

**Ortsaufgelöste Analyse des Degradations- und
Regenerationsverhaltens von multikristallinem
Silizium**

Masterarbeit

**vorgelegt von
Fritz, Jakob Michael**

an der

Universität
Konstanz



Mathematisch-Naturwissenschaftliche Sektion

Fachbereich Physik

- 1. Gutachter: Prof. Dr. Giso Hahn**
- 2. Gutachter: Prof. Dr. Johannes Boneberg**

Konstanz, Juni 2017

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	V
Zeichenerklärung	VII
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Materialeigenschaften von Silizium	3
2.1.1 Multikristallines Silizium	3
2.1.2 Floatzone	5
2.2 Aufbau einer PERC-Solarzelle	5
2.3 Minoritätsladungsträgerlebensdauer	6
2.3.1 Definition	6
2.3.2 Photolumineszenz	10
2.3.3 Funktionsweise der verwendeten τ_{eff} -Messmethoden	13
2.3.4 Stabilität der Minoritätsladungsträgerlebensdauer	17
2.4 Bestimmung der Aktivierungsenergie nach Arrhenius	21
3 Experimentelles	23
3.1 Probenherstellung	23
3.1.1 Materialbeschreibung	23
3.1.2 Untersuchte Prozessschritte	24
3.1.3 Probenvariation	28
3.2 Degradations- & Regenerationsuntersuchung	33
3.2.1 Aufbau des Degradations- & Regenerationsplatzes	33
3.2.2 Ablauf der Messungen	35
3.3 Datenauswertung & Datenaufbereitung	37
3.3.1 Ausrichten der Messdaten	38
3.3.2 Berechnung & Darstellung von Mittelwerten	38
3.3.3 Erstellen von Regenbogenplots	40

4 Ergebnisse & Diskussion	43
4.1 Einfluss des Dotanden	43
4.2 Einfluss des P-Getterns	45
4.3 Einfluss der Degradations- & Regenerationstemperatur	49
4.3.1 Degradations- & Regenerationstemperaturen unter 75°C	52
4.3.2 Degradations- & Regenerationstemperaturen zwischen 75°C und 150°C	56
4.3.3 Degradations- & Regenerationstemperaturen über 150°C	57
4.4 Einflüsse von Oberfläche und Volumen	58
4.5 Defektkinetik	62
4.6 Stabilität von τ_{eff} nach Einsetzen der Regeneration	67
4.7 Einfluss der Oberflächenpassivierung	73
4.8 Einfluss der Temperaturunterbrechungen auf den Verlauf der Lebensdauer	75
5 Zusammenfassung	79
A Übersicht der Messdaten	83
A.1 B-dotierte, ungegetterte Proben	84
A.2 B-dotierte, P-gegetterte Proben	86
A.3 Ga-dotierte, ungegetterte Proben	88
A.4 Ga-dotierte, P-gegetterte Proben	90
A.5 Proben mit unterschiedlicher Oberflächenpassivierung	92
A.6 Zeitpunkte der nasschemischen Neupassivierung von Schwesterproben . . .	94
Literatur	95
Danksagung	101

Abkürzungsverzeichnis

Al₂O₃	Aluminiumoxid
Al-BSF	Aluminium Back Surface Field
BOSCO	BOth Sides COLlecting and COntacted
CO₂	Kohlenstoffdioxid
CP	Chemical Polishing
Cz-Si	Czochralski-Silizium
FZ	Floatzone(-Silizium)
LED	Light Emitting Diode
LeTID	Light and elevated Temperature Induced Degradation
LID	Light Induced Degradation
mc-Si	multikristallines Silizium
PCD	Photo-Conductive Decay
PERC	Passivated Emitter and Rear Cell
PLI	Photoluminescence Imaging
PSG	Phosphorsilikatglas
PV	Photovoltaik
QSSPC	Quasi-Steady-State Photoconductance
SiN_x:H	Siliziumnitrid
SiO₂	Siliziumdioxid
SRH	Shockley-Read-Hall (Rekombination)
T-PCD	Temperature Photo-Conductive Decay
TR-PLI	Time-Resolved Photoluminescence Imaging

Zeichenerklärung

α	Absorptionskoeffizient
B	Proportionalitätsfaktor
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
$c_{\text{Auger}}, c_{\text{rad}}$	Rekombinationskoeffizienten der Rekombinationswege
D	Diffusionskonstante
Δn	Überschussladungsträgerdichte
$\Delta\eta$	Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus für Elektronen und Löcher
$E, E_\gamma, E_L, E_V, \Delta E_G$	Energie, Photonenenergie, Energie des Leitungsbands bzw. des Valenzbands, Bandlücke
F	Photonenfluss
G	Generationsrate der Minoritätsladungsträger
\hbar	Reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum
j	Fluss der Minoritätsladungsträger
k_B	Boltzmann-Konstante
L	Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger
N, N_A, N_D	Dotierkonzentration, Akzeptoren-, Donatordichte
n, n_0, n_{surf}	Elektronenkonzentration allgemein, im Gleichgewicht, an der Oberfläche
n_i	intrinsische Ladungsträgerkonzentration
N_t, N_{st}	Störstellenkonzentration, Konzentration der Oberflächenstörstellen
p, p_0	Löcherkonzentration allgemein, im Gleichgewicht

π	Kreiszahl
Φ	Intensität der Photolumineszenz
$R_{\text{SRH}}, R_{\text{surf}}, R_{\text{Auger}}, R_{\text{rad}}$	Rekombinationsraten der Minoritätsladungsträger für unterschiedliche Rekombinationswege
r_{sp}	Rate der spontanen Photonenemission
ρ	spezifischer Widerstand
$\sigma_{\text{n}}, \sigma_{\text{p}}$	Einfangquerschnitte für Elektronen bzw. Löcher
S_r	Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit
T	Temperatur
τ_{eff}	Effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger
$\tau_{\text{SRH}}, \tau_{\text{surf}}, \tau_{\text{Auger}}, \tau_{\text{rad}}$	Mittlere Lebensdauer der unterschiedlichen Rekombinationswege, bevor ein Ladungsträger rekombiniert
v_{th}	thermische Geschwindigkeit
w	Probendicke

Kapitel 1

Einleitung

Laut dem Aktionsplan Klimaschutz, der 2014 vom Kabinett beschlossen worden ist, soll bis 2020 der Ausstoß von Treibhausgasen um 40% gegenüber 1990 gesenkt werden [1]. Eine Maßnahme zur Reduktion des CO₂-Ausstoßes ist der Ausbau erneuerbarer Energien. So sieht auch der Aktionsplan Klimaschutz einen Anteil der erneuerbaren Energien an der Stromversorgung von 40-45% bis 2025 und 55-60% bis 2035 vor [1].

Eine Möglichkeit der Stromerzeugung stellt hierbei die Photovoltaik dar. Ein Großteil der weltweit hergestellten Photovoltaik-Systeme basiert auf kristallinem Silizium (2015 waren dies ca. 93%) [2]. Hierbei ist wiederum multikristallines p-Typ-Material am häufigsten (2016 ca 65%) [3]. Neben dem 2016 mit ca. 80% häufigsten Zellkonzept mit einer vollflächigen Aluminiumrückseite gibt es noch weitere Zellkonzepte, die schnell größere Marktanteile erreichen. Einige dieser Konzepte sehen eine stellenweise passivierte Rückseite vor, was zu einem höheren Wirkungsgrad der Solarzelle führt. Ein solches Solarzellkonzept ist PERC, was für *Passivated Emitter and Rear Cell* steht. Das PERC-Zellkonzept ist mit monokristallinem Silizium entwickelt worden und wird dort vielfach verwendet. Zusätzlich soll das Zellkonzept auch auf dem günstigeren multikristallinen Silizium eingesetzt werden. Ein Phänomen, das jedoch bei PERC-Zellen aus multikristallinem Silizium auftritt, ist der sogenannte LeTID-Effekt, was für *Light and elevated Temperatur Induced Degradation* steht. Bei diesen Solarzellen reduziert sich durch Licht und erhöhte Temperatur die Effizienz um bis zu 10%_{rel.} [4]. Nach der Degradation tritt unter gleichbleibenden Bedingungen auch eine Regeneration auf. Trotzdem ist dieser Effekt problematisch, da teilweise von Herstellern Garantien gegeben werden, dass die Photovoltaikanlage auch nach 20 Jahren noch mindestens 80% ihrer anfänglichen Leistung erbringt. Bei Temperaturen von 75°C und Beleuchtungsintensitäten von 1 Sonne tritt die Degradation innerhalb einer Stunde auf und die Regeneration überwiegt nach einigen hundert Stunden [5].

