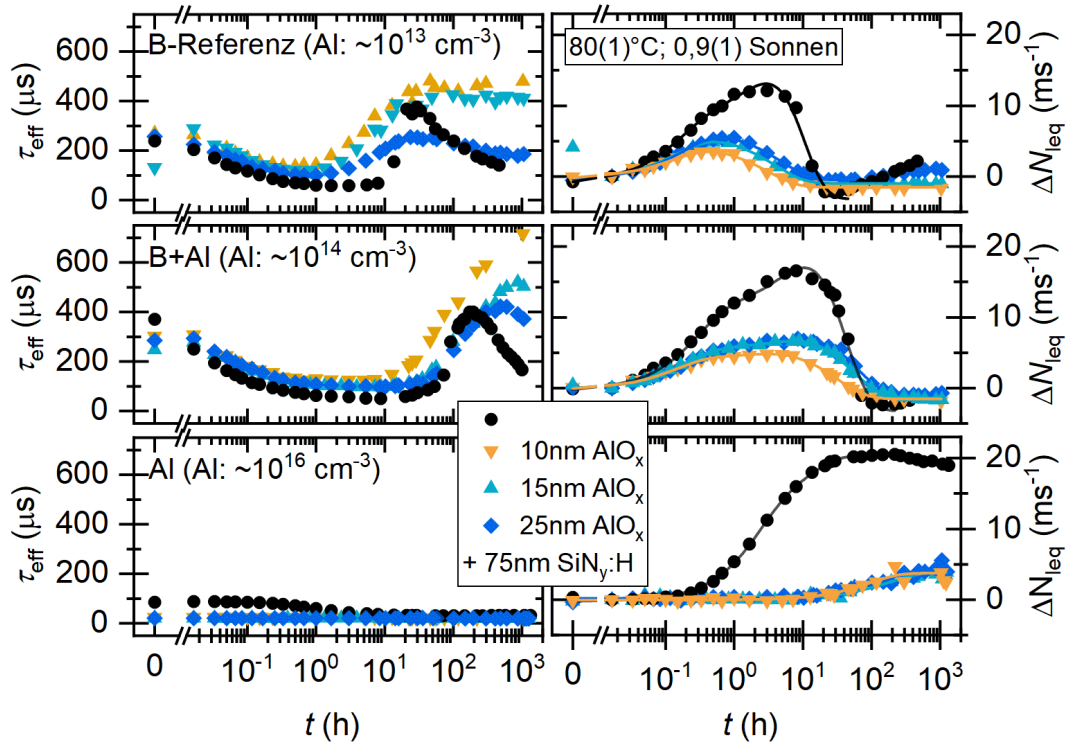


Abb. 3.15: Effektive Lebensdauer τ_{eff} (links) und lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} (rechts) über die akkumulierte Behandlungszeit für die p-Typ Cz-Si-Wafer mit unterschiedlichen Al-Konzentrationen, die mit AlO_x :H-Schichten unterschiedlicher Dicke und einer zusätzlichen 75 nm SiN_y :H-Schicht passiviert sind. Die Proben wurden bei einer gemessenen Peak-Feuertemperatur von $T_{\text{ist,peak}} = 810(10)^\circ\text{C}$ gefeuert und bei $80(1)^\circ\text{C}$ unter einem Photonenflussäquivalent von 0,9(1) Sonnen degradiert. Die Daten sind teilweise in [180] veröffentlicht.

AlO_x :H-Schicht von 12 ms^{-1} auf unter 4 ms^{-1} . Eine weitere Erhöhung der Schichtdicke auf 15 nm bis 25 nm führt jedoch nicht zu einer zusätzlichen Verringerung von ΔN_{leq} , was auf eine Sättigung der AlO_x :H-Schicht hinsichtlich der H-Diffusion hindeuten könnte. Diese Ergebnisse stimmen mit den Beobachtungen aus [120] überein. Ein ähnliches Verhalten kann für die B+Al-kodotierten Proben beobachtet werden. Bei den „reinen“ Al-Proben konnte der Maximalwert von ΔN_{leq} der Degradation von 20 ms^{-1} auf $<5 \text{ ms}^{-1}$ reduziert werden.

Analog zu den Ergebnissen in Kapitel 3.1.1 zeigen die Proben mit einer höheren Al-Konzentration eine verzögerte Degradations- und Regenerationskinetik. Unter diesen Behandlungsbedingungen ($80(1)^\circ\text{C}$ unter einem Photonenflussäquivalent von 0,9(1) Sonnen) konnte innerhalb von 1000 h kein vollständiger Regenerationsverlauf

Tabelle 3.5: Degradations- und Regenerationsraten für die p-Typ Cz-Si-Wafer mit unterschiedlichen Al-Konzentrationen, die mit $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schichten unterschiedlicher Dicke ($d_{\text{AlO}_x\text{:H}}$) und einer zusätzlichen 75 nm $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schicht passiviert sind. Die Zahlen in den Klammern sind die Unsicherheiten der einzelnen Fits.

$d_{\text{AlO}_x\text{:H}}$ (nm)	$r_{\text{B-Referenz}}$ (1/h)	$r_{\text{B+Al}}$ (1/h)	r_{Al} (1/h)
0	$r_1: 6,4(23)$ $r_2: 0,30(27)$ $r_3: 0,17(11)$	$r_1: 5,8(8)$ $r_2: 0,21(4)$ $r_3: 0,023(2)$	$r_1: 0,47(3)$ $r_2: 0,08(1)$
10	$r_1: 6,9(8)$ $r_3: 0,32(2)$	$r_1: 6,9(9)$ $r_2: 0,4(2)$ $r_3: 0,031(2)$	$r_1: 0,011(1)$
15	$r_1: 6,2(4)$ $r_3: 0,25(1)$	$r_1: 4,9(5)$ $r_2: 0,16(4)$ $r_3: 0,019(1)$	$r_1: 0,005(1)$
25	$r_1: 5,1(1)$ $r_3: 0,21(1)$	$r_1: 4,5(4)$ $r_2: 0,08(2)$ $r_3: 0,020(2)$	$r_1: 0,007(1)$

bei der $\text{SiN}_y\text{:H}$ -passivierten „reinen“ Al-dotierten Probe beobachtet werden. Für die $\text{AlO}_x\text{:H}/\text{SiN}_y\text{:H}$ -passivierten „rein“ Al-dotierten Proben hat die Regeneration unter diesen Bedingungen noch nicht eingesetzt. Die resultierenden Degradations- und Regenerationsraten sind in Tab. 3.5 aufgeführt.

Die Anpassung der ΔN_{leq} -Verläufe erfolgte für alle Proben ohne $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht sowie für die $\text{AlO}_x/\text{SiN}_y\text{:H}$ -passivierten B+Al-kodotierten Proben mit der Gl. (3.1) (zwei Exponentialfunktionen für die Degradation). Für die übrigen Proben war hingegen die Gl. (3.4) (eine Exponentialfunktion für die Degradation) ausreichend. Dies schränkt die Vergleichbarkeit der Raten ein, da die Bedeutung der Degradationsrate r_1 davon abhängt, ob die Anpassung mit einer oder zwei Exponentialfunktionen erfolgt. Ob die Regenerationsrate r_3 von dieser Anpassungsmethode beeinflusst wird, bleibt unklar. Eine mögliche Erklärung für das unterschiedliche Verhalten könnte sein, dass Proben mit einer geringeren Veränderung der effektiven Lebensdauer auch weniger Injektionsveränderung aufweisen. Dadurch könnte ΔN_{leq} besser mit einer Exponentialfunktion für die Degradation beschrieben werden.

Das Erreichen des Maximalwerts von ΔN_{leq} während der Degradation erfolgt bei den $\text{AlO}_x/\text{SiN}_y\text{:H}$ -passivierten B-Referenzproben schneller, als für die rein $\text{SiN}_y\text{:H}$ -passivierte Probe. Die schnellere Degradationskinetik könnte die Veränderung in der Anpassungsfunktion erklären. Die Degradationsraten der $\text{AlO}_x/\text{SiN}_y\text{:H}$ -passi-

vierten B+Al-kodotierten Proben sind im Vergleich zu den rein $\text{SiN}_y\text{:H}$ -passivierten Proben in derselben Größenordnung. Im Gegensatz dazu zeigen die „reinen“ Al-dotierten Proben mit zusätzlicher $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht eine deutlichere Verzögerung der Degradation. Diese Ergebnisse legen nahe, dass eine höhere Al-Konzentration und ein geringerer H-Gehalt im Si-Volumen zu einer Verzögerung sowohl der Degradation als auch der Regeneration führen. Da die τ_{eff} -Werte der $\text{AlO}_x\text{:H}/\text{SiN}_y\text{:H}$ -passivierten „reinen“ Al-dotierten Proben insbesondere in der Anfangsphase niedriger sind als die der rein $\text{SiN}_y\text{:H}$ -passivierten Probe, könnte die geringere Injektion zu einer Verzögerung der Kinetiken führen.

Um ein tieferes Verständnis für die Beobachtungen in Abb. 3.15 zu bekommen, wird die Rolle von H genauer untersucht. Die Abb. 3.16 zeigt $-\Delta p$ während der Paarbildung und -auflösung für die Cz-Si-Materialien mit verschiedenen Al-Konzentrationen, die mit einer 10 nm dicken $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht und einer zusätzlichen 75 nm $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schicht passiviert sind. Zum Vergleich sind auch die Ergebnisse der rein $\text{SiN}_y\text{:H}$ -passivierten Proben aus Abb. 3.9 aufgeführt.

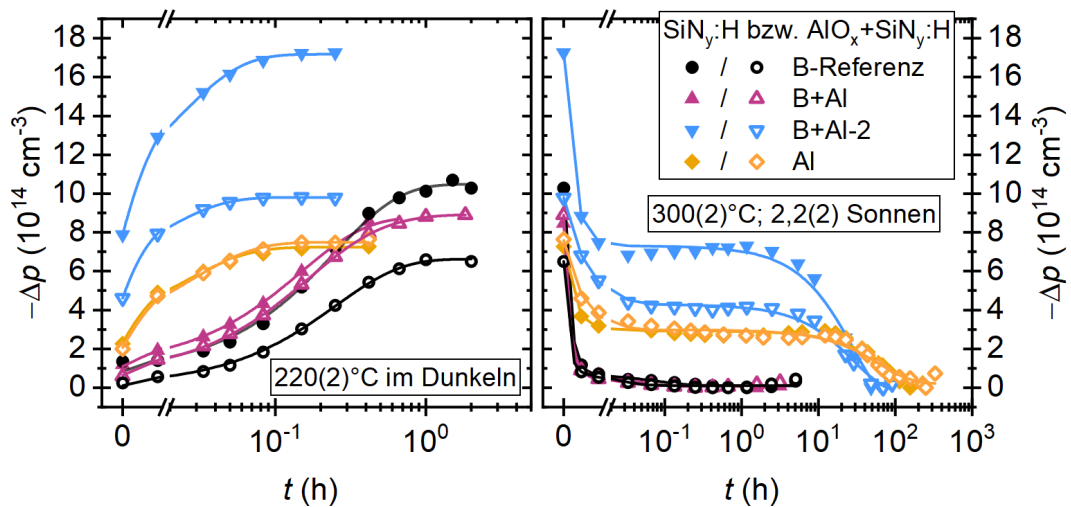


Abb. 3.16: Veränderung der Lochkonzentration $-\Delta p$ über die akkumulierte Behandlungszeit während der Paarbildung (links) und Paarauflösung (rechts) für die Cz-Si-Materialien mit verschiedenen Al-Konzentrationen, die mit einer 10 nm dicken $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht und einer zusätzlichen 75 nm $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schicht passiviert sind. Die Proben wurden bei einer gemessenen Peak-Feuertemperatur von $T_{\text{ist,peak}} = 810(10)^\circ\text{C}$ gefeuert wurden. Die Aktivierung der Akzeptor-H-Paare erfolgte bei $220(2)^\circ\text{C}$ im Dunkeln und die Auflösung der Paare bei $300(2)^\circ\text{C}$ unter einem Photonenflussäquivalent von $2,2(2)$ Sonnen. Die Ergebnisse der rein $\text{SiN}_y\text{:H}$ -passivierten Proben entsprechen den Daten im vorherigen Kapitel in Abb. 3.9.

Es ist zu beachten, dass die Widerstandsmessungen an anderen Wafern durchgeführt wurden als die Lebensdauer-messungen in Abb. 3.15. Wie erwartet sind die $-\Delta p$ -Werte für die $\text{AlO}_x\text{:H}/\text{SiN}_y\text{:H}$ -passivierten Proben generell geringer als für die rein $\text{SiN}_y\text{:H}$ -passivierten Proben. Somit bestätigen die Daten, dass die $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht als Barriere gegen die Eindiffusion von H in das Si-Volumen wirkt. Der zeitliche Verlauf der Paarbildung und Paarauflösung ist für $\text{AlO}_x\text{:H}/\text{SiN}_y\text{:H}$ -passivierte Proben identisch zu den rein $\text{SiN}_y\text{:H}$ -passivierten Proben. Daher scheint die veränderte Degradations- und Regenerationskinetik der $\text{AlO}_x\text{:H}/\text{SiN}_y\text{:H}$ -passivierten Proben nicht ausschließlich auf den Einfluss von H zurückzuführen zu sein.

In der nächsten Untersuchung werden $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schichten aus zwei verschiedenen Anlagen betrachtet. Dafür wurde ausschließlich B-dotiertes Cz-Si ($\sim 1,2 \Omega \text{ cm}$) als Basismaterial verwendet. Nach der Entfernung des Sägeschadens und einer Reinigung wurden $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schichten mit zwei verschiedenen Abscheidemethoden, APCVD und ALD, abgeschieden. Zusätzlich wurden unterschiedliche Abscheidetemperaturen verwendet. Bei der APCVD erfolgte die Abscheidung bei 590°C und 690°C , während bei der ALD Temperaturen von 170°C und 300°C verwendet wurden. Basierend auf den Ergebnissen der vorherigen Untersuchung (siehe Abb. 3.15), bei der Proben mit einer 10 nm dicken $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht und zusätzlichen 75 nm dicken $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schicht die niedrigsten ΔN_{leq} -Werte aufwiesen, wurde für alle Proben eine $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schichtdicke von 10 nm gewählt. Anschließend wurden die Proben zusätzlich beidseitig mit 75 nm $\text{SiN}_y\text{:H}$ beschichtet und bei einer gemessenen Peak-Feuertemperatur von $T_{\text{ist,peak}} = 810(10)^\circ\text{C}$ gefeuert. Als Referenz dient ein B-dotierter Cz-Si-Wafer, der nur beidseitig mit 75 nm $\text{SiN}_y\text{:H}$ beschichtet ist. Analog zu den vorherigen Untersuchungen wurden die Proben bei $80(1)^\circ\text{C}$ unter einem Photonenflussäquivalent von $0,9(1)$ Sonnen behandelt und τ_{eff} und ΔN_{leq} bei einer Injektion von $\Delta n = 0,1 \cdot p_0 = 1,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ausgewertet.

Zusätzlich zu den Lebensdauer-messungen wurden Widerstandsmessungen durchgeführt, um die BH-Konzentrationen zu bestimmen. Wie bereits in Kapitel 2.2.4 beschrieben, konnten für die B-dotierten Cz-Si-Wafer keine $-\Delta p$ -Werte im Dunkeln ermittelt werden, die unter dem Anfangswert liegen. Jedoch lassen sich die neu gebildeten BH-Paare im Cz-Si-Material unter Injektion und erhöhter Temperatur auflösen (siehe Kapitel 3.1.1). Da diese Erkenntnis erst nach der Durchführung des Experiments gewonnen wurde, erfolgen die folgenden Behandlungen für die Widerstands-

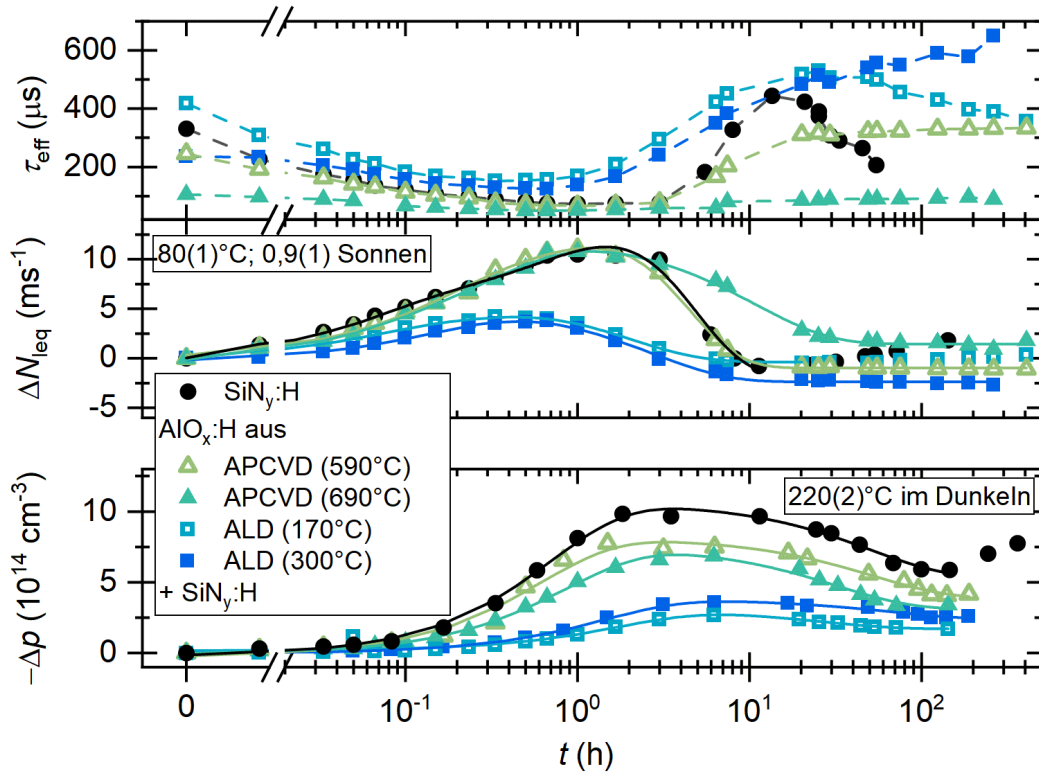


Abb. 3.17: Effektive Lebensdauer τ_{eff} (oben), lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} mit Fit (Mitte) und Änderung der Lochkonzentration $-\Delta p$ mit Fit (unten) über die akkumulierte Behandlungszeit für die B-dotierten Cz-Si-Wafer, die mit 10 nm $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schichten mittels APCVD bzw. ALD und einer zusätzlichen 75 nm $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schicht beschichtet wurden. Die Lebensdauermessungen wurden bei 80(1)°C unter einem Photonenflussäquivalent von 0,9(1) und die Aktivierung der Akzeptor-H-Paare bei 220(2)°C im Dunkeln durchgeführt. Daten sind teilweise in [179] veröffentlicht.

messungen ausschließlich im Dunkeln bei 220(2)°C. Dadurch können die gebildeten BH-Paare nicht vollständig aufgelöst und die initiale BH-Konzentration nicht direkt bestimmt werden. Um dennoch wertvolle Informationen über den Prozess zu gewinnen, werden die Daten auf die initialen $-\Delta p$ -Werte normiert. Dies ermöglicht eine Analyse der neu gebildeten Akzeptor-H-Paare.

Die Abb. 3.17 zeigt τ_{eff} , ΔN_{leq} und $-\Delta p$ über die Behandlungszeit für B-dotierte Cz-Si-Wafer. Diese wurden entweder mit $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schichten mittels APCVD oder ALD und einer zusätzlichen $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schicht beschichtet oder dienen als B-Referenzprobe, die ausschließlich mit $\text{SiN}_y\text{:H}$ passiviert ist. Bis auf die Probe mit einer bei 690°C abgeschiedenen APCVD-Schicht, die eine initiale τ_{eff} von 100 μs hat, haben die restlichen Proben initiale τ_{eff} -Werte im Bereich $\sim 250 \mu\text{s}$ bis $\sim 420 \mu\text{s}$. Der Verlauf von

ΔN_{leq} zeigt ein typisches Degradations- und Regenerationsverhalten.

Das Maximum der Degradation von ΔN_{leq} wird bei den Proben mit einer ALD $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht nach $\sim 0,5$ h erreicht, während die Proben mit einer APCVD $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht und die rein $\text{SiN}_y\text{:H}$ -passivierte Referenz das Maximum bei ~ 1 h haben. Dabei ist erkennbar, dass die Maximalwerte für die Proben mit APCVD $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schichten ($\sim 11 \text{ ms}^{-1}$) und der rein $\text{SiN}_y\text{:H}$ -passivierten Referenz ($\sim 11 \text{ ms}^{-1}$) höher liegen als die Werte der Proben mit ALD $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schichten ($< 4 \text{ ms}^{-1}$). Während der Degradation und Regeneration zeigen die rein $\text{SiN}_y\text{:H}$ -passivierte B-Referenzprobe und die Probe mit einer bei 590°C abgeschiedenen APCVD $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht vergleichbare ΔN_{leq} -Werte. Allerdings unterscheidet sich das Regenerationsverhalten der Probe mit einer bei 690°C abgeschiedenen APCVD-Schicht. Diese zeigt im Vergleich zu den anderen beiden Proben ein schwächeres Ausmaß der Regeneration. Ein Vergleich der beiden Proben mit ALD $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schichten zeigt, dass die Abscheidetemperatur keinen Einfluss auf das Degradations- und Regenerationsverhalten hat.

Die Probe mit einer bei 690°C abgeschiedenen APCVD $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht weist einen flacheren Regenerationsverlauf auf als die Probe mit einer bei 590°C abgeschiedene Schicht sowie die rein $\text{SiN}_y\text{:H}$ -passivierte Referenz. In diesem Beobachtungszeitraum von 200 h wechselt der Trend der Regeneration nur bei der rein $\text{SiN}_y\text{:H}$ -passivierten B-Referenz und der Probe mit einer bei 170°C abgeschiedenen ALD $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht zur SRD.

In den ersten Stunden steigt $-\Delta p$ an und erreicht nach etwa 3 h bis 6 h ein Maximum, bevor es wieder abnimmt. Nach 200 h zeigt $-\Delta p$ erneut einen Anstieg. Da dieser zweite Anstieg vermutlich nicht durch die Bildung von BH-Paaren, sondern durch andere Prozesse im Cz-Si, wie beispielsweise die Bildung thermischer Donatoren, verursacht wird, wurden die Daten auf den Zeitpunkt $t = 0$ normiert. Die Abscheidetemperatur scheint keinen Einfluss auf $-\Delta p$ während der Paarbildung und -auflösung zu haben.

Das Maximum von $-\Delta p$ ist bei den B-dotierten Cz-Si-Wafern mit APCVD $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schichten ($6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ bis $8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) höher als bei den Proben mit ALD $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schichten ($< 4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$). Somit ist die Konzentration der initialen H_2 -Dimere für die Proben mit APCVD $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schichten größer als für die mit ALD $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schichten. In Kombination mit den Defektdichten ΔN_{leq} deutet dies darauf hin, dass die

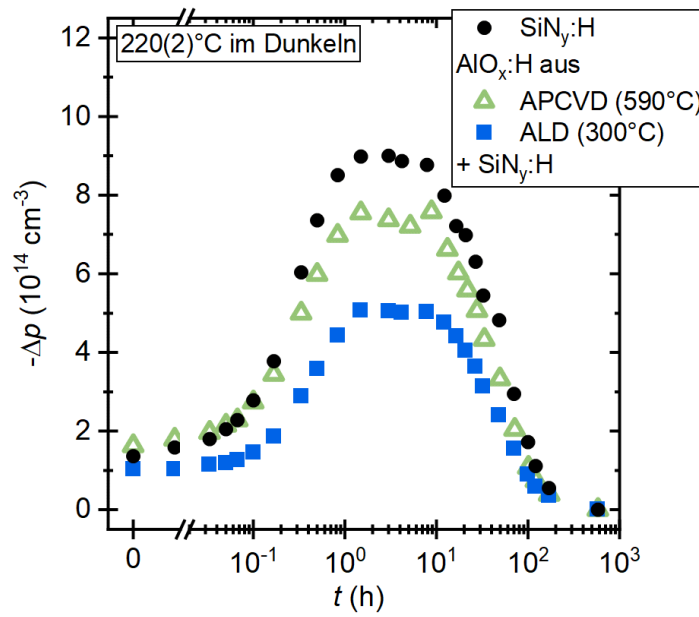


Abb. 3.18: Änderung der Lochkonzentration $-\Delta p$ gegen die akkumulierte Behandlungszeit während der Behandlung bei $220(2)^\circ\text{C}$ im Dunkeln für die unterschiedlich passivierten $\sim 1\ \Omega\text{cm}$ B-dotierten FZ-Si-Wafer, die bei $T_{\text{ist,peak}} = 800(10)^\circ\text{C}$ gefeuert wurden. Die Daten wurden in [195] veröffentlicht, wo die Autorin als Ko-Autorin fungiert hat.

APCVD $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht durchlässiger für die H-Diffusion aus der $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schicht ist als die ALD $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht. Dies könnte auch darauf hindeuten, dass die APCVD $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht generell einen höheren H-Gehalt aufweist als die ALD $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht. Das Maximum von $-\Delta p$ ist für die Probe mit ausschließlich $\text{SiN}_y\text{:H}$ höher als für die $\text{AlO}_x\text{:H}/\text{SiN}_y\text{:H}$ -passivierten Proben. Somit wirkt auch die APCVD $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht als Barriere gegen die Eindiffusion von H in das Si-Volumen. Diese Ergebnisse bestätigen die Beobachtungen aus der Studie [195], die ähnliche Untersuchungen an $\sim 1\ \Omega\text{cm}$ B-dotierten FZ-Si-Wafern durchgeführt haben und an der die Autorin als Ko-Autorin beteiligt war. Die Abb. 3.18 zeigt die $-\Delta p$ -Ergebnisse der Studie [195] für die unterschiedlich passivierten B-dotierten FZ-Si-Wafer. Die Daten bestätigen, dass die Barrierewirkung der 590°C abgeschiedenen APCVD $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht geringer ist als bei der 300°C abgeschiedenen ALD $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht und dass der H-Gehalt in der APCVD $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht höher ist.

Um den Einfluss der verschiedenen $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schichten genauer zu untersuchen, werden Proben mit $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schichten sowohl mit als auch ohne zusätzliche $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schicht analysiert. Die Abb. 3.19 zeigt die resultierenden Werte von τ_{eff} , ΔN_{leq} und $-\Delta p$ für die Proben, die entweder nur mit $\text{AlO}_x\text{:H}$ oder mit einem $\text{AlO}_x\text{:H}/\text{SiN}_y\text{:H}$ -

Schichtstapel passiviert sind. Die $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schichten wurden mittels ALD bei 170°C und 300°C abgeschieden. Da τ_{eff} der Proben mit APCVD $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schichten ohne zusätzliche $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schicht sehr gering ist ($\tau_{\text{eff}} < 1 \mu\text{s}$) und das Degradationsverhalten beeinflusst, werden diese Proben nicht weiter untersucht.

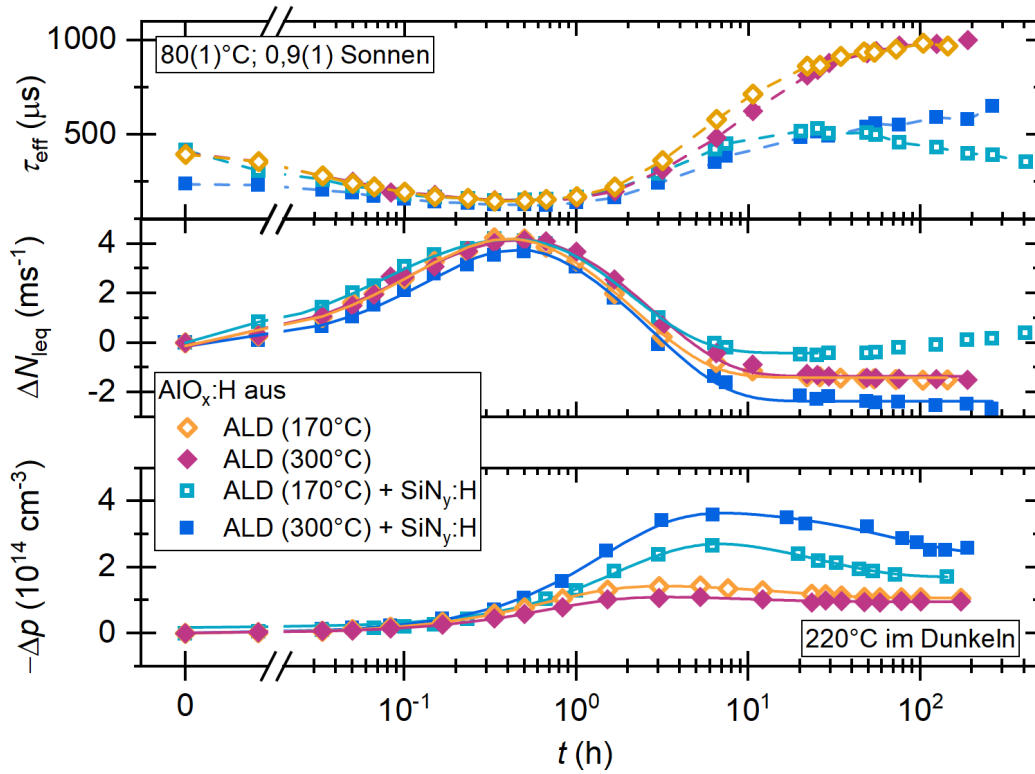


Abb. 3.19: Effektive Lebensdauer τ_{eff} (oben), lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} mit Fit (Mitte) und Änderung der Lochkonzentration $-\Delta p$ mit Fit (unten) über die akkumulierte Behandlungszeit für die B-dotierten Cz-Si-Wafer, die entweder mit 10 nm ALD $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Einzelschichten oder mit $\text{AlO}_x\text{:H}/\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schichtstapeln passiviert wurden. Daten sind in [179] veröffentlicht.

Die ALD $\text{AlO}_x\text{:H}$ -passivierten B-Referenzproben zeigen, unabhängig davon, ob eine zusätzliche $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schicht vorhanden ist, eine ähnliche Defektkinetik während der Degradation. Die Abscheidetemperatur scheint dabei keinen Einfluss auf ΔN_{leq} während der Degradation zu haben. Jedoch beeinflusst das Vorhandensein einer zusätzlichen $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schicht die Regenerationskinetik. Die Probe mit einer ALD-Abscheidung bei 170°C und einer zusätzlichen $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schicht erreicht das Minimum von ΔN_{leq} in weniger als 30 h und zeigt eine oberflächenbezogene Degradation, während die restlichen Proben noch keine oberflächenbezogene Degradation innerhalb

des Beobachtungszeitraum von 200 h zeigen. Dies deutet darauf hin, dass die Abscheidetemperatur den Einfluss der $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schicht auf die Regenerationskinetik beeinflusst.

Die Messung von $-\Delta p$ in Abb. 3.19 (unten) zeigt, dass das Maximum von $-\Delta p$ bei Proben mit $\text{AlO}_x\text{:H}/\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schichtstapel ($2-4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) höher ist als bei Proben mit einer einzelnen $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht ($<1,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$). Wie erwartet, führt die zusätzliche $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schicht zu einem höheren $\Delta[\text{BH}]$ -Gehalt im Si-Volumen, was in diesen Proben zu einer Verdopplung der neu gebildeten BH-Paare führt. Die Abscheidetemperatur zeigt hierbei keinen signifikanten Einfluss in $-\Delta p$ während der Paarbildung. Somit lässt sich die Veränderung der Regenerationskinetik bei verschiedenen Abscheidetemperaturen nicht durch die BH-Paarbildung erklären. Eine mögliche Erklärung könnte in der Paarauflösung liegen. Um dies zu überprüfen, wäre es notwendig, das Experiment unter Bedingungen durchzuführen, bei denen die BH-Paare durch Beleuchtung und erhöhte Temperaturen aufgelöst werden können.

3.1.4 Einfluss von Temperaturbehandlungen im RTP-Ofen

Der Wasserstoffgehalt im Si-Material spielt eine entscheidende Rolle für das Degradations- und Regenerationsverhalten. Sowohl Barrierschichten als auch das Temperaturprofil des Feuerschritts können den H-Gehalt im Si-Volumen beeinflussen. Studien [114, 115] zeigen, dass eine langsamere Abkühlrampe zu einer geringeren Konzentration von LeTID-Defekten führt. Dies wird darauf zurückgeführt, dass H während der Abkühlphase ausdiffundiert. Um den Einfluss des Feuerschritts genauer zu untersuchen, wurden verschiedene Temperaturrampen in einem RTP-Ofen getestet. Im Vergleich zu einem industriellen Gürtelofen ermöglicht der RTP-Ofen eine flexiblere und eine einfachere Anpassung des Temperaturprofils. Neben der Variation der Rampen wurde auch der Effekt eines zusätzlichen Feuerschritts analysiert. Ein Teil der Messungen und der Datenauswertung wurde von Nicolas Weinert im Rahmen eines von der Autorin betreuten Projektpraktikums durchgeführt. Die Probenprozessierung folgte dabei dem in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Verfahren für ungegetterte Proben.

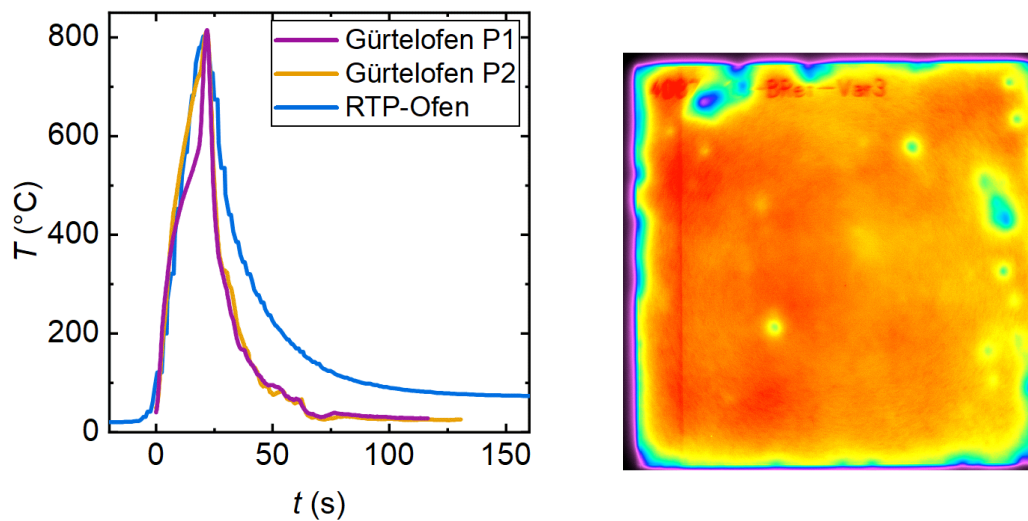


Abb. 3.20: (Links): Temperaturprofile von B-dotierten Cz-Si-Wafer über die Zeit, die im Gürtelofen oder im RTP-Ofen gefeuert wurden. (Rechts): PL-Bild für einen B-dotierte Cz-Si-Wafer, der bei $T_{\text{ist,peak}} = 810(10)^{\circ}\text{C}$ im RTP-Ofen gefeuert wurde.

Um den RTP-Ofen mit dem bisher eingesetzten Gürtelofen vergleichen zu können, wurde das Temperaturprofil des RTP-Ofens zunächst so angepasst, dass es dem des Gürtelofens weitgehend entspricht. Die resultierenden Temperaturprofile der $\text{SiN}_y\text{:H}$ -passivierten B-dotierten Cz-Si-Wafer sind in Abb. 3.20 (links) dargestellt. Die Proben, die in den verschiedenen Öfen gefeuert wurden, erreichen nahezu dieselbe Peak-Feuertemperatur von $810(10)^{\circ}\text{C}$. Da der RTP-Ofen über keine separate Abkühlzone verfügt, erfolgt die Abkühlung in derselben Kammer, in der auch geheizt wird. Zudem glimmen die Lampen nach, wodurch die Abkühlrampe im RTP-Ofen flacher ist als im Gürtelofen. Neben der Abkühlrampe unterscheiden sich die beiden Öfen zusätzlich in der Aufheizphase. Da sich die Schulter in der Aufheizrampe des RTP-Ofens nur schwer einstellen lässt, wurde im Gürtelofen ein Temperaturprofil erzeugt, das ebenfalls keine Schulter in der Aufheizphase aufweist, um vergleichbare Bedingungen zu schaffen. Die Abb. 3.20 zeigt ein PL-Bild eines B-dotierten Cz-Si-Wafers direkt nach dem Feuern im RTP-Ofen. Die Photolumineszenz ist weitgehend homogen über den Wafer, jedoch ist am rechten Rand eine geringere Intensität im Vergleich zur linken Seite erkennbar.

Zur Untersuchung der Langzeitstabilität der Lebensdauer und des H-Gehalts im Si-Volumen wurden aus $\sim 1,2 \Omega \text{ cm}$ B-dotierten Cz-Si-Wafern Lebensdauer- und Wider-

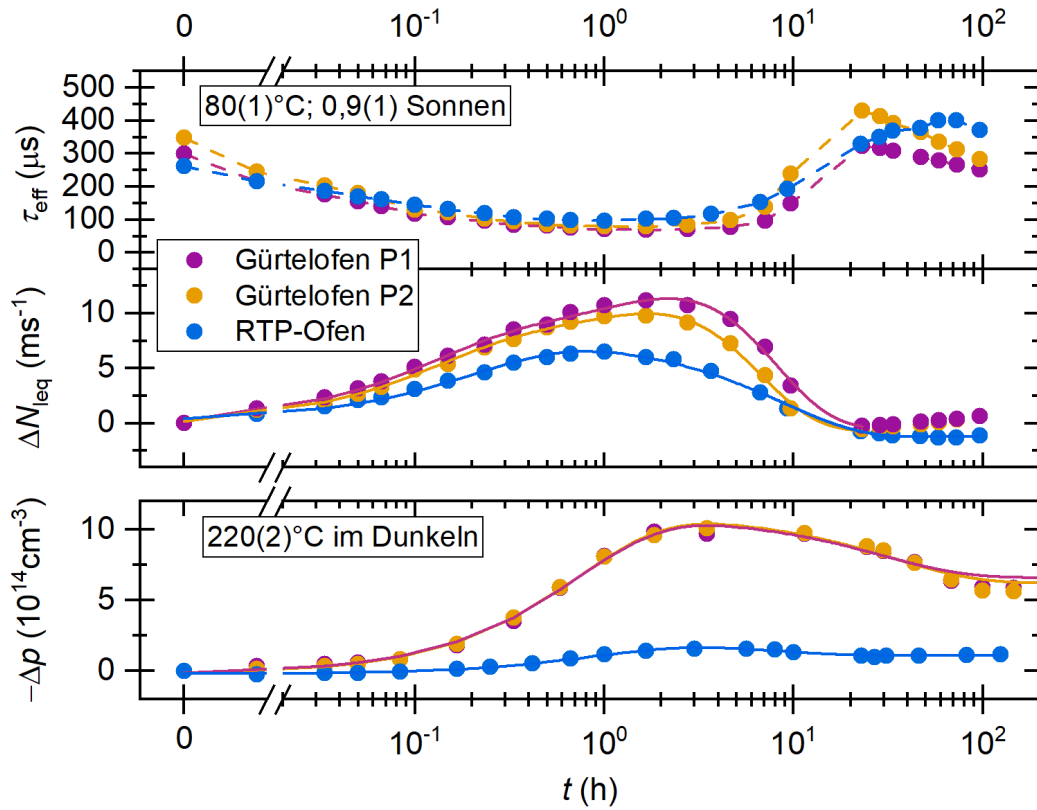


Abb. 3.21: Effektive Lebensdauer τ_{eff} (oben), lebensdaueräquivalente Defektdichten ΔN_{leq} mit Fit (Mitte) und die Änderung der Lochkonzentration $-\Delta p$ mit Fit (unten über die akkumulierte Behandlungszeit für die verschiedenen gefeuerten Proben. Die Proben für die Lebensdauermessungen wurden bei 80(1)°C unter einem Photonenflussäquivalent von 0,9(1) Sonnen degradiert und die Proben für die Widerstandsmessungen bei 220(2)°C im Dunkeln. Die gestrichelten Linien im τ_{eff} -Diagramm dienen zur optischen Orientierung der Daten.

standsproben hergestellt. Die Proben wurden beidseitig mit 75 nm dicken $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schichten passiviert und anschließend entweder im Gürtelofen oder im RTP-Ofen ge feuert. Für die Untersuchung der Langzeitstabilität der Lebensdauer wurden die Proben bei 80(1)°C unter einem Photonenflussäquivalent von 0,9(1) Sonnen behandelt. Die Messung von τ_{eff} wurde bei 30°C mit der PCD und die Auswertung bei $\Delta n = 0,1 \cdot p_0$ ausgeführt. Für die Widerstandsmessung wurden die Proben bei 220(2)°C im Dunkeln behandelt. Die Abb. 3.21 zeigt τ_{eff} , ΔN_{leq} und $-\Delta p$ der B-dotierten Cz-Si Proben, die bei diesen Temperaturprofilen ge feuert wurden. Die initialen τ_{eff} sind für die verschiedenen ge feuerten Proben sehr ähnlich und liegen im Bereich von etwa 260 μs – 350 μs .