Somit ist dieser Effekt kein rein akademisches Problem, da auch im freien Feld und auf

Hausdächern durch die Sonneneinstrahlung und entsprechende Umgebungstemperaturen Solarmodule 50°C bis 60°C warm werden können (gemessen in Singapur) [6]. Aber auch in unseren Breiten erwärmen sich die Module durch die Sonneneinstrahlung, sodass auch hier dieser Effekt auftreten kann. Der Ursprung dieses Effekts ist bisher noch nicht verstanden, weshalb in dieser Arbeit der Einfluss der Temperatur auf den Effekt untersucht wird, um so die Kinetik des Effekts besser zu verstehen und somit dem Ursprung dieses Phänomens näherzukommen. Einige Hersteller geben an, einen Weg gefunden zu haben, der diesen Effekt unterdrückt [7]. Auch ist laut [8] ein Weg gefunden, der eine Regeneration in einem kürzeren Zeitrahmen bewirkt und anschließende Instabilitäten reduziert. Trotzdem ist es interessant und wichtig, zu verstehen, wie dieser Effekt funktioniert, damit dieser nicht, nachdem er unterdrückt worden ist, an anderer Stelle erneut auftaucht.

Hierzu werden in Kapitel 2 der Halbleiter Silizium sowie die Minoritätsladungsträgerlebensdauer eingeführt und erklärt, wovon diese Lebensdauer abhängt und wie sie gemessen werden kann. In Kapitel 3 werden dann der Aufbau der verwendeten Proben und der Ablauf der Messungen besprochen und auf die Schritte der Auswertung der Messdaten eingegangen. Anschließend werden in Kapitel 4 die Ergebnisse dieser Arbeit dargestellt und diskutiert. Hierbei wird der Einfluss des Dotanden und der Phosphordiffusion erklärt. Der Einfluss der Degradations- (und Regenerations-) Temperatur wird näher beleuchtet und die Einflüsse von Volumen und Oberfläche unterschieden. Danach wird der Effekt quantitativ untersucht und eine Aktivierungsenergie des Mechanismus bestimmt, bevor die Stabilität der Lebensdauer bei verschiedenen Temperaturen nach Einsetzen der Regeneration besprochen wird. Auch werden unterschiedliche Oberflächenpassivierungen miteinander verglichen und der Einfluss von Temperaturunterbrechungen während der Behandlung aufgezeigt. Abschließend wird in Kapitel 5 die Arbeit zusammengefasst.

Kapitel 2

Grundlagen

Zu Beginn wird hier der Halbleiter Silizium beschrieben sowie wichtige elektrische Eigenschaften erklärt. Auch wird erläutert, wovon diese abhängen und warum sich einzelne Eigenschaften im Laufe der Zeit ändern.

2.1 Materialeigenschaften von Silizium

Da alle hier verwendeten Proben aus Silizium bestehen, werden hier einige grundlegende Informationen zu dem Material Silizium genannt.

Silizium ist das zweithäufigste Element der Erdkruste [9]. Allerdings liegt es normalerweise in gebundener Form unter anderem als Quarzsand (SiO_2) vor. Um reines Silizium zu erhalten, muss dieser entsprechend aufbereitet und das Silizium gereinigt werden (oftmals mit Hilfe des Siemensprozesses). Dies ist in vielen Grundlagenbüchern (beispielsweise [10, 11, 12, 13]) näher erklärt. Silizium selbst ist ein indirekter Halbleiter, der bei Raumtemperatur eine Bandlücke von 1.12 eV aufweist und in einer Diamantstruktur kristallisiert [14].

Das in der Photovoltaik verwendete kristalline Silizium lässt sich in zwei Arten unterteilen: multikristallines Silizium und monokristallines Silizium. Diese beiden Arten werden nachfolgend genauer erklärt.

2.1.1 Multikristallines Silizium

Multikristallines Silizium besteht, wie der Name bereits sagt, aus mehreren Kristalliten. Diese wachsen säulenartig, wenn flüssiges Silizium in einem Block langsam von unten

nach oben erstarrt. Ein solcher Block wird dann „Ingot“ genannt. Die hierbei entstehenden Kristallite wachsen vor allem kolumnar, also säulenartig von unten nach oben. Aus diesem Grund sind sich übereinander liegende Bereiche in der Kristallstruktur ähnlich. Nebeneinander liegende Bereiche hingegen weisen eine unterschiedliche Kristallstruktur auf. Das Wachstum eines solchen multikristallinen Ingots ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

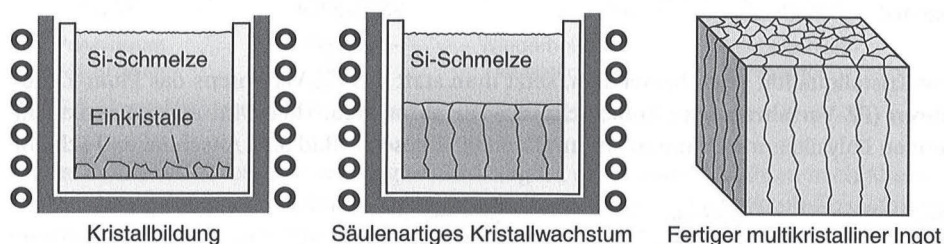


Abbildung 2.1: Die Herstellung von multikristallinem Silizium. Entnommen aus [15].

In diese Schmelze wird ein Dotierstoff gegeben, sodass das kristalline Silizium nach dem Erstarren dotiert ist. Die Dotierung führt zu einer Veränderung der elektrischen Eigenschaften. Hierbei entstehen zusätzliche Energieniveaus in der Bandlücke nahe der Bandkanten. Wird beispielsweise mit Bor dotiert, so wird an einigen Stellen im Kristall statt eines Siliziumatoms mit vier Valenzelektronen ein Boratom mit drei Valenzelektronen eingebaut. Da Bor nur drei Valenzelektronen besitzt, bleibt eine Bindung im Kristallgitter offen. Das Silizium wird dann p-Typ genannt. Der gängigste Dotand für p-Typ-Silizium Solarzellen ist Bor [11]. Im Fall von p-Typ-Silizium sind die zusätzlichen Energieniveaus leicht über der Kante des Valenzbands. Dies ist auch in Abbildung 2.2 gezeigt. Im Falle von Phosphor, einem Dotanden, der zu n-Typ-Silizium führt, sind die Niveaus leicht unterhalb des Leitungsbands. Da in dieser Arbeit ausschließlich p-Typ-Silizium verwendet wird, wird im Folgenden auch nur darauf eingegangen.

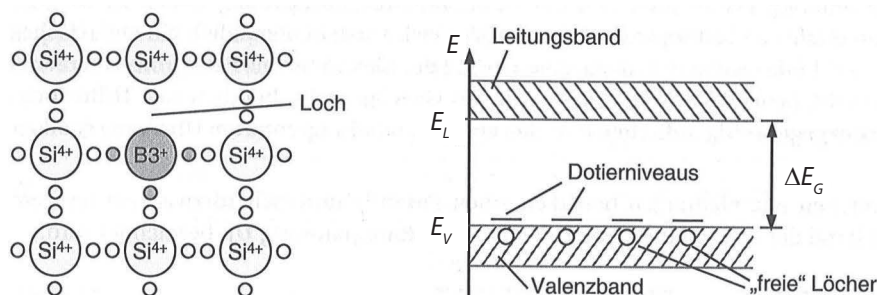


Abbildung 2.2: Bor-Dotierung eines Siliziumkristalls. Darstellung der Bindungen (links) und Energiezustände (rechts). Entnommen aus [15] und in der Notation angepasst.