Die Ergebnisse zeigen, dass die Schulter in der Aufheizrampe kaum einen Einfluss

auf die Degradations- und Regenerationskinetik hat. Allerdings sind die ΔN_{leq} - und $-\Delta p$ -Werte der Proben, die im RTP-Ofen gefeuert wurden, niedriger als bei den Proben aus dem Gürtelofen. Dies deutet darauf hin, dass in den RTP-gefeuerten Proben weniger neue BH-Paare entstehen als in den Proben aus dem Gürtelofen. Da die initiale Anzahl an BH-Paaren nicht bestimmt werden konnte, lässt sich nicht eindeutig bestätigen, ob während des Abkühlens Wasserstoff aus dem Si-Volumen ausdiffundiert. Auffällig ist jedoch, dass das RTP-Temperaturprofil vergleichsweise lange im Bereich von $100^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$ verbleibt, ein Temperaturbereich, in dem sich BH-Paare im Dunkeln bilden. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass die RTP-Probe bereits mit einer höheren Anfangskonzentration an BH-Paaren startet und daher nur einen geringen zusätzlichen Anstieg zeigt. Dies wäre mit einer geringeren Degradation vereinbar, falls diese maßgeblich von H_2 -Dimeren abhängt, die anteilig nur in geringer Menge vorhanden sind. Allerdings zeigt die RTP-Probe trotz des geringen Anstiegs in $-\Delta p$ eine vergleichsweise starke Degradation, was diesem Erklärungsansatz widerspricht.

Da die Abkühlrampe das Degradations- und Regenerationsverhalten beeinflussen kann [114], wurden im RTP-Ofen verschiedene Abkühlrampen untersucht. In Abb. 3.22 (links) sind vier Temperaturprofile mit unterschiedlichen Abkühlrampen dargestellt. Entgegen den Erwartungen zeigen die resultierenden ΔN_{leq} -Werte der B-dotierten Cz-Si-Wafer, siehe Abb. 3.22 (rechts), bei flacheren Abkühlrampen jedoch höhere ΔN_{leq} -Werte. Zudem führt eine flachere Abkühlrampe zu einem Plateau im Bereich des Degradationsmaximums. Dieses unerwartete Verhalten könnte durch die längere Verweildauer der Proben bei Temperaturen über 700°C und die verstärkte Eindiffusion von H bei diesen Temperaturen erklärt werden. Die initialen τ_{eff} -Werte liegen im Bereich $200\ \mu\text{s}$ bis $280\ \mu\text{s}$, wobei der initiale τ_{eff} -Wert für die Probe mit der flachsten Abkühlrampe vergleichbar ist mit der Probe, deren Abkühlrampe nicht verändert wurde.

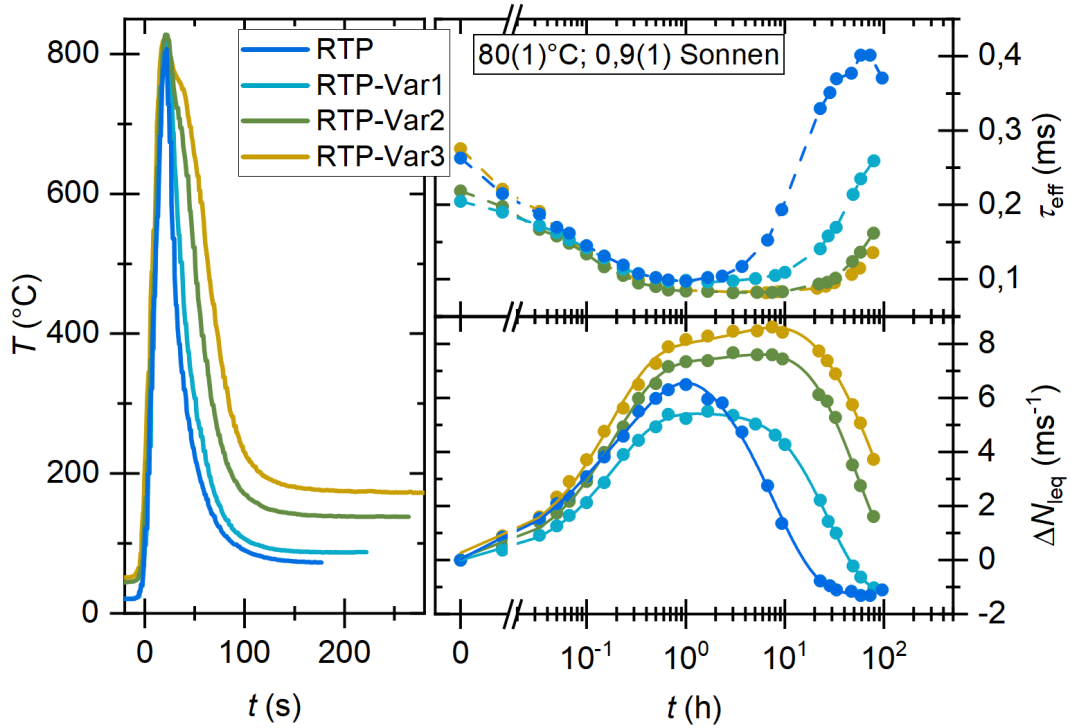


Abb. 3.22: (Links): Vier RTP-Temperaturprofile mit unterschiedlichen Abkühlrampen. (Rechts): Effektive Lebensdauer τ_{eff} und die lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} mit Fit in Abhängigkeit von der akkumulierten Behandlungszeit für verschieden gefeuerte B-dotierte Cz-Si Proben, die bei 80(1) $^{\circ}\text{C}$ unter einem Photonenflussäquivalent von 0,9(1) Sonnen behandelt wurden.

Der Einfluss des RTP-Temperaturprofils wurde ebenfalls für verschiedene Materialvariationen (B-Referenz, B+Al, und Al) im RTP-Ofen untersucht.

Die verschiedenen Materialien haben nach der Entfernung des Sägeschadens und einer Reinigung einen Getterschritt im Diffusionsofen bei 837 $^{\circ}\text{C}$ erhalten. Nach dem Entfernen des Emitters und einem weiteren Reinigungsschritt wurden die Proben beidseitig mit 75 nm dicken $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schichten passiviert. Der Feuerschritt erfolgte entsprechend dem RTP-Temperaturprofil aus Abb. 3.20 (blaue Linie). Zur Untersuchung der Langzeitstabilität der Lebensdauer wurden die Proben bei 80(1) $^{\circ}\text{C}$ unter einem Photonenflussäquivalent von 0,9(1) Sonnen behandelt. Die Messung und Auswertung von τ_{eff} erfolgte analog zu den vorherigen Untersuchungen.

Die Abb. 3.23 zeigt die daraus resultierenden τ_{eff} - und ΔN_{leq} -Werte. Im Vergleich zu den Proben, die im Gürtelofen gefeuert wurden (siehe Kapitel 3.1.1, Abb. 3.7),

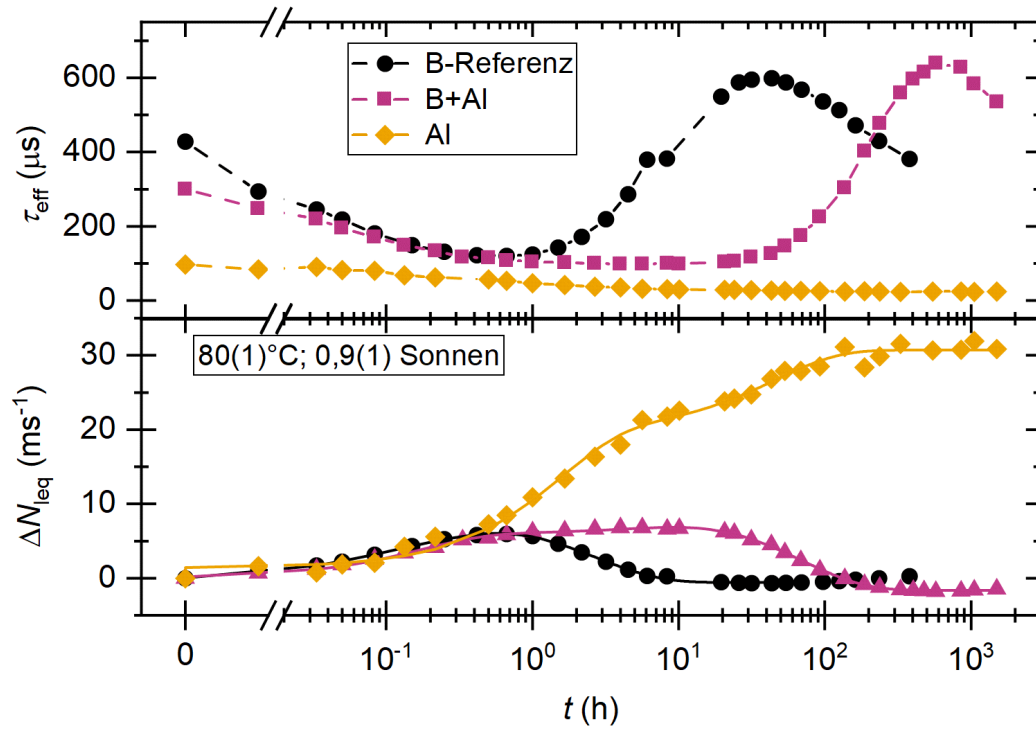


Abb. 3.23: Effektive Lebensdauer τ_{eff} (oben) und lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} (unten) über die akkumulierte Behandlungszeit für die verschiedenen dotierten Cz-Si Proben, die bei 80(1)°C unter einem Photonenflussäquivalent von 0,9(1) Sonnen behandelt wurden.

weisen die im RTP-Ofen behandelten Proben qualitativ ein nahezu identisches Verhalten auf. Auch hier bewirkt eine erhöhte Al-Konzentration eine Verzögerung der Degradations- und Regenerationskinetik, was durch die resultierenden Raten in Tab. 3.6 bestätigt wird.

Die Defektdichten bei maximaler Degradation $\Delta N_{\text{leq, degmax}}$ sind im Vergleich zu den Daten aus Abb. 3.7 niedriger oder im Fall der „rein“ Al-dotierten Cz-Si Probe nahezu identisch. Ein Vergleich der Degradations- und Regenerationsraten in Tab. 3.6 mit den Raten in Tab. 3.2 (Gürtelofen) zeigt, dass die Raten bis auf die B-Referenz niedriger sind. Dies deutet darauf hin, dass die Kinetik der Degradation und Regeneration bei den im RTP-Ofen behandelten Materialien (B+Al und „reine“ Al) langsamer ist als bei denen, die im Gürtelofen behandelt wurden. Eine mögliche Erklärung ist der geringere H-Gehalt im Si-Volumen der Proben mit einem RTP-Feuerschritt, wodurch H bevorzugt an Al binden könnte. Die stärkere Bindung von H an Al im Vergleich

Tabelle 3.6: Degradations- und Regenerationsraten für die verschiedenen Cz-Si-Materialien mit unterschiedlichen Al-Konzentrationen, die im RTP-Ofen ge feuert wurden. Die Zahlen in der Klammer sind die Unsicherheiten der einzelnen Fits.

	B-Referenz	B+Al	Al
r_1 (1/h)	19(7)	5,7(4)	0,59(6)
r_2 (1/h)	3,7(7)	0,12(2)	0,034(4)
r_3 (1/h)	0,36(2)	0,014(1)	

zu B könnte zu unterschiedlichen Freisetzungzeiten von H führen und die Kinetik der Degradation und Regeneration verlangsamen.

Im nächsten Experiment wird untersucht, wie ein zweiter RTP-Feuerschritt zu verschiedenen Zeitpunkten im Degradations- und Regenerationsverlauf wirkt. Schmid et al. [196] zeigten, dass ein zusätzlicher Feuerschritt nach Abschluss eines vollständigen Zyklus diesen Prozess erneut startet. Mit jeder Wiederholung des Verfahrens nahm die Intensität der Degradation ab, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass bei jedem Feuerschritt Wasserstoff in das Si-Volumen eingebracht wird. Dadurch werden Oberfläche und Volumen repassiviert, während das Wasserstoffreservoir in der SiN_y:H-Schicht sukzessive erschöpft wird. Dies führt zu einer kontinuierlichen Abnahme der Wasserstoffkonzentration, was die abgeschwächte Degradationsstärke erklären könnte. Eine weiterer Einflussfaktor könnte sein, dass sich die SiN_y:H-Schicht durch wiederholtes Feuern verdichtet und dadurch die H-Diffusion verändert. Zudem ist unklar, ob der beobachtete Rückgang der Degradationsintensität tatsächlich auf eine unvollständig ablaufende Regeneration zurückzuführen ist. Stattdessen könnte SRD zunehmend dominieren und die scheinbare Regenerationsfähigkeit einschränken. Ein weiteres Problem ist die Reproduzierbarkeit der Feuertemperatur, die eine wesentliche Rolle für die Aktivierung und Diffusion von Wasserstoff spielt. Zudem basiert die bisherige Argumentation primär auf der Rolle des Wasserstoffs, wobei die Wechselwirkung mit Defekten nicht ausreichend berücksichtigt wurde. Für eine vollständige Erholung müsste der Feuerschritt entweder bereits bestehende Defekte vollständig in ihren Ausgangszustand zurückversetzen oder neue Vorläuferstrukturen für die Degradation erzeugen. Inwieweit dies tatsächlich geschieht, bleibt offen. Darüber hinaus kann die Ausgangssituation der Proben nach dem ersten Feuerschritt unterschiedlich sein. Während der erste Zyklus mit einer nahezu wasserstofffreien Ausgangssituation beginnt, könnte sich im zweiten Zyklus bereits gebundener Wasserstoff im Material befinden, dessen Verteilung und

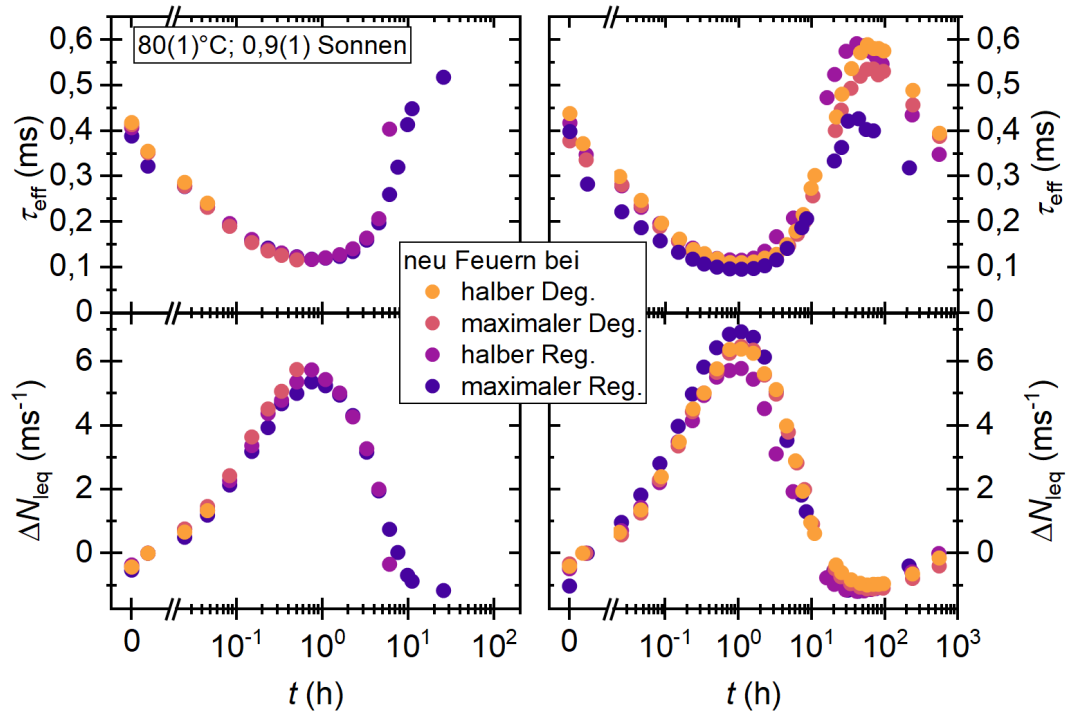


Abb. 3.24: Effektive Lebensdauer τ_{eff} (oben) und lebendaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} (unten) über die akkumulierte Behandlungszeit von B-dotierten Cz-Si-Wafer, die bei $80(1)^\circ\text{C}$ unter einem Photonenflussäquivalent von $0,9(1)$ Sonnen behandelt wurden. Die Proben wurden an vier verschiedenen Punkten der Degradation und Regeneration ein zweites Mal im RTP-Ofen gefeuert.

Bindungszustand unklar sind. Dies könnte ebenfalls zu einer veränderten Degradations- und Regenerationskinetik führen.

Für die Untersuchung eines erneuten Feuerschritts wurde jeweils eine B-dotierte Cz-Si Probe bei halber Degradation, halber Regeneration sowie bei maximaler Degradation und maximaler Regeneration einem erneuten Feuerschritt unterzogen. Die gemessenen τ_{eff} - und resultierenden ΔN_{leq} -Werte der Proben sind in Abb. 3.24 dargestellt. Unabhängig vom Zeitpunkt des zweiten Feuerschritts während der Degradation und Regeneration konnte die ursprüngliche Lebensdauer wiederhergestellt und in manchen Fällen sogar übertroffen werden. Nach einem erneuten Feuerschritt weisen die Degradations- und Regenerationskinetiken aller vier Proben ähnliche Verläufe auf.

Der Effekt eines erneuten Feuerschritts wurde ebenfalls an einer B-dotierten PERC-Solarzelle untersucht. Dazu wurde die Zelle bei maximaler Degradation erneut in einem Gürtelofen behandelt, da dieser in der industriellen Herstellung von Solarzellen häufig eingesetzt wird.

In Abb. 3.25 sind die resultierenden ΔV_{OC} - und Δj_{SC} -Werte dargestellt. Der initiale V_{OC} -Wert liegt bei 647 mV und der initiale j_{SC} -Wert bei 37,4 mA/cm². Auch hier konnte durch den zweiten Feuerschritt nahezu der Ausgangszustand erreicht werden. Die ΔV_{OC} - und Δj_{SC} -Werte nach dem zweiten Feuerschritt lagen jedoch geringfügig unter den ursprünglichen Werten. Mögliche Gründe für diese Abweichung könnten eine geringere H-Eindiffusion ins Si-Volumen während des erneuten Feuerschritts, eine reduzierte Passivierungsqualität der Oberfläche und/oder eine Degradation der Metallkontakte sein.

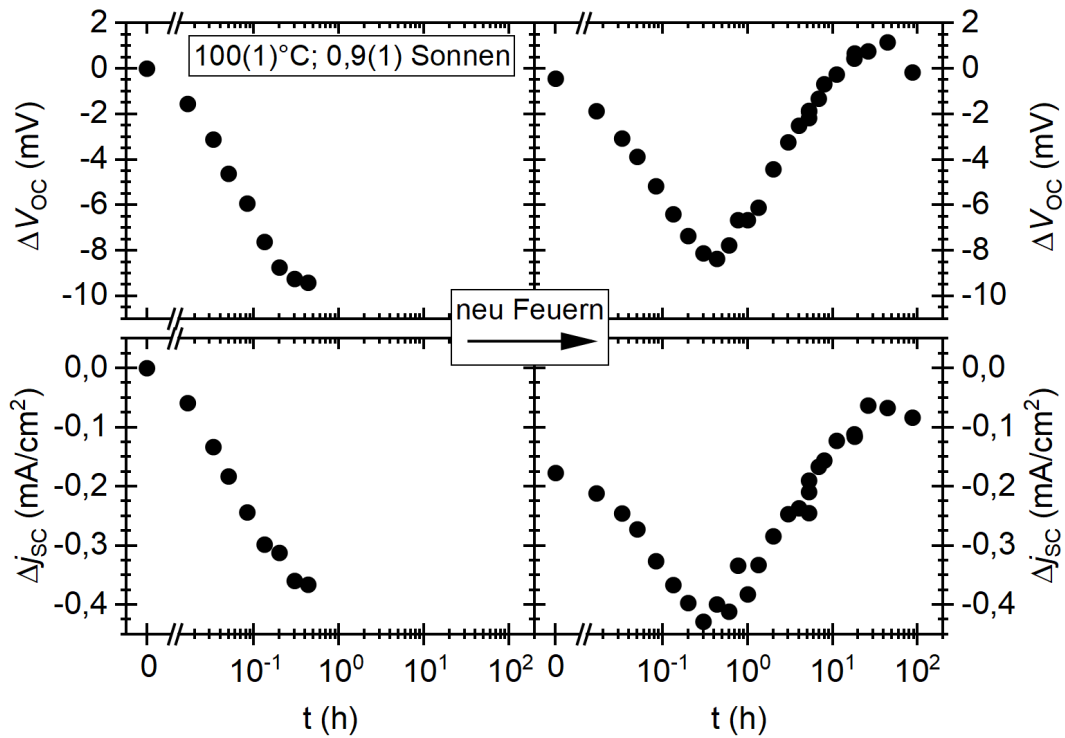


Abb. 3.25: Veränderung der offenen Klemmspannung ΔV_{OC} (oben) und Veränderung der Kurzschlussstromdichte Δj_{SC} (unten) über die akkumulierte Behandlungszeit von einer B-dotierten Cz-Si PERC-Solarzelle, die bei 100(1)°C unter einem Photonenflussäquivalent von 0,9(1) Sonnen behandelt wurde. Die Zelle wurde bei maximaler Degradation ein zweites Mal gefeuert.

3.2 Einfluss der Gallium-Dotierung in Silizium

In diesem Kapitel wird die Langzeitstabilität von Ga-dotierten Cz-Si-Wafern untersucht. Da Ga-dotierte Si-Wafer unter B-Standardmessbedingungen (75°C und 1 Sonne) eine geringere Anfälligkeit für LeTID aufweisen, werden in Kapitel 3.2.1 zunächst verschiedene Behandlungsparameter wie Beleuchtung und Temperatur analysiert. Ein Großteil der Datenerhebung und -auswertung in diesem Kapitel wurde von E. Kusari im Rahmen seiner Bachelorarbeit [197] unter der Betreuung der Autorin durchgeführt. In den folgenden Kapiteln 3.2.2 und 3.2.3 wird der Einfluss von Hochtemperaturprozessschritten wie Gettern und der Feuerschritt untersucht. Die entsprechenden Daten wurden von N. Weinert im Rahmen seiner Masterarbeit [198] ebenfalls unter Betreuung der Autorin erhoben und ausgewertet. Abschließend wird in Kapitel 3.2.4 das Degradations- und Regenerationsverhalten von Ga-Al-kodierten Cz-Si-Wafern untersucht.

3.2.1 Variation der Behandlungsbedingungen

Analog zu Kapitel 3.1 wurden aus den Ga-dotierten Cz-Si Basismaterialien PERC-Solarzellen hergestellt und hinsichtlich ihres LeTID-Verhaltens untersucht. Diese wurden unter denselben Prozessbedingungen hergestellt wie die B- und Al-dotierten Cz-PERC-Solarzellen. Zur Untersuchung wurden zwei Ga-dotierte Solarzellen und eine B-dotierte Solarzelle bei einer Temperatur von 80(1)°C und einem Photonenflussäquivalent von 0,9(1) Sonnen degradiert. Die resultierenden ΔV_{OC} -Werte für die drei verschiedenen Solarzellen sind in Abb. 3.26 dargestellt. Die initialen ΔV_{OC} -Werte liegen bei den Ga-dotierten Solarzellen mit Basiswiderständen von $\sim 0,7 \Omega \text{ cm}$ und $\sim 1 \Omega \text{ cm}$ jeweils bei 660 mV, während die B-dotierte Solarzelle mit einem Basiswiderstand von $\sim 1 \Omega \text{ cm}$ einen Wert von 659 mV aufweist. Die initialen ΔV_{OC} -Werte sind somit nahezu identisch und gut vergleichbar.

Während der Behandlungszeit zeigt die B-dotierte Zelle, wie erwartet, ein typisches Degradations- und Regenerationsverhalten, gefolgt von einer erneuten Abnahme von ΔV_{OC} . Im Gegensatz dazu weisen die Ga-dotierten Zellen in den ersten 1000 h keine Degradation, sondern lediglich eine schwache Regeneration auf. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die verwendeten Degradationsbedingungen für B-dotierte

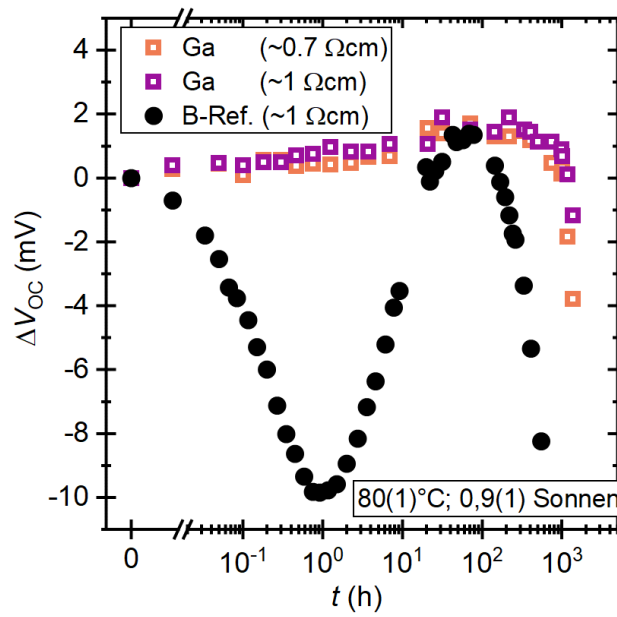


Abb. 3.26: Veränderung der offenen Klemmspannung ΔV_{OC} über die akkumulierte Behandlungszeit für die B-dotierte und die zwei verschiedenen Ga-dotierten Cz-Si PERC-Solarzellen, die bei $80(1)^\circ\text{C}$ unter einem Photonenflussäquivalen von $0,9(1)$ Sonnen degradiert wurden.

Proben ausgelegt sind und sich nur bedingt für die hier untersuchten Ga-dotierten Proben eignen. Dadurch wirken die Ga-dotierten Proben stabil gegenüber LeTID. Nach 1000 h zeigt sich bei den Ga-dotierten Solarzellen jedoch eine deutliche Degradation. Ob diese Degradation durch Effekte vom Volumen oder von der Oberfläche verursacht wird, kann auf Basis dieser Untersuchungen nicht geklärt werden.

Für zukünftige Untersuchungen wäre es sinnvoll, verschiedene Degradationsbedingungen unter konstanter Beleuchtung und konstanter Injektion zu betrachten. Ziel wäre es, Standardbedingungen ähnlich denen für B-dotierte Proben zu entwickeln, die eine Analyse von Degradation und Regeneration im Ga-dotierten Materialien ermöglichen. Zu diesem Zweck wurden kommerzielle Ga-dotierte Cz-Si-Wafer von LONGi mit einem Basiswiderstand von $\sim 1 \Omega \text{ cm}$ untersucht. Die Probenprozessierung erfolgte analog zum Prozessschema in Abb. 2.1. Nach der Oberflächenbehandlung wurden die Proben beidseitig mit einer 75 nm dicken $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schicht passiviert und bei einer gemessenen Peak-Feuertemperatur von $T_{\text{ist,peak}} = 800(10)^\circ\text{C}$ geheizt.

Zunächst wird die Behandlungstemperatur konstant gehalten und die Beleuchtungsstärke bzw. die Injektion variiert. Ein Teil der Proben wurde unter konstanter Ge-

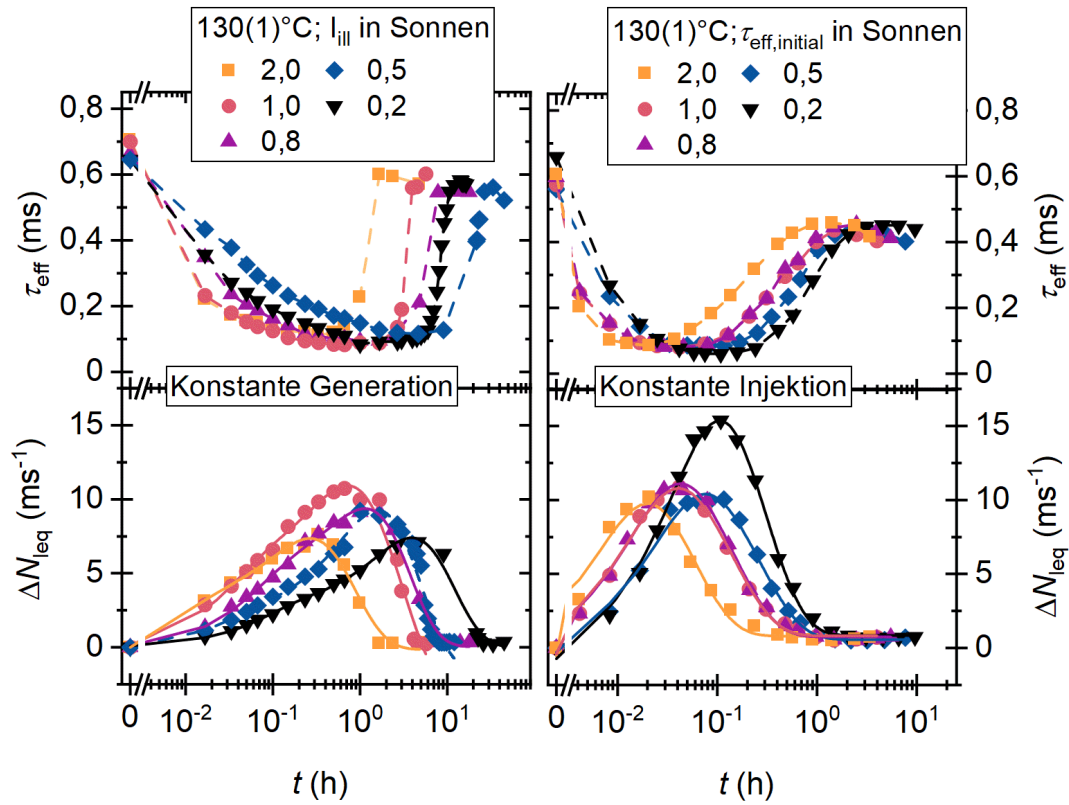


Abb. 3.27: Effektive Lebensdauer τ_{eff} (oben) und lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} mit Fit (unten) über die akkumulierte Behandlungszeit für $\sim 1 \Omega \text{ cm}$ Ga-dotierte Cz-Si-Wafer, die bei einer Behandlungstemperatur von $130(1)^\circ\text{C}$ und bei unterschiedlichen Beleuchtungsintensitäten behandelt wurden. Für die Messungen unter isogenerativen Bedingungen (links) wurde die Beleuchtungsintensität im Bereich von 0,2 Sonnen bis 2 Sonnen variiert, während die Probenbehandlung unter konstanter Injektionen (rechts), die den Initial-Werten 0,2 Sonnen bis 2 Sonnen entsprechen, durchgeführt wurde. Die Daten stammen aus [197].

neration bei einem Photonenflussäquivalent von 0,2 Sonnen bis 2 Sonnen behandelt. Für Messungen unter isoinjektiven Bedingungen wurden die initialen τ_{eff} Werte mittels T-PCD bestimmt, um daraus die Laserparameter zu ermitteln, die eine Injektion entsprechend einer Sonnenäquivalenten Beleuchtung erzeugen. Die verwendeten Photonenflussäquivalente, die zur Bestimmung der zugehörigen Injektionen verwendet wurden, werden im Folgenden als Initial-Werte bezeichnet. Die Initial-Werte von 0,2 Sonnen bis 2 Sonnen entsprechen Injektionen im Bereich von $3,87 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bis $3,67 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Da Ga-dotierte Cz-Si-Wafer langsamer degradieren als B-dotierte Cz-Si-Wafer [96], wurde eine Behandlungstemperatur von $130(1)^\circ\text{C}$ gewählt, um die Kinetik der Degradation und Regeneration zu beschleunigen. Die Abb. 3.27 zeigt τ_{eff} und ΔN_{leq} der Ga-dotierten Cz-Wafer, die unter konstanter Gene-

ration bzw. unter konstanter Injektion behandelt wurden.

Bei allen Beleuchtungsintensitäten ist ein typischer Verlauf von Degradation und Regeneration zu erkennen. Die initialen τ_{eff} -Werte liegen dabei im Bereich von 580 μs – 750 μs . Aus der Defektkinetik wird deutlich, dass bei höheren Generationen sowohl die Degradation als auch die Regeneration schneller ablaufen. Diese Ergebnisse stimmen mit bisherigen Studien [97, 98, 199] überein. Die Analyse von ΔN_{leq} zeigt jedoch, dass für diese Proben kein direkter Zusammenhang zwischen der Amplitude der maximalen Defektdichte während der Degradation und der Variation der Beleuchtungsintensität besteht. Um dies genauer zu überprüfen, müsste diese Untersuchung bei identisch prozessierten Proben mehrmals durchgeführt werden, um mögliche Einflussfaktoren wie den Feuerprozess bzw. H-Gehalt ausschließen zu können.

Unter konstanter Injektion führt, wie erwartet, eine höhere Injektion zu einer schnelleren Degradations- und Regenerationskinetik. Das maximale Niveau der Lebensdauer während der Regeneration liegt bei allen Proben bei etwa 450 μs . Da die injektionsaufgelöste Lebensdauer τ_{eff} , siehe Abb. 3.28, eine umgekehrte Abhängigkeit der Injektion zu diesem Zeitpunkt zeigt, lässt sich dies auf den Einfluss der Oberflächen-degradation zurückzuführen. Die maximalen ΔN_{leq} -Werte während der Degradation liegen mit den Initial-Werten von 0,5 Sonnen bis 2 Sonnen bei etwa $\sim 10,5 \text{ ms}^{-1}$. Im Gegensatz dazu zeigt die Probe, die mit einem Initial-Wert von 0,2 Sonnen behandelt wurde, eine deutlich stärkere Degradation von etwa 15 ms^{-1} . Frühere Studien [96] und [200] haben gezeigt, dass das Ausmaß der Degradation in Ga-dotierten Proben auch von der Injektionsstärke abhängt, wobei niedrigere Injektionsniveaus zu einer stärkeren Degradation führen. Kwapil et al. [96] beobachteten zudem, dass bei einer Injektion von etwa $\sim 0,1$ Sonnen die Defektdichten in Ga- und B-dotierten Proben vergleichbar sind. Auch hier kann nicht ausgeschlossen werden, dass trotz identischer Probenprozessierung Faktoren wie beispielsweise eine inhomogene H-Eindiffusion während des Feuerschritts einen Einfluss haben.

Ein Vergleich der Messungen unter konstanter Generation und konstanter Injektion zeigt, dass die Degradation und Regeneration unter konstanter Injektion schneller ablaufen. Beispielsweise ist die Regeneration der Probe, die unter konstanter Generation bei 0,2 Sonnen behandelt wurde, nach etwa 30 h abgeschlossen. Im Gegensatz dazu endet die Regeneration der Probe mit einer konstanten Injektion, die einem Initial-Wert von 0,2 Sonnen ($\cong 3,87 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) entspricht, bereits nach etwa 10 h.

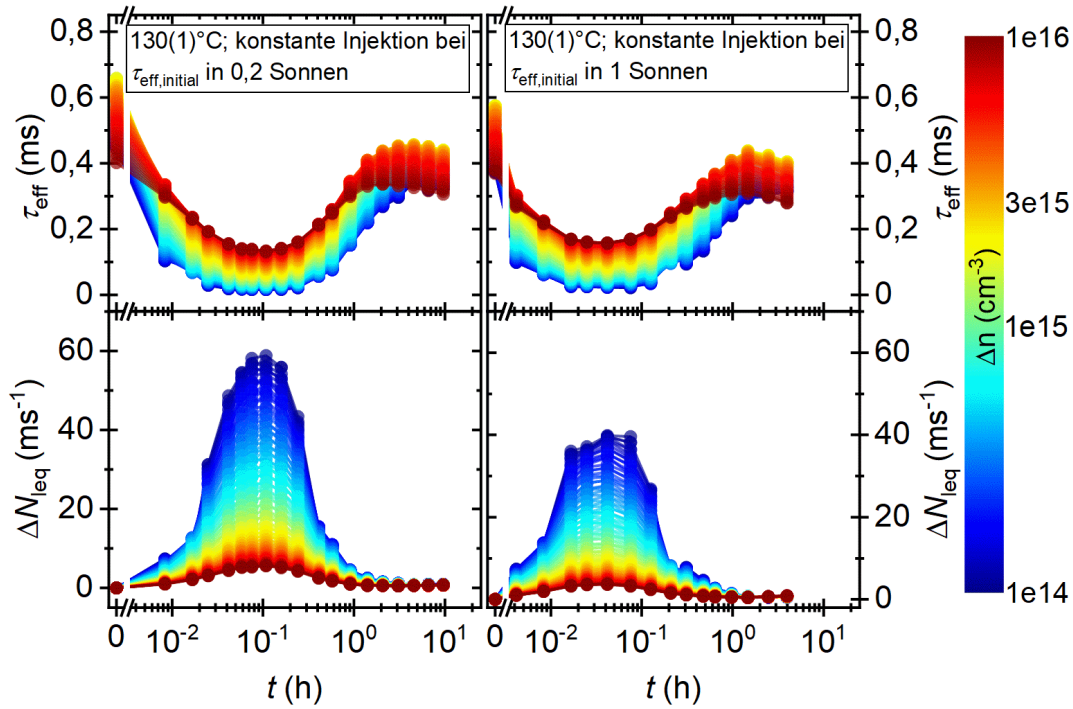


Abb. 3.28: Injektionsaufgelöste Lebensdauer τ_{eff} (oben) und lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} (unten) über die akkumulierte Behandlungszeit für $\sim 1 \, \Omega \, \text{cm}$ Ga-dotierte Cz-Si-Wafer, die bei einer Behandlungstemperatur von $130(1)^\circ\text{C}$ und konstanter Injektion behandelt wurden. Dabei entsprach die Injektion entweder dem Initial-Wert von 0,2 Sonne (links) oder dem Initial-Werte von 1 Sonne (rechts).

Die Zeitkonstanten der Degradation t_1 und Regeneration t_3 unter konstanter Injektion wurden durch die Gl. (3.4) bestimmt und grafisch in Abb. 3.29 über die Initial-Werte aufgetragen. Die Daten der Zeitkonstanten sind über eine logarithmische Skala aufgetragen und über eine Exponentialfunktion der Form $t(x) = A \cdot e^{\frac{-x}{c}}$ angefitet. Die Analyse zeigt eine weitgehende Übereinstimmung zwischen den Zeitkonstanten und den angepassten Exponentialfunktionen. Lediglich bei einer Beleuchtungsintensität von 2,0 Sonnen bei t_1 treten Abweichungen auf, die auf eine möglicherweise bessere Anpassung mit zwei Exponentialfunktionen hinweisen. Insgesamt bestätigt sich jedoch der exponentielle Abfall der Zeitkonstanten in Abhängigkeit von der Beleuchtungsintensität bzw. vom Initial-Wert. Daraus lässt sich ableiten, dass eine Erhöhung der Injektion Δn zu einer exponentiellen Verringerung der Zeitkonstanten führt, wodurch Vorhersagen über die Dauer der Degradations- und Regenerationsverläufe unter konstanter Injektion möglich sind. Zur genaueren Beschreibung

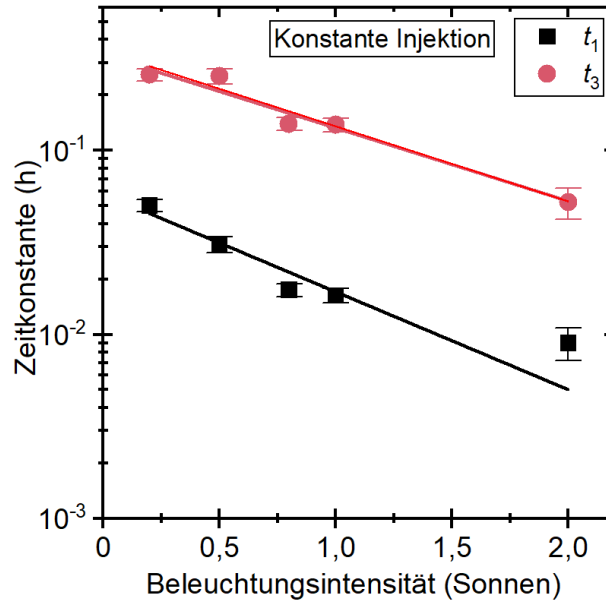


Abb. 3.29: Ermittelte Zeitkonstanten der Degradation t_1 und Regeneration t_3 über die verwendeten konstanten Injektionen, die den Initial-Werten 0,2 Sonnen bis 2 Sonnen entsprechen. Die Daten der Zeitkonstanten sind über eine logarithmische Skala aufgetragen und über eine Exponentialfunktion der Form $t(x) = A \cdot e^{\frac{-x}{c}}$ angefitet. Die Daten stammen aus [197].

dieses Zusammenhangs sind weiterführende Untersuchungen bei unterschiedlichen Temperaturen erforderlich.