Benachbarte Elektronen können die offene Bindung eines Akzeptors, wie Bor, schließen und dadurch ihre alte Bindung offen zurücklassen. Hierdurch wandert sozusagen die offene Stelle, die auch Loch genannt wird. Der Stromtransport geschieht somit durch

Löcherleitung. Da es in p-Typ-Silizium mehr Löcher im Valenzband als Elektronen im Leitungsband gibt, werden die Löcher hier als Majoritäten bezeichnet. Die Elektronen werden als Minoritäten bezeichnet. Bei n-Typ-Silizium ist dies umgekehrt.

Damit der Effekt des Dotanden Bor auf das Material abgeschätzt werden kann, wird in dieser Arbeit auch Material verwendet, das mit Gallium anstelle von Bor dotiert ist.

2.1.2 Floatzone

Zusätzlich zu den multikristallinen Proben wird auch monokristallines Material verwendet, das mit Hilfe des Zonenschmelzverfahrens (engl. „Floatzone“) hergestellt worden ist. Hierbei wird ein Heizring um einen Stab aus polykristallinem Silizium gelegt und langsam entlang des Stabes bewegt. Dadurch schmilzt ein Teil des Stabs auf und kristallisiert neu. Die Kristallorientierung wird hierbei zu Beginn durch einen Kristallkeim vorgegeben. Durch das Aufschmelzen wird monokristallines Silizium von hoher Reinheit erreicht, da viele der in der Photovoltaik schädlichen Verunreinigungen aufgrund ihres Segregationskoeffizienten in der Schmelze verbleiben und somit nicht in dem neu kristallisierten Grundmaterial zu finden sind [15].

Dieses Material stand nur mit B-Dotierung und nicht mit Ga-Dotierung zur Verfügung.

Unabhängig von der Herstellungsmethode wird der Block oder die Säule nach der Herstellung in Scheiben (sog. „Wafer“) gesägt. Aus diesen können dann Solarzellen oder die in dieser Arbeit verwendeten Proben hergestellt werden.

2.2 Aufbau einer PERC-Solarzelle

Da der in dieser Arbeit untersuchte Effekt LeTID zuerst auf multikristallinen Solarzellen mit PERC-Struktur entdeckt worden ist, soll nachfolgend der Aufbau einer solchen Solarzelle kurz erklärt werden.

PERC steht für *Passivated Emitter and Rear Cell*. Der Unterschied zu sonst häufig verwendeten Zellen mit vollflächigem Kontakt auf der Rückseite ist, dass bei PERC-Zellen die Aluminiumrückseite nur lokalen Kontakt mit dem Silizium hat und der Rest der Fläche eine Oberflächenpassivierung besitzt. Hierdurch lässt sich die Effizienz der Zelle erhöhen, da an der passivierten Rückseite weniger Rekombination von Ladungsträgern stattfinden kann. Eine schematische Zeichnung einer solchen PERC-Zelle im Querschnitt ist in Abbildung 2.3 gezeigt.

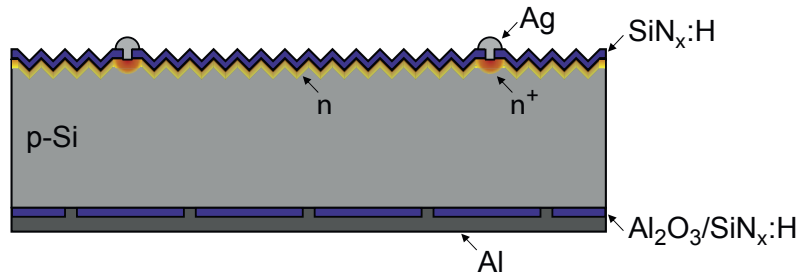


Abbildung 2.3: Schematischer Querschnitt durch eine PERC-Zelle. Entnommen aus [16].

Auf der Vorderseite der Zelle ist der Emitter (n-dotierter Bereich, in gelb dargestellt) zu sehen. Dieser entsteht durch eine Phosphordiffusion, worauf in Unterabschnitt 3.1.2.2 eingegangen werden wird.

Die Oberfläche ist auf der Vorderseite durch eine Schicht Siliziumnitrid ($\text{SiN}_x\text{:H}$) passiviert und geschützt. Auf der Rückseite wird die Oberfläche durch ein stellenweise geöffnetes Schichtsystem aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Siliziumnitrid geschützt. Über diesem Schichtsystem ist eine vollflächige Schicht Aluminium aufgebracht. An den Stellen, an denen das Schichtsystem geöffnet ist, besteht ein Kontakt zwischen dem Aluminium und dem Silizium.

2.3 Minoritätsladungsträgerlebensdauer

In dieser Arbeit wird vor allem die Minoritätsladungsträgerlebensdauer (nachfolgend kurz Lebensdauer genannt) als Indikator für die elektrische Materialqualität verwendet. Daher ist es wichtig, zu verstehen, was diese Lebensdauer ist, durch was sie begrenzt wird, ob sie sich im Laufe der Zeit verändert und wie sie gemessen wird. Das wird im nachfolgenden Abschnitt beschrieben.

2.3.1 Definition

Wenn ein Photon in einem Halbleiter absorbiert wird, so geht seine Energie auf einen Ladungsträger über. Ist dies ein Elektron aus dem Valenzband und ist die Energie des Photons größer als die Bandlücke des Halbleiters, so gelangt das Elektron durch diese Energie in das Leitungsband. Bei einem indirekten Halbleiter wie Silizium wird für den Übergang noch ein Phonon benötigt, das seinen Impuls an das Elektron überträgt. Bei dem Übergang des Elektrons in das Leitungsband hinterlässt es im Valenzband einen freien Zustand, der als Loch bezeichnet wird. Dieses Loch kann betrachtet werden, als sei es ein Teilchen mit einer positiven Ladung.

Die Lebensdauer ist die Zeitspanne, die ein solches Elektron-Loch-Paar im Schnitt benötigt, bevor es rekombiniert, also das Elektron auf einen freien Platz im Valenzband zurückkehrt und seine Energie wieder abgibt.

Diese Rekombination kann über mehrere, unterschiedliche Wege stattfinden. Die effektive Lebensdauer τ_{eff} hängt von den Wahrscheinlichkeiten all dieser Wege ab. Diese verschiedenen Wege sind die Störstellenrekombination, auch Shockley-Read-Hall-Rekombination genannt, die Oberflächenrekombination, die Auger-Rekombination sowie die strahlende Rekombination, die in den nachfolgenden Abschnitten jeweils erklärt werden. Hierbei werden für jeden Weg Lebensdauern bestimmt (mit τ_{SRH} , τ_{surf} , τ_{Auger} und τ_{rad} bezeichnet). Diese werden invers addiert, um so die effektive Gesamtlebensdauer der Minoritätsladungsträger zu ergeben:

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_{\text{SRH}}} + \frac{1}{\tau_{\text{surf}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Auger}}} + \frac{1}{\tau_{\text{rad}}}. \quad (2.1)$$

2.3.1.1 Störstellenrekombination (SRH)

Dieser Abschnitt ist an [14, Kap. 1.5.4] orientiert. Die gezeigten Formeln sind daraus entnommen und in der Notation leicht angepasst.

In indirekten Halbleitern ist die Rekombination mit Hilfe von Störstellen innerhalb der Bandlücke deutlich wahrscheinlicher als der Übergang ohne diese Störstellen.

Die Shockley-Read-Hall-Statistik gibt eine Übergangswahrscheinlichkeit an, mit der Elektronen über Störstellen zurück ins Valenzband gelangen. Diese Übergangswahrscheinlichkeit hängt von Energieniveaus innerhalb der Bandlücke ab, indem sie durch zusätzliche Energieniveaus innerhalb der Bandlücke erhöht wird. Diese zusätzlichen Energieniveaus werden beispielsweise durch Störstellen verursacht. Ähnliches gilt für die Oberfläche, auf die im nächsten Abschnitt eingegangen wird.