In der nächsten Untersuchung wird die Injektion konstant auf $\Delta n = 0,1 \cdot p_0 = 1,45 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ gehalten, während die Behandlungstemperatur im Bereich von $80(1)^\circ\text{C}$ – $150(1)^\circ\text{C}$ variiert wurde. Dieses Injektionsniveau ist niedriger als in der vorherigen Untersuchung. Die Abb. 3.30 zeigt die resultierenden τ_{eff} und ΔN_{leq} der Ga-dotierten Cz-Si-Wafer. Alle Proben zeigen ein typisches Degradations- und Regenerationsverhalten, und wie erwartet führen höhere Behandlungstemperaturen zu einem schnelleren Verlauf der Degradation und Regeneration. Ein Zusammenhang zwischen der maximalen Defektdichte während der Degradation und der Behandlungstemperatur kann jedoch nicht festgestellt werden. Die ΔN_{leq} -Werte wurden mithilfe der Gl. (3.4) angepasst, um die Raten für Degradation und Regeneration zu bestimmen. Aus diesen Raten wurde die Aktivierungsenergie anhand der Arrhenius-Gl. (3.5) berechnet. Die Abb. 3.31 zeigt die Degradations- und Regenerationsraten über die Behandlungstemperatur für die Ga-dotierten Cz-Si-Wafer.

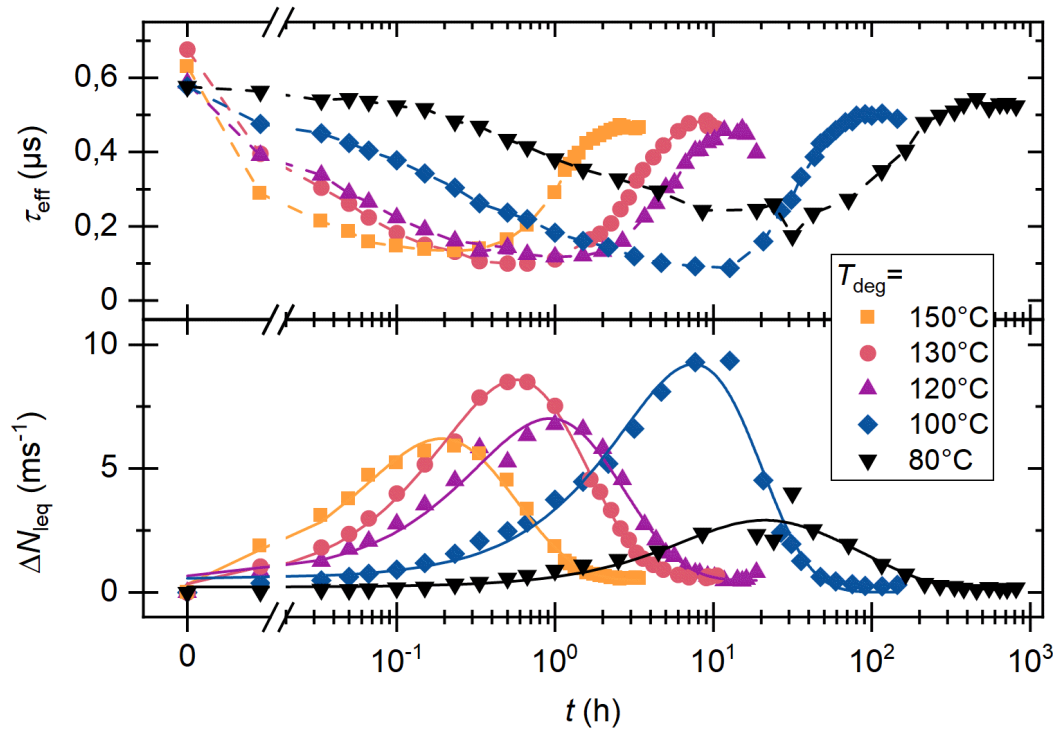


Abb. 3.30: Effektive Lebensdauer τ_{eff} (oben) und lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} mit Fit (unten) über die akkumulierte Behandlungszeit für die Ga-dotierten Cz-Si-Wafer, die bei einer konstanten Injektion von $\Delta n = 0,1 \cdot p_0 = 1,45 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und bei verschiedenen Behandlungstemperaturen im Bereich von 80(1) – 150(1)°C behandelt wurden. Die Daten stammen aus [197].

Für die Degradation wurde eine Aktivierungsenergie von $E_{\text{A,deg}} = 0,91(8) \text{ eV}$ und für die Regeneration einen Wert von $E_{\text{A,reg}} = 0,96(7) \text{ eV}$ bestimmt. Lin et al. [98] bestimmten für Ga-dotierte Cz-Si-Wafer im p-Typ Material Aktivierungsenergien von $E_{\text{A,deg1}} = 0,96(4) \text{ eV}$ für die schnelle Degradation, $E_{\text{A,deg2}} = 0,90(5) \text{ eV}$ für die langsame Degradation und $E_{\text{A,reg}} = 0,92(3) \text{ eV}$ für die Regeneration. Diese Werte sind unter Berücksichtigung der Messunsicherheiten mit den hier ermittelten Ergebnissen vereinbar. Winter et al. [97] hingegen bestimmten eine Aktivierungsenergie von $E_{\text{A,deg}} = 0,58(4) \text{ eV}$ für die Degradation, ohne Angaben zur Regeneration. Dieser Wert unterscheidet sich von den hier erzielten Ergebnissen. Ein möglicher Grund dafür ist, dass die genannten Studien unter isogenerativen Bedingungen durchgeführt wurden, während in dieser Arbeit isoinjektive Bedingungen verwendet wurden. Dies führt zu Abweichungen in der Anpassungsfunktion der Defektdichten, da bei konstanter Injektion nur eine Exponentialfunktion für die Degradation verwen-

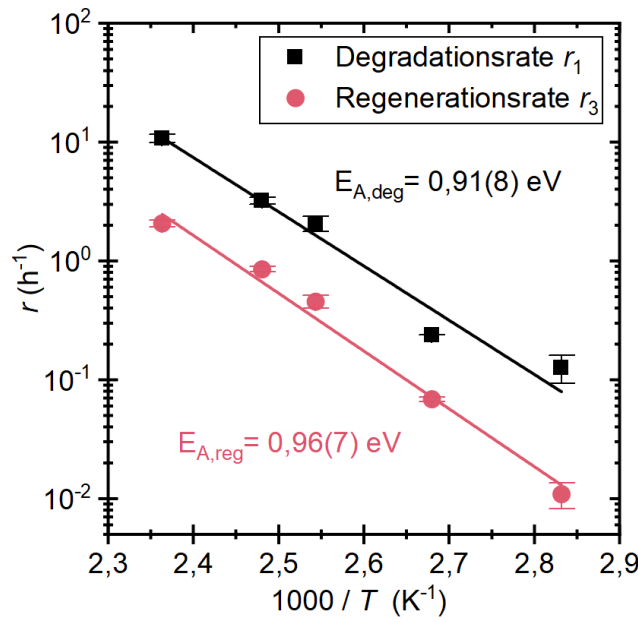


Abb. 3.31: Temperaturabhängige Degradations- und Regenerationsraten der Ga-dotierten Cz-Si-Wafer mit Arrhenius-Fit. Die Daten stammen aus [197].

det wird. In Kapitel 3.1.2 wurden die Aktivierungsenergien der p-Typ Materialien B-Referenz und B+Al unter isoinjektiven Bedingungen ermittelt. Die Degradationsaktivierungsenergien betragen $E_{A,Bdeg} = 0,52(8) \text{ eV}$ und $E_{A,B+Aldeg} = 0,50(3) \text{ eV}$ und liegen damit unter den Werten des Ga-dotierten Materials. Für die Regeneration wurde eine Aktivierungsenergie von $E_{A,Breg} = 0,74(4) \text{ eV}$ für die B-Referenz und $E_{A,B+Alreg} = 0,92(6) \text{ eV}$ für das B+Al-Material bestimmt. Der Wert des B+Al-Materials stimmt unter Berücksichtigung der Messunsicherheiten mit dem Ga-dotierten Material überein, während die B-Referenz einen niedrigeren Wert aufweist. Die erhöhten Aktivierungsenergien könnten die verzögerte Degradations- und Regenerationskinetik des Ga-dotierten Materials im Vergleich zum B-dotierten erklären.

Die Untersuchungen der verschiedenen Behandlungsbedingungen zeigen, dass bei unterschiedlichen Beleuchtungsstärken und bei einer Behandlungstemperatur von $T_{deg} = 130(1)^\circ\text{C}$ eine Degradation und eine Regeneration in Ga-dotierten Cz-Si-Wafer beobachtet werden kann. Besonders die Probe, die mit einer niedrigeren Injektion behandelt wurde (Initial-Wert 0,2 Sonnen), zeigte eine ausgeprägte Degradation. Auch bei Messungen unter konstanter Injektion ($\Delta n = 0,1 \cdot p_0 = 1,45 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) und unterschiedlichen Behandlungstemperaturen von $80(1)^\circ\text{C} - 150(1)^\circ\text{C}$ konnte ein Degradations- und ein Regenerationsverhalten beobachtet werden. Dabei wei-

sen die Proben, die bei 100(1)°C und 130°C behandelt wurden, höhere ΔN_{leq} -Werte auf. Für die folgenden Untersuchungen wird daher eine Behandlungstemperatur von 130(1)°C verwendet.

3.2.2 Auswirkung von Phosphorgettern

Die Untersuchungen zu den verschiedenen Behandlungsbedingungen im vorherigen Kapitel 3.2.1 wurden an kommerziellen Wafern eines anderen Herstellers (Longo) durchgeführt. Im Gegensatz dazu wird für die folgenden Untersuchungen das Ga-dotierte Grundmaterial vom Projektpartner Fraunhofer IISB verwendet. Die Spezifikationen, wie Dotierkonzentration und Konzentration von interstitiellem Sauerstoff, sind in Tab. 2.1 aufgeführt. Zur Charakterisierung dieses Materials wurde der Einfluss eines Diffusionsschritts bei zwei unterschiedlichen Temperaturen analysiert. Dabei werden sechs Cz-Si-Wafer aus unterschiedlichen Ingotpositionen verwendet. Drei stammen aus dem oberen Teil des Ingots mit einem Basiswiderstand von etwa 1 Ω cm, die anderen drei aus dem unteren Teil des Ingots mit einem Basiswiderstand von etwa 0,7 Ω cm. Diese Aufteilung dient der Untersuchung möglicher Einflüsse der Basisdotierung, der Ingotposition und der Verunreinigungskonzentration. Aus jeder Gruppe wird ein Wafer als Referenz ohne Diffusionsschritt gemessen, während die verbleibenden zwei Wafer einen POCl₃-Diffusionsschritt unterzogen wurden. Um den möglichen Einfluss der Temperatur während des Diffusionsschritts zu untersuchen, wird jeweils ein Wafer pro Gruppe bei einer maximalen Temperatur von 837°C und ein weiterer bei 887°C behandelt. Nach einem Ätzzschritt und einer Reinigung wurden die Proben beidseitig mit einer 75 nm dicken SiN_y:H-Schicht passiviert. Anschließend wurden die Proben bei einer gemessenen Peak-Feuertemperatur von $T_{\text{ist,peak}} = 800(10)^{\circ}\text{C}$ gefeuert und bei 130(1)°C unter einem Photonflussäquivalent von 0,9(1) Sonnen behandelt.

Die Abb. 3.32 zeigt die gemessenen Werte für τ_{eff} und ΔN_{leq} der verschiedenen prozessierten Ga-dotierten Proben. Die initiale τ_{eff} liegt bei den ~ 1 Ω cm Ga-dotierten Cz-Si-Wafern bei etwa 500 μs , während sie bei den $\sim 0,7$ Ω cm Ga-dotierten Cz-Si-Wafern zwischen 300 μs bis 400 μs liegt. Dieser Zusammenhang, dass die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger mit steigender Dotierstoffkonzentration abnimmt, ist auch aus der Literatur bekannt [201].

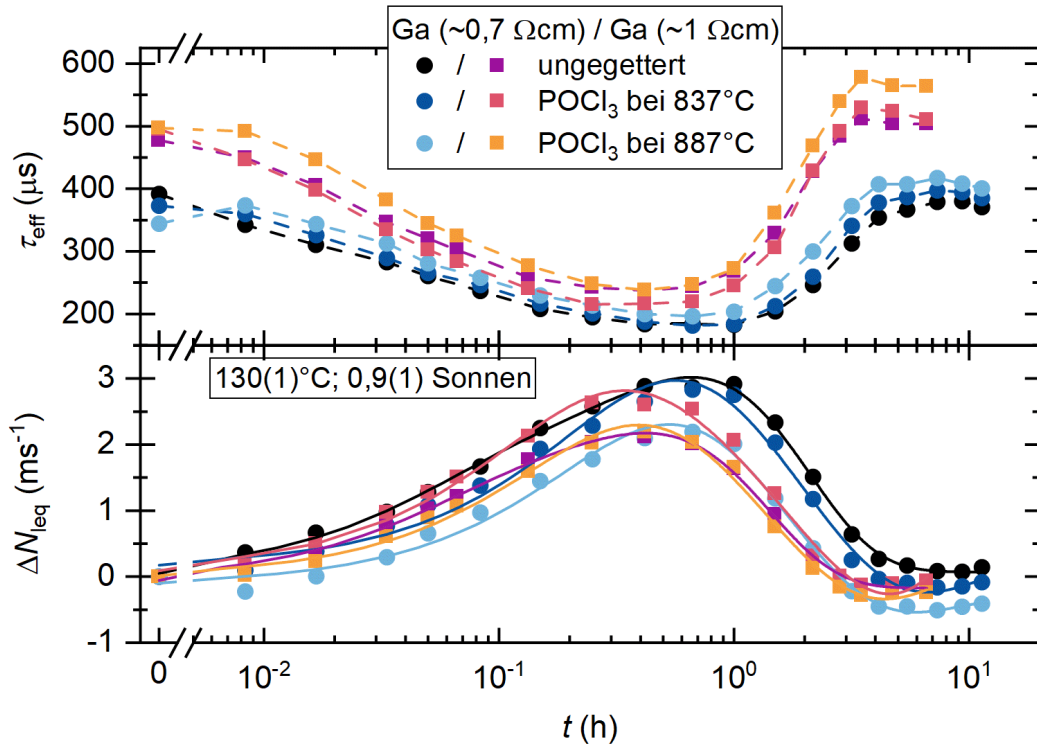


Abb. 3.32: Effektive Lebensdauer τ_{eff} (oben) und lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} mit Fit (unten) in Abhängigkeit der akkumulierten Behandlungszeit für nicht gegetterte und gegetterte $\sim 0,7 \Omega\text{cm}$ und $\sim 1 \Omega\text{cm}$ Ga-dotierten Cz-Si-Wafer. Die POCl_3 -Diffusionsschritte zum Gettern wurden bei 837°C und 887°C durchgeführt. Die Auswertung von τ_{eff} erfolgte für die $\sim 0,7 \Omega\text{cm}$ Ga-dotierten Cz-Si-Wafer bei $\Delta n = 2,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und für $\sim 1 \Omega\text{cm}$ Ga-dotierten Cz-Si-Wafer bei $\Delta n = 1,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Alle Proben zeigen unter den Degradationsbedingungen typische Degradations- und Regenerationsverläufe. Die Kinetik verläuft bei den $\sim 1 \Omega\text{cm}$ Ga-dotierten Cz-Si-Wafern schneller als bei den höher dotierten $\sim 0,7 \Omega\text{cm}$ Ga-dotierten Cz-Si-Wafern. Die maximale Degradation wird bei allen Proben nach etwa 20 min bis 40 min erreicht. Während die Regeneration bei den $\sim 1 \Omega\text{cm}$ Ga-dotierten Cz-Si-Wafern nach etwa 3 h abgeschlossen ist, dauert sie bei den höher dotierten Proben etwa 7 h. Eine mögliche Erklärung für die verzögerte Degradations- und Regenerationskinetik könnte in den niedrigeren τ_{eff} -Werten der Proben mit höherer Dotierkonzentration liegen. Da die Injektion Δn bei konstanter Beleuchtung proportional zu τ_{eff} steigt, führen höhere τ_{eff} -Werte zu einer beschleunigten Degradations- und Regenerationskinetik. Ob dieser Effekt ausschließlich durch die Injektion bedingt ist, bleibt jedoch unklar.

Zwischen den verschiedenen Ga-dotierten Cz-Si-Wafern lässt sich kein eindeutiger

Trend in den ΔN_{leq} -Werten erkennen. Zudem zeigen die verschiedenen Getterschritte keinen signifikanten Einfluss auf die Degradations- und Regenerationskinetik. Kamphues et al. [202] konnten bei Ga-dotierten Cz-Si-Wafern auch keinen Einfluss des P-Gettern auf die Degradations- und Regenerationskinetik feststellen. Die Wafer wurden in einem Cz-Prozess hergestellt, bei dem mehrere Ingots aus einem einzigen Tiegel durch Wiederauffüllen der Dotierstoffe in der Schmelze gezogen wurden. Da sich zwischen gegettertem und ungegettertem Material keine wesentlichen Unterschiede hinsichtlich Langzeitstabilität und initialer τ_{eff} -Werte zeigen, deutet dies auf eine hohe Ausgangsqualität und Reinheit des Materials hin oder der Getterprozess entfernt nicht die relevanten Verunreinigungen. Daher kann auf zusätzliche Getterschritte bei der Herstellung weiterer Proben verzichtet werden. Auch die Variation der Prozesstemperatur während der Diffusion hat keinen nennenswerten Einfluss. Somit scheint dieser Hochtemperaturschritt vor der $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Abscheidung, keinen wesentlichen Einfluss auf den Verlauf von LeTID und die Regeneration zu haben.

3.2.3 Einfluss des Feuerprozesses im Gürtelofen

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Peak-Feuertemperatur auf das Langzeitstabilitätsverhalten und die H-Konzentration im Si-Volumen untersucht. Das verwendete Ausgangsmaterial hat einen Basiswiderstand von etwa $\sim 1 \Omega \text{ cm}$ und die Probenprozessierung erfolgt analog zu den ungegetterten Ga-dotierten Proben im vorherigen Kapitel 3.2.2. Da der H-Gehalt im Si-Volumen durch das Temperaturprofil des Feuerschrittes beeinflusst werden kann, wird die Peak-Feuertemperatur variiert. Die gemessenen Werte für die Peak-Feuertemperatur lagen dabei im Bereich von $T_{\text{ist,peak}} = 700(10)^\circ\text{C} - 870(10)^\circ\text{C}$. Um einen Zusammenhang zwischen LeTID und dem H-Gehalt zu erhalten, werden an Ga-dotierten Cz-Si-Wafern Lebensdauer- und Widerstandsuntersuchungen durchgeführt.

Die Abb. 3.33 zeigt die Ergebnisse der Lebensdauerermessung und die resultierenden ΔN_{leq} -Werte für die verschieden gefeuerten Wafer, die bei $130(1)^\circ\text{C}$ unter einem Photonenflussäquivalent von $0,9(1)$ Sonnen behandelt wurden. Die initialen τ_{eff} -Werte liegen bei allen Proben zwischen $400 \mu\text{s}$ bis $600 \mu\text{s}$.

Die maximale Degradation tritt bei allen Proben bei etwa $0,5 \text{ h}$ auf, während die Regeneration bei etwa 8 h abgeschlossen ist. Wie erwartet führt eine höhere Peak-

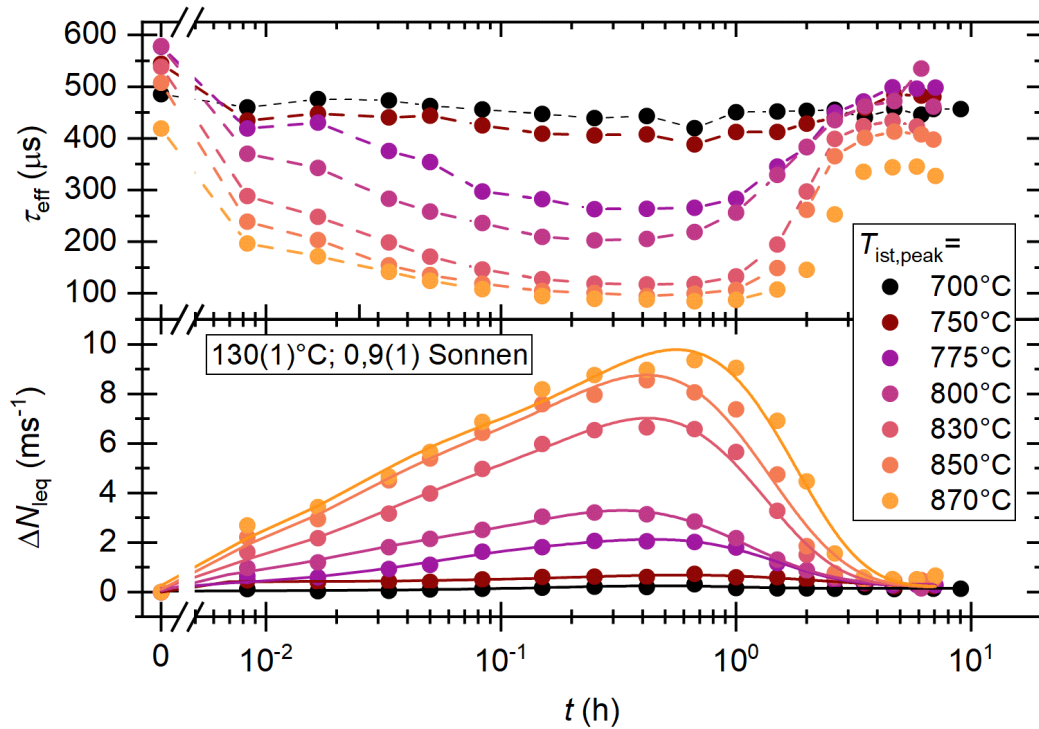


Abb. 3.33: Effektive Lebensdauer τ_{eff} (oben) und lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} mit Fit (unten) über die akkumulierte Behandlungszeit für unterschiedlich gefeuerte $\sim 1 \Omega \text{ cm}$ Ga-dotierte Cz-Si-Wafer, die bei einer gemessenen Peak-Feuertemperatur zwischen $700(10)^\circ\text{C} - 870(10)^\circ\text{C}$ gefeuert und bei $130(1)^\circ\text{C}$ unter einem Photonenflussäquivalent von $0,9(1)$ Sonnen behandelt wurden. Die Auswertung erfolgte bei $\Delta n = 1,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3} \approx 0,1 \cdot p_0$. Die gestrichelten Linien im τ_{eff} -Diagramm dienen zur optischen Orientierung der Datenpunkte. Die Daten sind aus [198] entnommen.

Feuertemperatur zu einer höheren Defektdichte. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass bei höheren Temperaturen mehr H aus der $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schicht in das Si-Volumen diffundiert, wodurch zusätzliche Defektbildung begünstigt wird.

Für die Quantifizierung des H-Gehalts im Si-Volumen wurden an Schwesterproben Widerstandsmessungen durchgeführt. Die Abb. 3.34 zeigt $-\Delta p$ über die Behandlungszeit während der Bildung und Auflösung der GaH-Paare. Mit Ausnahme der bei $850(10)^\circ\text{C}$ gefeuerten Probe, deren Konzentration mit $1,18 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ leicht über dem Wert der $870(10)^\circ\text{C}$ gefeuerten Probe ($1,08 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) liegt, steigt die initiale $-\Delta p$ -Konzentration mit zunehmender Peak-Feuertemperatur. Auch der Maximalwert von $-\Delta p$ nimmt bei höheren Peak-Feuertemperaturen zu.

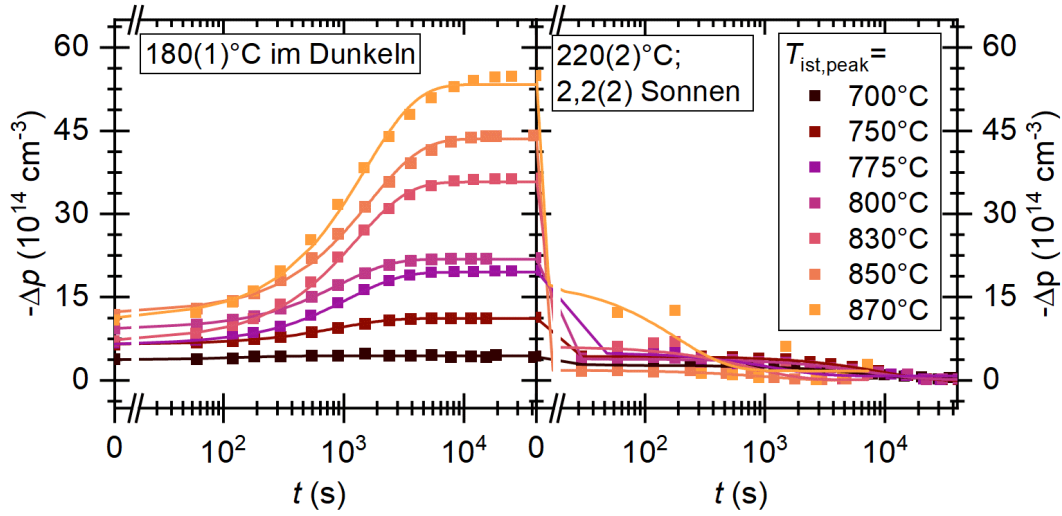


Abb. 3.34: Veränderung der Lochkonzentration $-\Delta p$ während der Bildung (links) und Auflösung (rechts) der GaH-Paare über die akkumulierte Behandlungszeit für unterschiedlich gefeuerte $\sim 1 \Omega \text{ cm}$ Ga-dotierte Cz-Si-Wafer, die bei einer gemessenen Peak-Feuertemperatur zwischen $700(10)^\circ\text{C} - 870(10)^\circ\text{C}$ gefeuert wurden. Die Aktivierung der GaH-Paare erfolgte bei $180(1)^\circ\text{C}$ im Dunkeln und die Auflösung bei $300(2)^\circ\text{C}$ unter einem Photonenflussäquivalent von $2,2(2)$ Sonnen. Die Daten sind aus [198] entnommen.

Ein möglicher Grund hierfür ist die stärkere Diffusion von H aus der $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schicht in das Si-Volumen bei höheren Temperaturen. Der erhöhte H-Gehalt könnte die initiale Bildung von mehr GaH-Paaren ermöglichen und im weiteren Verlauf die Entstehung zusätzlicher Paare fördern. Die Bestimmung der Gesamtkonzentration von H sowie der initialen Konzentration der H-Spezies erfolgt nach der in Kapitel 2.2.4 beschriebenen Methode. Die Abb. 3.35 (links) zeigt die initialen Konzentrationen der H_2 -Dimere und der GaH-Paare aus den Messwerten über die maximale Defektdichte während der Degradation $\Delta N_{\text{leq,degmax}}$ für die verschiedenen gefeuerten Ga-dotierten Cz-Si-Wafer.

Analog zu den Studien [134, 193] kann ein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration der initialen H_2 -Dimere und der maximalen Defektdichte während der Degradation $\Delta N_{\text{leq,degmax}}$ in Ga-dotierten Cz-Si-Wafer beobachtet werden. Für die H_2 -Dimere startet die lineare Anpassung nahe dem Ursprung, was darauf hindeutet, dass diese initialen H_2 -Dimere wesentlich zur Ausbildung des LeTID-Defekts beitragen. Diese Annahme wurde bereits von Hammann et al. [133] geäußert und wird durch die Ergebnisse bestätigt. Da ein Teil der Daten nicht auf der Geraden liegt, muss berücksichtigt werden, dass die Messungen der $5 \times 5 \text{ cm}^2$ gro-

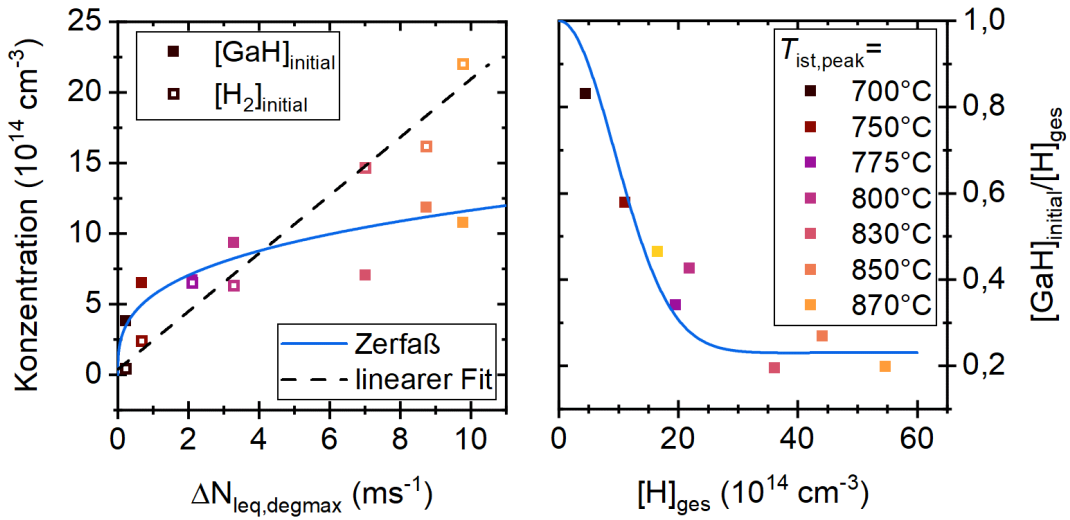


Abb. 3.35: Konzentrationen der initialen H₂-Dimere und der GaH-Paare über die maximale Defektdichte während der Degradation $\Delta N_{\text{leq,degmax}}$ (links) und die Abhängigkeit des Anteils initialer GaH-Paare vom gesamten Wasserstoffgehalt (rechts) für die verschiedenen geheizten $\sim 1 \, \Omega \, \text{cm}$ Ga-dotierten Cz-Si-Wafer. Zur Anpassung der Daten wurde die empirisch ermittelte Anpassungsfunktionen aus [203] verwendet. Die Daten sind aus [198] entnommen.

ßen Lebensdauer- und Widerstandsproben an zwei unterschiedlichen Positionen des $156 \times 156 \, \text{mm}^2$ großen Wafers durchgeführt wurden. Da eine exakte Übereinstimmung der Prozessbedingungen nicht garantiert werden kann, könnten Temperaturunterschiede zwischen den Proben das Ergebnis beeinflussen. Hypothetisch könnte eine geringere Prozesstemperatur der Widerstandsprobe dazu führen, dass bei einem vergleichsweise geringen Wasserstoffeintrag eine stärkere Degradation auftritt.

Auch für die initialen GaH-Paare zeigt sich teilweise ein linearer Zusammenhang mit $\Delta N_{\text{leq,degmax}}$, jedoch tritt bei niedrigen Konzentrationen eine abweichende Abhängigkeit auf. Der lineare Zusammenhang würde in diesem Fall nicht aus dem Ursprung entspringen, was darauf hindeutet, dass im Siliziumvolumen bereits eine bestimmte Konzentration an GaH-Paaren vorhanden sein kann, ohne dass eine Degradation auftritt. Die Annahme, dass eine solche Grundkonzentration an GaH-Paaren existiert, die nicht zur Bildung des LeTID-Defekts beiträgt, erscheint jedoch unwahrscheinlich. Zerfaß et al. [193] konnten das Verhalten von den initialen GaH-Paare als Folge des linearen Zusammenhangs $\Delta N_{\text{leq,degmax}} \propto [\text{H}_2]_{\text{initial}}$ beschreiben.

Unter Verwendung des Gesamtwasserstoffgehalt $[H]_{\text{ges}}$, der über

$$[H]_{\text{ges}} = [\text{GaH}]_{\text{initial}} + 2 \cdot [H_2]_{\text{initial}} \quad (3.6)$$

definiert ist, ergibt sich der Zusammenhang $\Delta N_{\text{leq,degmax}} \propto \frac{1}{2} [\text{GaH}]_{\text{initial}} (f^{-1} - 1)$, wobei $f = [\text{GaH}]_{\text{initial}} / [H]_{\text{ges}}$ den Anteil der initialen GaH-Paare in Abhängigkeit des Gesamtwasserstoffgehalts beschreibt.

Die Abb. 3.35 (rechts) zeigt das Verhältnis initialer GaH-Paare vom gesamten Wasserstoffgehalt für die verschiedenen gefeuerten Ga-dotierten Cz-Si-Wafer. Mit steigendem $[H]_{\text{ges}}$ sinkt das Verhältnis $[\text{GaH}]_{\text{initial}} / [H]_{\text{ges}}$ von 0,83 auf 0,19 und zeigt ab einer Konzentration von $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ keine weitere Abnahme. Damit scheint der Anteil der initialen GaH-Paare in diesem untersuchten Ga-dotierten Cz-Si-Material bei etwa 0,19 begrenzt zu sein. In der Studie von Zerfaß et al. [193] liegt dieser Grenzwert jedoch höher, bei etwa 0,4. Diese Abweichung könnte auf Unterschiede im Temperaturprofil zurückzuführen sein, da neben der Peak-Feuertemperatur auch die Aufheiz- und Abkühlrampen den Grenzwert beeinflussen können [134]. Die Ga-dotierten Cz-Si-Wafer aus [193] stammen von einem anderen Hersteller, was ebenfalls einen Einfluss haben könnte.

Zerfaß [203] konnte das Verhalten von $[\text{GaH}]_{\text{initial}} / [H]_{\text{ges}}$ über eine empirisch ermittelte Funktion

$$f([H]_{\text{ges}}) = \frac{1 - d}{e^{b \cdot [H]_{\text{ges}}^2}} + d \quad (3.7)$$

mit den Parametern b und d modellieren. Diese Funktion ist in der Abb. 3.35 (links) als blaue Kurve dargestellt, wobei der ermittelte Parameter $d = 0,23(4)$ den Grenzwert hin zu hohen $[H]_{\text{ges}}$ angibt. Durch Einsetzen von der Funktion $f([H]_{\text{ges}})$ in den Zusammenhang zwischen $\Delta N_{\text{leq,degmax}}$ und $[\text{GaH}]_{\text{initial}}$ ergibt sich die blaue Anpassungskurve in Abb. 3.35 (rechts). Die Anpassungen aus [193, 203] zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Obwohl die sieben Proben eine Variation der Peak-Feuertemperatur und eine breite Wasserstoffkonzentrationsspanne ermöglichen, fehlen eine ausreichende Datendichte und Wiederholungsmessungen zur besseren Auswertung. Somit sind weitere Messungen erforderlich, um den Einfluss der Dotierstoffkonzentration und des Feuerprofils auf die Paarbildung genauer zu untersuchen.

3.2.4 Degradation und Regeneration in Ga-Al-dotiertem Silizium

In diesem Kapitel wird das Degradations- und Regenerationsverhalten von Ga-Al-kodotierten Cz-Si-Wafern untersucht. Dabei wurden vier Wafer aus unterschiedlichen Ingotpositionen mit einem Basiswiderstand von $0,5 \Omega \text{ cm}$ bis $0,8 \Omega \text{ cm}$ verwendet, wobei die Ga-Konzentration im Bereich von $1,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ bis $2,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und die Al-Konzentration von $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bis $7,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ variiert. Die Kombination aus höheren Ga- und Al-Konzentrationen führt dabei zu niedrigeren Basiswiderständen, während geringere Konzentrationen mit höheren Basiswiderständen einhergehen. Die Probenprozessierung erfolgte analog zu den ungegetterten Ga-dotierten Proben aus Kapitel 3.2.2.

Zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen LeTID und dem Wasserstoffgehalt wurden Lebensdauer- und Widerstandsproben hergestellt. Abbildung 3.36 zeigt die effektive Lebensdauer τ_{eff} und die lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} der kodotierten Wafer, die bei einer gemessenen Peak-Feuertemperatur von $T_{\text{ist,peak}} = 800(10)^\circ\text{C}$ gefeuert und anschließend bei $130(1)^\circ\text{C}$ unter einem Photonenflussäquivalent von $0,9(1)$ Sonnen behandelt wurden.

Die initialen τ_{eff} -Werte liegen zwischen $50 \mu\text{s}$ und $100 \mu\text{s}$ und damit deutlich unter den Werten der ungegetterten Ga-dotierten Wafer mit Basiswiderständen von $\sim 0,7 \Omega \text{ cm}$ bis $\sim 1 \Omega \text{ cm}$ ($400 \mu\text{s}$ bis $500 \mu\text{s}$) aus Kapitel 3.2.2. Die Verringerung von τ_{eff} könnte auf die Bildung von Al-Komplexen, wie z.B. AlO , zurückzuführen sein. In den ersten $0,1 \text{ h}$ weisen die ΔN_{leq} -Werte der verschiedenen kodotierten Wafer nahezu die gleichen Werte auf. Innerhalb von $0,4 \text{ h}$ bis 1 h erreichen alle Proben das Maximum der Degradation, wobei höhere Dotierkonzentrationen zu höheren ΔN_{leq} -Werten führen. Besonders bei Proben mit höheren Dotierkonzentrationen bleibt der ΔN_{leq} -Wert nahe des Maximums der Degradation für einen gewissen Zeitraum nahezu konstant, bevor die Regeneration einsetzt. Mit steigender Dotierkonzentration wird die Regeneration zunehmend verzögert und ausgeprägter. Eine mögliche Ursache für die verzögerte Regenerationskinetik könnten die geringeren τ_{eff} -Werte bei Proben mit höherer Dotierkonzentration sein. Da die Injektion Δn bei konstanter Beleuchtung proportional zu τ_{eff} ist, könnten höhere τ_{eff} -Werte zu einer beschleunigten Regenerationskinetik führen. Die ausgeprägtere Regeneration könnte darauf hindeuten, dass in den $0,5 \Omega \text{ cm}$ Ga-Al-kodotierten Cz-Si-Wafern nach dem Feuern

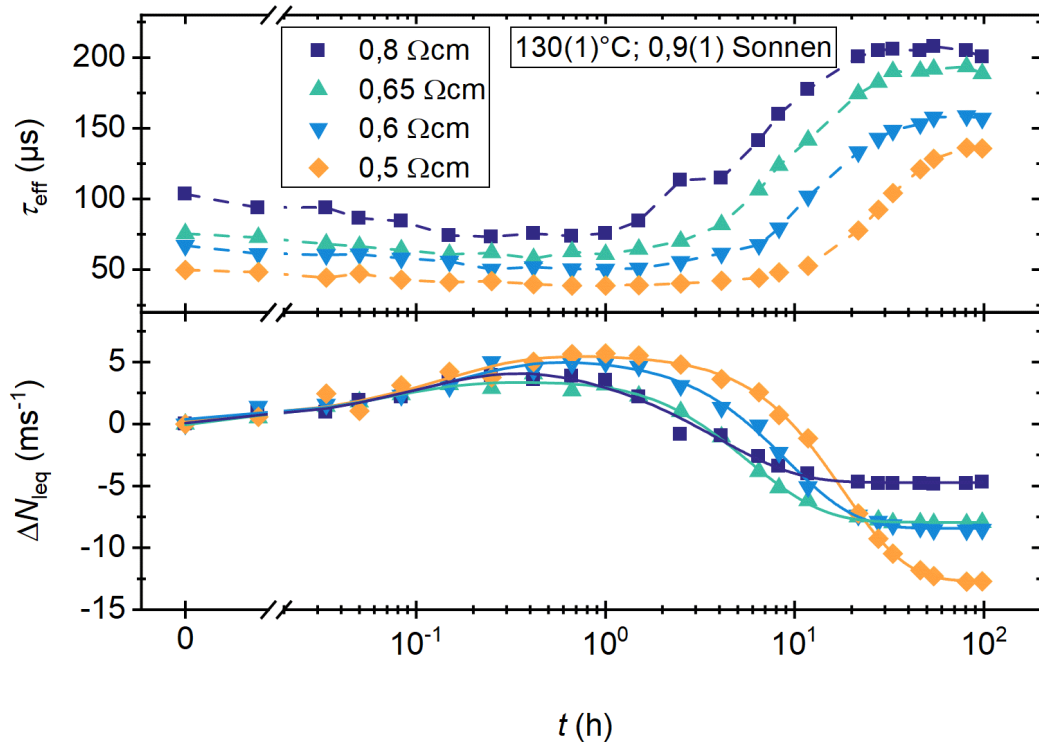


Abb. 3.36: Effektive Lebensdauer τ_{eff} (oben) und lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} mit Fit (unten) über die akkumulierte Behandlungszeit für die unterschiedlich Ga-Al-kodotierten Cz-Si-Wafer, die bei einer gemessenen Peak-Feuertemperatur von $T_{\text{ist,peak}} = 800(10)^\circ\text{C}$ gefeuert und bei $130(1)^\circ\text{C}$ unter einem Photonenflussäquivalent von $0,9(1)$ Sonnen behandelt wurden. Die gestrichelten Linien im τ_{eff} -Diagramm dienen zur optischen Orientierung der Datenpunkte.

mehr Defekte vorhanden sind als bei den weniger hoch kodotierten Wafern. Eine weitere Erklärung für dieses Verhalten könnte die im Vergleich zu den anderen Proben geringere Injektion sein.

Ein Vergleich des ungegetterten $\sim 0,7 \Omega\text{cm}$ Ga-dotierten Cz-Si-Wafers in Abb. 3.32 mit dem $\sim 0,65 \Omega\text{cm}$ Ga-Al-kodotierten Cz-Si-Wafer zeigt, dass das Degradationsmaximum in beiden Materialien nahezu gleichzeitig bei ~ 1 h erreicht wird. Die Regeneration verläuft jedoch beim kodotierten Wafer deutlich verzögerter. Während die $\sim 0,7 \Omega\text{cm}$ Ga-dotierte Cz-Si-Wafer das Regenerationsmaximum bereits nach ~ 9 h erreicht, wird dieses beim kodotierten Wafer erst nach > 80 h erzielt. Da die Lebensdauer des Ga-Al-kodotierten Cz-Si-Wafers niedriger sind als die des Ga-dotierten Cz-Si-Wafers, könnte eine niedrigere Injektion diesen Effekt bewirken. Somit weist das Ga-Al-kodotierte Material eine verzögerte Regenerationskinetik im Vergleich

zum Ga-dotierten Material auf, ein Verhalten, das bereits für das B+Al-kodotierte Material im Vergleich zum B-dotierten Material in Kapitel 3.1.1 beobachtet wurde. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Unterschiede nicht primär durch die Al-Dotierung, sondern durch eine Abhängigkeit der Regenerationsrate von der Dotierung bzw. der Lochkonzentration bedingt sind. Da die Lochkonzentration in p-Typ Si eine Rolle für die H-Dynamik spielt, könnte eine verzögerte Regeneration auf diesen Effekt zurückzuführen sein.

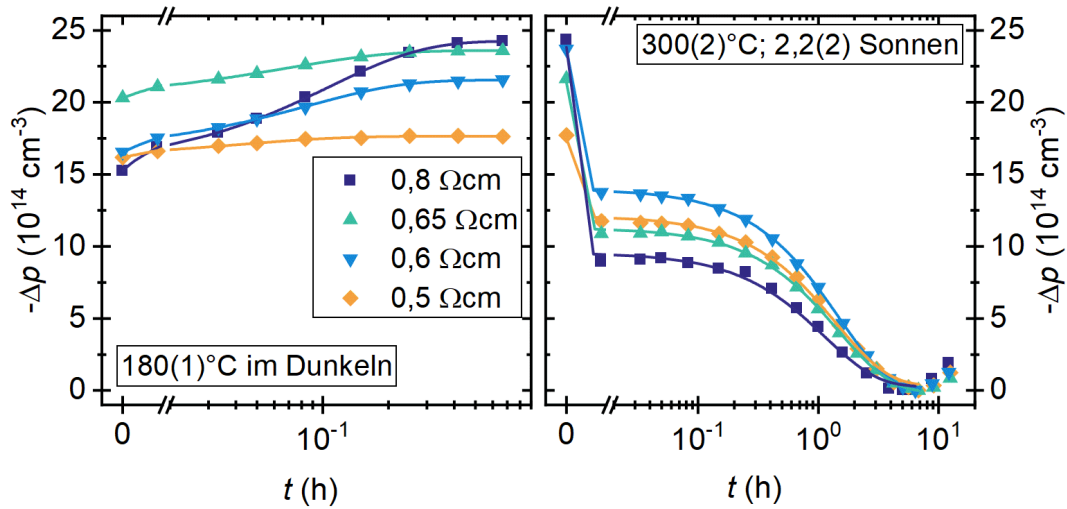


Abb. 3.37: Veränderung der Lochkonzentration $-\Delta p$ über die akkumulierte Behandlungszeit während der Paarbildung (links) und Paarauflösung (rechts) für die verschiedene Ga-Al-kodotierten Cz-Si-Wafer, die bei einer gemessenen Peak-Feuertemperatur von $T_{\text{ist,peak}} = 800(10)^\circ\text{C}$ gefeuert wurde. Die Aktivierung der Akzeptor-H-Paare erfolgte bei $180(1)^\circ\text{C}$ im Dunkeln und die Auflösung der Paare bei $300(2)^\circ\text{C}$ unter einem Photonenflussäquivalent von 2,2(2) Sonnen.

Für die Untersuchung des Bildungs- und Auflösungsvermögens der Akzeptor-H-Paare und der Bestimmung der initialen H-Spezies wurden an den verschiedenen Ga-Al-kodotierten Cz-Si-Wafern Widerstandsmessungen durchgeführt. Die Abb. 3.37 zeigt die Veränderung der Lochkonzentration $-\Delta p$ während der Bildung und Auflösung von Akzeptor-H-Paaren in Ga-Al-kodotierten Cz-Si-Wafern. Die initialen $-\Delta p$ -Konzentrationen liegen für alle Proben außer derjenigen mit einem Basiswiderstand von $0,65 \Omega\text{cm}$ ($2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) im Bereich von $1,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bis $1,6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Es lässt sich eine Zunahme des Maximalwerts von $-\Delta p$ mit sinkender Dotierstoffkonzentration erkennen. Allerdings weicht die $0,6 \Omega\text{cm}$ -Probe davon ab und zeigt gemeinsam mit der $0,8 \Omega\text{cm}$ -Probe die größte Differenz zwischen initialem und maximalem $-\Delta p$ -Wert. Eine Untersuchung mit mehreren Proben mit identischer Prozes-

sierung könnte zur genaueren Überprüfung dieser Beobachtung beitragen. Während der Behandlung der Proben bei 300(2)°C unter einem Photonenflussäquivalent von 2,2(2) Sonnen ist eine zweistufige Auflösung zu erkennen. Dieses Verhalten konnte schon in Abb. 3.10 für das B+Al-2-kodotierte und das „rein“ Al-dotierte Material beobachtet werden. Es ist anzunehmen, dass eine parallele Auflösung von GaH- und AlH-Paaren erfolgt. Für flache Akzeptor-H-Komplexe konnten Zundel und Weber [189] Bindungsenergien von $E_{b,Ga} = 1,40(3)$ eV für GaH und $E_{b,Al} = 1,44(2)$ eV für AlH bestimmen. Somit könnten sich die GaH-Paare früher auflösen als die Al-Paare, was die zweistufige Auflösung erklären könnte. Jedoch muss erwähnt werden, dass die Werte von Zundel und Weber [189] nicht unter Injektion bestimmt wurden.

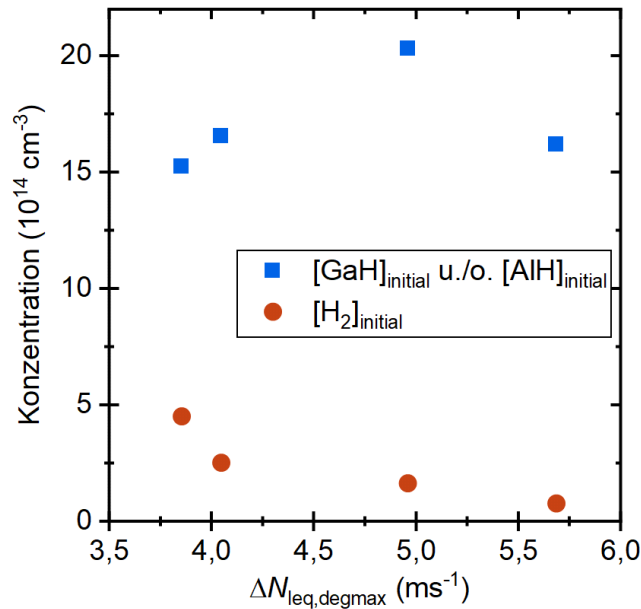


Abb. 3.38: Konzentrationen der initialen H_2 -Dimeren und der Akzeptor-H-Paare über die maximale Defektdichte während der Degradation $\Delta N_{leq,degmax}$ für die verschiedene Ga-Al-kodotierten Cz-Si-Wafer.

Die Abb. 3.38 zeigt die resultierenden Konzentrationen der initialen H_2 -Dimere und der Akzeptor-H-Paare für die verschiedenen Ga-Al-kodotierten Cz-Si-Wafer. Entgegen der Erwartung führt eine höhere $[H_2]_{initial}$ nicht zu einer höheren maximalen Defektdichte während der Degradation $\Delta N_{leq,degmax}$, sondern zeigt eher ein umgekehrtes Verhalten. Auch bei den Konzentrationen der initialen Akzeptor-H-Paare ist kein klarer Trend erkennbar. Abgesehen von der Probe mit einer $\Delta N_{leq,degmax}$ von etwa $5 ms^{-1}$ bleiben die Konzentrationen der initialen Akzeptor-H-Paare nahezu konstant. Jedoch muss beachtet werden, dass die vier untersuchten Proben nur eine

beschränkte $\Delta N_{\text{leq,degmax}}$ -Spanne von $3,5 \text{ ms}^{-1}$ bis $5,7 \text{ ms}^{-1}$ abdecken. Um den Einfluss der Dotierstoffkonzentrationen auf die Bildung und Auflösung der Akzeptor-H-Paaren besser zu untersuchen, sind Wiederholungsmessungen und eine breitere Variation der Dotierstoffkonzentrationen erforderlich.

4 Langzeitstabilität der Lebensdauer in n-Typ Si-Material

Der bisherige Fokus dieser Arbeit lag auf der Charakterisierung und dem Einfluss verschiedener Faktoren auf die Langzeitstabilität von unterschiedlichen p-Typ Si-Materialien. In den letzten Jahren wurden bedeutende Fortschritte in der Entwicklung von Solarzellen auf Basis von n-Typ Si-Wafern erzielt, die Konzepte mit höherem Wirkungsgradpotenzial ermöglichen, wie etwa die TOPCon (engl. *tunnel oxide passivated contact*)-Solarzelle [204]. Der Marktanteil von n-Typ Si-Wafern in der Solarindustrie wächst rasant und laut ITRPV 2024 [66] wird erwartet, dass n-Typ Si-Material ab 2024 eine dominierende Rolle auf dem Markt einnehmen wird. Im Gegensatz zu B-dotierten p-Typ Si-Wafern, die anfällig für BO-LID sind, weisen P-dotierte n-Typ Si-Wafer dieses Degradationsverhalten nicht auf und bieten daher ein vergleichsweise stabileres Basismaterial für die Herstellung von Solarzellen. Dabei ist zu erwähnen, dass der zwischenzeitliche Wechsel zu Ga-dotiertem Si aus einer ähnlichen Motivation heraus erfolgte. Wie jedoch in Kapitel 1.4.2 beschrieben und in dieser Arbeit (Kapitel 3.2) gezeigt, leidet auch Ga-dotiertes Si unter LeTID. Obwohl Degradationsphänomene wie LeTID hauptsächlich in p-Typ Si-Materialien untersucht wurden, zeigen mehrere Studien [19–22, 90, 205–207], dass auch in n-Typ Si ein Degradationsverhalten auftreten kann.

In diesem Kapitel wird die Langzeitstabilität der Lebensdauer von Überschussladungsträgern in nicht-diffundierten n-Typ FZ-Si-Wafern untersucht, wobei verschiedene Einflussfaktoren analysiert werden. Um die Auswirkungen thermischer Prozesse auf Degradationsmechanismen isoliert zu untersuchen, wird aufgrund der sehr geringen Verunreinigungen und Defekte FZ-Si verwendet. Nach einem Überblick der bisherigen Untersuchungen zu Degradationseffekten in n-dotiertem Si in Kapitel 4.1 wird in Kapitel 4.2 der Einfluss unterschiedlicher Behandlungsbedingungen, wie Temperatur und Injektion, betrachtet. Ein weiterer Faktor ist der H-Gehalt im Si-Volumen, der ähnlich wie bei p-Typ Si das Degradations- und Regenerationsverhalten in n-Typ Si beeinflussen kann. Dieser kann durch Variation der Feuertem-

peraturen beeinflusst werden, deren Einfluss auf die Langzeitstabilität in Kapitel 4.3 behandelt wird. Neben der Feuertemperatur wird in Kapitel 4.3.2 auch der Einfluss von Hochtemperatur-Prozessschritten, wie Tabula Rasa (TR) und/oder Getterschritten, auf das Degradations- und Regenerationsverhalten untersucht. Zur Analyse der H_2 -Konzentration (Kapitel 4.3) sowie der Defektstruktur des Si-Volumens unmittelbar nach dem Feuern (Kapitel 4.3.2) werden die FT-IR-Messungen bei tiefen Temperaturen von 5 K durchgeführt. Dabei werden Veränderungen in der Konzentration von interstitiellem Sauerstoff O_i und Leerstellen-Wasserstoff-Bindungen VH bestimmt. Zusätzlich liefert die injektionsaufgelöste Lebensdauer weitere Erkenntnisse zu den Defektparametern. Die in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse führten zu den Veröffentlichungen [208, 209].

Die Experimentplanung, Probenprozessierung, Teile der Analyse sowie die Interpretation der Ergebnisse lagen bei der Autorin.

4.1 Bisherige Untersuchungen zur Langzeitstabilität in n-Typ Silizium

Renevier et al. [19] stellten erstmals eine ladungsträgerinduzierte Degradation der Lebensdauer in Bor-diffundierten n-Typ Cz-Si-Wafern fest, die nach dem Feuern in Anwesenheit einer SiO_2/SiN_y -Passivierung auftrat. Die Proben mit beidseitiger Bor-Diffusion zeigten sowohl unter Beleuchtung als auch im Dunkeln Anzeichen von Degradation. Im Gegensatz dazu wiesen die Phosphor-diffundierten n-Typ Cz-Si Proben sowie die nicht-diffundierten Proben keine Degradation auf. Proben, die mit siliziumreichen SiN_y - oder AlO_x -Schichten passiviert wurden, zeigten unabhängig vom Emitter keine Anzeichen von Degradation, wobei diese Proben nicht ge feuert wurden. Da die Bor-diffundierten n-Typ Cz-Si Proben mit siliziumreichen SiN_y -Schichten kein Degradationsverhalten zeigten, kann die Bor-Diffusionsschicht nicht allein für die Degradation in n-Typ Si verantwortlich sein.

In den Arbeiten von Chen et al. [20, 21] wurde unter Beleuchtung ein Degradations- und Regenerationsverhalten beobachtet, wenn die n-Typ Wafer mit einer hochdotierten Schicht versehen waren. Im Gegensatz zu der Studie von Renevier et al. [19] weisen die P-diffundierten n-Typ Cz-Si-Wafer ein Degradationsverhalten auf,

jedoch ist die Degradation bei den B-diffundierten n-Typ Cz-Si-Wafer ausgeprägter. Bei der Untersuchung der Feuertemperaturabhängigkeit wurden bei höheren Feuertemperaturen höhere Defektdichten beobachtet. Aufgrund dieses Verhaltens vermuten Chen et al. [21], dass das Degradationsphänomen in n-Typ Si mit dem Wasserstoffgehalt in Zusammenhang steht, ähnlich wie es derzeit für LeTID in p-Typ Si angenommen wird. Ein vergleichbares Degradationsverhalten wurde bei Proben festgestellt, die bei erhöhten Temperaturen ohne Beleuchtung behandelt wurden, was darauf hinweist, dass der zugrunde liegende Mechanismus nicht lichtinduziert ist. Die Analyse der injektionsabhängigen Lebensdauer der B-diffundierten n-Typ Probe ergab ein asymmetrisches Verhältnis des Elektronen- zu Loch-Einfangquerschnitts von $\sigma_n/\sigma_p = 0,028(3)$. Wie bereits in Kapitel 1.4.2 beschrieben, wird der LeTID-Defekt üblicherweise als tiefer Defekt mit einem σ_n/σ_p -Verhältnis im Bereich von 20–40 identifiziert. Falls dieser Defekt in n-Typ Material in gleicher Form existiert, sollte er ein σ_p/σ_n -Verhältnis zwischen 0,025 und 0,05 aufweisen, was auf eine eher schwache Injektionsabhängigkeit hindeutet. Der von Chen et al. [21] ermittelte Wert liegt innerhalb dieses Bereichs, was darauf hindeuten könnte, dass es sich um denselben Defekt handelt, der unter typischen LeTID-Bedingungen auch in p-Typ-Material auftritt. Allerdings wurde dieser Wert an Proben mit Emittern bestimmt. Da der Emitter das Verhältnis der Einfangquerschnitte beeinflussen könnte, ist eine direkte Übertragung auf nicht-diffundierten Proben möglicherweise nicht uneingeschränkt gültig. Weitere Studien weisen ebenfalls daraufhin, dass LeTID in n-Typ mc- und Cz-Si-basiertem Material auftreten kann [90, 205, 206].

In den bisher erwähnten Studien wurde in nicht-diffundierten n-Typ Si-Wafern im Vergleich zu diffundierten n-Typ Si-Wafern keine signifikante Degradation festgestellt. Kang et al. [22] untersuchten das Degradations- und Regenerationsverhalten in nicht-diffundierten n-Typ FZ-Si-Wafern mit einem Basiswiderstand von etwa $1,6 \Omega\text{cm}$. Dabei wurde auch der Einfluss der SiN_y -Abscheidetemperatur untersucht. Es zeigte sich, dass bei einer Abscheidetemperatur von 650°C eine Degradation auftrat, während bei 100°C und 300°C keine Degradation festgestellt wurde.

Im Gegensatz dazu konnten Niewelt et al. [210] in nicht-diffundiertem n-Typ Si keine Degradation, sondern lediglich eine Regeneration unter LeTID-Bedingungen feststellen. Die Proben in dieser Studie wurden in einer O_2 -Atmosphäre bei 1050°C vorbehandelt und mit einer AlO_x -Schicht passiviert, wobei einige Proben zusätzlich ei-

ne SiN_y -Schicht erhielten. Dabei zeigten die Proben ohne SiN_y -Schicht weder eine signifikante Degradation noch Regeneration. Eine mögliche Erklärung für das Ausbleiben der Degradation im Vergleich zu den identisch prozessierten p-Typ Proben könnte darin liegen, dass die n-Typ Proben bereits direkt nach dem Feuern degradiert waren und daher nur eine Verbesserung zeigen. Diese Annahme wird durch die aufgenommenen PL-Bilder unterstützt, die zeigen, dass die n-Typ Proben unmittelbar nach dem Feuern das gleiche Muster aufweisen wie die p-Typ Proben im degradierten Zustand. Dies deutet darauf hin, dass sich in n-Typ Si mehr Defekte im aktiven Status nach dem Feuern befinden als in p-Typ Si. Zudem könnten die LeTID-Testbedingungen keine Defektpräkursoren in n-Typ FZ-Si aktivieren, was möglicherweise auf Unterschiede im Fermi-Niveau und verschiedene Ladungszustände zwischen n-Typ und p-Typ Proben zurückzuführen ist.

In der Studie von Hammann et al. [207] zeigte nicht-diffundiertes n-Typ FZ-Si unter Beleuchtung eine kontinuierliche Verbesserung der Lebensdauer, während eine im Dunkeln behandelte Probe zunächst eine Verbesserung, gefolgt von einer Verschlechterung der Lebensdauer aufwies. Auf Zellebene wurde ebenfalls ein LeTID-ähnliches Verhalten beobachtet. Chen et al. [211] berichteten eine anfängliche leichte Degradation, gefolgt von einer deutlichen Regeneration in Hochleistungszellen mit passiviertem Tunneloxidkontakt unter LeTID-Bedingungen.

Die Ursache für das Degradations- und Regenerationsverhalten von n-Typ Si ist ähnlich wie bei p-Typ Si noch nicht vollständig geklärt. Es existieren jedoch bereits vielversprechende Ansätze, beispielsweise von Chen et al. [20, 21]. Um ein besseres Verständnis der Langzeitstabilität von n-Typ Si-Wafern ohne hochdotierte Schichten zu erlangen, werden in den folgenden Kapiteln verschiedene Einflussfaktoren analysiert.

4.2 Einfluss der Behandlungsbedingungen

Im Folgenden werden der Einfluss der Behandlungstemperatur sowie der Injektion auf nicht-diffundierte n-Typ P-dotierte FZ-Si-Wafer untersucht. Dafür dienen n-Typ FZ-Si-Wafer mit einem Basiswiderstand von etwa $2,3 \, \Omega \text{ cm}$ als Ausgangsmaterial.

Nach einem HF-Ätzschritt, um mögliche Oxide an der Oberfläche zu entfernen, wurden die Proben auf beiden Seiten mit 75 nm $\text{SiN}_y\text{:H}$ mittels PECVD beschichtet. Anschließend erfolgte für die Proben ein Feuerschritt in einem Gürtelofen bei einer gemessenen Temperatur von $T_{\text{ist,peak}} = 800(10)^\circ\text{C}$. Da nicht nur die Peak-Feuertemperatur, sondern auch das gesamte Temperaturprofil das Langzeitstabilitätsverhalten beeinflusst, ist das Profil in Abb. 4.1 abgebildet. Die effektive Lebensdauer τ_{eff} wur-

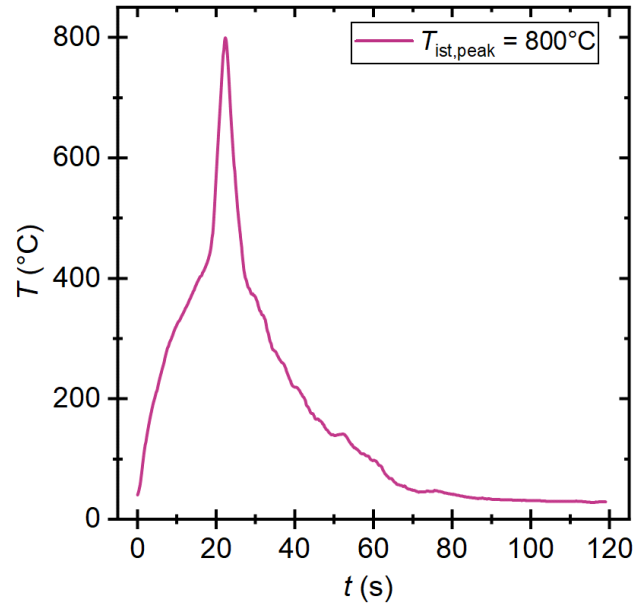


Abb. 4.1: Temperaturprofil der P-dotierten FZ-Si Probe in Abhängigkeit von der Zeit mit einer gemessenen Peak-Feuertemperatur von $T_{\text{ist,peak}} = 800(10)^\circ\text{C}$.

de bei 30°C mittels PCD gemessen. Wie bereits in Kapitel 3.1.1 erwähnt, ist ein Vergleich von Materialien mit unterschiedlicher Dotierung unter konstantem Δn nicht sinnvoll. Daher wird, analog zu den p-Typ Si-Materialien, für eine bessere Vergleichbarkeit ein fester Anteil der Dotierung verwendet, hier $\Delta n = 0,1 \cdot n_0 = 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Aus den PCD-Messungen wird ΔN_{leq} nach Gl. 2.11 ermittelt. Da ΔN_{leq} sowohl Änderungen im Volumen als auch an der Oberfläche beschreibt, wird mithilfe der Differenzanalyse [163] die maximale volumenbezogene lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq}^* ($\Delta n \rightarrow 0$) bestimmt. Die Bestimmung von j_0 erfolgt ebenfalls mittels Differenzanalyse (Kapitel 2.2.1), wobei die resultierenden Daten um den initialen Wert, der nach der Kimmerle-Methode berechnet wurde, verschoben sind.

Zur Untersuchung der Langzeitstabilität in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur wurde eine konstante Beleuchtung mit einem Photonenflussäquivalent von

0,9(1) Sonnen verwendet. Die Proben wurden dabei jeweils bei einer konstanten Temperatur im Bereich von 80(1)°C bis 130(1)°C auf einer Heizplatte behandelt. Für das Experiment unter konstanten Injektionsbedingungen wurden die Proben bei einer Heizplattentemperatur von 100(1)°C und bei zwei Injektionsniveaus, $\Delta n = 0,1 \cdot n_0 = 2,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ und $\Delta n = 9,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, behandelt. Der Behandlungsablauf der Proben unter konstanter Injektion erfolgte nach dem in Kapitel 2.2.3 beschriebenen Verfahren.

4.2.1 Variation der Behandlungstemperatur

Die Abb. 4.2 zeigt die resultierenden τ_{eff} , ΔN_{leq} , ΔN_{leq}^* und j_0 -Werte für die n-Typ FZ-Si-Wafer über die akkumulierte Behandlungszeit. Der initiale τ_{eff} -Wert liegt bei der 100(1)°C behandelten Probe mit $\sim 3,4 \text{ ms}$ höher als bei den Proben, die bei 80(1)°C, 90(1)°C und 130(1)°C behandelt wurden, deren initiale τ_{eff} -Werte $< 2,4 \text{ ms}$ liegen. Da alle vier Proben unter identischen Bedingungen prozessiert und gefeuert wurden, lässt sich diese Abweichung nur durch prozessbedingte Schwankungen erklären, die zu einer besseren Passivierung der Probe bei 100(1)°C geführt haben. Die initialen j_0 -Werte, welche mit der Kimmerle-Methode bestimmt wurden, sind bei der 100(1)°C behandelten Probe mit etwa 6 fA/cm^2 niedriger als bei den Proben, die bei 80(1)°C, 90(1)°C und 130(1)°C degradiert wurden, deren initialen j_0 -Werte innerhalb von 9 fA/cm^2 bis 25 fA/cm^2 liegen.

Unter Beleuchtung und erhöhter Temperatur bleibt τ_{eff} bei der 80(1)°C behandelten Probe bis etwa 12 h nahezu konstant. Nach dieser Zeit steigt τ_{eff} von $\sim 1,4 \text{ ms}$ auf $\sim 1,7 \text{ ms}$. Nach Erreichen der maximalen Regeneration bei etwa 76 h sinkt τ_{eff} wieder. Diese Abnahme kann aufgrund der Zunahme von j_0 der Oberfläche zugeordnet werden. Im Vergleich zur Probe, die bei 80(1)°C degradiert wurde, zeigt die bei 90(1)°C degradierte Probe zunächst eine deutlich stärkere Abnahme von τ_{eff} . Innerhalb von 0,3 h sinkt die effektive Lebensdauer von $\sim 2 \text{ ms}$ auf $\sim 1,7 \text{ ms}$.

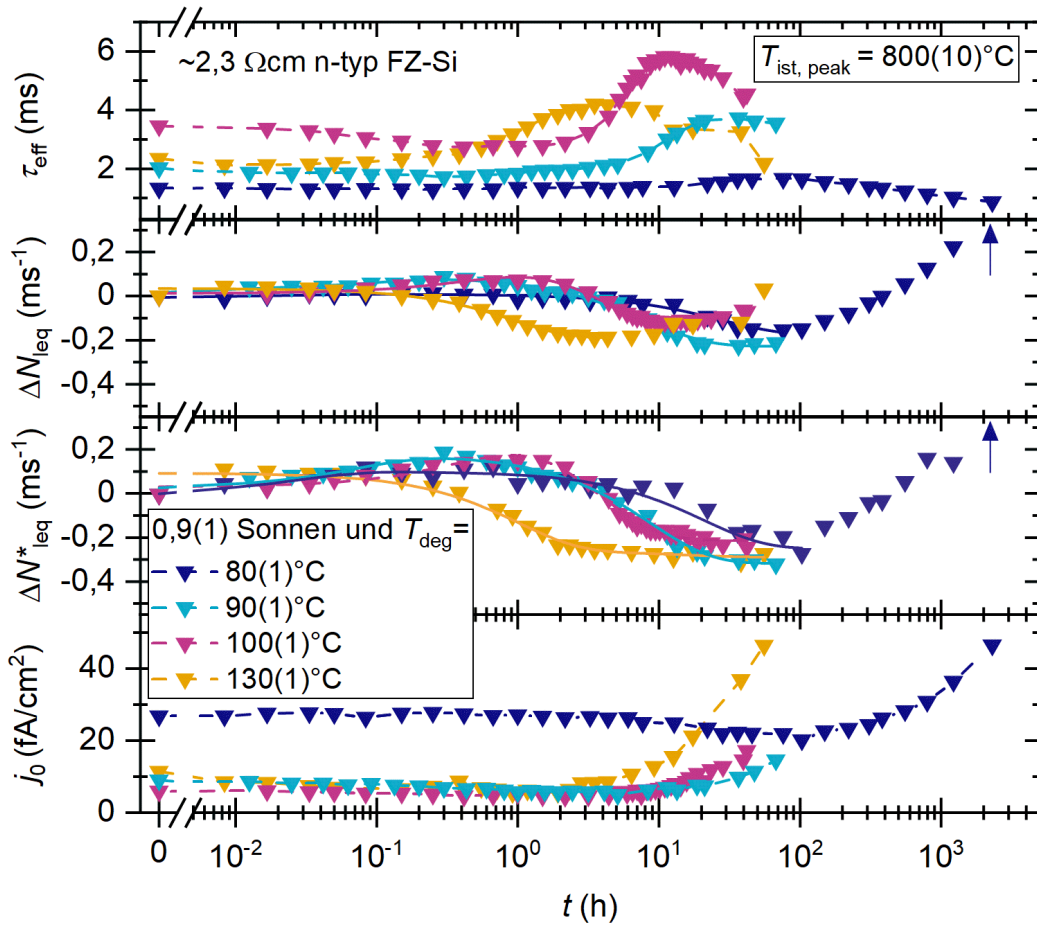


Abb. 4.2: Effektive Lebensdauer τ_{eff} , lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} mit Fit, maximale lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq}^* mit Fit und oberflächenbezogene Sättigungsstromdichte j_0 in Abhängigkeit von der akkumulierten Behandlungszeit für n-Typ FZ-Si-Wafer, die bei 800(10)°C gefeuert und bei Temperaturen zwischen 80(1)°C – 130(1)°C unter einem Photonenflussäquivalent von 0,9(1) Sonnen degradiert wurden. Die gestrichelten Linien in den Diagrammen τ_{eff} und j_0 dienen zur optischen Orientierung der Datenpunkte. Die Daten sind teilweise in [208] veröffentlicht.

Nach Erreichen der maximalen Degradation steigt τ_{eff} bis auf $\sim 3,7$ ms wieder an und übersteigt somit den initialen Ausgangswert. Einen ähnlichen Degradations- und Regenerationsverlauf zeigt sich bei der Probe, die bei 100(1)°C degradiert wurde. Bei der Probe, die bei 130(1)°C degradiert wurde, ist die Degradation kaum erkennbar. Nach 2 min, in denen τ_{eff} von 1,50 ms auf 1,48 ms sinkt, steigt τ_{eff} auf etwa 1,9 ms an.

Alle vier n-Typ FZ-Si Proben erreichen unter Beleuchtung und erhöhter Tempera-

tur τ_{eff} -Werte, die den initialen Wert übersteigen. Eine Erklärung für die schwache Degradation und die starke Regeneration könnte sein, dass die Proben bereits während des Feuerns mit der Degradation begonnen haben und deshalb danach hauptsächlich Regeneration zeigen. Diese Annahme kann durch die Beobachtungen von Niewelt et al. [210] gestützt werden.

Betrachtet man ΔN_{leq} im Zustand der maximalen Degradation im Vergleich zum Referenzpunkt, so zeigen die bei $90(1)^\circ\text{C}$ und $100(1)^\circ\text{C}$ degradierten Proben mit $\Delta N_{\text{leq,degmax}} \sim 0,09 \text{ ms}^{-1}$ bzw. $\sim 0,07 \text{ ms}^{-1}$ jeweils eine deutlichere Degradation als die beiden anderen Proben. Zum Zeitpunkt der maximalen Regeneration erreichen alle Proben, mit Ausnahme der bei $100(1)^\circ\text{C}$ degradierten Probe, Werte im Bereich $\Delta N_{\text{leq,regmax}} \geq -0,19 \text{ ms}^{-1}$. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die Oberflächendegradation zum Maximum der Regeneration beiträgt.

In der ersten Phase der Degradation und Regeneration zeigen ΔN_{leq}^* und ΔN_{leq} ein vergleichbares Degradations- und Regenerationsverhalten. Die Tatsache, dass j_0 während des gesamten Prozesses weitgehend konstant bleibt, deutet darauf hin, dass die Veränderung der Lebensdauer durch einen Volumendefekt verursacht wird. In der zweiten Degradationsphase steigt j_0 an, während ΔN_{leq}^* für die Proben, die bei $100(1)^\circ\text{C} - 130(1)^\circ\text{C}$ degradiert wurden, unverändert bleibt bzw. nicht zunimmt. Dies deutet auf einen oberflächenbedingten Defekt hin. Im Gegensatz dazu nimmt ΔN_{leq}^* bei der Probe, die bei $80(1)^\circ\text{C}$ degradiert wurde, in dieser zweiten Degradationsphase weiter zu. Da gleichzeitig j_0 ansteigt, deutet dies darauf hin, dass sowohl volumen- als auch oberflächenbezogene Effekte eine Rolle spielen.

Da kein klarer Trend in ΔN_{leq} und ΔN_{leq}^* zwischen den Proben erkennbar ist, scheint die Behandlungstemperatur keinen wesentlichen Einfluss auf die Stärke der Degradation und Regeneration zu haben. Jedoch sind die Unterschiede in den ΔN_{leq} -Werten bzw. ΔN_{leq}^* -Werten minimal, wodurch Effekte wie eine Variation der Feuertemperatur reinspielen können. Eine höhere Behandlungstemperatur beschleunigt jedoch, wie erwartet, die Regenerationskinetik. Dieses Verhalten wurde bereits bei p-Typ Si beobachtet [16]. Dabei ist jedoch unklar, ob dies ein spezifischer Effekt von LeTID ist oder ob es sich um ein allgemeines Phänomen chemischer Reaktionen handelt. Da das Degradationsverhalten bei einer Behandlungstemperatur von $100(1)^\circ\text{C}$ am stärksten ausgeprägt war, wird dieser Degradationsparameter für die weiteren Untersuchungen verwendet. Durch das Anfitten von ΔN_{leq} lassen sich die Raten für

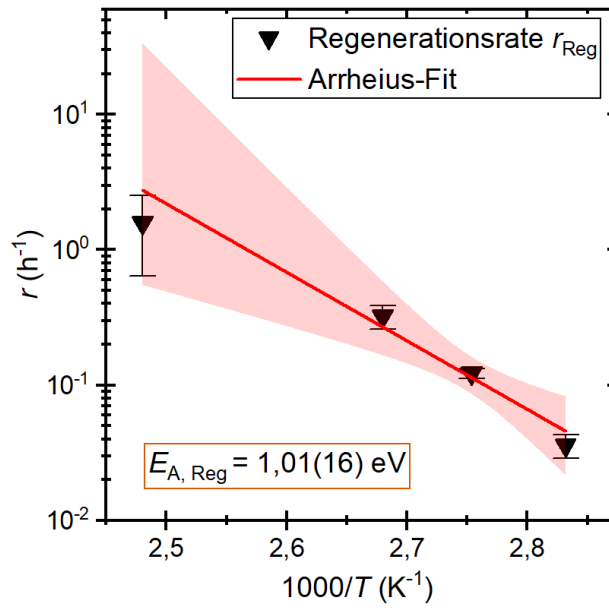


Abb. 4.3: Temperaturabhängige Regenerationsraten der n-Typ FZ-Si-Wafer mit Arrhenius-Fit. Der helle Bereich beschreibt ein Konfidenzband mit 95%.

die Degradation und Regeneration bestimmen. Für die Anpassung wurden zwei Exponentialfunktionen für den Degradations- und Regenerationsverlauf verwendet, siehe Gl. (3.4). Da die Proben, wie bereits erwähnt, schon teilweise degradiert sein könnten, ist der vollständige Degradationsverlauf eventuell nicht komplett erfasst. Zudem wird die Degradation für die bei 130(1)°C degradierte Probe bereits nach 2 min von der Regeneration dominiert. Daher werden zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A ausschließlich die Raten der Regeneration betrachtet. Eine Möglichkeit, die Defekte in den rekombinationsinaktiven Zustand A zurückzuführen (siehe Drei-Zustands-Modell in Kapitel 1.4.1), besteht darin, die Probe vor der Degradation unter Raumtemperatur und Beleuchtung zu behandeln [212]. Da dieses Erkenntnis jedoch erst nach Abschluss der Degradationsexperimente erlangt wurde, erfolgte vor der Degradation keine entsprechende Vorbehandlung der hier gezeigten Proben.

Die Abb. 4.3 zeigt die ermittelten Regenerationsraten, welche mit der Arrhenius-Gleichung Gl. (3.5) angefitet wurden, über die inversen Behandlungstemperaturen. Da die Messung unter konstanter Beleuchtung durchgeführt wurde, beziehen sich die Regenerationsraten auf unterschiedliche Injektionen. Zudem lassen sich die Prozesse der Degradation, Regeneration und Oberflächenreaktionen nicht klar vonein-

ander trennen, sodass die gemessene Regenerationsrate eine Überlagerung aus verschiedenen Teilprozessen darstellt. Aus dem Fit lässt sich für die Regeneration eine Aktivierungsenergie von $E_{A,Reg} = 1,01(16)$ eV ermitteln. Vargas et al. [206] konnten in n-Typ mc-Si für die Regeneration eine Aktivierungsenergie von $E_A = 1,34(8)$ eV bestimmen. Diese Aktivierungsenergie ist höher als die hier bestimmte $E_{A,Reg}$. Diese Abweichung lässt sich durch das verwendete Material und die Beleuchtung erklären. In der Studie von Vargas et al. [206] wurde ein Laser mit einer Intensität von 45 kW m^{-2} eingesetzt wurde, was um ein Vielfaches höher als die hier verwendete Beleuchtungsbedingung ($0,9(1)$ Sonnen $\approx 1 \text{ kW m}^{-2}$) ist. So hohe Beleuchtungsstärken könnten zu einer Temperaturerhöhung führen, die die Regenerationskinetik beeinflusst. Zudem könnten materialbedingte Unterschiede, wie eine höhere Defektdichte in mc-Si, eine Rolle spielen.

Um die hier bestimmte Aktivierungsenergie zudem mit Werten aus p-Typ Materialien zu vergleichen, werden im Folgenden Ergebnisse für Ga- und B-dotierte Si-Wafer herangezogen. Lin et al. [98] bestimmten für Ga-dotierte Cz-Si-Wafer im p-Typ Material eine Aktivierungsenergie von $E_A = 0,92(3)$ eV für die Regeneration. Unter Berücksichtigung der Messunsicherheiten stimmen dieser Wert und der hier ermittelte $E_{A,Reg}$ -Wert überein. Graf et al. [92] fanden für p-Typ B-dotierte Cz- und FZ-Si-Wafer, abhängig von der Feuertemperatur, Aktivierungsenergien im Bereich von 0,6 eV bis 0,8 eV. Diese Unterschiede lassen sich durch die unterschiedlichen Feuertemperaturen und Defekttypen erklären, wobei bei B-dotierten Cz-Si vermutlich die Überlagerung von BO-LID und LeTID eine Rolle spielt.

4.2.2 Degradation unter isoinjektiven Bedingungen

Bisher wurden die Untersuchungen bei konstanter Beleuchtung durchgeführt. Da wie schon in Kapitel 2.2.3 erwähnt, sich jedoch τ_{eff} und damit die Injektion über die Zeit verändern, ist es sinnvoller, die Experimente unter konstanter Injektion durchzuführen. Die n-Typ FZ-Si Proben wurden bei zwei unterschiedlichen Injektionslevels behandelt: einmal bei $\Delta n = 0,1 \cdot n_0 = 2,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ und einmal bei $\Delta n = 9,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Zusätzlich zur Injektionsvariation wurde eine Probe im Dunkeln degradiert, um zu prüfen, ob der Degradations- und Regenerationseffekt lichtinduziert ist.

Die Abb. 4.4 zeigt τ_{eff} , ΔN_{leq} , ΔN_{leq}^* und j_0 in Abhängigkeit von der akkumulierten Behandlungszeit für n-Typ FZ-Si-Wafer, die bei 800(10)°C gefeuert und bei 100(1)°C degradiert wurden.