Werden durch Beleuchtung oder Anlegen einer Spannung weniger Ladungsträger erzeugt, als durch die Dotierung, so wird von niedriger Injektion gesprochen. Ist die Anregung hingegen deutlich stärker und erzeugt mehr Ladungsträger, als durch die Dotierung eingebracht worden sind, so wird dies Hochinjektion genannt.

Für den Fall der Niedriginjektion und bei Betrachtung von Störstellen, die ein Energieniveau nahe der Mitte der Bandlücke besitzen, ergibt sich für p-Typ-Material in Näherung folgendes Bild: Die Lebensdauer τ_{SRH} hängt invers von der Störstellenkonzentration N_t , sowie vom Einfangquerschnitt σ_n und der thermischen Geschwindigkeit v_{th} ab

$$\tau_{\text{SRH}} = \frac{1}{\sigma_n v_{th} N_t}. \quad (2.2)$$

Da bei hoher Injektion die Majoritätsladungsträger nicht mehr als deutlich in der Überzahl angenommen werden können, spielen auch deren Einfangquerschnitte σ_p eine Rolle. Es ergibt sich die folgende Gleichung

$$\tau_{\text{SRH}} = \frac{\sigma_n + \sigma_p}{\sigma_n \sigma_p v_{\text{th}} N_t} . \quad (2.3)$$

Die Störstellenrekombination ist also für hohe Injektionen stärker als für niedrige Injektionsniveaus. Die Lebensdauer für diesen Rekombinationsweg verhält sich entsprechend umgekehrt.

2.3.1.2 Oberflächenrekombination

Dieser Abschnitt ist angelehnt an [11, Kap. 7.5], woraus auch die Gleichungen entnommen und angepasst worden sind.

Gegenüber einem idealen Kristall gibt es in realen Proben außer Verunreinigungen im Volumen des Kristalls noch eine weitere Störstelle, an der Rekombination stattfindet. Dies ist die Oberfläche, da hier die ideale Kristallstruktur unterbrochen wird. Die Elektronen der Oberflächenatome besitzen keinen Bindungspartner. Sie werden „dangling bonds“ genannt. Dieser Defekt erzeugt Energieniveaus, die innerhalb der Bandlücke liegen. Diese Energieniveaus führen zu einer Störstellenrekombination an der Oberfläche, analog zu der Störstellenrekombination innerhalb des Volumens. Bei dem verwendeten p-Typ-Material ergibt sich die Rekombinationsrate der Oberfläche R_{surf} aus der folgenden Gleichung:

$$R_{\text{surf}} = \frac{1}{\tau_{\text{surf}}} \approx v_{\text{th}} \sigma_n N_{\text{st}} (n_{\text{surf}} - n_0) . \quad (2.4)$$

Hierbei bezeichnet v_{th} die thermische Geschwindigkeit, σ_n den Einfangquerschnitt der Elektronen und N_{st} die Dichte der Oberflächenstörstellen. n_{surf} und n_0 geben die Elektronenkonzentrationen an der Oberfläche und im Gleichgewicht an.

Die Parameter v_{th} , σ_n und N_{st} lassen sich zu einer Geschwindigkeit zusammenfassen, die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S_r genannt wird:

$$S_r = v_{\text{th}} \cdot \sigma_n \cdot N_{\text{st}} . \quad (2.5)$$

Bei kleinen Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten rekombinieren wenige Ladungsträger. Für eine steigende Rekombinationsgeschwindigkeit sinkt die effektive Lebensdauer der Ladungsträger, da viele Ladungsträger rekombinieren. Die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit zu reduzieren ist Ziel der Oberflächenpassivierung. Hierbei gibt es verschiedene Ansätze und Möglichkeiten, auf die in Abschnitt 3.1.2.1 ab Seite 24 näher eingegangen wird.

2.3.1.3 Auger-Rekombination

Die Auger-Rekombination ist unabhängig von Lise Meitner (1922) und Pierre Victor Auger (1923) entdeckt und ist nach Letzterem benannt worden [17].

Der nachfolgende Abschnitt orientiert sich an [18, Kap. 3.5.1]. Die gezeigten Formeln sind daraus entnommen.

Wenn das angeregte Elektron mit einem Loch rekombiniert und seine Energie an ein anderes Teilchen abgibt, so wird das Auger-Rekombination genannt. Dieser Vorgang stellt somit einen Drei-Teilchen-Prozess dar. Je enger die Bandlücke ist, desto wahrscheinlicher wird er. Für p-Typ-Silizium hängt die Rekombinationsrate R_{Auger} von der Löcherdichte p sowie einem Auger-Rekombinationskoeffizienten c_{Auger} ab. Daher ergibt sich für die Lebensdauer τ_{Auger} mit der Akzeptorendichte N_{A} die folgende Gleichung:

$$R_{\text{Auger}} = c_{\text{Auger}} p^2, \quad (2.6)$$

$$\tau_{\text{Auger}} = \frac{1}{c_{\text{Auger}} N_{\text{A}}^2}. \quad (2.7)$$

Dieser Rekombinationsweg ist also stark von der Dotierung abhängig und besonders für stark dotiertes Material ($N_{\text{A}} \geq 2 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$, $\rho \lesssim 0.1 \Omega \text{cm}$) mit einem niedrigen spezifischen Widerstand ρ wichtig.

2.3.1.4 Strahlende Rekombination

Dieser Abschnitt orientiert sich an [16, Kap. 2.5]. Die Formeln sind von dort entnommen und angepasst.

Bei der strahlenden Rekombination relaxiert das angeregte Elektron zurück ins Valenzband unter Abgabe eines Photons. Da kristallines Silizium ein indirekter Halbleiter ist, ist außer dem Elektron im Leitungsband und dem Loch im Valenzband zusätzlich noch ein Phonon beteiligt, da ein Photon nicht genügend Impuls besitzt. Daher ist dieser Prozess in Silizium recht unwahrscheinlich und wird manchmal vernachlässigt. Da hier nur Überschussladungsträger von Interesse sind, ergibt sich somit folgende Gleichung:

$$R_{\text{rad}} = c_{\text{rad}} (np - n_i^2). \quad (2.8)$$

Hierbei gibt R_{rad} die Übergangsrate, c_{rad} den Rekombinationskoeffizienten, n die Elektronendichte, p die Löcherdichte und n_i die intrinsische Ladungsträgerdichte an.

Für niedrige Injektion ergibt sich in p-Typ-Material die folgende Lebensdauer mit p_0 als

Löcherkonzentration ohne Anregung

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{1}{R_{\text{rad}}}, \quad (2.9)$$

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{1}{c_{\text{rad}} p_0}. \quad (2.10)$$

2.3.2 Photolumineszenz

Prinzipiell kann Lumineszenz elektrisch oder optisch angeregt werden. Dies wird dann Elektrolumineszenz oder Photolumineszenz genannt. Da in diesem Versuch ausschließlich Photolumineszenz verwendet wird, wird nachfolgend nicht auf Elektrolumineszenz eingegangen. Details und Herleitungen hierzu können jedoch in [19, 20, 21, 22] nachgelesen werden.

Dieser Abschnitt orientiert sich strukturell und inhaltlich an [23, Kap. 1.2.1 & 1.2.2]. Die Formeln sind daraus übernommen und teilweise in der Notation leicht angepasst.

Bei der Photolumineszenz handelt es sich um ein optisch angeregtes Leuchten der Probe. Die Photolumineszenz kann grob in zwei Prozesse aufgeteilt werden, die hier getrennt betrachtet werden. So muss erst ein Photon absorbiert und so ein Elektron angeregt werden. Der zweite Teil ist die Emission eines Photons durch die Relaxation des angeregten Elektrons.