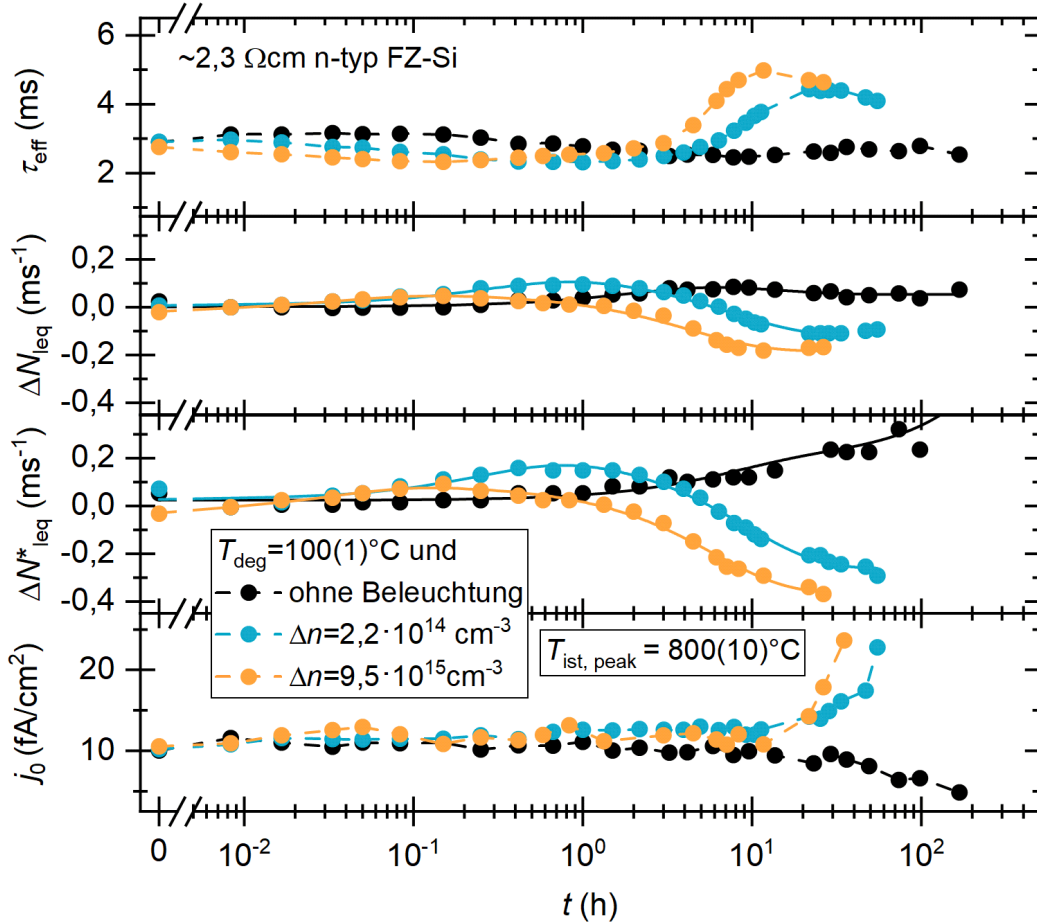


Abb. 4.4: Effektive Lebensdauer τ_{eff} , lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} mit Fit, maximale lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq}^* mit Fit und oberflächenbezogene Sättigungsstromdichte j_0 in Abhängigkeit von der akkumulierten Behandlungszeit für n-Typ FZ-Proben, die bei 800(10)°C gefeuert und bei 100(1)°C unter verschiedenen konstanten Injektionslevels oder im Dunkeln degradiert wurden. Die gestrichelten Linien in den τ_{eff} - und j_0 -Diagrammen dienen zur optischen Orientierung der Datenpunkte. Die Daten sind teilweise in [208] veröffentlicht.

Bei der Probe, die mit einer Injektion von $\Delta n = 2,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ behandelt wurde, sinkt τ_{eff} innerhalb 1 h von $\sim 2,9 \text{ ms}$ auf $\sim 2,3 \text{ ms}$. Zum Zeitpunkt des Regenerationsmaximums nach $\sim 22 \text{ h}$ steigt τ_{eff} auf $\sim 4,4 \text{ ms}$ an. Bei der Probe, die mit einer höheren Injektion behandelt wurde, setzt die Regeneration bereits nach $\sim 0,15 \text{ h}$

ein und erreicht ihr Maximum nach ~ 11 h. Wie erwartet, führt eine höhere Injektion zu einem früheren Einsetzen der Regeneration. Die Degradationsrate beträgt für die Probe, die bei höherer Injektion behandelt wurde, $27(11) \text{ h}^{-1}$, während für die Probe, die bei $\Delta n = 2,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ behandelt wurde, bei $3,2(5) \text{ h}^{-1}$ liegt. Für die Regeneration wurde eine Rate von $0,23(3) \text{ h}^{-1}$ für die Probe bestimmt, die bei $\Delta n = 9,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ behandelt wurde, während die Probe mit $\Delta n = 2,2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ eine Rate von $0,13(1) \text{ h}^{-1}$ aufweist. Somit sind die Degradations- und Regenerationsraten für die Probe, die mit einer höheren Injektion behandelt wurde, höher, was für eine schnellere Degradations- und Regenerationskinetik spricht.

Ein Vergleich der ΔN_{leq} - und ΔN_{leq}^* -Werte zeigt, dass das Maximum der Regeneration bei höherer Injektion ausgeprägter ist, während die Degradation weniger stark ausfällt als bei niedrigerer Injektion. Dies könnte darauf hinweisen, dass unter diesen Bedingungen die Regeneration dominanter ist als die Degradation, was zu einem früheren Beginn und einer stärkeren Regeneration führt. In [200] wurde festgestellt, dass das Ausmaß der Degradation in Ga-dotierten Proben auch von der Injektionsstärke abhängt, wobei niedrigere Injektionsniveaus bei Temperaturen von $T_{\text{Behandlung}} \geq 80(1)^\circ\text{C}$ zu einer stärkeren Degradation führen.

Der n-Typ Wafer, der im Dunkeln degradiert wurde, zeigt ebenfalls eine Degradation. Allerdings verläuft die Degradation in Abwesenheit von Licht langsamer als bei beleuchteten Proben und auch nach einer Behandlungsdauer von bis zu 100 h ist nur ein geringer Regenerationseffekt erkennbar. Da die Degradation auch ohne Lichteinwirkung auftritt, deutet dies darauf hin, dass der Degradationseffekt in n-Typ FZ-Si nicht lichtinduziert, sondern ladungsträgerinduziert ist.

4.3 Einfluss von Temperatur- und Prozessschritten

Neben der Behandlungsbedingung können Faktoren wie Hochtemperatur-Prozessschritte die Defekte im Si-Volumen und damit die Langzeitstabilität beeinflussen. Im ersten Teil dieses Kapitels wird der Einfluss der Peak-Feuertemperatur auf das Degradations- und Regenerationsverhalten untersucht. Analog zu den vorherigen Untersuchungen dienen $2,3 \Omega \text{ cm}$ n-Typ FZ-Si-Wafer als Ausgangsmaterial und die Probenprozessierung erfolgt nahezu identisch wie in Kapitel 4.2 beschrieben. Die

Proben werden im Bereich von $T_{\text{ist,peak}} = 700(10)^{\circ}\text{C} - 850(10)^{\circ}\text{C}$ gefeuert und bei einer Behandlungstemperatur von $100(1)^{\circ}\text{C}$ unter einem konstanten Photonenfluss-äquivalent von $0,9(1)$ Sonnen degradiert. Für die Berechnung von ΔN_{leq} wurden die τ_{eff} -Daten auf den zweiten Messpunkt normiert.

Im zweiten Teil dieses Kapitel wird der Einfluss von Hochtemperatur-Prozessschritten wie Tabula Rasa und/oder P-Gettern auf das Degradations- und Regenerationsverhalten untersucht. Die Probenprozessierung für diese Untersuchung wird im entsprechenden Abschnitt beschrieben. Um den Effekt der verschiedenen Hochtemperaturschritte auf die Defektstruktur des Si-Volumens direkt nach dem Feuern zu untersuchen, werden FT-IR Spektroskopiemessungen bei niedriger Temperatur durchgeführt.

4.3.1 Einfluss der Peak-Feuertemperatur

Langzeitstabilitätsuntersuchungen unter Beleuchtung und erhöhter Temperatur

Die in Abb. 4.5 dargestellten Daten zeigen τ_{eff} , ΔN_{leq} , ΔN_{leq}^* und j_0 der n-Typ FZ-Si Proben in Abhängigkeit der Behandlungsdauer, die bei verschiedenen Peak-Feuertemperaturen gefeuert wurden. Unter der Behandlung mit Licht und erhöhter Temperatur steigt τ_{eff} bei den Proben, die bei $700(10)^{\circ}\text{C}$ und $750(10)^{\circ}\text{C}$ gefeuert wurden, zunächst an und nimmt nach etwa $0,1\text{ h}$ leicht ab, was auf eine anfängliche Verbesserung und eine anschließende leichte Degradation hinweist.

In dieser ersten Phase steigt der initiale τ_{eff} -Wert für die 700°C gefeuerte Probe von $\sim 400\text{ }\mu\text{s}$ auf über 2 ms . Der anfängliche Anstieg der Lebensdauer ist wahrscheinlich auf eine Erhöhung der Volumen-Lebensdauer zurückzuführen, da sich die j_0 -Werte bis $t = 10^{-2}\text{ h}$ kaum ändern.

Bei den Proben, die bei $T_{\text{peak}} \geq 800(10)^{\circ}\text{C}$ gefeuert wurden, zeigt sich ein anderes Verhalten. Unter Beleuchtung und bei erhöhter Temperatur zeigen diese Proben eine Degradation ohne anfänglichen Anstieg von τ_{eff} . Dies könnte mit der verzögerten Deaktivierung von Defekten zusammenhängen, die bei niedrigeren Feuertemperaturen zunächst noch vorhanden sein könnten. Nach Erreichen der maximalen

Degradation zeigen alle Proben einen Anstieg von τ_{eff} . Während dieser Regenerationsphase konnten Lebensdauern erreicht werden, die deutlich über der initialen Lebensdauer nach dem Feuern liegen. Bei der Probe, die bei 800(10)°C gefeuert wurde, stieg τ_{eff} von 2 ms auf 6 ms.

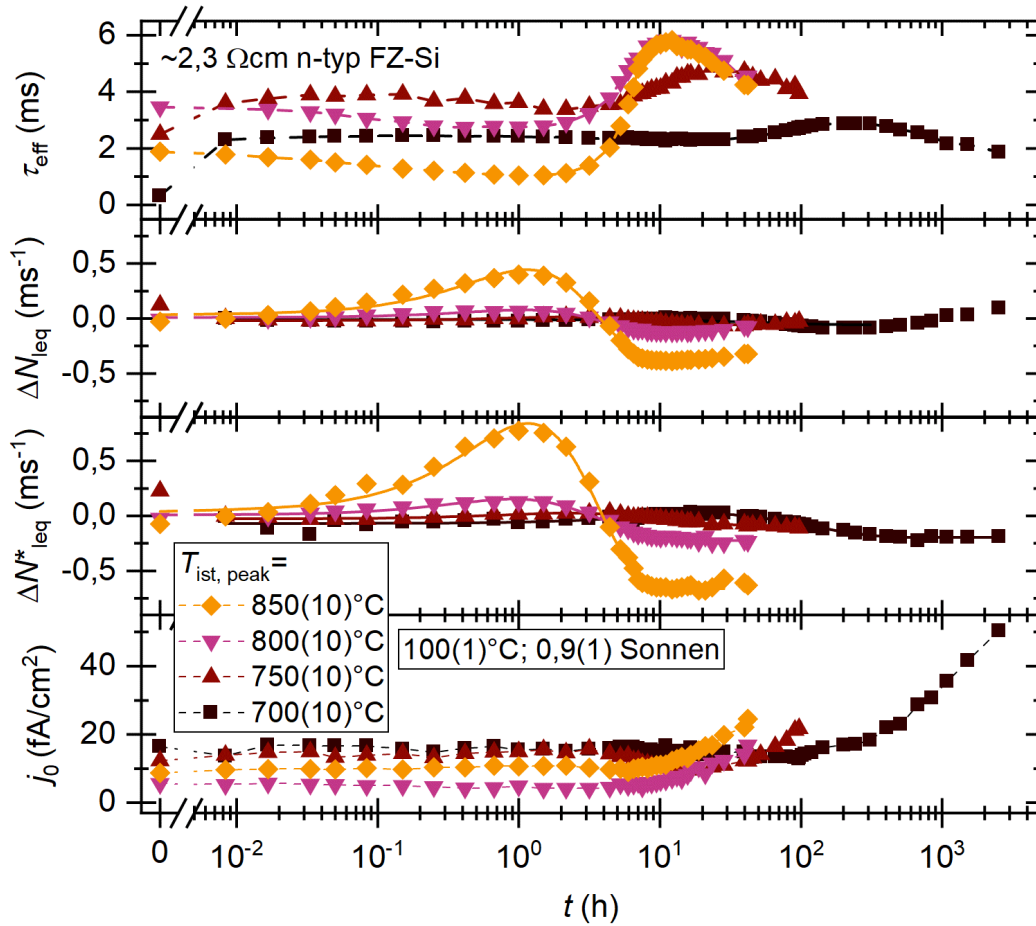


Abb. 4.5: Effektive Lebensdauer τ_{eff} , lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} mit Fit, maximale lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq}^* mit Fit und oberflächenbezogene Sättigungsstromdichte j_0 in Abhängigkeit von der akkumulierten Behandlungszeit für FZ-Si Proben, die bei 700(10)°C – 850(10)°C gefeuert wurden. Die gestrichelten Linien in den Diagrammen dienen zur optischen Orientierung der Datenpunkte. Die Daten sind veröffentlicht in [208].

Die Zunahme von ΔN_{leq}^* in der ersten Degradationsphase und die anschließende Abnahme während der Regeneration, bei gleichzeitig nahezu konstantem j_0 , weisen darauf hin, dass der Effekt höchstwahrscheinlich durch das Volumen bedingt

ist. Nach der Regeneration nimmt τ_{eff} wieder ab. Diese erneute Abnahme kann aufgrund des stetigen Anstiegs von j_0 auf eine oberflächenbedingte Degradation zurückgeführt werden.

Analog zu den Ergebnissen in Kapitel 4.2 zeigen die Proben eine schwache Degradation und eine starke Regeneration auf. Wie bereits erwähnt, könnte eine mögliche Erklärung darin liegen, dass die Proben schon während des Feuerns mit der Degradation begonnen haben und daher anschließend hauptsächlich Regeneration zeigen, was durch die Beobachtungen von Niewelt et al. [210] gestützt wird. Eine höhere Feuertemperatur ermöglicht auch ein schnelleres Erreichen der maximalen Regeneration, was hier nicht auf die Injektion zurückgeführt werden kann.

Aus ΔN_{leq} in Abb. 4.5 ist ersichtlich, dass eine höhere Peak-Feuertemperatur zu einem ausgeprägteren Degradations- und Regenerationsverhalten führt. Diese Beobachtung konnte auch an n-Typ Si-Wafern mit hochdotierten Schichten gezeigt werden [21]. Beim Vergleich von $\Delta N_{\text{leq,degmax}}$ im Zustand der maximalen Degradation mit dem Referenzpunkt beträgt der Wert für die bei 850(10)°C gefeuerte Probe etwa $\sim 4 \text{ ms}^{-1}$, während er für Proben mit $T_{\text{peak}} \leq 750(10)^\circ\text{C}$ unter $\sim 0,05 \text{ ms}^{-1}$ bleibt.

In der Studie von Kang et al. [22] wurde festgestellt, dass die Defektdichten in n-Typ Wafern im Vergleich zu gleich behandelten p-Typ Wafern geringer sind. Daher scheint die Degradationsintensität in n-Typ Material geringer zu sein als in p-Typ Material. Es ist jedoch zu beachten, dass ein direkter Vergleich möglicherweise nicht vollständig gerechtfertigt ist, da sich die Defektenergielevel und/oder die Einfangquerschnitte für Elektronen und Löcher zwischen n-Typ und p-Typ Si unterscheiden können. Zudem könnte der Defekt, der die Degradation in n-Typ Si verursacht, grundsätzlich ein anderer sein als der in p-Typ Si. Bei p-Typ Si wurde gezeigt, dass die H-Eindiffusion aus Passivierschichten und der daraus resultierende H-Gehalt im Si-Volumen bei höheren Feuertemperaturen zunimmt [92, 100, 131]. Es stellt sich daher die Frage, ob dies auch für n-Typ Si zutrifft. Um diese Behauptung zu überprüfen, werden FT-IR Messungen bei niedriger Temperatur durchgeführt, mit denen die lokalen Schwingungsmoden (LVM, engl. *local vibrational mode*) von H₂-Molekülen gemessen werden können.

Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

Die Probenprozessierung für die FT-IR Messungen basiert auf dem in [213] beschriebenen Konzept. Nachdem die n-Typ FZ-Proben bei verschiedenen Temperaturen gefeuert wurden, wurden die Wafer auf eine Größe von $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ gesbrochen. Durch Stapeln der Waferstücke wird ein Quader von $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ gebildet, der eine Absorptionsweglänge von 10 mm hat und gleichzeitig den Querschnitt auf 5 mm vergrößert. Zur Bestimmung der H_2 -Konzentration im Si-Volumen wird die Fläche der Peaks berechnet und mit dem Kalibrierungsfaktor $A_{\text{H}_2} = (8,0 \pm 0,1) \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-1}$ multipliziert [214, 215].

Die Abb. 4.6 (links) zeigt den Absorptionskoeffizienten für die unterschiedlich gefeuerten Proben. Zusätzlich dient ein unprozessierter n-Typ FZ-Wafer als Referenz. Die LVM von H_2 konnte für die bei $700(10)^\circ\text{C}$ gefeuerte Probe nicht nachgewiesen werden. Es ist zu beobachten, dass eine höhere Feuertemperatur zu ausgeprägteren Absorptionspeaks führt, was auf eine erhöhte H_2 -Konzentration im n-Typ Si-Volumen hinweist. Um eine mögliche Korrelation zwischen dem initialen H_2 -Gehalt und der

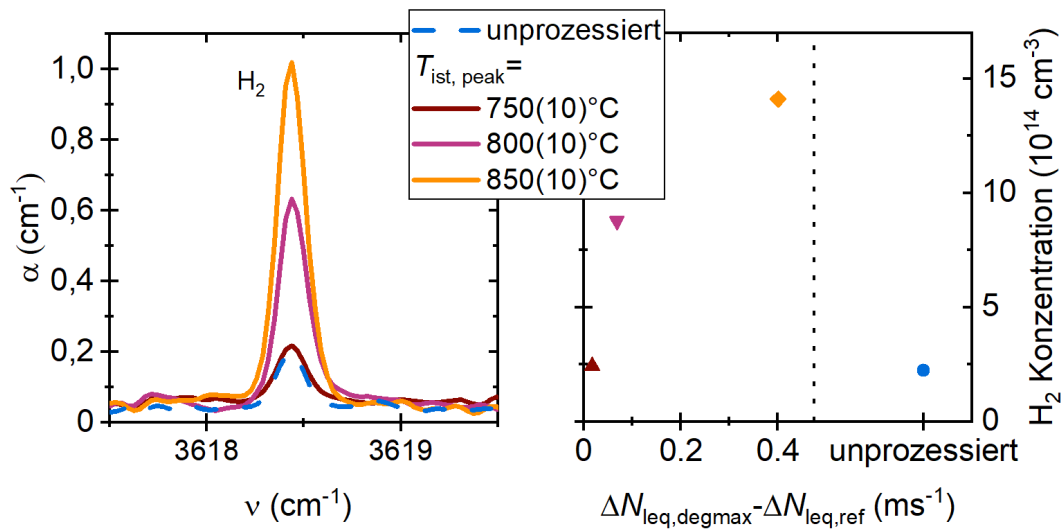


Abb. 4.6: IR-Absorptionskoeffizientenspektren von H_2 bei $3618,4\text{ cm}^{-1}$ für n-Typ FZ-Si Proben, gefeuert bei $700(10)^\circ\text{C}$ – $850(10)^\circ\text{C}$ (links). Initiale H_2 -Konzentrationen in Abhängigkeit von der Differenz der Defektdichte bei maximaler Degradation $\Delta N_{\text{leq,degmax}}$ relativ zur Defektdichte am Referenzpunkt $\Delta N_{\text{leq,ref}}$ für die unterschiedlich gefeuerten n-Typ FZ-Si Proben (rechts). Hier wird eine unprozessierte n-Typ FZ-Si Probe als Referenz verwendet. Die Daten sind teilweise in [208] veröffentlicht.

Lebensdauerermessung herzustellen, wird in Abb. 4.6 (rechts) die initiale H_2 -Konzen-

tration gegen die Differenz der Defektdichte bei maximaler Degradation relativ zur Defektdichte am Referenzpunkt aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass höhere Defektdichten mit höheren H_2 -Anfangskonzentrationen einhergehen. Dies deutet darauf hin, wie bereits in [21] vermutet, dass der H-Gehalt in n-Typ Si am Degradationsprozess beteiligt ist. Die spezifischen Wasserstoffkomplexe, die direkt mit dem LeTID-Defekt verbunden sind, wurden in der Studie jedoch nicht eindeutig identifiziert. Simon et al. [134] stellten eine lineare Beziehung zwischen der initialen H_2 -Konzentration und der Defektdichte bei maximaler Degradation $\Delta N_{\text{leq,degmax}}$ in Ga-dotierten Si-Wafern fest. Obwohl bei den n-Typ FZ-Proben aufgrund der begrenzten Datenlage keine eindeutige lineare Korrelation zwischen der initialen H_2 -Konzentration und $\Delta N_{\text{leq,degmax}}$ erkennbar ist, siehe Abb. 4.6 (rechts), deutet ein klarer Trend darauf hin, dass bei höheren H_2 -Konzentrationen auch höhere Werte von $\Delta N_{\text{leq,degmax}}$ auftreten. Die initiale H_2 -Konzentration der 750(10)°C gefeuerten Probe ist im Vergleich zur unprozessierten Referenzprobe fast gleich. Es ist möglich, dass ein Teil des bereits vorhandenen Wasserstoffs entweicht und durch neu eingebrachten Wasserstoff ersetzt wird. Somit verursachen Temperaturen von $T_{\text{peak}} \approx 750(10)^\circ\text{C}$ keinen signifikanten Anstieg der initialen H_2 -Konzentration im Volumen des verwendeten FZ-Si-Materials. Neben der Peak-Feuertemperatur ergaben die FT-IR Messungen in [207], dass der Wasserstoffgehalt auch von der Abkühlrampe des Feuerprozesses beeinflusst wird, wobei eine langsamere Abkühlrampe zu einer geringeren H_2 -Konzentration führt.

Analyse der Injektionsabhängigkeit über Shockley-Read-Hall

Die Volumen-Rekombination ist mit spezifischen Defekten verbunden und kann durch die SRH-Theorie von [49, 50] beschrieben werden. Dabei scheint die SRH-Theorie für diese Messdaten anwendbar zu sein, gewährleistet aber nicht in jedem Fall eine präzise Beschreibung. Wie schon in Kapitel 1.2.2 aufgeführt, beschreibt diese Theorie die Rekombination an Punktdefekten mit einem einzigen Energieniveau E_{def} innerhalb der verbotenen Bandlücke, das Elektronen und Löcher auf einer Zeitskala einfängt, die durch die Einfangzeitkonstanten τ_n und τ_p gegeben ist. Die zugehörige Lebensdauer ist gegeben durch die Gl. (1.31). Die Untersuchung der Injektionsabhängigkeit von ΔN_{leq} kann weitere Informationen über die defektspezifischen Parameter E_{def} und das τ_n/τ_p -Verhältnis liefern [43, 216, 217].

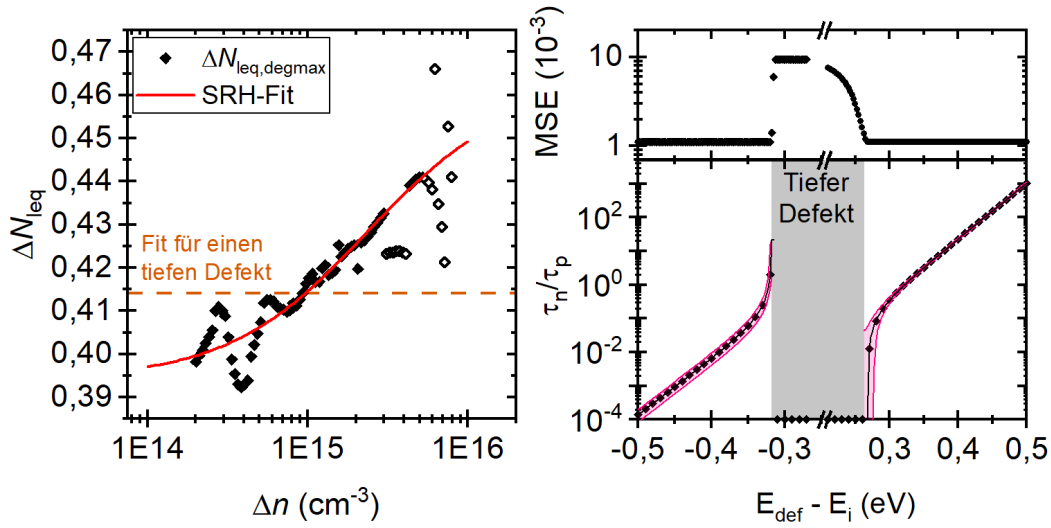


Abb. 4.7: (Links): Injektionsabhängige Defektdichte bei maximaler Degradation $\Delta N_{\text{leq,degmax}}$ mit Fit für eine n-Typ FZ-Si Probe, die bei 850(10)°C gefeuert wurde. Die orangene gestrichelte horizontale Linie zeigt die Analyse unter der Annahme eines tiefliegenden SRH-Defekts. Dabei wurde ein Symmetriefaktor verwendet, der vom p-Typ Si auf den n-Typ Si übertragen wurde. (Rechts): Das Verhältnis τ_n/τ_p und MSE gegen die Differenz zwischen dem Defektenergieniveau E_{def} und dem intrinsischen Energieniveau E_i . Die magentafarbenen Bereiche zeigen den minimalen und maximalen Wert für die jeweiligen τ_n/τ_p . Die Daten sind veröffentlicht in [208].

Zu diesem Zweck wird die Injektionsabhängigkeit der Defektdichte bei maximaler Degradation $\Delta N_{\text{leq,degmax}}$ für die bei 850(10)°C gefeuerte Probe untersucht, siehe Abb. 4.7 (links). Die Schwankungen in den Daten können auf die PCD-Lebensdauerermessungen zurückgeführt werden. Trotz der Fluktuationen ist der Trend eines steigenden ΔN_{leq} mit höherer Injektion erkennbar. Nach der Arbeit von Herguth [52] nimmt ΔN_{leq} bei einem tiefen SRH-Defekt mit der Injektion ab, während es im Falle eines flachen Defekts umgekehrt ist und ΔN_{leq} mit der Injektion ansteigt. Da die ΔN_{leq} -Daten in Abb. 4.7 (links) einen steigenden Trend mit der Injektion zeigen, kann geschlossen werden, dass es sich hier nicht um einen tiefen SRH-Defekt handelt. Die gestrichelte horizontale Linie in Abb. 4.7 (links) zeigt die Analyse unter der Annahme eines tiefliegenden SRH-Defekts. Die Parameter τ_p , E_{def} und das Verhältnis τ_n/τ_p werden durch Anpassung von $\Delta N_{\text{leq}} = 1/\tau_{\text{def}}$ bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.7 (rechts) dargestellt. Wie es für einen flachen Defekt typisch ist, liefert der Anpassungsalgorithmus mehrdeutige Ergebnisse, da eine Vielzahl von E_{def} - und τ_n/τ_p -Kombinationen fast den gleichen minimalen mittleren quadratischen Fehler (MSE, engl. *mean square error*) ergeben. Der vergleichsweise hohe minimale MSE für

tiefe Energieniveaus spiegelt die oben erwähnte Tatsache wider, dass ein tiefes Energieniveau einen abnehmenden Trend bei der Injektion impliziert und der minimale MSE dann durch einen fast horizontalen Trend erreicht wird, der nicht sehr gut zu den Daten passt. Daraus lässt sich schließen, dass der entstehende Defekt während der Degradation entweder ein Energieniveau nahe der Valenzbandkante $E_{\text{def}} < E_V + 0,25 \text{ eV}$ oder nahe der Leitungsbandkante $E_{\text{def}} > E_L - 0,29 \text{ eV}$ aufweist. Bei Energien mit niedrigen MSE-Werten schwankt das Verhältnis τ_n/τ_p über mehrere Größenordnungen, sodass in diesem Experiment keine genauen Werte dafür angegeben werden können. Der in Abb. 4.7 dargestellte pinke Bereich repräsentiert den τ_n/τ_p -Bereich, in dem sich der MSE-Wert verdoppelt. Eine präzisere Bestimmung der Defektparameter ist allein anhand injektionsabhängiger Lebensdauerdaten nicht möglich und würde entweder eine Variation der Dotierung oder der Temperatur erfordern.

In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass das τ_n/τ_p -Verhältnis proportional zum Einfangquerschnittsverhältnis σ_p/σ_n ist und darüber Auskunft gibt, ob Elektronen oder Löcher leichter eingefangen werden. Ein hoher τ_n/τ_p -Wert (nahe der Leitungsbandkante) deutet wahrscheinlich auf einen negativ geladenen Defekt hin, der möglicherweise seinen Ladungszustand zwischen $-/-$ oder $-/0$ wechselt, wodurch er überwiegend Löcher anzieht und möglicherweise Elektronen abstößt. Im Gegensatz dazu weist ein niedriger Wert (nahe der Valenzbandkante) vermutlich auf einen positiv geladenen Defekt hin, der zwischen $0/+$ oder $+ /++$ wechselt und vorwiegend Elektronen anzieht. Über solche Defekte wurde bereits in n-Typ Materialien berichtet, allerdings meist im Zusammenhang mit prozessbedingter Degradation durch Hochtemperaturschritte, wie z.B. Tabula Rasa (siehe Kapitel 4.3.2). Es bleibt daher unklar, ob diese Defekte identisch mit denjenigen sind, die hier während des Niedertemperatur-Annealings entstehen. Dennoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass eine stark verzögerte Relaxation eines bei hoher Temperatur erzeugten „eingefrorenen“ Zustands in Richtung des Niedertemperatur-Gleichgewichts beobachtet wird. Walter et al. [218] analysierten beispielsweise die injektionsabhängigen Lebensdauern von n-Typ Cz-Si-Materialien aus zwei verschiedenen Ingots unter Verwendung der SRH-Theorie und identifizierten dabei zwei Defektzentren: eines mit $E_L - E_{\text{def}}$ bzw. $E_{\text{def}} - E_V > 0,3 \text{ eV}$ und ein weiteres mit $E_L - E_{\text{def}}$ bzw. $E_{\text{def}} - E_V < 0,2 \text{ eV}$. Ochoa et al. [219] identifizierten ebenfalls einen Defekt, der durch $E_L - E_{\text{def}}$ bzw. $E_{\text{def}} - E_V > 0,3 \text{ eV}$ gut beschrieben wird und eine hohe Einfangsymmetrie

aufweist, die möglicherweise mit Leerstellen zusammenhängt. Dieser Defekt könnte gut zu diesen Beobachtungen passen.

Es könnte auch die Vermutung bestehen, dass es sich um denselben Defekt handelt, der unter typischen LeTID-Bedingungen in p-Typ Material auftritt. Dieser Defekt wird in der Regel als tiefer Defekt mit einem σ_n/σ_p -Verhältnis (n über p) im Bereich von 26 bis 36 beschrieben [104]. Sollte dieser Defekt in n-Typ Material in gleicher Weise vorhanden sein, wäre ein σ_p/σ_n -Verhältnis (p über n) zwischen 0,028 und 0,038 zu erwarten, was auf eine relativ geringe Injektionsabhängigkeit hindeutet. Sollte es sich jedoch tatsächlich um einen tiefen SRH-Defekt handeln, wäre dieser nicht mit dem hier beobachteten Anstieg von ΔN_{leq} vereinbar.

In der Studie von Vargas et al. [105] wurden die Rekombinationsparameter von multikristallinen p-Typ Si-Wafern mithilfe temperatur- und injektionsabhängiger Lebensdauerspektroskopie ermittelt. Dabei wurden Defektniveaus von $E_{\text{def}} - E_i = (-0,32 \pm 0,05)$ eV und $E_{\text{def}} - E_i = (-0,21 \pm 0,05)$ eV mit $\sigma_n/\sigma_p = 56(23)$ bzw. $\sigma_n/\sigma_p = 49(21)$ im unteren bzw. oberen Bereich der Bandlücke identifiziert. Unter der Annahme, dass sich der Defekt im unteren Bandlückenbereich befindet, stimmen unsere Daten gut überein. Es ist jedoch zu beachten, dass der MSE-Wert auf diesem Defektniveau deutlich ansteigt.

Lebensdauermessungen an n-Typ Cz-Si

Der Einfluss der Feuertemperatur auf das Degradations- und Regenerationsverhalten wurde auch an n-Typ Cz-Si-Wafern untersucht. Als Ausgangsmaterial dienten $\sim 1 \Omega \text{ cm}$ P-dotierte n-Typ Cz-Si-Wafer. Nach der Entfernung des Sägeschadens mit KOH und einem Reinigungsprozess, wurden die Proben beidseitig mit $\text{SiN}_y\text{:H}$ mittels PECVD passiviert. Die Proben wurden anschließend im Bereich von $T_{\text{ist,peak}} = 750(10)^\circ\text{C} - 850(10)^\circ\text{C}$ gefeuert und bei einer Behandlungstemperatur von $100(1)^\circ\text{C}$ unter einem konstanten Photonenflussäquivalent von 0,9(1) Sonnen degradiert.

Die Abb. 4.8 zeigt τ_{eff} , ΔN_{leq} , ΔN_{leq}^* und j_0 der n-Typ Cz-Si Proben, die bei verschiedenen Peak-Temperaturen gefeuert wurden. Das gleiche Verhalten, dass eine höhere Peak-Feuertemperatur zu einer stärkeren Degradation und einem stärkeren Regenerationsverhalten führt, konnte auch bei n-Typ Cz-Si-Wafern beobachtet werden.

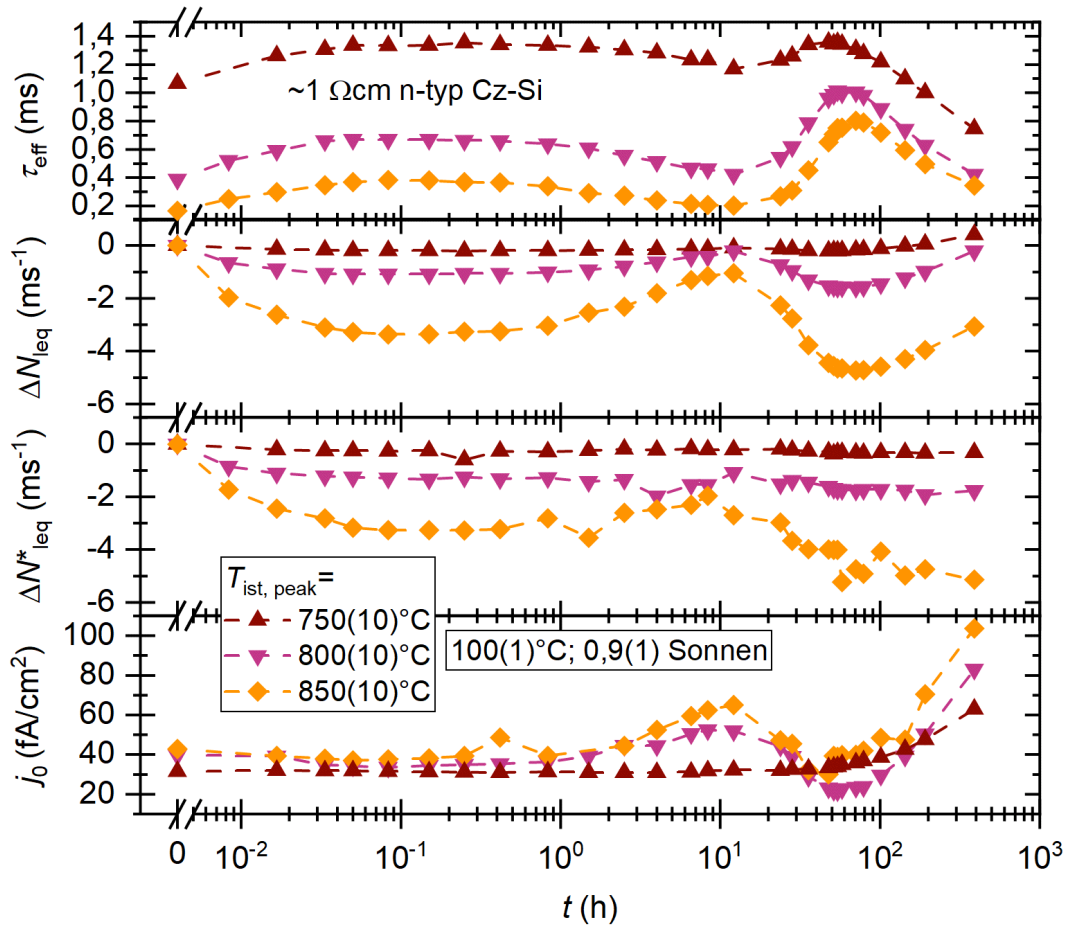


Abb. 4.8: Effektive Lebensdauer τ_{eff} , lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} mit Fit, maximale lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq}^* mit Fit und oberflächenbezogene Sättigungsstromdichte j_0 in Abhängigkeit von der akkumulierten Behandlungszeit für Cz-Si Proben, gefeuert bei 750(10)°C – 850(10)°C. Die Linien in den Diagrammen dienen zur optischen Orientierung der Datenpunkte. Die Daten sind teilweise in [208] veröffentlicht.

Im Gegensatz zu den FZ-Si-Wafern zeigen die Cz-Si-Wafer, die bei höheren Temperaturen gefeuert wurden, ebenfalls zunächst einen Anstieg von τ_{eff} und dann eine Degradationsphase. Die erste Phase ist bei höheren Feuertemperaturen stärker ausgeprägt. Während des anfänglichen Anstiegs und der Degradation von τ_{eff} sowie der anschließenden Regenerationsphase bleibt j_0 nahezu konstant. Nach $t > 60$ h ist jedoch ein stetiger Anstieg von j_0 zu verzeichnen und ΔN_{leq}^* zeigt keine Zunahme, was auf eine oberflächenbedingte Degradation während der zweiten Degradationsphase hindeutet. Der scheinbare Anstieg von j_0 bei $t \approx 10$ h kann auf ein Messarte-

fakt zurückgeführt werden. Eine mögliche Erklärung für den anfänglichen Anstieg von τ_{eff} bei Proben mit höheren Feuertemperaturen könnte sein, dass zusätzliche und andere Defekte in Cz-Si im Vergleich zu FZ-Si vorhanden sind. Zudem könnten die Proben bereits teilweise degradiert sein, wobei höhere Feuertemperaturen das Verhältnis der Defekte zwischen den Zuständen verändern können. Somit sind mindestens vier Zustände erforderlich oder es handelt sich um einen anderen Defekt, wobei beide Prozesse parallel ablaufen. Hinzu kommt, dass die Cz-Si-Wafer eine höhere Basisdotierung aufweisen, was einen direkten Vergleich weniger sinnvoll macht.