Um die lokale Überschussladungsträgerdichte $\Delta n(\vec{r})$ zu beschreiben, wird hier wie in [19] mit der Kontinuitätsgleichung begonnen, wobei $j(\vec{r})$ den Fluss der Minoritätsladungsträger bezeichnet:

$$\frac{\partial \Delta n(\vec{r})}{\partial t} + \nabla j(\vec{r}) = 0. \quad (2.11)$$

Für dünne, lateral homogene Siliziumscheiben reduziert sich die Ortsabhängigkeit zu einer Tiefenabhängigkeit. Diese Näherung trifft auf monokristalline Proben beziehungsweise große Körner in multikristallinen Proben gut zu. Wird noch die Generationrate G und die Rekombinationsrate R der Minoritätsladungsträger berücksichtigt, so ergibt sich die nachfolgende Gleichung:

$$\frac{\partial \Delta n(z)}{\partial t} + \frac{\partial j(z)}{\partial z} = G(z) - R(z). \quad (2.12)$$

Im Gleichgewichtsfall gilt $(\partial \Delta n(z)) / (\partial t) = 0$. Die Rekombination kann auch als $R(z) = \Delta n(z) / \tau_{\text{eff}}$ durch Δn und die Lebensdauer τ_{eff} dargestellt werden. Für diese gilt wiederum $L = \sqrt{D \tau_{\text{eff}}}$ mit der Diffusionslänge L und einer Diffusionskonstanten D . Daraus ergibt

sich die folgende Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2 \Delta n(z)}{\partial z^2} - \frac{\Delta n(z)}{L^2} = -\frac{G(z)}{D}. \quad (2.13)$$

Nachfolgend wird die Generationsrate G bestimmt, die hier verwendet wird.

Wird eine Probe ohne Metallisierung beleuchtet, so ist die Generationsrate für eine bestimmte Tiefe z gegeben durch:

$$G(z) = \int_0^\infty \alpha(E_\gamma) \frac{dF}{dE_\gamma} \exp(-\alpha(E_\gamma)z) dE_\gamma. \quad (2.14)$$

Hierbei wird über die Photonenenergien E_γ integriert. F stellt den Photonenfluss dar und $\alpha(E_\gamma)$ einen energieabhängigen Absorptionskoeffizienten. Diese Gleichung gilt für den Fall der Beleuchtung von vorne. Wird von hinten beleuchtet, so wird das z in der Gleichung durch $(w - z)$ ersetzt, wobei w die Probendicke angibt. Hierbei bezeichnet „vorne“ die Seite, von der aus die Lumineszenz gemessen wird.

Da in dieser Arbeit LEDs zur Anregung genutzt werden und diese ein sehr enges Spektrum besitzen, kann die Anregung für diese Anwendung als monochromatisch genähert werden. Somit kann auf die Energieabhängigkeit verzichtet werden, was die Gleichung stark vereinfacht. Für die Beleuchtung von hinten, wie sie in diesem Versuch genutzt wird, ergibt sich dann folgende Gleichung:

$$G(z) = \alpha F \exp(-\alpha(w - z)). \quad (2.15)$$

Wird die Generationsrate in die Differentialgleichung 2.13 eingesetzt, so ergibt sich als Lösung:

$$\Delta n(z) = A' \exp\left(\frac{z}{L}\right) + B' \exp\left(-\frac{z}{L}\right) - \frac{G(z)}{D\left(\alpha^2 - \frac{1}{L^2}\right)}, \quad (2.16)$$

mit den Koeffizienten A' und B' . Die Werte und Berechnungen sind in [23, Kap. 1.2.1] ab Gleichung 1.30 zu finden. Diese analytische Lösung beruht jedoch auf der Annahme, dass τ_{eff} nicht von Δn abhängt. Dies ist jedoch nicht unbedingt zutreffend, da sich beispielsweise die Störstellenrekombination für höhere Δn nichtlinear verhält. So werden die Störstellenniveaus gesättigt, was zu weniger Rekombination und somit einer höheren Lebensdauer führt. Sofern die Lebensdauer für unterschiedliche Überschussladungsträgerdichten aber bekannt ist, kann numerisch eine Lösung gefunden werden.

Durch Beleuchtung und die dadurch entstehende Veränderung in der Anwesenheit von Ladungsträgern ändert sich auch das Fermi-Niveau. Da die Zunahme an angeregten Elektronen in diesem Fall zu einem höheren Fermi-Niveau führen würde, die Zunahme an Löchern jedoch zu einem niedrigeren Fermi-Niveau, wird ein Quasi-Fermi-Niveau

für Elektronen und ein Quasi-Fermi-Niveau für Löcher eingeführt. Der Energie-Abstand dieser zwei Quasi-Fermi-Niveaus wird nachfolgend mit $\Delta\eta$ bezeichnet.

Dieser Abstand der Fermi-Niveaus spielt auch bei der Rate der spontanen Photonenemission r_{sp} eine große Rolle:

$$r_{\text{sp}} = \frac{\alpha(E_\gamma) E_\gamma^2}{4\pi^2 \hbar^3 c^2} \frac{1}{\exp\left(\frac{E_\gamma - \Delta\eta}{k_B T}\right) - 1}. \quad (2.17)$$

Da bei Photolumineszenz die Photonenenergie (entspricht ungefähr der Bandlücke) abzüglich des Abstands der Quasi-Fermi-Niveaus $E_\gamma - \Delta\eta$ deutlich größer als die thermische Energie $k_B T$ ist, kann die Gleichung vereinfacht werden zu:

$$r_{\text{sp}} = \frac{\alpha(E_\gamma) E_\gamma^2 \exp\left(\frac{\Delta\eta}{k_B T}\right)}{4\pi^2 \hbar^3 c^2 \exp\left(\frac{E_\gamma}{k_B T}\right)}. \quad (2.18)$$

Der Zusammenhang von $\Delta\eta$ und Δn kann mit Hilfe der Gleichung für Ladungsträger außerhalb des thermischen Gleichgewichts gefunden werden:

$$n \cdot p = n_i^2 \exp\left(\frac{\Delta\eta}{k_B T}\right). \quad (2.19)$$

Hierbei können n und p durch die Dotierkonzentration N_A sowie die Konzentration der erzeugten Überschussladungsträger Δn angegeben werden:

$$p = p_0 + \Delta n = N_A + \Delta n, \quad (2.20)$$

$$n = n_0 + \Delta n = \frac{n_i^2}{N_A} + \Delta n. \quad (2.21)$$

Werden diese Gleichungen in Gleichung 2.19 eingesetzt, so ergibt sich:

$$n_i^2 \exp\left(\frac{\Delta\eta}{k_B T}\right) = \left(\frac{n_i^2}{N_A} + \Delta n\right) (N_A + \Delta n). \quad (2.22)$$

Diese Gleichung kann wiederum mit Gleichung 2.18 kombiniert werden, woraus sich die nachfolgende Gleichung ergibt:

$$r_{\text{sp}} = \frac{\alpha(E_\gamma) E_\gamma^2}{4\pi^2 \hbar^3 c^2 n_i^2} \frac{1}{\exp\left(\frac{E_\gamma}{k_B T}\right)} \left(\frac{n_i^2}{N_A} + \Delta n\right) (N_A + \Delta n). \quad (2.23)$$

Wird dieser Term über E_γ integriert, so ergibt sich die gesamte Photolumineszenz. Da der zweite Teil der Gleichung von E_γ unabhängig ist, kann dieser beim Integrieren ausgenommen werden. Das Ergebnis der Integration der ersten beiden Brüche über E_γ kann

als Konstante B verwendet werden. Hiermit ergibt sich für die gesamte Photolumineszenz der folgende Zusammenhang:

$$\Phi = B \left(\frac{n_i^2}{N_A} + \Delta n \right) (N_A + \Delta n) . \quad (2.24)$$

Da Δn normalerweise deutlich größer ist als $\frac{n_i^2}{N_A}$, kann der Term vereinfacht werden. Zusätzlich gilt diese Rechnung auch für n-Typ-Silizium mit der allgemeinen Dotierkonzentration N . Damit ergibt sich für die Intensität der Photolumineszenz:

$$\Phi = B \Delta n (N + \Delta n) . \quad (2.25)$$

2.3.3 Funktionsweise der verwendeten τ_{eff} -Messmethoden

Im nachfolgenden Abschnitt werden die zwei im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Messmethoden zur Bestimmung der Lebensdauer beschrieben.

2.3.3.1 TR-PLI

Bei der Photolumineszenz werden optisch (durch Bestrahlung der Probe mit Licht) Minoritätsladungsträger erzeugt, die wieder rekombinieren, wobei diese Rekombination teilweise strahlend ist. Auch wenn die strahlende Rekombination in Silizium nicht den häufigsten Rekombinationsweg darstellt, so wird sie doch verwendet, da sie einfach mit Hilfe einer Kamera detektiert werden kann. Hierdurch lässt sich orts aufgelöst die Intensität der Photolumineszenz messen (*PhotoLuminescence Imaging*, kurz PLI). Aus dieser Messung lässt sich jedoch keine absolute Lebensdauer ableiten. Hierzu sind bei dem verwendeten Aufbau weitere Bauteile und entsprechende Berechnungen aus den aufgenommenen Daten notwendig. Dies wird als zeitaufgelöste Photolumineszenzmessung (engl. *Time-Resolved PhotoLuminescence Imaging*, kurz TR-PLI) bezeichnet. Hierdurch lässt sich die Lebensdauer einzelner Stellen einer Probe bestimmen. Es entstehen Lebensdauerkarten, die als Falschfarbenbilder dargestellt werden können.

Wie dies funktioniert, wird im nachfolgenden Abschnitt erklärt. Die Informationen zur Funktionsweise finden sich in der Dissertation von David Kiliani [23], in deren Rahmen diese Messtechnik entwickelt worden ist. Zur Messung ist der Aufbau weiterentwickelt worden, den er im Rahmen seiner Diplomarbeit [20] zur Messung von Elektrolumineszenz aufgebaut hatte. Die Auswahl der Kamera ist dort im Detail beschrieben.

Die optische Anregung der Proben kann von vorne durch einen Laser oder von hinten durch eine Matrix aus LEDs geschehen. Für die hier besprochenen Ergebnisse ist immer

von hinten durch die LEDs angeregt worden. Der Vorteil der verwendeten LEDs gegenüber dem eingebauten Laser besteht unter anderem darin, dass sie steilere Ein- und Ausschaltflanken haben, also schneller ihre volle Helligkeit erreichen beziehungsweise schneller ausgeschaltet werden können. Dies ist für die Funktionsweise der Lebensdauer-messung wichtig.

Ein weiteres verwendetes Bauteil ist ein Shutter vor der Kamera. Dieser sorgt dafür, dass die Kamera nicht dauerhaft belichtet wird.

Wird der Verlauf der Intensität der Lumineszenz nach Beginn der Beleuchtung oder Ende der Beleuchtung betrachtet, so lässt sich hieraus die Lebensdauer der Minoritäts-ladungsträger bestimmen. Dieser Anstieg und Abfall der Lumineszenz ist beispielhaft in Abbildung 2.4 in rot zu sehen. In blau ist dort die Intensität der Beleuchtung eingezeichnet.

Werden schnell viele Bilder aufgenommen, um den Verlauf der Lumineszenz direkt zu messen, so weisen die Bilder ein im Vergleich zur Lumineszenz recht starkes Rauschen auf. Daher wird bei diesem Aufbau ein anderer Ansatz verwendet. Wird ein Shutter vor der Kamera für einen Zeitraum geöffnet, detektiert die Kamera sämtliche Photonen, die in diesem Zeitraum von der lumineszierenden Probe ausgestrahlt werden. Da hierdurch zeitlich integriert wird, geht der genaue Zeitpunkt, zu dem ein einzelnes Photon auf den Kamerasensor trifft, verloren. Es ist lediglich bekannt, dass das Photon auf den Sensor trifft, während der Shutter geöffnet ist.

Wird variiert, in welchem Zeitraum der Shutter geöffnet ist, so kann daraus die Kurvenform der ansteigenden beziehungsweise abfallenden Intensität bestimmt werden. Die Transferfunktion des Shutters ist beispielhaft in Abbildung 2.4 in Grün dargestellt.

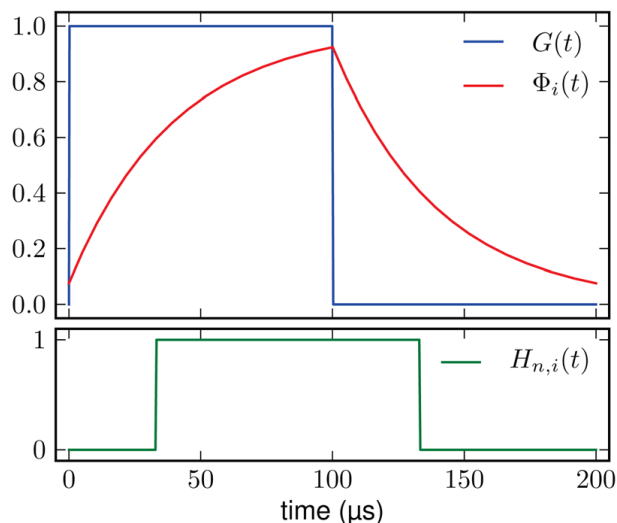


Abbildung 2.4: Die Generationsrate $G(t)$, die PL-Intensität $\Phi_i(t)$, sowie die Transmissionsfunktion des Shutters $H_{n,i}(t)$ für einen beliebigen Phasenversatz φ_n . Die Periodendauer beträgt in diesem Beispiel $T = 200\mu\text{s}$ und die angenommene Lebensdauer $\tau_{\text{eff}} = 40\mu\text{s}$. Entnommen aus [24].

Da durch Photolumineszenz in einem kurzen Zeitraum jedoch recht wenige Photonen auf den Kamerasensor fallen, ist das Rauschen noch verhältnismäßig hoch. Dies kann reduziert werden, indem die Beleuchtung periodisch an- und ausgeschaltet wird und der Shutter bei gleicher Frequenz und konstantem Phasenversatz geöffnet und geschlossen wird. Hierdurch wird der Kamerasensor nicht nach einem Zyklus, sondern nach vielen Beleuchtungen ausgelesen, was das Signal-zu-Rausch-Verhältnis deutlich verbessert.

Dieser Vorgang der mehrfachen Beleuchtung wird für verschiedene Phasenversätze zwischen Beleuchtung und Shutter durchgeführt.

Aus den Intensitäten desselben Pixels bei verschiedenen Phasenversätzen kann durch Fitten die Lebensdauer dieses Bereichs der Probe bestimmt werden. Dies ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Die dazu verwendete Gleichung ist in [23, 24] angegeben.

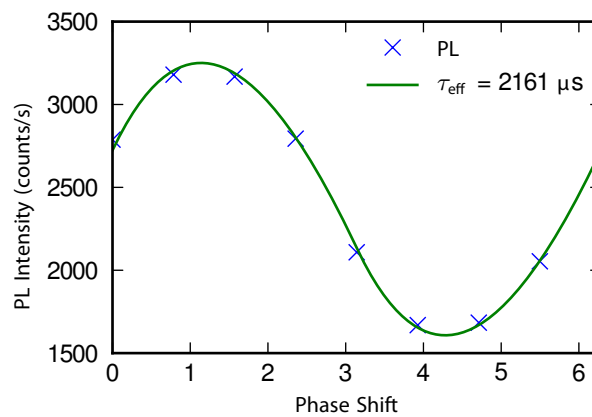


Abbildung 2.5: *PL-Intensitäten eines Pixels (blau) für verschiedene Phasenverschiebungen und der Fit (grün), aus dem die Minoritätsladungsträgerlebensdauer für diesen Pixel bestimmt werden kann. Entnommen aus [23].*

Da bei kurzen Lebensdauern die Lumineszenz der Probe schneller der Anregung folgt, sind schnelle Wechsel der Beleuchtung (und somit auch hohe Frequenzen bei Öffnung und Schließung des Shutters) sinnvoll, da sonst viele Aufnahmen den Gleichgewichtszustand beschreiben, der nichts mehr zur Kurvenform beiträgt. Bei höheren Lebensdauern können niedrigere Frequenzen gewählt werden. Somit werden die LEDs seltener an- beziehungsweise ausgeschaltet und die Intensität der Lumineszenz kann einen größeren Teil des Anstiegs beziehungsweise Abfalls durchlaufen, bevor wieder geschaltet wird.