4.3.2 Temperaturbehandlung vor dem Feuerprozess

Einfluss von Tabula Rasa

Wie bereits erwähnt, entwickelt sich der Markt zunehmend in Richtung n-Typ Solarzellenkonzepte wie TOPCon. Diese Technologien beinhalten Hochtemperaturschritte während des Zellherstellungsprozesses, die die Defektstruktur der Siliziumwafer beeinflussen können. Hochtemperaturprozesse wie die Bor-/Phosphor-Diffusion und die thermische Oxidation führen zur Bildung von Silizium-Sauerstoffpräzipitaten (oder Silizium-Sauerstoff-Agglomeraten), die aus kleinen Clustern von interstitiellem Sauerstoff (O_i) entstehen und mit Leerstellen interagieren [220]. Da Silizium-Sauerstoff-Agglomerate sowohl als Rekombinationszentren als auch als interne Getterstellen fungieren können [221], kann dies die Effizienz der resultierenden Solarzellen negativ beeinflussen [222, 223]. Ein kurzer Hochtemperaturschritt bei einer maximalen Temperatur von $\geq 1050^\circ\text{C}$, bekannt als Tabula Rasa (TR) [224], kann diese Silizium-Sauerstoff-Agglomerate und Keimbildungsstellen auflösen [225]. Die Beseitigung dieser Agglomerate während des TR-Prozesses kann zur Verbesserung der Lebensdauer der Minoritätsladungsträger τ_{bulk} führen [226]. Neben der Auflösung von Silizium-Sauerstoff-Agglomeraten führt der TR-Schritt zur Bildung von Si-Leerstellen und/oder Si-Zwischengitteratome (Frenkel-Paare) [220]. Beide Spezies sind bei hohen Temperaturen recht mobil, aber aufgrund unterschiedlicher Diffusionskoeffizienten, $D_i \sim 10^{-4} \text{ cm s}^{-2}$ für die Zwischengitteratome [39] und $D_V \sim 10^{-5} \text{ cm s}^{-2}$ für die Leerstellen [39, 40], erreichen mehr Zwischengitteratome als Leerstellen die Oberfläche und rekombinieren dort, was zu einem leerstellenreichen Vo-

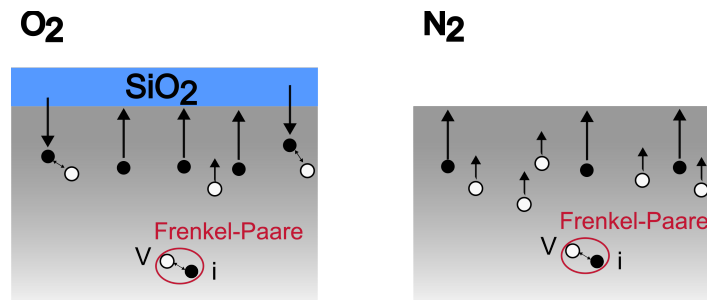


Abb. 4.9: Schematische Darstellung der atomaren Mechanismen, die während der TR-Behandlung in einer O₂-Umgebung (links) und einer N₂-Umgebung (rechts) ablaufen sollen. Die geschlossenen Kreise repräsentieren Zwischengitteratome (i), während die offenen Kreise für Leerstellen (V) stehen.

lumen führt. Wenn der TR-Prozess jedoch in einer oxidierenden Atmosphäre erfolgt und eine SiO₂-Schicht aufwächst, werden an der Oberfläche Zwischengitteratome freigesetzt [227, 228], die ins Volumen diffundieren und dort mit Leerstellen rekombinieren, was zu einem leerstellenarmen Volumen führt [229, 230]. Die anschließende schnelle Abkühlung der Si-Wafer verhindert die Bildung neuer Frenkel-Paare und bewirkt ein Einfrieren des ungleichmäßigen Verhältnisses der intrinsischen Defekte. Eine schematische Darstellung der atomaren Mechanismen, die während der TR-Behandlung in einer O₂- und N₂-Umgebung hypothetisch ablaufen können, ist in Abb.4.9 dargestellt. Hierbei muss erwähnt werden, dass die Diffusionskoeffizienten der Leerstellen und Zwischengitteratome sehr temperaturabhängig sind und der Arrhenius-Gleichung folgen, wodurch die Defektmobilität beeinflusst wird.

Es wurde gezeigt, dass der TR-Prozess die prozessbedingte Degradation in n-Typ Cz-Si-Wafern verringern kann [220] und dass die Verringerung der Ladungsträgerlebensdauer mit intrinsischen Defekten wie Leerstellen, Zwischengitteratomen und deren Aggregaten zusammenhängt [219, 220]. Um ein besseres Verständnis für die Langzeitstabilität von n-Typ Si-Wafern zu gewinnen, wird in diesem Abschnitt der Einfluss von Hochtemperatur-Prozessschritten, wie dem TR-Verfahren und/oder dem P-Gettern, auf das Degradations- und Regenerationsverhalten untersucht. Zur Untersuchung der Auswirkungen dieser Hochtemperaturprozesse auf die Defektstruktur des Si-Volumens direkt nach dem Feuern werden FT-IR Messungen bei niedriger Temperatur durchgeführt. Dabei wird die Veränderung der Konzentration von interstitiellem Sauerstoff O_i sowie Leerstellen-Wasserstoff (VH)-Bindungen analysiert.

Probenprozessierung

Als Basismaterial werden 250 μm dicke, phosphordotierte n-Typ FZ-Si-Wafer mit einem Basiswiderstand von etwa $2,3 \Omega \text{ cm}$ verwendet. Nach einem HF-Ätzschritt werden die Proben, mit Ausnahme einer Referenzgruppe, entweder einem TR-Schritt, einem P-Getterschritt (G) oder einer Kombination aus beidem (TR+G) unterzogen. Der TR-Prozessschritt erfolgt bei 1050°C für etwa 30 min in einer O_2 -Atmosphäre und die Proben werden anschließend bei 800°C entladen. Nach einem weiteren HF-Ätzschritt durchlaufen die TR+G- und G-Proben einen Getterschritt über eine POCl_3 -Diffusion bei 837°C . Anschließend werden alle Proben mit KOH geätzt, um die hochdotierten Schichten zu entfernen und eine einheitliche Dicke zu erreichen, sodass für alle Proben dasselbe Temperaturprofil beim Feuern gilt. Nach einem Reinigungsschritt erhalten die Proben auf Vorder- und Rückseite eine 75 nm dicke $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schicht mittels PECVD zur Oberflächenpassivierung. Abschließend werden die Proben in einem Gürtelofen bei einer gemessenen Peak-Temperatur von $T_{\text{ist,peak}} = 800(10)^\circ\text{C}$ gefeuert. Das Temperaturprofil ist in Abb. 4.1 dargestellt. Anschließend werden die Proben bei einer Behandlungstemperatur von $100(1)^\circ\text{C}$ unter einem konstanten Photonenflussäquivalent von 0,9(1) Sonnen degradiert. Um die Langzeitstabilität ohne Beleuchtung zu untersuchen, wurden identisch prozessierte Proben im Dunkeln bei einer Temperatur von $100(1)^\circ\text{C}$ degradiert. Zur Untersuchung der Auswirkungen dieser Hochtemperaturprozesse auf die Defektstruktur des Si-Volumens direkt nach dem Feuern werden an Schwesterproben FT-IR Messungen bei niedrigerer Temperatur durchgeführt. Die Probenprozessierung für die FT-IR Messung erfolgt analog zu dem in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Verfahren.

Untersuchungen vor der Behandlung unter Licht und erhöhter Temperatur

Trotz der eher geringen Sauerstoffkonzentration in FZ-Si konnten die lokale Schwingungsmode LVM des interstitiellen Sauerstoffs O_i mittels FT-IR identifiziert werden. Die Abb. 4.10 (links) zeigt die Absorptionskoeffizientenspektren im Bereich der LVM von O_i für die unterschiedlich prozessierten Proben. Neben der prozessierten und gefeuerten Referenzprobe dient ein unprozessierter, direkt aus der Box entnommener n-Typ FZ-Si-Wafer als Vergleich. Die FT-IR Messungen zeigen drei Peaks für O_i , wobei die gemessenen O_i -Peaks bei der Probe mit einem TR-Schritt

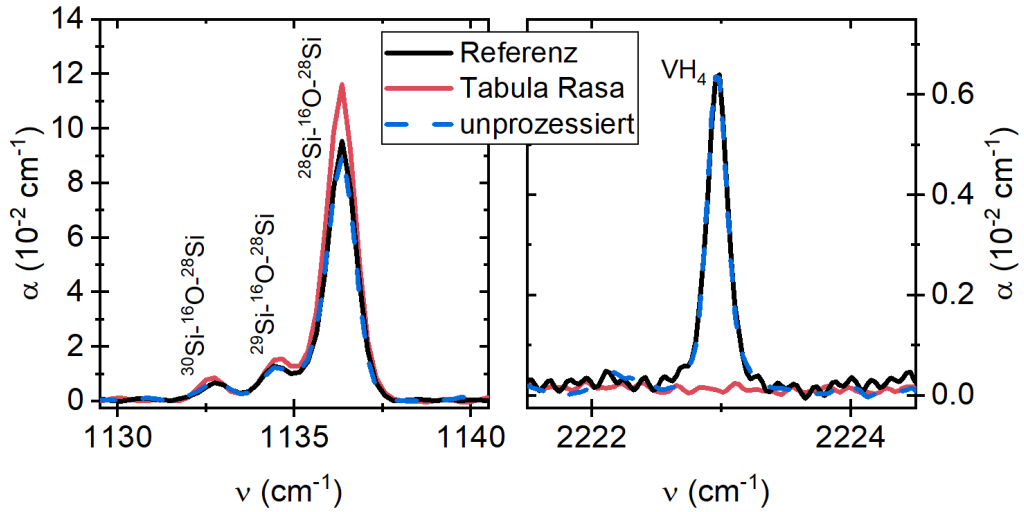


Abb. 4.10: IR-Absorptionskoeffizientenspektren von O_i (links) bei 1132 cm^{-1} bis 1138 cm^{-1} und von VH_4 (rechts) bei 2223 cm^{-1} für unterschiedlich verarbeitete n-Typ F-Si-Wafer. Da sich die Kurven der Referenz und der unprozessierten Probe überschneiden, ist die Linie der unprozessierten Probe zur besseren Visualisierung blau gestrichelt dargestellt. Die Daten sind in [209] veröffentlicht.

im Vergleich zu den Referenzen höher sind. Zur Bestimmung der O_i -Konzentration im Si-Volumen wird die Gesamtfläche der Peaks berechnet und mit dem Kalibrierungsfaktor $A_{\text{O}_i} = (9,6 \pm 0,1) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-1}$ multipliziert [231]. Die Konzentrationen direkt nach dem Feuern betragen $[\text{O}_i] = (14,0 \pm 0,2) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ für die Probe mit einem TR-Schritt, $[\text{O}_i] = (10,6 \pm 0,2) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ für die unprozessierte Probe und $[\text{O}_i] = (10,9 \pm 0,2) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ für die prozessierte und gefeuerte Referenzprobe. Wie erwartet weist die Probe mit TR-Schritt im Vergleich zu den Proben ohne diesen Schritt eine höhere O_i -Konzentration auf, was auf die Auflösung von Silizium-Sauerstoff-Agglomeraten während des TR-Schritts zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu gibt es nur minimale Unterschiede zwischen den Referenzproben in $[\text{O}_i]$, was darauf hindeutet, dass der Feuerschritt keinen signifikanten Einfluss auf $[\text{O}_i]$ hat. Die LVM des Leerstellen-Wasserstoff-Defekts VH_4 , der aus einer einzelnen Leerstelle mit vier Wasserstoffatomen besteht, konnte bei 2223 cm^{-1} nachgewiesen werden [232], siehe Abb. 4.10 (rechts). In vielen theoretischen und experimentellen Studien wurden Modelle für Leerstellen-Wasserstoff-Defekte (VH_n mit $n = 1, 2, 3, 4$) entwickelt [232–237]. Wenn die Anzahl der Wasserstoffatome zunimmt, verkürzen sich die Si-H-Bindungen aufgrund der gegenseitigen Abstoßung der Wasserstoffatome, was zu einer Erhöhung der Frequenzen der lokalen Si-H-Schwingungsmoden führt [233].

Folglich sind die LVM-Frequenzen von VH_4 die höchsten von allen VH_n -Defekten. In den hier ausgewerteten FT-IR Messungen liegen die LVM-Frequenzen für VH_{1-3} nicht über dem Rauschsignal (engl. *noise*). Leider ist der Autorin kein FT-IR Kalibrierungsfaktor für VH_4 bekannt, so dass die tatsächliche VH_4 -Konzentration aus Abb. 4.10 (rechts) nicht berechnet werden konnte. In [238] wurde die Leerstellenkonzentration in der Mitte eines FZ-Wafers durch Messung der Konzentration von schnell diffundierenden Elementen wie Platin und Gold, die Si-Leerstellen besetzen, auf etwa 10^{14} cm^{-3} bestimmt. Daher könnte der beobachtete VH_4 -Absorptionspeak für die (un-)prozessierte Probe einer solchen Konzentration entsprechen. Es ist allerdings unklar, ob die hier verwendeten FZ-Si Proben mit der in [238] verwendeten vergleichbar ist. Im Gegensatz zu den Referenzproben konnte die LVM von VH_4 in der Probe mit einem TR-Schritt nicht nachgewiesen werden. Ausgehend von den Erkenntnissen in [231] beginnt VH_4 in protonenimplantiertem Si bei 530°C sich aufzulösen. Es ist daher wahrscheinlich, dass der Wasserstoff bei solch hohen Temperaturen, wie sie für den TR-Schritt angewendet werden, sich von den Leerstellen löst und aus der Probe austritt. Wie bereits erwähnt, ermöglichen die hohen Temperaturen während des TR-Schrittes in der O_2 -Umgebung, bei dem das Volumen mit Zwischengitteratomen angereichert wird, die Rekombination von (dann wasserstofffreien) Leerstellen und Zwischengitteratomen, wodurch sich die Anzahl der Leerstellen verringert. Obwohl die Probe im Feuerschritt mit Wasserstoff angereichert wird, können deutlich weniger VH_4 -Komplexe entstehen. Dies bestätigt Studien, die davon ausgehen, dass ein TR-Schritt die Anzahl der Leerstellen reduziert [220, 239]. Da die prozessierte und gefeuerte Referenzprobe im Vergleich zur unprozessierten Probe kaum einen Unterschied in VH_4 aufweist, löst sich wahrscheinlich auch VH_4 beim Feuern teilweise auf und bildet sich beim Abkühlen wieder. Eine andere mögliche Erklärung könnte sein, dass der Feuerprozess recht schnell abläuft und die Proben nur wenige Sekunden lang bei $T_{\text{peak}} > 700^\circ\text{C}$ sind, was zu vernachlässigbaren Veränderungen führt.

Langzeitstabilitätsuntersuchungen unter Beleuchtung und erhöhter Temperatur

Die Abb. 4.11 zeigt τ_{eff} , ΔN_{leq} , ΔN_{leq}^* und j_0 über die akkumulierte Zeit für die unterschiedlich prozessierten n-Typ FZ-Si-Wafer, die bei $T_{\text{ist,peak}} = 800(10)^\circ\text{C}$ gefeuert wurden. Die Referenzprobe, die vor dem Feuern keiner Hochtemperaturbehandlung

unterzogen wurde, zeigt innerhalb der ersten 2 h eine leichte Degradation der τ_{eff} von ~ 2 ms auf $\sim 1,5$ ms, gefolgt von einer starken Regeneration von τ_{eff} von $\sim 1,5$ ms auf ~ 4 ms. Dieses Verhalten stimmt mit den vorherigen Beobachtungen aus Kapitel 4.2 und 4.3 überein. Nach der Regeneration zeigt τ_{eff} ab 15 h eine erneute Abnahme,

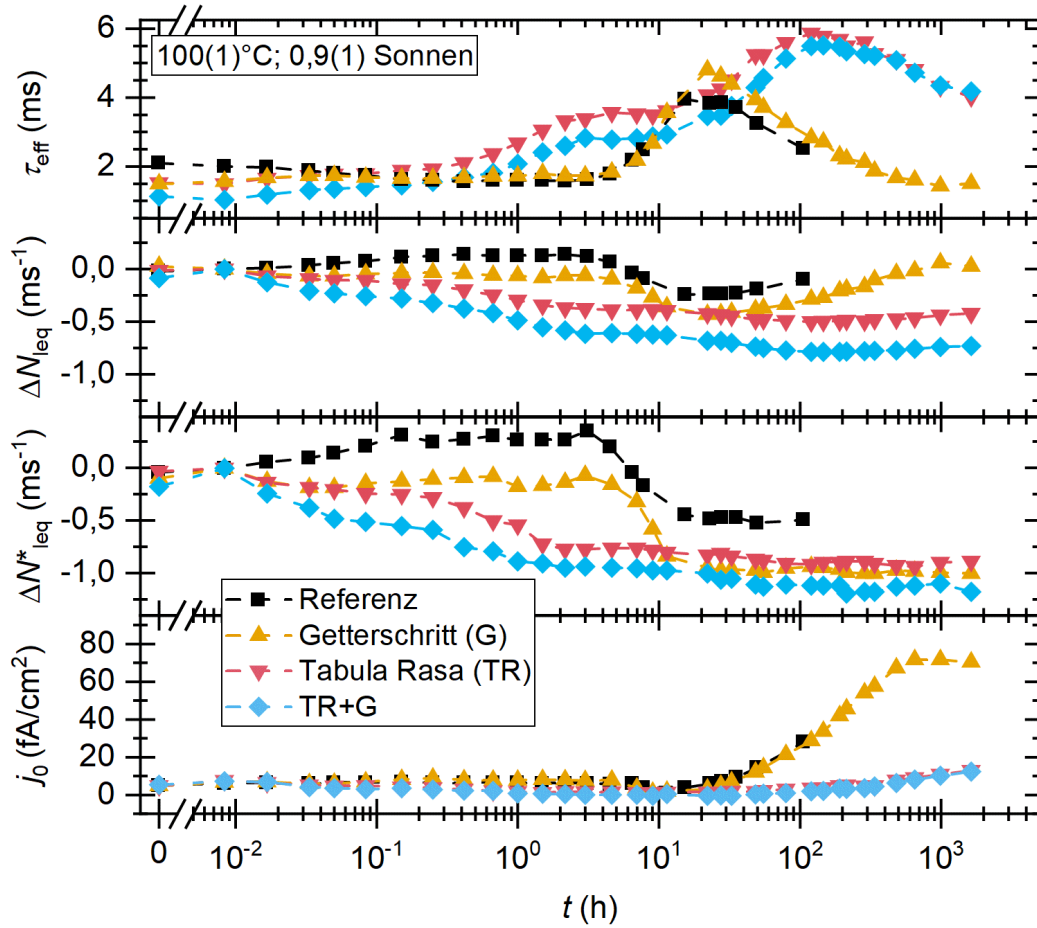


Abb. 4.11: Effektive Lebensdauer τ_{eff} , lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} , maximale lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq}^* und oberflächenbezogene Sättigungsstromdichte j_0 in Abhängigkeit von der akkumulierten Behandlungszeit für unterschiedlich prozessierte n-Typ FZ-Si Proben. Die Proben wurden bei einem Photonenflussäquivalent von 0,9(1) Sonnen und einer Temperatur von 100(1)°C degradiert. Die Linien in den Diagrammen dienen zur optischen Orientierung der Datenpunkte. Die Daten sind teilweise in [209] veröffentlicht.

was auf eine abnehmende Oberflächenpassivierung zurückzuführen ist, da j_0 stetig ansteigt. Im Vergleich zur Referenzprobe zeigt die gegettete Probe fast das gleiche Degradations- und Regenerationsverhalten. Im Gegensatz dazu zeigen die Proben,

die einen TR-Schritt durchlaufen haben, keine Degradation, sondern eine zweistufige Regeneration. Insgesamt steigt τ_{eff} innerhalb der ersten ~ 100 h von ~ 1 ms auf ~ 6 ms an. Da ΔN_{leq}^* während der zweistufigen Regeneration abnimmt, scheint der Effekt volumenbedingt zu sein. Jedoch zeigen die j_0 -Werte während der zweistufigen Regeneration eine leichte Abnahme bis zu 6 fA/cm^2 , worauf später bei der SRH-Analyse noch eingegangen wird. Nach 100 h Behandlungszeit zeigen die Proben mit einem TR-Schritt eine Abnahme von τ_{eff} . Aufgrund des stetigen Anstiegs von j_0 kann die Degradation auf eine oberflächenbedingte Degradation zurückgeführt werden. Die Proben TR und TR+G zeigen keinen signifikanten Unterschied im Degradations- und Regenerationsverhalten.

Die initiale Lebensdauer der unterschiedlich prozessierten Proben beträgt weniger als 2 ms, was für FZ-Si relativ niedrig ist. Auch hier könnte ein möglicher Grund für diese niedrige initiale Lebensdauer und die schwächere Degradation im Vergleich zur stärkeren Regeneration sein, dass die Degradation bereits während des Feuerprozesses begonnen hat, was zu bereits vorhandenen Defekten in den Proben führt. Die j_0 -Werte unmittelbar nach dem Feuern liegen bei $7,8 \text{ fA/cm}^2$ für die Referenz, $6,9 \text{ fA/cm}^2$ für die G-Probe, $8,1 \text{ fA/cm}^2$ für die Probe mit einem TR-Schritt und $8,4 \text{ fA/cm}^2$ für die Probe mit TR+G. Die initialen j_0 -Werte sind nach der Kimmerle-Methode [161] ermittelt wurden. Da die Proben mit einem niedrigeren j_0 -Wert keine höheren initialen τ_{eff} aufweisen, scheinen die initialen τ_{eff} -Werte nicht direkt mit der leicht variierenden Qualität der Oberflächenpassivierung zusammenzuhängen.

Um zu untersuchen, ob der Effekt lichtinduziert ist, wurde die Untersuchung auch an identisch prozessierten Proben im Dunkeln durchgeführt. Abb. 4.12 zeigt τ_{eff} , ΔN_{leq} , ΔN_{leq}^* und j_0 über die akkumulierte Zeit für identisch prozessierte n-Typ FZ-Si-Wafer wie für das Experiment unter Beleuchtung, gefeuert bei $T_{\text{ist,peak}} = 800(10)^\circ\text{C}$ und behandelt bei $100(1)^\circ\text{C}$ im Dunkeln. Die Referenzprobe zeigt zunächst eine leichte Verbesserung der τ_{eff} . Nach ~ 2 min setzt die Degradation ein und τ_{eff} erreicht nach ~ 7 h das Minimum. Anschließend bleibt τ_{eff} relativ stabil. Im Vergleich zu der unter Beleuchtung degradierten Referenzprobe, siehe Abb. 4.11, findet innerhalb von 1000 h bei $100(1)^\circ\text{C}$ keine signifikante Regeneration statt. Erst nach einer Temperaturerhöhung auf $180(1)^\circ\text{C}$ zeigt die Probe eine signifikante Regeneration bis zu 5 ms, gefolgt von einer signifikanten Degradation, die wiederum auf eine Verschlechterung der Oberflächenpassivierung zurückzuführen ist.

Ähnlich wie bei der Untersuchung unter Beleuchtung zeigen die Proben mit einem TR-Schritt keine volumenbezogene Degradation, sondern eine Regeneration. Während der ersten 1 h der Behandlung bleiben die τ_{eff} -Werte der TR- und TR+G-Proben relativ stabil, mit einer leichten Tendenz zur Verbesserung.

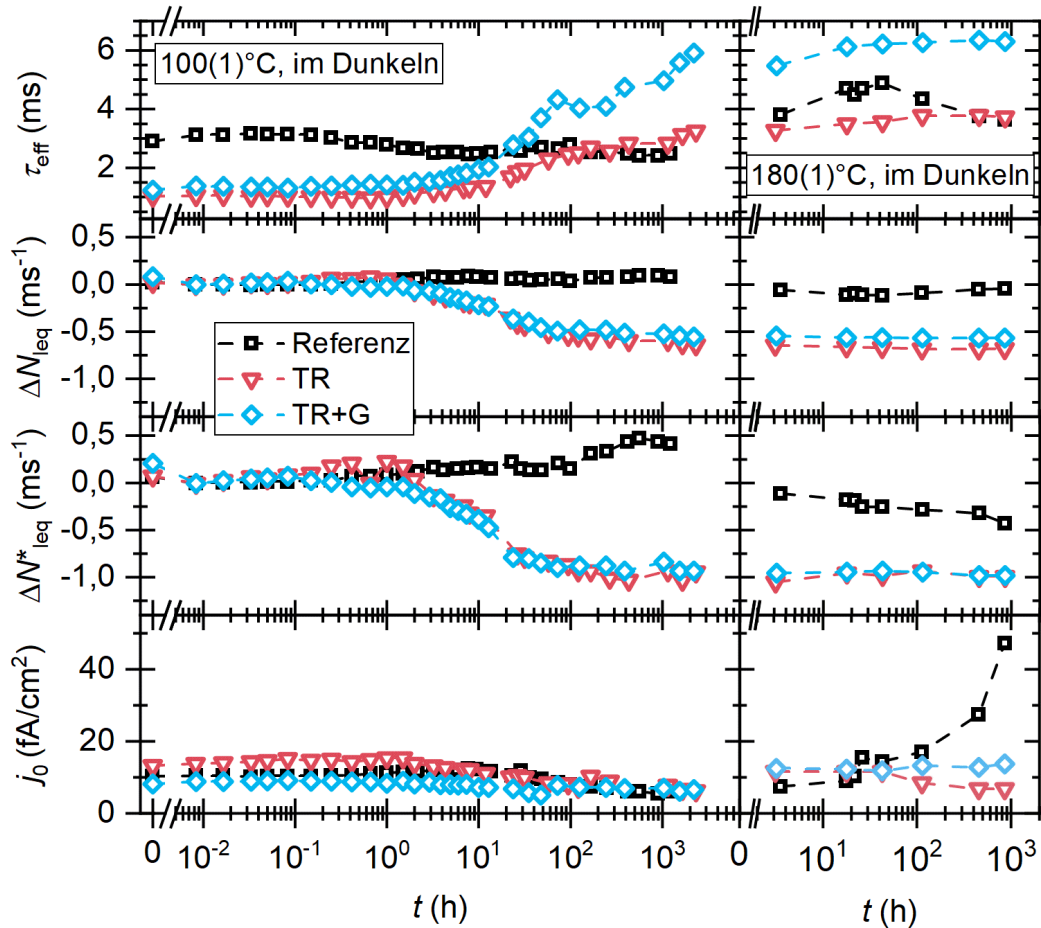


Abb. 4.12: Effektive Lebensdauer τ_{eff} , lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} , maximale lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq}^* und oberflächenbezogene Sättigungsstromdichte j_0 in Abhängigkeit von der akkumulierten Behandlungszeit für unterschiedlich prozessierte n-Typ FZ-Si Proben. Die Proben wurden bei einer Temperatur von 100(1)°C im Dunkeln degradiert. Nach den ersten 1000 h wurde die Behandlungstemperatur auf 180(1)°C erhöht. Die Linien in den Diagrammen dienen zur optischen Orientierung der Datenpunkte. Die Daten sind teilweise in [209] veröffentlicht.

Nach diesem Zeitraum ist die Regeneration bei beiden Proben stärker ausgeprägt. Die Probe mit einem TR-Schritt zeigt einen Anstieg von τ_{eff} von ~ 1 ms auf ~ 3 ms

nach 1000 h Behandlungszeit, während die Probe mit einem TR+G-Schritt einen Anstieg von ~ 1 ms auf ~ 6 ms zeigt. Um die Kinetik zu beschleunigen, wurde die Temperatur der Heizplatte nach 1000 h auf $180(1)^\circ\text{C}$ erhöht, was zu einer weiteren leichten Verbesserung nach 1000 h führte. Auch hier werden während der Regenerationsphase τ_{eff} -Werte erreicht, die höher sind als der Anfangswert. Die unter Beleuchtung behandelten Proben, siehe Abb. 4.11, weisen zwei Regenerationsphasen auf: die erste bei 1 h und die zweite bei 10 h. Ohne Beleuchtung sind ebenfalls zwei Regenerationsphasen für die TR- und TR+G-Proben zu erkennen: die erste bei 10 h und die zweite bei 100 h. Da die Regenerationskinetik unter Beleuchtung beschleunigt wird, sind Ladungsträger an der Reaktion beteiligt. Der Effekt scheint also ladungsträgerinduziert zu sein. Während die j_0 -Werte der Probe mit der TR+G-Behandlung nahezu konstant bleiben, sinken die j_0 -Werte der Probe mit nur dem TR-Schritt 45 h nach Erhöhung der Heizplattentemperatur. Die absoluten j_0 -Werte unmittelbar nach dem Feuern betrugen 10 fA/cm^2 für die Referenz, $13,3 \text{ fA/cm}^2$ für die Probe mit einem TR-Schritt und $8,2 \text{ fA/cm}^2$ für die Proben mit TR+G. Obwohl der j_0 -Wert für die TR+G-Probe niedriger ist als der der anderen beiden Proben, weist die Probe keine höhere initiale Lebensdauer auf, was darauf hindeutet, dass nach dem Feuern Defekte im Si-Volumen schon vorhanden sind.

Das Regenerationsverhalten der Proben mit einem TR-Schritt kann auf eine Deaktivierung oder Auflösung von Defekten im Si-Volumen zurückgeführt werden. Niewelt et al. [210] beobachteten ebenfalls nur eine Verbesserung von τ_{eff} unter LeTID-Bedingungen (75°C , 1 sonnenäquivalente Beleuchtungsstärke) in nicht-diffundiertem n-Typ FZ-Si-Material. In ihrer Studie wurden die Proben mit einer Oxidation bei 1050°C vorbehandelt und anschließend mit einer $\text{AlO}_x/\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schicht passiviert. Die Autoren der Studie vermuten, dass der signifikante Anstieg von τ_{eff} auf die Deaktivierung von Volumendefekten zurückzuführen ist, die bereits nach dem Feuern vorhanden sind. Da in den Proben mit einem TR-Schritt kein VH_4 gemessen werden konnte und die Silizium-Sauerstoff-Agglomerate aufgelöst wurden, scheint die Deaktivierung oder Auflösung der Defekte, die für den Regenerationseffekt direkt verantwortlich ist, nicht durch diese Leerstellen-H-Konfiguration und/oder Silizium-Sauerstoff-Agglomerate verursacht zu werden. Auch wenn in den Proben mit TR-Schritt kein VH_4 nachweisbar war, könnten im Si-Volumen noch Leerstellen vorhanden sein, deren Konzentration unter der Nachweisgrenze von FT-IR liegt. Unter der Annahme, dass Volumendefekte, wie beispielsweise Leerstellen, für die Degradation

verantwortlich sind, wie von Meyer et al. [137] vermutet, würde man bei den Proben mit einem TR-Schritt eine höhere Lebensdauer direkt nach dem Feuern erwarten. Dies ist jedoch, siehe Abb.4.11 und Abb. 4.12 nicht der Fall. Daher scheint die Leerstellenkonzentration allein nicht der entscheidende Faktor für die direkt nach dem Feuern gebildeten Defekte zu sein. Allerdings weisen die Proben mit TR-Schritt und somit geringerer Leerstellenkonzentration im regenerierten Zustand eine höhere Lebensdauer auf. Die maximale Lebensdauer im regenerierten Zustand könnte folglich mit der Leerstellenkonzentration zusammenhängen.

Analyse der Injektionsabhängigkeit über Shockley-Read-Hall

Um einen tieferen Einblick in die Defekte während der Regeneration zu erhalten, wird die injektionsabhängige Defektdichte ΔN_{leq} genauer untersucht, exemplarisch dargestellt für die TR-Probe aus Abb. 4.11 bei 1 h im Vergleich zu 0 h, wie in Abb. 4.13 (links) zu sehen ist. Es ist zu beachten, dass ΔN_{leq} eigentlich negativ ist, was auf eine Abnahme von Defekten hindeutet. Aus Kompatibilitätsgründen mit anderen Studien, die sich meist auf die Defektbildung konzentrieren, wird in Abb. 4.13 (links) jedoch $-\Delta N_{\text{leq}}$ dargestellt, was eine scheinbare Defektbildung suggeriert. In der Studie von Herguth [52] wird neben die Injektionsabhängigkeit von ΔN_{leq} , exemplarisch für tiefe und flache SRH-Volumendefekte für p-Typ Si, die oberflächenbezogene Defektdichte $\Delta N_{\text{leq,srf}}$ eingeführt. Diese resultiert aus einer Verschlechterung der Oberflächenpassivierungsqualität und äußert sich in einem Anstieg von j_0 . $\Delta N_{\text{leq,srf}}$ nimmt zu bei steigendem j_0 und könnte aufgrund des eingeschränkten Δn -Bereichs mit einem flachen SRH-Volumendefekt verwechselt werden, obwohl sie eine andere Abhängigkeit von der Injektion aufweist: $\Delta N_{\text{leq,srf}} \propto (n_0 + \Delta n) \cdot \Delta j_0$. Es ist zu beachten, dass dies einem exponentiellen Anstieg entspricht, wenn man es auf einer logarithmischen Δn -Skala darstellt.

Auf den ersten Blick zeigt $-\Delta N_{\text{leq}}$ in Abb. 4.13 (links) einen zunehmenden Trend mit Δn , was entweder auf einen flachen SRH-Volumendefekt oder eine Veränderung der Oberflächenpassivierungsqualität hinweist. Mithilfe des an anderer Stelle [240] vorgeschlagenen SRH-Parameteroberflächenansatzes wurden die besten Anpassungsparameter für einen potenziellen SRH-Volumendefekt ermittelt. In Abb.

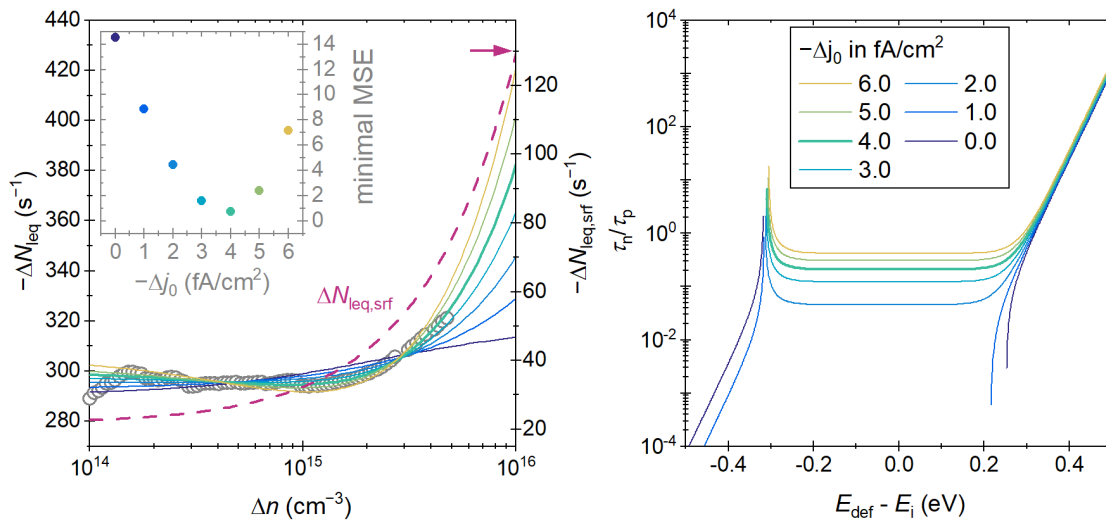


Abb. 4.13: (Links): Injektionsabhängige (negative) lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} der TR-Probe aus Abb. 4.11 nach 1 h im Vergleich zu 0 h sowie die am besten passenden SRH-Fitkurven unter Berücksichtigung unterschiedlicher Verbesserungen der Oberflächenpassivierungsqualität, angegeben durch das negative j_0 . Die Kurve bei 4 fA cm^{-2} repräsentiert das Minimum des gesamten MSE (siehe eingebauten zweiten Graphen). Die gestrichelte violette Linie zeigt den Anteil der veränderten Oberflächenpassivierungsqualität am gesamten ΔN_{leq} . (Rechts): Ergebnisse der SRH-Oberflächenparameteranalyse, die die Kombinationen aus τ_n/τ_p und dem Energieniveau E_{def} (relativ zum intrinsischen Fermi-Niveau E_i , das nahe der Mitte der Bandlücke liegt) darstellen, welche den geringsten MSE für die $\Delta N_{\text{leq}}(\Delta n)$ -Daten aus der linken Abbildung ergeben. Die Daten sind in [209] veröffentlicht. Die Simulationen der Daten wurden von A. Herguth durchgeführt.

4.13 (rechts) wird das entsprechende Verhältnis von τ_n/τ_p für Parameterkombinationen dargestellt, die den MSE minimieren. Beim ersten Ansatz der Fitfunktion mit $\Delta j_0 = 0$ wurde eine mögliche Veränderung der Oberflächenpassivierungsqualität verworfen, siehe Abb. 4.13 dunkelblaue Linien. Die beste Lösung daraus deutet auf einen flachen SRH-Volumendefekt hin, dessen Energieniveau nahe dem Valenz- oder Leitungsband liegt, mit einer großen Bandbreite möglicher τ_n/τ_p -Werte. Die beste Fitkurve mit $\Delta j_0 = 0$ in Abb. 4.13 (links, dunkelblaue Linie) kann den Anstieg bei höherer Injektion in den experimentellen Daten nicht wiedergeben. Dies führt zu einem vergleichsweise hohen minimalen MSE, siehe eingefügter Graph in Abb. 4.13 (links). Daher wurde das Verfahren der SRH-Anpassung wiederholt, wobei nun eine Verbesserung der Passivierungsqualität durch negative Δj_0 -Werte berücksichtigt wird. Es zeigt sich, dass die Kurven bei höherer Injektion eine stärkere Aufwärtskrümmung aufweisen und dass sich ein Minimum des MSE bei einem Wert von -4 fA cm^{-2} , siehe eingefügten zweiten Graph in Abb. 4.13 (links), bildet. In Abb. 4.13 (links) wird zudem der Beitrag der Oberfläche zu ΔN_{leq} im Minimum (gestri-

chelte violette Linie) dargestellt, was darauf hinweist, dass die beobachteten Daten nicht ausschließlich durch eine Veränderung der Oberflächenqualität erklärt werden können, sondern auch eine zusätzliche Veränderung der Volumen-Defektdichte erforderlich ist. Ein Blick auf Abb. 4.13 (rechts) legt nahe, dass es sich bei diesem Defekt nicht zwingend um einen flachen SRH-Volumendefekt handelt. Der Defekt könnte entweder ein tiefer Defekt sein, dessen Energieniveau sich in der Nähe der Mitte der Bandlücke befindet und der ein festes τ_n/τ_p -Verhältnis von etwa 0,15 aufweist, oder ein flacher Defekt nahe dem Leitungsband mit einer großen Bandbreite möglicher τ_n/τ_p -Werte. Diese Veränderung wird am besten anhand der Kurve bei 6 fA cm^{-2} (gelbe Linie) verdeutlicht, die bereits außerhalb des MSE-Optimums liegt. Bei solch hohen Werten ist die $\Delta N_{\text{leq,srf}}$ -Kurve bei höherer Injektion stark nach oben gekrümmt, sodass ein möglicher Volumendefekt diesen Aufwärtstrend durch einen entsprechenden Abwärtstrend ausgleichen muss, was typisch für einen tiefen SRH-Defekt ist. Dieser Abwärtstrend setzt sich jedoch auch bei geringeren Injektionsniveaus fort, wo der Oberflächenbeitrag nur eine schwache Abhängigkeit von der Injektion zeigt. Dadurch entsteht ein Minimum, bei dem sich der aufwärtsgerichtete Oberflächentrend und der abwärtsgerichtete Volumen-Trend gegenseitig ausgleichen. Ein solches Minimum könnte in den experimentellen Daten vorhanden sein, ist jedoch aufgrund der Schwankungen nicht eindeutig nachweisbar.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Regeneration der TR-Probe in Abb. 4.11 wahrscheinlich auf zwei unterschiedliche Effekte zurückzuführen ist. Einerseits verbessert sich die Qualität der Oberflächenpassivierung, vermutlich um etwa 4 fA/cm^2 . Diese Verbesserung allein reicht jedoch nicht aus, um das gesamte Ausmaß der beobachteten Verbesserung und die Injektionsabhängigkeit von ΔN_{leq} konsistent zu erklären. Andererseits scheint ein SRH-Volumendefekt zu verschwinden, der entweder ein tiefer Defekt oder ein flacher Defekt nahe dem Leitungsband ist. Die Analyse zu verschiedenen Zeitpunkten (siehe Anhang Abb. 4.3.2) zeigt, dass die Oberflächenverbesserung bereits früh in der Messreihe eintritt. Gleichzeitig hält das Verschwinden der Volumendefekte über einen längeren Zeitraum an, bis schließlich eine langfristige Verschlechterung der Oberflächenpassivierungsqualität einsetzt, die die Analyse erschwert.

Hamann et al. [207] untersuchten ebenfalls die Langzeitstabilität von n-Typ FZ-Si-Wafern, die mit einem Hochtemperaturschritt bei 1050°C in einer O_2 -Atmosphäre

behandelt wurden. Unter Beleuchtung (75°C und 1 Sonne) stellten sie ausschließlich eine Verbesserung von τ_{eff} fest. In der Probe, die beim Feuerprozess schnell abgekühlt wurde, zeigte sich eine geringe Veränderung von j_0 , was die Autoren zu der Annahme führte, dass die Oberflächenveränderungen nur einen minimalen Einfluss auf die beobachtete Lebensdauerverlängerung hatten. Bei einer Behandlung im Dunkeln und erhöhter Temperatur zeigte die Probe zunächst eine Verbesserung der Lebensdauer, gefolgt von einer Verschlechterung. Während der anfänglichen Verbesserungsphase verzeichnete die schnell abgekühlte Probe eine moderate Verbesserung um 2 fA/cm². Dies deutet darauf hin, dass die Veränderung der Oberflächenqualität auch in diesem Fall τ_{eff} beeinflussen könnte.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Langzeitstabilitätsverhalten der Ladungsträgerlebensdauer in verschiedenen p-Typ und n-Typ Si-Materialien untersucht. Dabei wurden sowohl materialbedingte Einflüsse, wie die Dotierung, als auch prozessbedingte Faktoren, wie der Feuerschritt, der Getterschritt und die Passivierung, analysiert. Zusätzlich wurden verschiedene Behandlungsmethoden untersucht. Diese Untersuchungen tragen zu einem besseren Verständnis der Degradationsmechanismen bei und können letztlich helfen, diese abzuschwächen oder vollständig zu vermeiden.