2.3.3.2 (T-)PCD

Eine weitere Messmethode wird Photo-Conductive-Decay, kurz PCD genannt. Hierbei wird mit einer Lampe eine Probe mit einem kurzen Lichtblitz beleuchtet und die Änderung der Induktivität einer Spule unter der Probe gemessen.

Wird an die Spule eine Spannung angelegt, fließt Strom durch die Spule, wodurch ein Magnetfeld erzeugt wird. Da die Probe oberhalb der Spule liegt, ist auch sie teilweise von diesem Magnetfeld umgeben. Werden durch Beleuchtung Ladungsträger in der Probe generiert, so ändert sich ihre Leitfähigkeit. Da die Probe sich in dem Magnetfeld der Spule befindet, bilden die Ladungsträger einen Wirbelstrom, der durch die Lenz'sche Regel ein Magnetfeld erzeugt, das dem Magnetfeld der Spule entgegenwirkt. Hierdurch ändert sich die Induktivität der Spule, was detektiert werden kann. Somit kann aus der Induktivität der Spule eine Überschussladungsträgerkonzentration der Probe für verschiedene Zeitpunkte bestimmt werden. Daraus lässt sich eine messmethodenbedingt gemittelte Lebensdauer bestimmen.

Bauartbedingt wird hier jedoch nur ein Lebensdauerwert für die gesamte Probe ermittelt und die verschiedenen Bereiche einer Probe unterschiedlich stark in das Ergebnis einbezogen. Daher hat bei inhomogenen Proben die Positionierung der Probe relativ zur Spule einen starken Einfluss auf das Ergebnis [23]. Durch die Messmethode kann zwar keine lateral aufgelöste Lebensdauer bestimmt werden, jedoch eine Lebensdauer für unterschiedliche Injektionen.

Die zwei häufigsten Messmodi sind der transiente Modus und der als Quasi-Steady-State (QSS) bezeichnete Modus. Bei Erstem wird mit einem kurzen Lichtblitz die Probe angeregt und aus der zeitlichen Änderung der Induktivität nach dem Lichtblitz die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger bestimmt [25]. Hierbei wird die Kurvenform der Abklingkurve der Induktivität nach dem Lichtpuls gemessen. Da sich bei einer inhomogenen Probe viele verschiedene Abklingkurven überlagern, werden die langsam abklingenden Kurven, die einer hohen Lebensdauer entsprechen, am stärksten berücksichtigt, da die schnelleren Abklingkurven (entspricht einer kürzeren Lebensdauer) weniger Einfluss auf die gesamte Kurvenform besitzen [26]. Somit geben die Ergebnisse für inhomogene Proben nicht den arithmetischen oder harmonischen Mittelwert der Lebensdauern wieder.

Bei dem Quasi-Steady-State Modus wird ein, verglichen mit der Lebensdauer, langer Lichtpuls genutzt und aus der Generation, die bei einem Gleichgewichtszustand gleich der Rekombination ist, die effektive Lebensdauer berechnet [25].

In dieser Arbeit wird die PCD verwendet, um den Einfluss der Unterbrechung der Temperaturbehandlung zur Degradation und Regeneration auf den Verlauf der Lebensdauer zu untersuchen. Dazu wird eine T-PCD eingesetzt, bei der sich zusätzlich zu einer „normalen“ PCD die Probenfläche temperieren lässt. Durch Beleuchtung kann die Probe auf der (beheizten) Messfläche auch behandelt werden, wodurch sie, wie die anderen Proben auch, degradiert. Hierdurch entfällt das Unterbrechen der Temperaturbehandlung der Probe im Laufe des Experiments. Da die Messung aber deshalb bei erhöhter Temperatur

durchgeführt wird, ist die gemessene Lebensdauer höher, als wenn dieselbe Probe bei Raumtemperatur gemessen werden würde [27].

2.3.4 Stabilität der Minoritätsladungsträgerlebensdauer

Nachdem auf die Messung der Lebensdauer eingegangen worden ist, wird nun die Änderung der Lebensdauer im Laufe der Zeit besprochen. Hierbei können verschiedene Effekte unterschieden werden. Nachfolgend wird der Bor-Sauerstoff-Defekt und die Bildung von Eisen-Bor-Komplexen erklärt. Diese werden teilweise auch LID genannt, was für *Light Induced Degradation* steht. Anschließend wird der in dieser Arbeit untersuchte Effekt namens LeTID (dies steht für *Light and elevated Temperatur Induced Degradation*) eingegangen, der zuerst bei multikristallinen PERC-Solarzellen beobachtet worden ist.

2.3.4.1 Bor-Sauerstoff-Defekt

Dass Bor und Sauerstoff zusammen einen Defekt bilden, der die Lebensdauer limitiert, ist das erste Mal von Fischer und Pschunder 1973 bemerkt worden [28]. Eine Erklärung für die Beobachtungen bietet [29]. Bothe et al. haben das Problem später erneut aufgegriffen und 2005 ein oberes Limit für die Lebensdauer beschrieben [30, 31]. 2006 ist die bis dahin bestehende Erklärung durch ein Zwei-Zustands-Modell von Herguth et al. auf ein Drei-Zustands-Modell erweitert worden und es ist gezeigt worden, dass die Zellen durch entsprechende Behandlung in einen stabilen Zustand („regeneriert“) überführt werden können [32]. 2013 ist der Einfluss von Wasserstoff auf das Regenerationsverhalten des Defekts von Wilking et al. untersucht [33] worden. In [34] wird beschrieben, dass der Defekt sich erst bilden muss, um regeneriert zu werden, er also nicht direkt in den regenerierten Zustand überführt werden kann.

Dieser Defekt hängt ungefähr invers von der Bor-Konzentration und invers quadratisch von der Sauerstoffkonzentration ab [30]. Auch ist dieser Defekt von Temperatur, Beleuchtung und Zeit abhängig. Allerdings zeigen sich in Bezug auf die Zeitkonstanten und die Korrelation zur Sauerstoffkonzentration starke Abweichungen zu dem in dieser Arbeit untersuchten Effekt LeTID, der auch bei Ga-dotierten Proben auftritt, weshalb der Bor-Sauerstoff-Defekt als Hauptursache ausscheidet, wie bereits in anderen Untersuchungen zu diesem Effekt herausgefunden worden ist [7, 35].

2.3.4.2 Eisen-Bor-Komplexe

Ein weiterer bekannter Effekt ist die Bildung von Eisen-Bor-Komplexen. Einen Überblick gibt beispielsweise [36]. Die Bildung dieser Komplexe aus interstitiellem Eisen und

substitutionellem Bor ist von der Beleuchtung abhängig. So bilden sich bei Raumtemperatur im Dunkeln innerhalb weniger Stunden diese Eisen-Bor-Paare, die sich unter Beleuchtung wiederum auflösen [37]. Diese beiden Zustände unterscheiden sich stark in der Rekombinationsaktivität. Dies rührt vor allem von der unterschiedlichen Position des zusätzlichen Energieniveaus innerhalb der Bandlücke her, das bei interstitiellem Eisen mittiger sitzt und daher stärker zur Rekombination beiträgt [38]. Auch ist das Verhältnis zwischen den Einfangquerschnitten für Elektronen und Löcher bei interstitiellem Eisen stark unterschiedlich, weshalb es rekombinationsaktiver ist [36, 39].

Die Bildung und Auflösung der Komplexe bedarf dabei einem Wechsel von Beleuchtung und Dunkelheit. Dies steht im Unterschied zu dem in dieser Arbeit besprochenen Effekt LeTID, der auch bei den dauerhaft beleuchteten Proben stattfindet, die in dieser Arbeit verwendet worden sind. Daher scheiden Eisen-Bor-Komplexe als Hauptursache der in dieser Arbeit beschriebenen Beobachtungen aus, wie auch in [35] bereits beschrieben worden ist.