Zunächst wurde das Langzeitstabilitätsverhalten von p-Typ Si Materialien mit unterschiedlichen Al-Konzentrationen untersucht. Materialien mit höherem Al-Gehalt zeigten eine verzögerte Regeneration, unabhängig von der Feuertemperatur, wodurch sich der BO-LID und/oder der LeTID Regenerationsprozess verzögerte. Zudem nahm mit steigender Al-Konzentration die effektive Lebensdauer ab und die maximale Defektdichte zu. Außerdem scheint die Verzögerung sowohl in der Degradations- als auch in der Regenerationskinetik mit steigender Al-Konzentration zuzunehmen. Ob dieser Effekt primär durch die Al-Dotierung oder durch die veränderte Lochkonzentration verursacht wird, bleibt unklar. In „reinen“ Al-dotierten und B+Al-kodotierten Proben bildeten sich die Akzeptor-H-Paare schneller als in der B-Referenzprobe. Während der Auflösung traten in Materialien mit $[Al] \geq 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ zweistufige Dissoziationsprozesse auf, ähnlich wie bei Ga-dotierten Proben. Höhere Al-Konzentrationen beschleunigten die Paarbildung, während die Auflösung langsamer verlief, was möglicherweise mit der stärkeren Bindung von AlH im Vergleich zu BH zusammenhängt. Unter der Annahme, dass die Regeneration durch die Freisetzung von Wasserstoff beeinflusst wird und AlH-Paare eine höhere Aktivierungsenergie für die Wasserstofffreisetzung aufweisen, könnte dies die verzögerte Regeneration erklären. Da die H_2 -Dimere nicht direkt mit der Degradationsstärke korrelieren, scheint vielmehr der Anteil des an Akzeptoren gebundenen Wasserstoffs eine Rolle zu spielen. Die Verzögerung der Degradations- und Regenerationskinetik in Materialien mit erhöhter Al-Konzentration konnte auch auf Solarzellenebene

nachgewiesen werden. Auffällig war die deutlich schnellere Degradation und Regeneration der „rein“ Al-dotierten Zelle im Vergleich zu Lebensdauerproben, was auf zusätzliche Einflussfaktoren hinweist.

Die Degradations- und Regenerationskinetik unter konstanter Injektion verlief schneller als unter konstanter Beleuchtung. Zwischen den B-dotierten und B+Al-kodotierten Proben zeigten sich keine signifikanten Unterschiede in der Degradationskinetik, während die Verzögerung der Regeneration im Vergleich zur konstanten Beleuchtung zwar weniger stark ausgeprägt, aber weiterhin signifikant war. Die Degradation ließ sich unter konstanter Injektion mit einer einzigen Exponentialfunktion modellieren, was auf eine Injektionsabhängigkeit des Effekts hindeutet. Das „rein“ Al-dotierte Material wies eine besonders ausgeprägte Regeneration auf, was darauf hindeutet, dass bereits nach dem Feuern eine erhebliche Menge an Defekten vorhanden war. Die Untersuchung der Aktivierungsenergien für die Degradation und Regeneration wurde unter konstanter Beleuchtung und konstanter Injektion durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass eine höhere Behandlungstemperatur die Kinetik beider Prozesse beschleunigt. Während die Aktivierungsenergien der Degradation für beide Behandlungsbedingungen vergleichbar sind, unterscheiden sich die Werte für die Regeneration signifikant. Bei der Behandlung unter konstanter Injektion konnten für die B-dotierte Referenzprobe und für die B+Al-kodotierte Probe Degradationsaktivierungsenergien von $E_{A,Bdeg} = 0,52(8)$ eV und $E_{A,B+Aldeg} = 0,50(3)$ eV ermittelt werden. Für die Regeneration ergaben sich Werte von $E_{A,Breg} = 0,74(4)$ eV für die B-Referenz und $E_{A,B+Alreg} = 0,92(6)$ eV für das B+Al-Material. Besonders für das B+Al-kodotierte Material wurde eine höhere Aktivierungsenergie ermittelt, was darauf hindeutet, dass zur Defektauflösung mehr Energie erforderlich ist als bei der B-dotierten Referenzprobe.

Darüber hinaus zeigte sich, dass die Proben mit einem $AlO_x:H/SiN_y:H$ -Passivierungsschichtstapel sowohl geringere Defektdichten ΔN_{leq} als auch eine geringere Änderung der Lochkonzentration $-\Delta p$ aufwiesen als jene, die ausschließlich mit $SiN_y:H$ passiviert wurden. Dies bestätigt, dass die $AlO_x:H$ -Schicht als Barriere gegen die Wasserstoffdiffusion wirkt. Zudem verzögerte sich die Degradations- und Regenerationskinetik bei $AlO_x:H/SiN_y:H$ -passivierten Proben mit höheren [Al]-Konzentrationen. Da die Widerstandsmessungen dieser Proben im Vergleich zu den ausschließlich mit $SiN_y:H$ passivierten Proben kaum Veränderungen im Verlauf der Bil-

derung und Auflösung der Akzeptor-H-Paare zeigten, lässt sich schließen, dass die veränderte Degradations- und Regenerationskinetik nicht allein auf den Einfluss von Wasserstoff zurückzuführen ist. Der Vergleich der $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schichten aus den beiden Abscheidemethoden ALD und APCVD hat gezeigt, dass ALD $\text{AlO}_x\text{:H}$ im Vergleich zu APCVD $\text{AlO}_x\text{:H}$ eine geringere Defektdichte ΔN_{leq} und eine geringere Änderung der Lochkonzentration $-\Delta p$ aufweist. Somit scheint die $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht aus der ALD eine stärkere Barrierewirkung zu haben als die $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht aus der APCVD. Neben den Barriereeeigenschaften könnte auch generell ein höherer H-Gehalt in der APCVD $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht im Vergleich zu ALD $\text{AlO}_x\text{:H}$ -Schicht eine Erklärung sein, die im FZ-Si-Material gemessen wurde. Unterschiedliche Abscheidetemperaturen von ALD oder APCVD haben keinen signifikanten Einfluss auf die Degradationskinetik, jedoch auf das Einsetzen der oberflächenbezogenen Degradation. Proben mit und ohne zusätzliche $\text{SiN}_y\text{:H}$ -Schicht zeigen während der Degradation vergleichbare ΔN_{leq} - und $-\Delta p$ -Werte, unterscheiden sich jedoch ebenfalls beim Einsetzen der Oberflächendegradation.

Im Vergleich zum industriellen Gürtelofen weist der RTP-Ofen eine flachere Abkühlrampe auf, was zu einer Verringerung von ΔN_{leq} führt. Zusätzlich wurden geringere $-\Delta p$ -Werte gemessen, was darauf hindeutet, dass weniger neue Akzeptor-H-Paare gebildet werden. Untersuchungen zur Variation der Abkühlrampen zeigten jedoch, dass Proben mit noch flacheren Abkühlrampen überraschenderweise höhere ΔN_{leq} -Werte aufwiesen. Dieses unerwartete Verhalten könnte durch die längere Verweildauer bei Temperaturen über 700°C erklärt werden, die eine verstärkte Wasserstoffdiffusion in das Si-Volumen fördern. Ein erneuter Feuerschritt wurde an B-dotierten Cz-Si-Proben zu verschiedenen Zeitpunkten während der Degradation und Regeneration durchgeführt. In allen Fällen konnte die ursprüngliche Lebensdauer wiederhergestellt oder sogar übertroffen werden, wobei die Degradations- und Regenerationskinetik anschließend ähnliche Verläufe zeigte. Zusätzlich wurde der Effekt eines erneuten Feuerschritts an einer B-dotierten PERC-Solarzelle untersucht. Nach maximaler Degradation wurde die Zelle in einem Gürtelofen erneut gefeuert, wodurch sich der Ausgangszustand von V_{OC} und J_{SC} nahezu wieder einstellte.

Die Untersuchung der Langzeitstabilität in Ga-dotierten Cz-Si-Wafer erfolgte unter isogenerativen und isoinjektiven Bedingungen bei einer konstanten Temperatur von 130°C . Dabei zeigte sich, dass eine höhere Beleuchtungsintensität bzw. Injektion zu

einem früheren Einsetzen der Regeneration führt. Es zeigte sich eine Übereinstimmung hinsichtlich des exponentiellen Abfalls der Zeitkonstanten mit steigender Injektion. Unter konstanter Injektion konnten Aktivierungsenergien von $E_{A,GaDeg} = 0,905(75)$ eV für die Degradation und $E_{A,GaReg} = 0,838(86)$ eV für die Regeneration ermittelt werden. Für die Charakterisierung des Ga-dotierten Cz-Si-Materials, wurden vergleichbare Proben, welche eine Phosphordiffusion mit $POCl_3$ als Getterschritt erfahren haben, unter identischen Bedingungen getestet. Anhand der Lebensdauern und Defektdichten zeigt sich, dass weder der Getterschritt, noch die maximale Diffusionstemperatur unter der sie stattfindet, einen erkennbaren Einfluss auf das Degradations- und Regenerationsverhalten dieser Proben hat. Höhere Peak-Feuertemperaturen führten zu einem höheren H-Gehalt in den Ga-dotierten Proben und ebenso zu höheren LeTID-Defektdichten. Die Konzentration der initialen H_2 -Dimere direkt nach dem Feuerschritt korrelierte linear mit der LeTID-Defektdichte, wobei das Verhältnis der nach dem Feuerschritt vorhandenen GaH-Paaren zum gesamten H-Anteil mit höherer Feuertemperatur abnimmt. Die Ga-Al-kodotierten Cz-Si-Wafern zeigten deutlich niedrigere initiale effektive Lebensdauer als die Ga-dotierten Wafern, was auf die Bildung von AlO-Komplexen zurückgeführt werden könnte. Eine höhere Dotierkonzentration führt zu stärkeren Defektdichten ΔN_{leq} und verzögert die Regeneration erheblich. Dies könnte mit niedrigeren τ_{eff} -Werten und einer reduzierten Injektion zusammenhängen. Ein Vergleich mit reinen Ga-dotierten Wafern zeigt, dass die Regeneration beim Ga-Al-kodotierten Material deutlich langsamer verläuft. Dies könnte mit der Al-Dotierung oder der Lochkonzentration zusammenhängen, die die Wasserstoffdynamik beeinflusst.

Ein Effekt der Degradation und Regeneration der Ladungsträgerlebensdauer wurde bei nicht-diffundierten n-Typ FZ- und Cz-Si Proben unter Beleuchtung bei erhöhten Temperaturen beobachtet. Untersuchungen bei verschiedenen Behandlungstemperaturen und unter konstanter Beleuchtung mit einem Photonenflussäquivalent von 0,9(1) Sonnen zeigten, dass höhere Behandlungstemperaturen die Kinetik der Degradation und Regeneration beschleunigt. Für die Regeneration wurde unter konstanten Beleuchtungsbedingungen eine Aktivierungsenergie von $E_{A,Reg} = 1,01(16)$ eV ermittelt. Ebenso zeigte sich in Experimenten unter konstanter Injektion, dass höhere Injektionsraten zu einem früheren Einsetzen der Regeneration und einem geringeren Ausmaß der Degradation führen. Da die Degradation auch im Dunkeln auftrat, ist der volumenspezifische Degradationseffekt in n-Typ FZ-Si ladungsträgerindu-

ziert und nicht zwingend lichtinduziert. Proben mit PECVD SiN_y:H-Beschichtung, die bei Temperaturen von $\geq 750^\circ\text{C}$ gefeuert wurden, zeigten einen ausgeprägten Regenerationseffekt, bei dem die Lebensdauer deutlich über den anfänglichen Wert direkt nach dem Feuerschritt hinaus anstieg. Es wurde festgestellt, dass das Ausmaß von Degradation und Regeneration maßgeblich von der Feuertemperatur beeinflusst wird. Proben, die bei höheren Temperaturen behandelt wurden, weisen ein deutlich stärkeres Degradations- und Regenerationsverhalten auf, während bei Proben, die bei niedrigeren Temperaturen gefeuert wurden, anfänglich eine Zunahme der τ_{eff} -Werte zu beobachten war. Während der ersten Degradations- und Regenerationsphase blieb die oberflächenbezogene Sättigungsstromdichte j_0 nahezu unverändert, was auf einen volumenspezifischen Effekt hindeutet. FT-IR Messungen bei niedrigen Temperaturen zeigten, dass höhere Feuertemperaturen zu einem erhöhten H₂-Gehalt im Si-Volumen führten. Zur Analyse der Defektdynamik wurde die injektionsabhängige Defektdichte ΔN_{leq} (Δn) untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass der während der Degradation entstehende Defekt nicht durch einen SRH-Defekt mit einem Energieniveau nahe der Bandlückenmitte beschrieben werden kann. Stattdessen liegt das Energieniveau entweder nahe des Valenzbandes ($E_{\text{def}} \leq E_V + 0,25 \text{ eV}$) oder des Leitungsbandes ($E_{\text{def}} \geq E_C - 0,29 \text{ eV}$). Aufgrund starker Korrelationen zwischen den Parametern konnten weder das Energieniveau noch das Verhältnis τ_n/τ_p , das charakteristisch für den Defekt ist, in diesem Experiment genauer bestimmt werden.

Anschließend wurde der Einfluss von Hochtemperaturprozessschritten wie Tabula Rasa (TR) und Phosphorgettern (G) auf das Langzeitstabilitätsverhalten von n-Typ FZ-Si Wafern untersucht. Es zeigte sich, dass das P-Gettern keinen Einfluss auf das Langzeitstabilitätsverhalten hat. Die Proben, die einem TR-Schritt unterzogen wurden, zeigen unter LeTID-Bedingungen ausschließlich eine Regeneration im Volumen. Dieses Verhalten konnte ebenfalls im Dunkeln beobachtet werden, was darauf hindeutet, dass der Effekt nicht lichtinduziert, sondern ladungsträgerinduziert ist. FT-IR Messungen bei 5 K zeigten, dass die Proben, die einem TR-Schritt unterzogen wurden, eine höhere Sauerstoffkonzentration im Siliziumvolumen ($[\text{O}_i]$) aufweisen als die Referenzproben. Dieser Anstieg von $[\text{O}_i]$ lässt sich durch die Auflösung von Siliziumoxid-Agglomeraten erklären. Darüber hinaus konnten die LVM von VH₄ bei den Proben mit TR-Schritt nicht nachgewiesen werden, was darauf hindeutet, dass die VH₄-Komplexe durch den TR-Schritt aufgelöst werden und sich auch während

des Feuerschritts, bei dem das Volumen mit Wasserstoff angereichert wird, nicht erneut bilden. Dies lässt sich durch die Reduktion der Leerstellenkonzentration während der TR-Behandlung erklären. Diese Ergebnisse deuten auf eine mögliche Rolle der Leerstellen im Degradationsprozess hin. Die injektionsaufgelöste Defektdichte ΔN_{leq} wurde untersucht, um den Defekt während der Regeneration zu analysieren. Dabei zeigte sich, dass das Verschwinden des Defekts nicht allein durch Änderungen in der Oberflächenpassivierungsqualität erklärt werden kann, sondern auch auf einen Volumendefekt zurückzuführen ist.

Während Degradationsphänomene und Strategien zu deren Vermeidung bei p-Typ Si Materialien gut bekannt sind, ist die detaillierte Untersuchung von n-Typ Si Wafern, insbesondere im Hinblick auf LeTID, ein relativ neues Forschungsgebiet. Die hier gezeigten Hochtemperaturprozessschritte, wie beispielsweise der TR-Schritt, aktivieren Volumendefekte, die später unter Lichteinwirkung und/oder Temperatur verschwinden. Auffällig ist, dass die TR-behandelten Proben nach der Regeneration höhere τ_{eff} -Werte aufweisen als die Referenzproben, die direkt nach dem Feuerschritt mit höheren τ_{eff} -Werten gemessen wurden. Diese Regeneration wurde bei n-Typ FZ-Si Material beobachtet. Aufgrund signifikanter Unterschiede in der interstitiellen Sauerstoffkonzentration $[O_i]$ und den intrinsischen Defektkonzentrationen zwischen FZ- und Cz-Si können diese Ergebnisse jedoch nicht direkt auf Cz-Si Material übertragen werden.

Publikationen

M. Mehler, A. Schmid, A. Herguth, A. Zuschlag, M. Trempa und G. Hahn,
„Delay of regeneration by adding aluminum in boron-doped crystalline Si,“ In: *Phys. Status Solidi A* 218, Art. 2100603 (2021).

F. Geml, B. Gapp, M. Mehler, C. Ebert, J. Booth, P. Suuton, S. Johnson, B. Cela, H. Plagwitz und G. Hahn,
„Novel Ag-paste for simultaneous contacting of n^+ and p^+ emitters through contact-supportive well-passivating doped APCVD layers for PERT and IBC solar cells,“ In: *Proc. 38th EUPVSEC* 2021. (München, Deutschland)

M. Mehler, A. Schmid, A. Herguth, A. Zuschlag, M. Trempa, T. Buck und G. Hahn,
„Influence of the addition of aluminum in boron-doped Cz-Si on degradation and regeneration kinetics,“ In: *AIP Conf. Proc.* 2826, Art. 110006 (2023). (Vortrag, 12th SiliconPV, Konstanz, Deutschland)

M. Mehler, F. Geml, A. Schmid, A. Herguth, A. Zuschlag und G. Hahn,
„Effect of different AlO_x passivation layers deposited by APCVD and ALD on LeT-ID,“ In: *Proc. 8th WCPEC*, 2022, im Druck. (Poster, Mailand, Italien)

F. Geml, M. Mehler, A. Herguth, G. Hahn und S.S Alonso,
„Investigation on the long-term stability of $\text{AlO}_x/\text{SiN}_y\text{:H}$ and $\text{SiN}_y\text{:H}$ passivation layers during illuminated annealing at elevated temperatures,“ In: *SiliconPV Conf. Proc.* 2023. (Vortrag, 13th SiliconPV, Delft, Niederlande)

M. Mehler, A. Zuschlag, M. Trempa, T. Buck und G. Hahn,
„Influence of Different Aluminum Concentrations in Cz-Si Wafers on LeTID,“ In: *Proc. 40th EUPVSEC* 2023. (Poster, Lissabon, Portugal)

M. Mehler, N. Weinert, N. Aßmann, A. Herguth, G. Hahn und F. Geml,
„Long-term carrier lifetime instabilities in n-type FZ-and Cz-silicon under illumination at elevated temperature,“ In: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 278, Art. 113169 (2024).

M. Mehler, N. Weinert, N. Aßmann, A. Herguth, G. Hahn und F. Geml,
„Impact of high-temperature processing steps on the long-term stability of charge carrier lifetime in n-type FZ-silicon,“ In: *EPJ Photovoltaics* 16, Art. 15 (2025).

F. Geml, J. Kamphues, M. Mehler, A. Herguth und G. Hahn,
„Impact of dopant-containing CVD layers on bulk and surface related degradation,“
In: *SiliconPV Conf. Proc.* 2025. (submitted, 15th SiliconPV, Oxford, England)

Literaturverzeichnis

- [1] *Starke Energiepreisanstiege: Spezifischen Betroffenheiten in ländlichen Räumen gezielt begegnen.* Stellungnahme des Sachverständigenrats Ländliche Entwicklung beim Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft. Berlin, 2022.
- [2] P. K. Ozili und E. Ozen. „Global energy crisis: impact on the global economy 2021“. In: *The impact of climate change and sustainability standards on the insurance market* (2023), S. 439–453.
- [3] K. Calvin, D. Dasgupta, G. Krinner, A. Mukherji, P. Thorne, C. Trisos, J. Romero, P. Aldunce, K. Barrett, G. Blanco u. a. „IPCC, 2023: Climate change 2023: Synthesis report“. In: *Contribution of working groups I, II and III to the sixth assessment report of the Intergovernmental panel on climate change* (2023), S. 1–34.
- [4] M. de SS Fogliatto, R. R. Ribeiro, H. O. Caetano, L. Desuó und C. D. Maciel. „Greenhouse gas emissions analysis for electricity generation“. In: *Simpósio Brasileiro de Automação Inteligente-SBAI*. Bd. 1. 2. 2023.
- [5] IEA. *Renewables 2024: Analysis and Forecasts to 2030*. International Energy Agency, 2024.
- [6] IEA. *Renewables 2022: Analysis and Forecasts to 2027*. International Energy Agency Paris, France, 2022.
- [7] IRENA. *Renewable energy statistics 2021*. International Renewable Energy Agency, 2021.
- [8] *Recent facts about photovoltaics in Germany*. Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE, Freiburg, 2017.
- [9] D. J. Colvin, N. Iqbal, J. H. Yerger, F. Li, A. Sinha, G. Vicnansky, G. Brummer, N. Zheng, E. J. Schneller, J. Barkaszi u. a. „Degradation of monocrystalline silicon photovoltaic modules from a 10-year-old rooftop system in Florida“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 13.2 (2023), S. 275–282.
- [10] D. H. Daher, M. Aghaei, D. A. Quansah, M. S. Adaramola, P. Parvin und C. Ménézo. „Multi-pronged degradation analysis of a photovoltaic power plant after 9.5 years of operation under hot desert climatic conditions“. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 31.9 (2023), S. 888–907.
- [11] H. Wenger, J. Schaefer, A. Rosenthal, B. Hammond und L. Schlueter. „Decline of the Carrisa Plains PV power plant: the impact of concentrating sunlight on flat plates“. In: *The Conference Record of the Twenty-Second IEEE Photovoltaic Specialists Conference-1991*. IEEE. 1991, S. 586–592.

- [12] W. Luo, Y. S. Khoo, P. Hacke, V. Naumann, D. Lausch, S. P. Harvey, J. P. Singh, J. Chai, Y. Wang, A. G. Aberle u. a. „Potential-induced degradation in photovoltaic modules: a critical review“. In: *Energy & environmental science* 10.1 (2017), S. 43–68.
- [13] L. Geerligs und D. Macdonald. „Dynamics of light-induced FeB pair dissociation in crystalline silicon“. In: *Applied Physics Letters* 85.22 (2004), S. 5227–5229.
- [14] H. Fischer und W. Pschunder. „Investigation of photon and thermal changes in silicon solar cells“. In: *Conference Record of the 10th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. 1973.
- [15] K. Ramspeck, S. Zimmermann, H. Nagel, A. Metz, Y. Gassenbauer, B. Birkmann und A. Seidl. „Light induced degradation of rear passivated mc-Si solar cells“. In: *Proceedings of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*. 2012.
- [16] F. Kersten, P. Engelhart, H.-C. Ploigt, A. Stekolnikov, T. Lindner, F. Stenzel, M. Bartzsch, A. Szpeth, K. Petter, J. Heitmann u. a. „Degradation of multicrystalline silicon solar cells and modules after illumination at elevated temperature“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 142 (2015), S. 83–86.
- [17] C. E. Chan, D. N. Payne, B. J. Hallam, M. D. Abbott, T. H. Fung, A. M. Wenham, B. S. Tjahjono und S. R. Wenham. „Rapid stabilization of high-performance multicrystalline p-type silicon PERC cells“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 6.6 (2016), S. 1473–1479.
- [18] K. Nakayashiki, J. Hofstetter, A. E. Morishige, T.-T. A. Li, D. B. Needleman, M. A. Jensen und T. Buonassisi. „Engineering solutions and root-cause analysis for light-induced degradation in p-type multicrystalline silicon PERC modules“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 6.4 (2016), S. 860–868.
- [19] C. Renevier, E. Fourmond, M. Forster, S. Parola, M. Le Coz und E. Picard. „Lifetime Degradation on n-type Wafers with Boron-diffused and SiO₂/SiN-passivated Surface“. In: *Energy Procedia* 55 (2014), S. 280–286.
- [20] D. Chen, P. Hamer, M. Kim, C. Chan, A. Ciesla nee Wenham, F. Rougieux, Y. Zhang, M. Abbott und B. Hallam. „Hydrogen-induced degradation: Explaining the mechanism behind light- and elevated temperature-induced degradation in n- and p-type silicon“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 207 (2020), S. 110353.
- [21] D. Chen, P. G. Hamer, M. Kim, T. H. Fung, G. Bourret-Sicotte, S. Liu, C. E. Chan, A. Ciesla, R. Chen, M. D. Abbott, B. J. Hallam und S. R. Wenham. „Hydrogen induced degradation: A possible mechanism for light- and elevated temperature- induced degradation in n-type silicon“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 185 (2018), S. 174–182.

-
- [22] D. Kang, H. C. Sio, X. Zhang, J. Yang, J. Jin und D. Macdonald. „Light and Elevated Temperature Induced Degradation in Mono-Like and Float-Zone Silicon: Correlations to Material Types, Silicon Nitride Films, and Dopant Diffusion“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 11.5 (2021), S. 1167–1175.
- [23] A. Goetzberger, B. Voß und J. Knobloch. *Sonnenenergie: Photovoltaik: Physik und Technologie der Solarzelle*. Teubner, 1997.
- [24] W. Zulehner. „Czochralski growth of silicon“. In: *Journal of Crystal Growth* 65.1-3 (1983), S. 189–213.
- [25] P. Würfel und U. Würfel. *Physics of solar cells: from basic principles to advanced concepts*. John Wiley & Sons, 2016.
- [26] G. P. Willeke und E. R. (Weber. *Semiconductor in Semimetals: Advances in photovoltaics: Part 3*. Bd. Vol.90. Elsevier, 2014.
- [27] A. Smets, K. Jäger, O. Isabella, R. van Swaaij und M. Zeman. *Solar energy: The physics and engineering of photovoltaic conversion technologies and systems*. UIT Cambridge, 2016.
- [28] A. Jäger-Waldau u. a. „PV status report 2019“. In: *Publications Office of the European Union: Luxembourg* (2019), S. 7–94.
- [29] J. R. Chelikowsky und M. L. Cohen. „Electronic structure of silicon“. In: *Physical Review B* 10.12 (1974), S. 5095.
- [30] H.-G. Wagemann und H. Eschrich. *Photovoltaik: Solarstrahlung und Halbleitereigenschaften, Solarzellenkonzepte und Aufgaben*. Vieweg+Teubner, 2007.
- [31] W. G. Pfann. „Principles of zone-melting“. In: *Jom* 4.7 (1952), S. 747–753.
- [32] H. Beneking. *Halbleiter-Technologie: eine Einführung in die Prozesstechnik von Silizium und III-V-Verbindungen; mit 30 Tabellen und einer mehrfarbigen Tafel des Periodensystems der Elemente*. Teubner, 1991.
- [33] E. Scheil. „Bemerkungen zur schichtkristallbildung“. In: *International Journal of Materials Research* 34.3 (1942), S. 70–72.
- [34] H. Kodaera. „Diffusion coefficients of impurities in silicon melt“. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 2.4 (1963), S. 212.
- [35] B. Bathey und M. Cretella. „Solar-grade silicon“. In: *Journal of Materials Science* 17 (1982), S. 3077–3096.
- [36] P. Rudolph. „Defect formation during crystal growth from the melt“. In: *Springer handbook of crystal growth* (2010), S. 159–201.
- [37] K. Nakajima und N. Usami. *Crystal growth of Si for solar cells*. Bd. 97. Springer, 2009.
- [38] R. Falster, V. Voronkov und F. Quast. „On the properties of the intrinsic point defects in silicon: A perspective from crystal growth and wafer processing“. In: *physica status solidi (b)* 222.1 (2000), S. 219–244.

- [39] V. V. Voronkov und R. Falster. „Vacancy and self-interstitial concentration incorporated into growing silicon crystals“. In: *Journal of Applied Physics* 86.11 (1999), S. 5975–5982.
- [40] V. Voronkov und R. Falster. „Vacancy-type microdefect formation in Czochralski silicon“. In: *Journal of Crystal Growth* 194.1 (1998), S. 76–88.
- [41] H. Bracht. „Diffusion mechanisms and intrinsic point-defect properties in silicon“. In: *MRS bulletin* 25.6 (2000), S. 22–27.
- [42] E. Dornberger, J. Virbulis, B. Hanna, R. Hoelzl, E. Daub und W. von Ammon. „Silicon crystals for future requirements of 300 mm wafers“. In: *Journal of Crystal Growth* 229.1-4 (2001), S. 11–16.
- [43] S. Rein. *Lifetime spectroscopy: a method of defect characterization in silicon for photovoltaic applications*. Bd. 85. Springer Science & Business Media, 2005.
- [44] T. Trupke, M. A. Green, P. Würfel, P. Altermatt, A. Wang, J. Zhao und R. Corkish. „Temperature dependence of the radiative recombination coefficient of intrinsic crystalline silicon“. In: *Journal of Applied Physics* 94.8 (2003), S. 4930–4937.
- [45] T. Niewelt, B. Steinhauser, A. Richter, B. Veith-Wolf, A. Fell, B. Hammann, N. E. Grant, L. Black, J. Tan, A. Youssef u. a. „Reassessment of the intrinsic bulk recombination in crystalline silicon“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 235 (2022), S. 111467.
- [46] L. E. Black und D. H. Macdonald. „On the quantification of Auger recombination in crystalline silicon“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 234 (2022), S. 111428.
- [47] A. Richter, S. W. Glunz, F. Werner, J. Schmidt und A. Cuevas. „Improved quantitative description of Auger recombination in crystalline silicon“. In: *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics* 86.16 (2012), S. 165202.
- [48] K. R. McIntosh, R. A. Sinton u. a. „Uncertainty in photoconductance lifetime measurements that use an inductive-coil detector“. In: *23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 2008, S. 77–82.
- [49] W. Shockley und W. T. Read. „Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons“. In: *Physical Review* 87.5 (1952), S. 835–842.
- [50] R. N. Hall. „Electron-Hole Recombination in Germanium“. In: *Physical Review* 87.2 (1952), S. 387–387.
- [51] S. Sze und K. K. Ng. *Physics of semiconductor devices*. Bd. 3rd edition. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ, USA, 2006.
- [52] A. Herguth. „On the lifetime-equivalent defect density: Properties, application, and pitfalls“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 9.5 (2019), S. 1182–1194.
- [53] M. A. Green. *Silicon solar cells: advanced principles & practice*. Centre for Photovoltaic Devices und Systems, 1995.

-
- [54] K. R. McIntosh und L. E. Black. „On effective surface recombination parameters“. In: *Journal of Applied Physics* 116.1 (2014).
- [55] A. Sproul. „Dimensionless solution of the equation describing the effect of surface recombination on carrier decay in semiconductors“. In: *Journal of Applied Physics* 76.5 (1994), S. 2851–2854.
- [56] A. Aberle, S. Glunz, A. Stephens und M. Green. „High-efficiency silicon solar cells: Si/SiO₂, interface parameters and their impact on device performance“. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 2.4 (1994), S. 265–273.
- [57] B. Hoex, S. Heil, E. Langereis, M. Van de Sanden und W. Kessels. „Ultralow surface recombination of c-Si substrates passivated by plasma-assisted atomic layer deposited Al₂O₃“. In: *Applied physics letters* 89.4 (2006).
- [58] T. Lauinger, J. Schmidt, A. G. Aberle und R. Hezel. „Record low surface recombination velocities on 1 Ω cm p-silicon using remote plasma silicon nitride passivation“. In: *Applied physics letters* 68.9 (1996), S. 1232–1234.
- [59] S. Dauwe, J. Schmidt und R. Hezel. „Very low surface recombination velocities on p- and n-type silicon wafers passivated with hydrogenated amorphous silicon films“. In: *Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2002*. IEEE. 2002, S. 1246–1249.
- [60] J. F. Nijs, J. Szlufcik, J. Poortmans, S. Sivoththaman und R. P. Mertens. „Advanced manufacturing concepts for crystalline silicon solar cells“. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 46.10 (1999), S. 1948–1969.
- [61] J. Schmidt, A. Merkle, R. Brendel, B. Hoex, M. v. de Sanden und W. Kessels. „Surface passivation of high-efficiency silicon solar cells by atomic-layer-deposited Al₂O₃“. In: *Progress in photovoltaics: Research and Applications* 16.6 (2008), S. 461–466.
- [62] J.-F. Lelièvre, E. Fourmond, A. Kaminski, O. Palais, D. Ballutaud und M. Lemi. „Study of the composition of hydrogenated silicon nitride SiN_x:H for efficient surface and bulk passivation of silicon“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93.8 (2009), S. 1281–1289.
- [63] W. Shockley. „The Theory of p-n Junctions in Semiconductors and p-n Junction Transistors“. In: *Bell system technical journal* 28.3 (1949), S. 435–489.
- [64] A. Luque und S. Hegedus. *Handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley & Sons, 2011.
- [65] M. J. Kerr, A. Cuevas und R. A. Sinton. „Generalized analysis of quasi-steady-state and transient decay open circuit voltage measurements“. In: *Journal of applied physics* 91.1 (2002), S. 399–404.
- [66] V. Photovoltaic. „International technology roadmap for photovoltaic (ITRPV) 2023 Results“. In: *ITRPV 15th edition* (2024).

- [67] S. Enkhardt. *Trina Solar achieves 24.5% efficiency for 210 mm p-type PERC solar cell*. 2022. URL: <https://www.pv-magazine.com/2022/07/13/trina-solar-achieves-24-5-efficiency-for-210-mm-p-type-perc-solar-cell/> (besucht am 01.11.2024).
- [68] T. Buonassisi, A. A. Istratov, M. Pickett, J.-P. Rakotoniaina, O. Breitenstein, M. A. Marcus, S. M. Heald und E. R. Weber. „Transition metals in photovoltaic-grade ingot-cast multicrystalline silicon: Assessing the role of impurities in silicon nitride crucible lining material“. In: *Journal of Crystal Growth* 287.2 (2006), S. 402–407.
- [69] F. Sturm, M. Trempa, S. Schwanke, K. Schuck, C. Kranert, C. Reimann und J. Friedrich. „Solid state diffusion of metallic impurities from crucible and coating materials into crystalline silicon ingots for PV application“. In: *Journal of Crystal Growth* 540 (2020), S. 125636.
- [70] A. Istratov, H. Hieslmair und E. Weber. „Iron and its complexes in silicon“. In: *Applied Physics A* 69.1 (1999), S. 13–44.
- [71] A. Istratov, H. Hieslmair und E. Weber. „Iron contamination in silicon technology“. In: *Applied Physics A* 70 (2000), S. 489–534.
- [72] G. Zoth und W. Bergholz. „A fast, preparation-free method to detect iron in silicon“. In: *Journal of Applied Physics* 67.11 (1990), S. 6764–6771.
- [73] L. Kimerling und J. Benton. „Electronically controlled reactions of interstitial iron in silicon“. In: *Physica B+C* 116.1-3 (1983), S. 297–300.
- [74] T. U. Nærland, S. Bernardini, H. Haug, S. Grini, L. Vines, N. Stoddard und M. Bertoni. „On the recombination centers of iron-gallium pairs in Ga-doped silicon“. In: *Journal of Applied Physics* 122.8 (2017), S. 085703.
- [75] R. Post, T. Niewelt, J. Schön, F. Schindler und M. C. Schubert. „Imaging Interstitial Iron Concentrations in Gallium-Doped Silicon Wafers“. In: *physica status solidi (a)* 216.10 (2019), S. 1800655.
- [76] S. Glunz, S. Rein, W. Warta, J. Knobloch und W. Wettling. „On the Degradation of CZ-Silicon Solar Cells, Crystalline Silicon Solar Cells and Technologies“. In: *2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion* (1998), S. 1343–1346.
- [77] K. Bothe und J. Schmidt. „Electronically activated boron-oxygen-related recombination centers in crystalline silicon“. In: *Journal of Applied Physics* 99.1 (2006), S. 013701.
- [78] S. Wilking, C. Beckh, S. Ebert, A. Herguth und G. Hahn. „Influence of bound hydrogen states on BO-regeneration kinetics and consequences for high-speed regeneration processes“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 131 (2014), S. 2–8.
- [79] A. Herguth und B. Hallam. „A generalized model for boron-oxygen related light-induced degradation in crystalline silicon“. In: *AIP Conference Proceedings* 1999.1 (2018), S. 130006.

-
- [80] K. Münzer. „Hydrogenated silicon nitride for regeneration of light induced degradation“. In: *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (2009), S. 1558–1561.
- [81] S. Wilking, A. Herguth und G. Hahn. „Influence of hydrogen on the regeneration of boron-oxygen related defects in crystalline silicon“. In: *Journal of Applied Physics* 113.19 (2013), S. 194503.
- [82] S. Wilking, S. Ebert, A. Herguth und G. Hahn. „Influence of hydrogen effusion from hydrogenated silicon nitride layers on the regeneration of boron-oxygen related defects in crystalline silicon“. In: *Journal of Applied Physics* 114.19 (2013), S. 194512.
- [83] A. Herguth, G. Schubert, M. Kaes und G. Hahn. „A new approach to prevent the negative impact of the metastable defect in boron doped Cz silicon solar cells“. In: *2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference 1* (2006), S. 940–943.
- [84] B. Hallam, P. Hamer, M. Kim, N. Nampalli, N. Gorman, D. Chen, C. Chan, M. Abbott und S. Wenham. „Direct transitions between states A and C in the boron-oxygen defect system—Fact or fiction?“ In: *2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* (2016), S. 2430–2433.
- [85] A. Herguth und G. Hahn. „Kinetics of the boron-oxygen related defect in theory and experiment“. In: *Journal of Applied Physics* 108.11 (2010), S. 114509.
- [86] D. Chen, M. Kim, B. V. Stefani, B. J. Hallam, M. D. Abbott, C. E. Chan, R. Chen, D. N. Payne, N. Nampalli, A. Ciesla u. a. „Evidence of an identical firing-activated carrier-induced defect in monocrystalline and multicrystalline silicon“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 172 (2017), S. 293–300.
- [87] D. N. Payne, C. E. Chan, B. J. Hallam, B. Hoex, M. D. Abbott, S. R. Wenham und D. M. Bagnall. „Rapid passivation of carrier-induced defects in p-type multi-crystalline silicon“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 158 (2016), S. 102–106.
- [88] W. Kwapil, T. Niewelt und M. C. Schubert. „Kinetics of carrier-induced degradation at elevated temperature in multicrystalline silicon solar cells“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 173 (2017), S. 80–84.
- [89] T. H. Fung, M. Kim, D. Chen, C. E. Chan, B. J. Hallam, R. Chen, D. N. Payne, A. Ciesla, S. R. Wenham und M. D. Abbott. „A four-state kinetic model for the carrier-induced degradation in multicrystalline silicon: Introducing the reservoir state“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 184 (2018), S. 48–56.
- [90] H. C. Sio, H. Wang, Q. Wang, C. Sun, W. Chen, H. Jin und D. Macdonald. „Light and elevated temperature induced degradation in p-type and n-type cast-grown multicrystalline and mono-like silicon“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 182 (2018), S. 98–104.

- [91] F. Fertig, R. Lantzsch, A. Mohr, M. Schaper, M. Bartzsch, D. Wissen, F. Kersten, A. Mette, S. Peters, A. Eidner u. a. „Mass production of p-type Cz silicon solar cells approaching average stable conversion efficiencies of 22%“. In: *Energy Procedia* 124 (2017), S. 338–345.
- [92] A. Graf, A. Herguth und G. Hahn. „Determination of BO-LID and LeTID related activation energies in Cz-Si and FZ-Si using constant injection conditions“. In: *AIP Conference Proceedings*. Bd. 2147. AIP Publishing, 2019, S. 140003.
- [93] D. Sperber, A. Herguth und G. Hahn. „A 3-state defect model for light-induced degradation in boron-doped float-zone silicon“. In: *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters* 11.3 (2017), S. 1600408.
- [94] T. Niewelt, F. Schindler, W. Kwapil, R. Eberle, J. Schön und M. C. Schubert. „Understanding the light-induced degradation at elevated temperatures: Similarities between multicrystalline and floatzone p-type silicon“. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 26.8 (2018), S. 533–542.
- [95] W. Kwapil, J. Dalke, T. Niewelt und M. C. Schubert. „LeTID-and (extended) BO-related degradation and regeneration in B-and Ga-doped monocrystalline silicon during dark and illuminated anneals“. In: *37th European PV Solar Energy Conference and Exhibition*. 2020, S. 11.
- [96] W. Kwapil, J. Dalke, R. Post und T. Niewelt. „Influence of dopant elements on degradation phenomena in B-and Ga-doped Czochralski-grown silicon“. In: *Solar RRL* 5.5 (2021), S. 2100147.
- [97] M. Winter, D. C. Walter und J. Schmidt. „Carrier lifetime degradation and regeneration in gallium-and boron-doped monocrystalline silicon materials“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 11.4 (2021), S. 866–872.
- [98] D. Lin, Z. Hu, L. Song, D. Yang und X. Yu. „Investigation on the light and elevated temperature induced degradation of gallium-doped Cz-Si“. In: *Solar Energy* 225 (2021), S. 407–411.
- [99] J. D. Murphy, K. Bothe, R. Krain, V. Voronkov und R. Falster. „Parameterisation of injection-dependent lifetime measurements in semiconductors in terms of Shockley-Read-Hall statistics: An application to oxide precipitates in silicon“. In: *Journal of Applied Physics* 111.11 (2012), S. 113709.
- [100] T. Niewelt, M. Selinger, N. E. Grant, W. Kwapil, J. D. Murphy und M. C. Schubert. „Light-induced activation and deactivation of bulk defects in boron-doped float-zone silicon“. In: *Journal of Applied Physics* 121.18 (2017), S. 185702.
- [101] N. Grant, F. Rougieux, D. Macdonald, J. Bullock und Y. Wan. „Grown-in defects limiting the bulk lifetime of p-type float-zone silicon wafers“. In: *Journal of Applied Physics* 117.5 (2015), S. 055711.
- [102] D. Bredemeier, D. Walter, S. Herlufsen und J. Schmidt. „Understanding the light-induced lifetime degradation and regeneration in multicrystalline silicon“. In: *Energy Procedia* 92 (2016), S. 773–778.

-
- [103] M. Kim, D. Chen, M. Abbott, S. Wenham und B. Hallam. „Role of hydrogen: Formation and passivation of meta-stable defects due to hydrogen in silicon“. In: *AIP Conference Proceedings*. Bd. 1999. 1. AIP Publishing. 2018, S. 130010.
 - [104] A. E. Morishige, M. A. Jensen, D. B. Needleman, K. Nakayashiki, J. Hofstetter, T.-T. A. Li und T. Buonassisi. „Lifetime spectroscopy investigation of light-induced degradation in p-type multicrystalline silicon PERC“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 6.6 (2016), S. 1466–1472.
 - [105] C. Vargas, Y. Zhu, G. Coletti, C. Chan, D. Payne, M. Jensen und Z. Hameiri. „Recombination parameters of lifetime-limiting carrier-induced defects in multicrystalline silicon for solar cells“. In: *Applied Physics Letters* 110.9 (2017), S. 092106.
 - [106] J. Schmidt, D. Bredemeier und D. C. Walter. „On the defect physics behind light and elevated temperature-induced degradation (LeTID) of multicrystalline silicon solar cells“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 9.6 (2019), S. 1497–1503.
 - [107] J. Schmidt und A. Cuevas. „Electronic properties of light-induced recombination centers in boron-doped Czochralski silicon“. In: *Journal of Applied Physics* 86.6 (1999), S. 3175–3180.
 - [108] S. Rein und S. Glunz. „Electronic properties of the metastable defect in boron-doped Czochralski silicon: Unambiguous determination by advanced lifetime spectroscopy“. In: *Applied Physics Letters* 82.7 (2003), S. 1054–1056.
 - [109] D. Skorka, A. Zuschlag und G. Hahn. „Firing and gettering dependence of effective defect density in material exhibiting LeTID“. In: *AIP Conference Proceedings*. Bd. 1999. 1. AIP Publishing. 2018, S. 130015.
 - [110] A. Zuschlag, D. Skorka und G. Hahn. „Degradation and regeneration in mc-Si after different gettering steps“. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 25.7 (2017), S. 545–552.
 - [111] C. Vargas, K. Kim, G. Coletti, D. Payne, C. Chan, S. Wenham und Z. Hameiri. „Carrier-induced degradation in multicrystalline silicon: Dependence on the silicon nitride passivation layer and hydrogen released during firing“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 8.2 (2018), S. 413–420.
 - [112] A. Herguth, P. Keller und N. Mundhaas. „Influence of temperature on light induced phenomena in multicrystalline silicon“. In: *AIP Conference Proceedings*. Bd. 1999. 1. AIP Publishing. 2018, S. 130007.
 - [113] D. Bredemeier, D. Walter, S. Herlufsen und J. Schmidt. „Lifetime degradation and regeneration in multicrystalline silicon under illumination at elevated temperature“. In: *AIP advances* 6.3 (2016), S. 035119.
 - [114] R. Eberle, W. Kwapil, F. Schindler, M. C. Schubert und S. W. Glunz. „Impact of the firing temperature profile on light induced degradation of multicrystalline silicon“. In: *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters* 10.12 (2016), S. 861–865.

- [115] F. Maischner, S. Maus, J. Greulich, S. Lohmüller, E. Lohmüller, P. Saint-Cast, D. Ourinson, H. Vahlman, K. Hergert, S. Riepe u. a. „LeTID mitigation via an adapted firing process in p-type PERC cells from SMART cast-monocrystalline, Czochralski and high-performance multicrystalline silicon“. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 30.2 (2022), S. 123–131.
- [116] F. Kersten, J. Heitmann und J. W. Müller. „Influence of Al₂O₃ and SiN_x passivation layers on LeTID“. In: *Energy Procedia* 92 (2016), S. 828–832.
- [117] U. Varshney, M. Abbott, A. Ciesla, D. Chen, S. Liu, C. Sen, M. Kim, S. Wenham, B. Hoex und C. Chan. „Evaluating the impact of SiN_x thickness on lifetime degradation in silicon“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 9.3 (2019), S. 601–607.
- [118] D. Bredemeier, D. C. Walter, R. Heller und J. Schmidt. „Impact of hydrogen-rich silicon nitride material properties on light-induced lifetime degradation in multicrystalline silicon“. In: *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters* 13.8 (2019), S. 1900201.
- [119] U. Varshney, B. Hallam, P. Hamer, A. Ciesla, D. Chen, S. Liu, C. Sen, A. Samadi, M. Abbott, C. Chan u. a. „Controlling light-and elevated-temperature-induced degradation with thin film barrier layers“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 10.1 (2019), S. 19–27.
- [120] A. Schmid, C. Fischer, D. Skorka, A. Herguth, C. Winter, A. Zuschlag und G. Hahn. „On the role of AlO_x thickness in AlO_x/SiN_y:H layer stacks regarding light-and elevated temperature-induced degradation and hydrogen diffusion in c-Si“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 11.4 (2021), S. 967–973.
- [121] A. Schmid, C. Fischer, D. Skorka, A. Zuschlag und G. Hahn. „Reducing LeTID with an adjustment of the AlO_x-SiN_y:H layer system“. In: *In Proc. 37th EUPVSEC*. 2020, S. 156–159.
- [122] A. A. Dameron, S. D. Davidson, B. B. Burton, P. F. Carcia, R. S. McLean und S. M. George. „Gas diffusion barriers on polymers using multilayers fabricated by Al₂O₃ and rapid SiO₂ atomic layer deposition“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 112.12 (2008), S. 4573–4580.
- [123] D. Sperber, A. Herguth und G. Hahn. „Investigating possible causes of light induced degradation in boron-doped float-zone silicon“. In: *In Proc. 33rd EUPVSEC*. 2017, S. 565–568.
- [124] B. Hammann, J. Engelhardt, D. Sperber, A. Herguth und G. Hahn. „Influencing light and elevated temperature induced degradation and surface-related degradation kinetics in float-zone silicon by varying the initial sample state“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 10.1 (2019), S. 85–93.
- [125] J. Lindroos, A. Zuschlag, D. Skorka und G. Hahn. „Silicon nitride deposition: Impact on lifetime and light-induced degradation at elevated temperature in multicrystalline silicon“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 10.1 (2019), S. 8–18.

-
- [126] D. Bredemeier, D. C. Walter und J. Schmidt. „Possible candidates for impurities in mc-Si wafers responsible for light-induced lifetime degradation and regeneration“. In: *Solar RRL* 2.1 (2018), S. 1700159.
 - [127] D. Bredemeier, D. C. Walter und J. Schmidt. „Lifetime degradation in multicrystalline silicon under illumination at elevated temperature: Indications for the involvement of hydrogen“. In: *AIP Conference proceedings*. Bd. 1999. 1. AIP Publishing. 2018, S. 130001.
 - [128] F. Kersten, P. Engelhart, H.-C. Ploigt, F. Stenzel, K. Petter, T. Lindner, A. Szpeth, M. Bartzsch, A. Stekolnikov, M. Scherff u. a. „A new light induced volume degradation effect of mc-Si solar cells and modules“. In: *31st Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib.* 2015, S. 1830–1834.
 - [129] A. C. née Wenham, S. Wenham, R. Chen, C. Chan, D. Chen, B. Hallam, D. Payne, T. Fung, M. Kim, S. Liu u. a. „Hydrogen-induced degradation“. In: *2018 IEEE 7th world conference on photovoltaic energy conversion (WCPEC)(A joint conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC & 34th EU PVSEC)*. IEEE. 2018, S. 0001–0008.
 - [130] S. Jafari, U. Varshney, B. Hoex, S. Meyer und D. Lausch. „Understanding light-and elevated temperature-induced degradation in silicon wafers using hydrogen effusion mass spectroscopy“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 11.6 (2021), S. 1363–1369.
 - [131] M. A. Jensen, A. Zuschlag, S. Wieghold, D. Skorka, A. E. Morishige, G. Hahn und T. Buonassisi. „Evaluating root cause: The distinct roles of hydrogen and firing in activating light- and elevated temperature-induced degradation“. In: *Journal of Applied Physics* 124.8 (2018), S. 085701.
 - [132] B. Hammann, L. Rachdi, W. Kwapil, F. Schindler und M. C. Schubert. „Insights into the hydrogen-related mechanism behind defect formation during light-and elevated-temperature-induced degradation“. In: *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters* 15.6 (2021), S. 2000584.
 - [133] B. Hammann, N. Assmann, P. M. Weiser, W. Kwapil, T. Niewelt, F. Schindler, R. Søndenå, E. V. Monakhov und M. C. Schubert. „The impact of different hydrogen configurations on light-and elevated-temperature-induced degradation“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 13.2 (2023), S. 224–235.
 - [134] J. Simon, R. Fischer-Süßlin, R. Zerfaß, L. Kutschera, P. Dufke, A. Herguth, S. Roder und G. Hahn. „Correlation study between LeTID defect density, hydrogen and firing profile in Ga-doped crystalline silicon“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 260 (2023), S. 112456.
 - [135] P. M. Weiser, E. Monakhov, H. Haug, M. S. Wiig und R. Søndenå. „Hydrogen-related defects measured by infrared spectroscopy in multicrystalline silicon wafers throughout an illuminated annealing process“. In: *Journal of Applied Physics* 127.6 (2020), S. 065703.

- [136] M. Wagner, F. Wolny, M. Hentsche, A. Krause, L. Sylla, F. Kropfgans, M. Ernst, R. Zierer, P. Bönisch, P. Müller u. a. „Correlation of the LeTID amplitude to the Aluminium bulk concentration and Oxygen precipitation in PERC solar cells“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 187 (2018), S. 176–188.
- [137] A. R. Meyer, P. C. Taylor, V. LaSalvia, X. Wang, W. Nemeth, M. Page, D. L. Young, S. Agarwal und P. Stradins. „Atomic structure of defect responsible for light-induced efficiency loss in silicon solar cells in warmer climates“. In: *Cell Reports Physical Science* 4.1 (2023), S. 101201.
- [138] T. O. A. Fattah, V. P. Markevich, D. Gomes, J. Coutinho, N. V. Abrosimov, I. D. Hawkins, M. P. Halsall und A. R. Peaker. „Interactions of hydrogen atoms with boron and gallium in silicon crystals co-doped with phosphorus and acceptors“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 259 (2023), S. 112447.
- [139] P. Gruenbaum, R. Sinton und R. Swanson. „Light-induced degradation at the silicon/silicon dioxide interface“. In: *Applied Physics Letters* 52.17 (1988), S. 1407–1409.
- [140] D. Sperber, A. Graf, D. Skorka, A. Herguth und G. Hahn. „Degradation of surface passivation on crystalline silicon and its impact on light-induced degradation experiments“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 7.6 (2017), S. 1627–1634.
- [141] D. Sperber, A. Schwarz, A. Herguth und G. Hahn. „Bulk and surface-related degradation in lifetime samples made of Czochralski silicon passivated by plasma-enhanced chemical vapor deposited layer stacks“. In: *physica status solidi (a)* 215.24 (2018), S. 1800741.
- [142] D. Sperber, A. Heilemann, A. Herguth und G. Hahn. „Temperature and light-induced changes in bulk and passivation quality of boron-doped float-zone silicon coated with SiN_x:H“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 7.2 (2017), S. 463–470.
- [143] P. Hamer, D. Chen und R. S. Bonilla. „Thermal processes and their impact on surface-related degradation“. In: *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters* 16.2 (2022), S. 2100464.
- [144] D. Sperber, F. Furtwängler, A. Herguth und G. Hahn. „On the stability of dielectric passivation layers under illumination and temperature treatment“. In: *Proceedings of 32nd EU PVSEC*. 2016, S. 523–526.
- [145] K. Kim, R. Chen, D. Chen, P. Hamer, A. C. nee Wenham, S. Wenham und Z. Hameiri. „Degradation of surface passivation and bulk in p-type monocrystalline silicon wafers at elevated temperature“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 9.1 (2018), S. 97–105.
- [146] D. P. Fenning, A. S. Zuschlag, J. Hofstetter, A. Frey, M. I. Bertoni, G. Hahn und T. Buonassisi. „Investigation of lifetime-limiting defects after high-temperature phosphorus diffusion in high-iron-content multicrystalline silicon“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 4.3 (2014), S. 866–873.

-
- [147] A. Cuevas, M. Stocks, S. Armand, M. Stuckings, A. Blakers und F. Ferrazza. „High minority carrier lifetime in phosphorus-gettered multicrystalline silicon“. In: *Applied Physics Letters* 70.8 (1997), S. 1017–1019.
- [148] A. Rohatgi und S. Narasimha. „High-efficiency cell fabrication on low-defect density materials“. In: *Proc. 6th Workshop Role of Impurities and Defects in Silicon Device Processing*. 1996, S. 203–205.
- [149] J. Kang und D. Schroder. „Gettering in silicon“. In: *Journal of Applied Physics* 65.8 (1989), S. 2974–2985.
- [150] S. McHugo, H. Hieslmair und E. Weber. „Gettering of metallic impurities in photovoltaic silicon“. In: *Applied Physics A* 64 (1997), S. 127–137.
- [151] R. Krain, S. Herlufsen und J. Schmidt. „Internal gettering of iron in multicrystalline silicon at low temperature“. In: *Applied Physics Letters* 93.15 (2008), S. 152108.
- [152] J. Schön. *Modellierung von Prozessschritten zur Umlagerung rekombinationsaktiver Defekte in kristallinem Silizium*. Dissertation. Universität Konstanz, 2011.
- [153] S. M. Myers, M. Seibt und W. Schröter. „Mechanisms of transition-metal gettering in silicon“. In: *Journal of Applied Physics* 88.7 (2000), S. 3795–3819.
- [154] W. Schröter und R. Kühnapfel. „Model describing phosphorus diffusion gettering of transition elements in silicon“. In: *Applied Physics Letters* 56.22 (1990), S. 2207–2209.
- [155] E. Unger. „Die Erzeugung dünner Schichten. Das PECVD-Verfahren: Gasphasenabscheidung in einem Plasma“. In: *Chemie in unserer Zeit* 25.3 (1991), S. 148–158.
- [156] *APCVD System Manual*. SCHMID Thermal Systems Inc., 2014.
- [157] R. A. Sinton und A. Cuevas. „Contactless determination of current–voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data“. In: *Applied Physics Letters* 69.17 (1996), S. 2510–2512.
- [158] D. Kiliani, G. Micard, B. Steuer, B. Raabe, A. Herguth und G. Hahn. „Minority charge carrier lifetime mapping of crystalline silicon wafers by time-resolved photoluminescence imaging“. In: *Journal of Applied Physics* 110.5 (2011), S. 054508.
- [159] J. A. Giesecke, M. C. Schubert, B. Michl, F. Schindler und W. Warta. „Minority carrier lifetime imaging of silicon wafers calibrated by quasi-steady-state photoluminescence“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95.3 (2011), S. 1011–1018.
- [160] D. Kane und R. Swanson. „Measurement of the emitter saturation current by a contactless photoconductivity decay method“. In: *IEEE photovoltaic specialists conference*. 18 (1985), S. 578–583.

- [161] A. Kimmerle, J. Greulich und A. Wolf. „Carrier-diffusion corrected J0-analysis of charge carrier lifetime measurements for increased consistency“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 142 (2015), S. 116–122.
- [162] A. Blum, J. Swirhun, R. Sinton und A. Kimmerle. „An updated analysis to the WCT-120 QSSPC measurement system using advanced device physics“. In: *Proceedings of the 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*. München: WIP. 2013, S. 1521–1523.
- [163] A. Herguth und J. Kamphues. „On the impact of bulk lifetime on the quantification of recombination at the surface of semiconductors“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 13.5 (2023), S. 672–681.
- [164] T. Trupke, J. Zhao, A. Wang, R. Corkish und M. A. Green. „Very efficient light emission from bulk crystalline silicon“. In: *Applied Physics Letters* 82.18 (2003), S. 2996–2998.
- [165] A. Herguth. „On the meaning (fullness) of the intensity unit ‘suns’ in light induced degradation experiments“. In: *Energy Procedia* 124 (2017), S. 53–59.
- [166] A. Graf. *Simultaneous bulk degradation and regeneration of BO-LID and LeTID via laser illumination*. Dissertation. Universität Konstanz, 2021.
- [167] C.-T. Sah, J. Y.-C. Sun und J. J.-T. Tzou. „Deactivation of the boron acceptor in silicon by hydrogen“. In: *Applied Physics Letters* 43.2 (1983), S. 204–206.
- [168] J. Pankove, R. Wance und J. Berkeyheiser. „Neutralization of acceptors in silicon by atomic hydrogen“. In: *Applied Physics Letters* 45.10 (1984), S. 1100–1102.
- [169] R. Pritchard, J. Tucker, R. Newman und E. Lightowlers. „Hydrogen molecules in boron-doped crystalline silicon“. In: *Semiconductor Science and Technology* 14.1 (1999), S. 77.
- [170] V. V. Voronkov und R. Falster. „Formation, dissociation, and diffusion of various hydrogen dimers in silicon“. In: *physica status solidi (b)* 254.6 (2017), S. 1600779.
- [171] A. Herguth und C. Winter. „Methodology and error analysis of direct resistance measurements used for the quantification of boron–hydrogen pairs in crystalline silicon“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 11.4 (2021), S. 1059–1068.
- [172] E. Schneiderlöchner, R. Preu, R. Lüdemann und S. Glunz. „Laser-fired rear contacts for crystalline silicon solar cells“. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 10.1 (2002), S. 29–34.
- [173] M. B. Heaney. *Chapter 7: Electrical conductivity and resistivity*. CRC Press Boca Raton, FL, USA, 2003.
- [174] C. Winter, J. Simon und A. Herguth. „Study on boron–hydrogen pairs in bare and passivated float-zone silicon wafers“. In: *physica status solidi (a)* 218.23 (2021), S. 2100220.

-
- [175] J. Simon, A. Herguth, L. Kutschera und G. Hahn. „The dissociation of gallium–hydrogen pairs in crystalline silicon during illuminated annealing“. In: *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters* 16.12 (2022), S. 2200297.
 - [176] P. R. Griffiths. „Fourier transform infrared spectrometry“. In: *Science* 222.4621 (1983), S. 297–302.
 - [177] M. Mehler, A. Schmid, A. Zuschlag, M. Trempa und G. Hahn. „Delay of Regeneration by Adding Aluminum in Boron-Doped Crystalline Si“. In: *physica status solidi (a)* 218.22 (2021), S. 2100603.
 - [178] M. Mehler, A. Schmid, A. Zuschlag, M. Trempa, T. Buck und G. Hahn. „Influence of the addition of aluminum in boron-doped Cz-Si on degradation and regeneration kinetics“. In: *AIP Conference Proceedings*. Bd. 2826. 1. AIP Publishing. 2023, S. 110006.
 - [179] M. Mehler, F. Gernl, A. Schmid, A. Zuschlag und G. Hahn. „Effect of different AlO_x passivation layers deposited by APCVD and ALD on LeTID“. In: *Proceedings of the 8th World Conference on Photovoltaic European Conversion*, im Druck. 2022.
 - [180] M. Mehler, A. Zuschlag, M. Trempa, T. Buck und G. Hahn. „Influence of different aluminum concentrations in Cz-Si wafers on LeTID“. In: *Proceedings of the 40th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, im Druck. 2023.
 - [181] A. Herguth. *Concepts and Techniques for the Analysis of Defect Reactions in Crystalline Silicon*. Dissertation. Universität Konstanz, 2023.
 - [182] D. Bredemeier, D. Walter und J. Schmidt. „Light-induced lifetime degradation in high-performance multicrystalline silicon: Detailed kinetics of the defect activation“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 173 (2017), S. 2–5.
 - [183] S. Jafari, M. Figg und Z. Hameiri. „Investigation of light-induced degradation in gallium-and indium-doped Czochralski silicon“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 251 (2023), S. 112121.
 - [184] J. Schmidt, N. Thiemann, R. Bock und R. Brendel. „Recombination lifetimes in highly aluminum-doped silicon“. In: *Journal of Applied Physics* 106.9 (2009), S. 093707.
 - [185] B. Lim, F. Rougieux, D. Macdonald, K. Bothe und J. Schmidt. „Generation and annihilation of boron–oxygen-related recombination centers in compensated p-and n-type silicon“. In: *Journal of Applied Physics* 108.10 (2010), S. 103722.
 - [186] D. Macdonald, F. Rougieux, A. Cuevas, B. Lim, J. Schmidt, M. Di Sabatino und L. Geerligs. „Light-induced boron-oxygen defect generation in compensated p-type Czochralski silicon“. In: *Journal of Applied Physics* 105.9 (2009), S. 093704.
 - [187] A. Schmid. *Degradation in kristallinem p-Typ Silizium bei erhöhter Temperatur und Beleuchtung: Einflussfaktoren und Vermeidungsstrategien*. Dissertation. Universität Konstanz, 2022.

- [188] J. Simon. *Acceptor-Hydrogen pairs and their effect on light-and elevated temperature-induced degradation in crystalline Silicon*. Dissertation. Universität Konstanz, 2024.
- [189] T. Zundel und J. Weber. „Dissociation energies of shallow-acceptor-hydrogen pairs in silicon“. In: *Physical Review B* 39.18 (1989), S. 13549.
- [190] T. Zundel und J. Weber. „Boron reactivation kinetics in hydrogenated silicon after annealing in the dark or under illumination“. In: *Physical Review B* 43.5 (1991), S. 4361.
- [191] J. Coutinho, D. Gomes, V. J. Torres, T. O. Abdul Fattah, V. P. Markevich und A. R. Peaker. „Theory of reactions between hydrogen and group-III acceptors in silicon“. In: *Physical Review B* 108.1 (2023), S. 014111.
- [192] Y.-R. Luo. *Comprehensive handbook of chemical bond energies*. CRC press, 2007.
- [193] R. Zerfaß, J. Simon, A. Herguth und G. Hahn. „Impact of Hydrogen in Ga-Doped Silicon on Maximum LeTID Defect Density“. In: *Solar RRL* 7.22 (2023), S. 2300501.
- [194] S. Kleekajai, F. Jiang, M. Stavola, V. Yelundur, K. Nakayashiki, A. Rohatgi, G. Hahn, S. Seren und J. Kalejs. „Concentration and penetration depth of H introduced into crystalline Si by hydrogenation methods used to fabricate solar cells“. In: *Journal of Applied Physics* 100.9 (2006), S. 093517.
- [195] F. Geml, M. Mehler, A. Herguth, G. Hahn und S. Sanz. „Investigation on the Long-Term Stability of AlO_x/SiN_y:H and SiN_y:H Passivation Layers During Illuminated Annealing at Elevated Temperatures“. In: *SiliconPV Conference Proceedings, im Druck*. 2023.
- [196] A. Schmid, A. Zuschlag und G. Hahn. „Impact of a renewed SiN_x:H passivation layer and/or a renewed firing step on LeTID and regeneration“. In: *Proceedings of the 8th WCPEC* (2022), S. 138–141.
- [197] E. Kusari. *Einfluss der Behandlungsbedingungen auf die Langzeitstabilität von Ga-dotiertem c-Si unter isoinjektiven Messbedingungen*. Bachelorarbeit. Universität Konstanz, 2023.
- [198] N. Weinert. *Einfluss von Hochtemperaturschritten und Dotierung auf die Langzeitstabilität der Ladungsträger-Lebensdauer in c-Si*. Masterarbeit. Universität Konstanz, 2024.
- [199] M. Winter, D. C. Walter, B. Min, R. Peibst, R. Brendel und J. Schmidt. „Light and elevated temperature induced degradation and recovery of gallium-doped Czochralski-silicon solar cells“. In: *Scientific Reports* 12.1 (2022), S. 8089.
- [200] F. T. Thome, C. Yilmaz, W. Kwapil, F. Schindler und M. C. Schubert. „Why is gallium-doped silicon (sometimes) stable? Kinetics of light and elevated temperature induced degradation“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 275 (2024), S. 112986.

-
- [201] E. Gaubas und J. Vanhellemont. „Comparative study of carrier lifetime dependence on dopant concentration in silicon and germanium“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 154.3 (2007), H231.
 - [202] J. Kamphues, A. Herguth, J. Miech, X. Bai, Y. Wang, G. Hahn und F. Geml. „The impact of gettering on LeTID in industrial Czochralski grown gallium-doped p-type silicon ingots with melt recharging“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 282 (2025), S. 113423.
 - [203] R. Zerfaß. *Analyse des Verhaltens von Wasserstoff in kristallinem Silizium nach Eintrag aus dielektrischen Schichten*. Masterarbeit. Universität Konstanz, 2023.
 - [204] H. Yousuf, M. Q. Khokhar, S. Chowdhury, D. P. Pham, Y. Kim, M. Ju, Y. Cho, E.-C. Cho und J. Yi. „A review on TOPCon solar cell technology“. In: *Current Photovoltaic Research* 9.3 (2021), S. 75–83.
 - [205] D. Sperber, A. Schwarz, A. Herguth und G. Hahn. „Enhanced stability of passivation quality on diffused silicon surfaces under light-induced degradation conditions“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 188 (2018), S. 112–118.
 - [206] C. Vargas, S. Nie, D. Chen, C. Chan, B. Hallam, G. Coletti und Z. Hameiri. „Degradation and recovery of n-type multi-crystalline silicon under illuminated and dark annealing conditions at moderate temperatures“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 9.2 (2019), S. 355–363.
 - [207] B. Hammann, N. Assmann, P. M. Weiser, W. Kwapil, T. Niewelt, F. Schindler, R. Sondena, E. V. Monakhov und M. C. Schubert. „The impact of different hydrogen configurations on light- and elevated-temperature- induced degradation“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 13.2 (2023), S. 224–235.
 - [208] M. Mehler, N. Weinert, N. Aßmann, A. Herguth, G. Hahn und F. Geml. „Long-term carrier lifetime instabilities in n-type FZ-and Cz-silicon under illumination at elevated temperature“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 278 (2024), S. 113169.
 - [209] M. Mehler, N. Weinert, N. Aßmann, A. Herguth, G. Hahn und F. Geml. „Impact of high-temperature processing steps on the long-term stability of charge carrier lifetime in n-type FZ-silicon“. In: *EPJ Photovoltaics* 16.15 (2025), S. 1–9.
 - [210] T. Niewelt, R. Post, F. Schindler, W. Kwapil und M. C. Schubert. „Investigation of LeTID where we can control it – application of FZ silicon for defect studies“. In: *AIP Conference Proceedings* 2147 (2019), S. 140006.
 - [211] R. Chen, M. Wright, D. Chen, J. Yang, P. Zheng, X. Zhang, S. Wenham und A. Ciesla. „24.58% efficient commercial n-type silicon solar cells with hydrogenation“. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 29.11 (2021), S. 1213–1218.
 - [212] S. M. Warmbold. *Pretreatment and long-term stability under illumination and elevated temperature in n-type Cz-Si*. Bachelorarbeit, Universität Konstanz, 2024.

- [213] P. M. Weiser, E. Monakhov, H. Haug, M. S. Wiig und R. Søndenå. „Hydrogen-related defects measured by infrared spectroscopy in multicrystalline silicon wafers throughout an illuminated annealing process“. In: *Journal of Applied Physics* 127.6 (2020), S. 065703.
- [214] R. E. Pritchard, M. J. Ashwin, J. H. Tucker, R. C. Newman, E. C. Lightowlers, M. J. Binns, S. A. McQuaid und R. Falster. „Interactions of hydrogen molecules with bond-centered interstitial oxygen and another defect center in silicon“. In: *Physical Review B* 56.20 (1997), S. 13118–13125.
- [215] R. E. Pritchard, J. H. Tucker, R. C. Newman und E. C. Lightowlers. „Hydrogen molecules in boron-doped crystalline silicon“. In: *Semiconductor Science and Technology* 14.1 (1999), S. 77–80.
- [216] S. Rein, T. Rehrl, W. Warta und S. W. Glunz. „Lifetime spectroscopy for defect characterization: Systematic analysis of the possibilities and restrictions“. In: *Journal of Applied Physics* 91.4 (2002), S. 2059–2070.
- [217] W. Warta. „Defect and impurity diagnostics and process monitoring“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 72.1–4 (2002), S. 389–401.
- [218] D. Walter, B. Lim, R. Falster, J. Binns und J. Schmidt. „Understanding lifetime degradation in Czochralski-grown n-type silicon after high-temperature processing“. en. In: *28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition* (2013), S. 699–702.
- [219] J. Ochoa, V. LaSalvia, P. Stradins und M. I. Bertoni. „Understanding the origin of tabula rasa-induced defects in n-type Cz c-Si: The case of nitrogen atmosphere“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 252 (2023), S. 112159.
- [220] V. LaSalvia, A. Youssef, M. A. Jensen, E. E. Looney, W. Nemeth, M. Page, W. Nam, T. Buonassisi und P. Stradins. „Tabula rasa for n-Cz silicon-based photovoltaics“. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 27.2 (2018), S. 136–143.
- [221] J. M. Hwang und D. K. Schroder. „Recombination properties of oxygen-precipitated silicon“. In: *Journal of Applied Physics* 59.7 (1986), S. 2476–2487.
- [222] M. Pagani, R. J. Falster, G. R. Fisher, G. C. Ferrero und M. Olmo. „Spatial variations in oxygen precipitation in silicon after high temperature rapid thermal annealing“. In: *Applied Physics Letters* 70.12 (1997), S. 1572–1574.
- [223] J. Murphy, R. McGuire, K. Bothe, V. Voronkov und R. Falster. „Minority carrier lifetime in silicon photovoltaics: The effect of oxygen precipitation“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 120 (2014), S. 402–411.
- [224] R. J. Falster, M. Cornara, D. Gambaro, M. Olmo und M. Pagani. „Effect of high temperature pre-anneal on oxygen precipitates nucleation kinetics in Si“. In: *Solid State Phenomena* 57–58 (1997), S. 123–128.
- [225] S. M. Hu. „Precipitation of oxygen in silicon: Some phenomena and a nucleation model“. In: *Journal of Applied Physics* 52.6 (1981), S. 3974–3984.

-
- [226] R. Basnet, F. E. Rougieux, C. Sun, S. P. Phang, C. Samundsett, R. Einhaus, J. Degoulange und D. Macdonald. „Methods to improve bulk lifetime in n-type Czochralski-grown upgraded metallurgical-grade silicon wafers“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 8.4 (2018), S. 990–996.
- [227] D. A. Antoniadis. „Oxidation-induced point defects in silicon“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 129.5 (1982), S. 1093–1097.
- [228] T. Y. Tan und U. Gösele. „Growth kinetics of oxidation-induced stacking faults in silicon: A new concept“. In: *Applied Physics Letters* 39.1 (1981), S. 86–88.
- [229] D. Downey, M. Farley, K. Jones und G. Ryding. *Ion implantation technology-92*. Elsevier, 2012.
- [230] M. N. Kham, I. Matko, B. Chenevier und P. Ashburn. „Reduced boron diffusion under interstitial injection in fluorine implanted silicon“. In: *Journal of Applied Physics* 102.11 (2007), S. 113718.
- [231] B. Pajot und B. Clerjaud. *Optical absorption of impurities and defects in semiconducting crystals*. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [232] B. Bech Nielsen, L. Hoffmann und M. Budde. „SiH stretch modes of hydrogen — vacancy defects in silicon“. In: *Materials Science and Engineering: B* 36.1–3 (1996), S. 259–263.
- [233] P. Deák, M. Heinrich, L. Snyder und J. Corbett. „Hydrogen-related vibrations in crystalline silicon“. In: *Materials Science and Engineering: B* 4.1–4 (1989), S. 57–62.
- [234] F. A. Reboredo, M. Ferconi und S. T. Pantelides. „Theory of the nucleation, growth, and structure of hydrogen-induced extended defects in silicon“. In: *Physical Review Letters* 82.24 (1999), S. 4870–4873.
- [235] M. Suezawa. „Hydrogen-point defect complexes in electron-irradiated C-doped and high-purity Si“. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 38.6A (1999), S. L608.
- [236] E. V. Lavrov, J. Weber, L. Huang und B. B. Nielsen. „Vacancy-hydrogen defects in silicon studied by Raman spectroscopy“. In: *Physical Review B* 64.3 (2001), S. 035204.
- [237] B. Bech Nielsen, L. Hoffmann, M. Budde, R. Jones, J. P. Goss und S. Öberg. „H interacting with intrinsic defects in Si“. In: *Materials Science Forum* 196–201 (1995), S. 933–938.
- [238] H. Zimmermann, U. Gösele, M. Seilenthal und P. Eichinger. „Vacancy concentration wafer mapping in silicon“. In: *Journal of Crystal Growth* 129.3–4 (1993), S. 582–592.
- [239] A. R. Meyer, V. LaSalvia, W. Nemeth, W. Xu, M. Page, D. L. Young, S. Agarwal und P. Stradins. „Influence of tabula rasa on process- and light-induced degradation of solar cells Fabricated From Czochralski Silicon“. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 10.6 (2020), S. 1557–1565.

- [240] S. Bernardini, T. U. Nærland, A. L. Blum, G. Coletti und M. I. Bertoni. „Unraveling bulk defects in high-quality c-Si material via TIDLS“. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 25.3 (2017), S. 209–217.

Anhang

Zusätzliche SRH-Analyse der Probe mit Tabula Rasa Behandlung

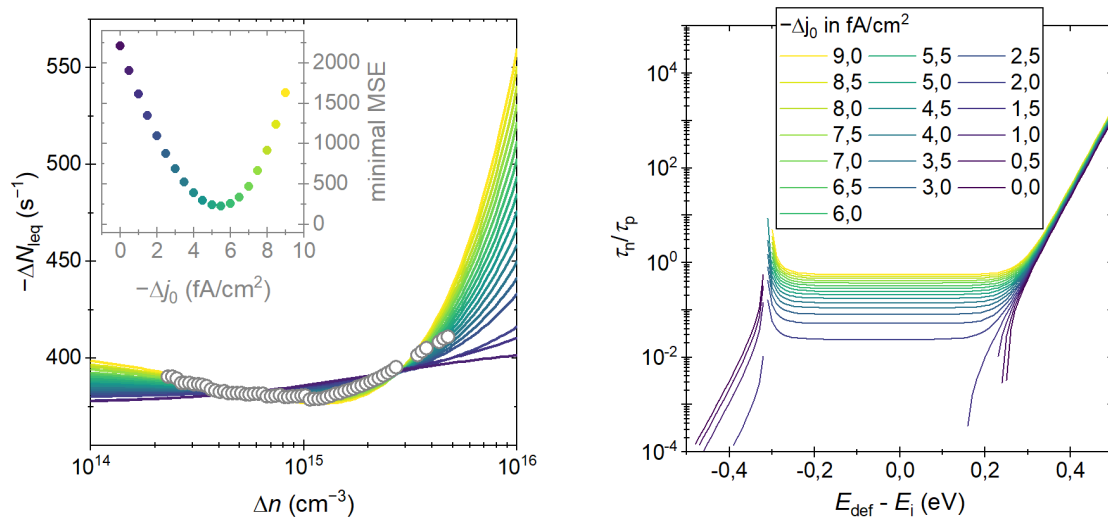


Abb. 1: (Links): Injektionsabhängige (negative) lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} der TR-Probe aus Abb. 4.11 nach 4 h im Vergleich zu 0 h sowie die am besten passenden SRH-Fitkurven unter Berücksichtigung unterschiedlicher Verbesserungen der Oberflächenpassivierungsqualität, angegeben durch das negative j_0 . (Rechts): Ergebnisse der SRH-Oberflächenparameteranalyse, die die Kombinationen aus τ_n/τ_p und dem Energieniveau E_{def} (relativ zum intrinsischen Fermi-Niveau E_i , das nahe der Mitte der Bandlücke liegt) darstellen, welche den geringsten MSE für die $\Delta N_{\text{leq}}(\Delta n)$ -Daten aus der linken Abbildung ergeben.

Die Abb. 1 (links) zeigt die injektionsabhängige lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} der TR-Probe aus Abb. 4.11 nach 4 h sowie die am besten passenden SRH-Fitkurven unter Berücksichtigung unterschiedlicher Verbesserungen der Oberflächenpassivierungsqualität. Es zeigt sich, dass die Kurven bei höherer Injektion eine stärkere Aufwärtskrümmung aufweisen und dass sich ein Minimum des MSE bei einem Wert von $-5,5 \text{ fA cm}^{-2}$, siehe eingefügten zweiten Graph in Abb. 1 (links), bildet. In Abb. 1 (rechts) wird das entsprechende Verhältnis von τ_n/τ_p für Parameterkombinationen dargestellt, die den MSE minimieren. Analog zu den Ergebnissen bei 1 h (siehe Abb. 4.13) zeigen die Ergebnisse, dass es sich bei diesem Defekt nicht zwingend um einen flachen SRH-Volumendefekt handelt. Der Defekt könnte entweder

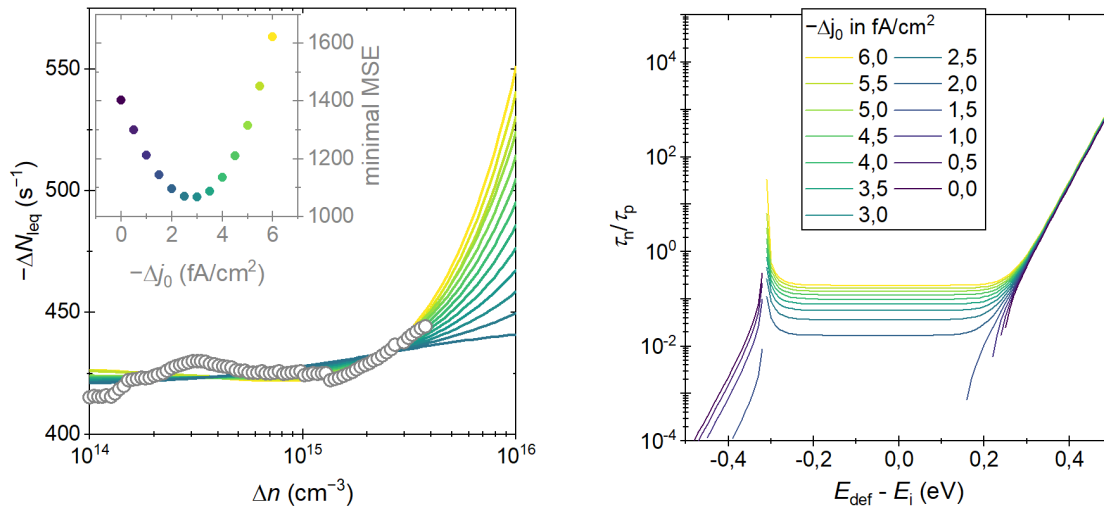


Abb. 2: (Links): Injektionsabhängige (negative) lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} der TR-Probe aus Abb. 4.11 nach 22 h im Vergleich zu 0 h sowie die am besten passenden SRH-Fitkurven unter Berücksichtigung unterschiedlicher Verbesserungen der Oberflächenpassivierungsqualität, angegeben durch das negative j_0 . (Rechts): Ergebnisse der SRH-Oberflächenparameteranalyse, die die Kombinationen aus τ_n/τ_p und dem Energieniveau E_{def} (relativ zum intrinsischen Fermi-Niveau E_i , das nahe der Mitte der Bandlücke liegt) darstellen, welche den geringsten MSE für die $\Delta N_{\text{leq}}(\Delta n)$ -Daten aus der linken Abbildung ergeben.

ein tiefer Defekt sein, dessen Energieniveau sich in der Nähe der Mitte der Bandlücke befindet oder ein flacher Defekt nahe dem Leitungsband mit einer großen Bandbreite möglicher τ_n/τ_p -Werte.

Ein vergleichbares Verhalten zeigt sich in Abb. 2 (links), die die injektionsabhängige, lebensdaueräquivalente Defektdichte ΔN_{leq} der TR-Probe aus Abb. 4.11 nach 22 h sowie die am besten passenden SRH-Fitkurven unter Berücksichtigung unterschiedlicher Verbesserungen der Oberflächenpassivierungsqualität darstellt. Die SRH-Analyse war dabei erschwert, da sich die Daten $\Delta N_{\text{leq}}(\Delta n)$ bei niedrigeren Injektionen nach oben krümmen. Das MSE-Minimum tritt bei -3 fA cm^{-2} auf, wie im eingefügten zweiten Graphen in Abb. 2 (links) zu sehen ist. Das Verhältnis von τ_n/τ_p in Abb. 2 (rechts) zeigt ein vergleichbares Verhalten wie bei den anderen beiden Zeitpunkten (siehe Abb. 4.13 und Abb. 11).