2.3.4.3 LeTID

2012 ist von Ramspeck et al. [35] eine Veränderung der Lebensdauer auf multikristallinen Solarzellen mit PERC-Struktur beobachtet und beschrieben worden, die sich nicht durch Eisen-Bor-Komplexe oder Bor-Sauerstoff-Defekte erklären lässt. Hierbei sinkt durch Beleuchtung und erhöhte Temperatur die Lebensdauer und steigt bei gleichbleibender Behandlung wieder an. Auch Fertig et al. beobachteten den Effekt und zeigten, dass er sich anders verhält als der Bor-Sauerstoff-Defekt [40]. 2015 haben Kersten et al. vorgeschlagen, statt LID den Namen LeTID zu verwenden, da ihrer Ansicht nach eine erhöhte Temperatur für den Effekt notwendig ist. Diesem Namensvorschlag wird auch in dieser Arbeit gefolgt.

In PV-Modulen aus multikristallinen Solarzellen wird dieser Effekt in verschiedenen Experimenten beobachtet. So ist bei einem Feldversuch mit einigen tausend Stunden Dauer eine Schwankung von ca. 10% der Modulleistung beobachtet worden. Hierbei sind PERC-Zellen unterschiedlicher Zulieferer verwendet worden [7]. Bei einem anderen Feldtest mit einer Dauer von 6 Monaten sind Module aus PERC-Zellen unter verschiedenen Bedingungen (sowohl in offenen als auch in kurzgeschlossenen Stromkreisen) betrachtet worden. Hier hat sich die Modulleistung der Module aus PERC-Zellen bei offenen Stromkreisen um bis zu 10% reduziert. Bei den Modulen aus Al-BSF-Solarzellen ist hingegen fast keine Reduktion der Modulleistung beobachtet worden [6].

Auf Zellebene sehen die Beobachtungen ähnlich aus; So degradieren Solarzellen mit einer Rückseitenpassivierung aus Aluminiumoxid stärker als Al-BSF-Zellen [4, 41]. Ebenfalls auf Zellebene ist der Einfluss des verwendeten Materials untersucht worden. Dort wird eine stärkere Degradation bei multikristallinem Silizium (mc-Si) beobachtet als bei Czochralski-Silizium (Cz) [4, 41]. Auch kommen sie zu dem Ergebnis, dass der Effekt nicht ausschließlich ein Volumeneffekt sein kann, da verschiedene Zellkonzepte mit unterschiedlicher Sensitivität für Diffusionslängen der Minoritätsladungsträger (BOSCO & PERC) ähnlich stark degradieren [4, 41]. Andere Untersuchungen deuten darauf hin, dass es sich hauptsächlich um einen Volumeneffekt handelt [42].

2016 haben Skorka et al. und Zuschlag et al. gezeigt, dass der Effekt nicht nur auf Modul- und Zellebene beobachtet werden kann, sondern auch bei Lebensdauerproben auftritt [5, 42, 43]. Lebensdauerproben sind Proben, bei denen nicht alle Prozessschritte einer Solarzellenherstellung erfolgt sind. Dies ermöglicht eine größere Variation in der Herstellung der verwendeten Proben, wodurch mehr potentielle Einflüsse variiert werden können. Dieser Ansatz, LeTID auf Basis von Lebensdauerproben zu untersuchen, wird auch in dieser Arbeit verfolgt.

Einfluss der Prozessschritte und Degradationsbedingungen

Daher soll nachfolgend ein Überblick über einige untersuchte Einflüsse gegeben werden, die aktuell als wichtig erachtet werden.

So haben die Probertemperaturen bei Hochtemperaturschritten, wie beispielsweise dem Feuerschritt, einen großen Einfluss auf das Degradationsverhalten [44]. Eine niedrigere Temperatur führt zu einer reduzierten Degradation [6], wobei nicht nur die Spitzentemperatur, sondern auch die Abkühlrampen eine wichtige Rolle spielen [45]. Auch ein zweiter Feuerschritt mit einer niedrigeren Temperatur kann die Degradation reduzieren [46].

Kersten et al. haben gezeigt, dass Proben, die nach dem Feuerschritt ihre Oberflächenpassivierung (System aus Al_2O_3 und $\text{SiN}_x\text{:H}$) erhalten haben, ebenfalls ein reduziertes Degradationsverhalten aufweisen [47]. Allerdings muss hierbei beachtet werden, dass auch die Oberflächenpassivierung bei einer erhöhten Temperatur von 300°C - 450°C stattfindet, sodass bei diesen Proben die Temperaturhistorie eine andere ist. Wird die Oberflächenpassivierung vor dem Feuerschritt aufgebracht, so ist sowohl bei Siliziumnitrid als auch bei Schichtsystemen aus Aluminiumoxid und Siliziumnitrid eine Degradation zu beobachten [47].

In [48] werden PERC-Zellen gezeigt, die mit einem bestimmten (nicht näher beschriebenen) Prozess behandelt worden sind, der diese Zellen widerstandsfähig gegenüber LeTID machen soll. Diese Proben zeigen ein deutlich schwächeres Degradationsverhalten als Schwesterproben, die diesen Prozessschritt nicht erhalten haben.

Aber nicht nur die Prozessschritte bei der Herstellung der Zellen haben einen großen Einfluss auf die Ergebnisse. Auch die Bedingungen, unter denen die Degradation untersucht wird, spielen eine große Rolle und beeinflussen die Stärke der Degradation sowie die Zeitspanne, die bis zur Regeneration der Proben vergeht.

Bredemeier et al. haben gezeigt, dass eine Erhöhung der Lichtintensität von 1 auf bis zu 3 Sonnen (entspricht ungefähr $1 - 3 \text{ kWm}^{-2}$) keine Beschleunigung des Effekts bewirkt [44]. Für einen Bereich zwischen 0.25 und 1.5 Sonnen wird eine lineare Abhängigkeit beobachtet [49]. Auch eine Erhöhung der Temperatur auf 185°C oder 300°C beschleunigte die Regeneration deutlich [44, 50].

Bei einer stark erhöhten Lichtintensität von ca. 45 kWm^{-2} und Temperaturen von 140°C sind jedoch für mehrere mc-Si Materialien eine schnellere Degradation und Regeneration erreicht worden, die anschließend stabil war [51]. Diese Beleuchtungsintensität ist auch in [46] verwendet worden, wobei die Proben ca. 200°C heiß geworden sind und eine schnellere Degradation aufwiesen. Krauss et al. haben eine Beleuchtung von ca. 100 kWm^{-2} genutzt, wodurch sich die Temperatur der Proben erhöht, jedoch unter 300°C bleibt. Hierdurch sind mit Behandlungsdauern von unter 30 s Lebensdauern über der Ausgangslebensdauer erreicht worden. Auch zeigen diese Proben bei späteren Tests bei 70°C und 0.15 kWm^{-2} 60% weniger Degradation als nicht behandelte Proben [8].

Mögliche Theorien und Modelle zur Erklärung des Effekts

Für die Beobachtungen gibt es mehrere Theorien sowie einige Modelle, über die ein Überblick gegeben werden soll.

So schlagen Krauss et al. in [8] ein Drei-Zustands-Modell ähnlich dem von Herguth et al. [32] entwickelten Drei-Zustands-Modell für den Bor-Sauerstoff-Defekt vor. Das Energieniveau des LeTID zugrunde liegenden Defekts liegt nach [52] $0.3-0.7 \text{ eV}$ über der Kante des Valenzbandes.

Luka et al. beobachten den Effekt recht homogen in den Proben verteilt, jedoch in der Nähe von Korngrenzen vermindert, was sie einer Getterwirkung dieser Korngrenzen und einer dadurch verringerten Defektkonzentration zuschreiben [48]. Ebenfalls einen kristallografischen Ursprung vermuten Krauss et al. [4], die in Bereichen mit einer niedrigen Lebensdauer und einer hohen Konzentration an LeTID-induzierten Defekten eine erhöhte Versetzungsdichte gemessen haben. Lindroos und Savin sehen dies als unterschiedliche Effekte an und unterscheiden hierbei einen Effekt, der verstärkt an Korngrenzen auftritt und LeTID voneinander [53].

Eine weitere Theorie geht davon aus, dass sich Metallpräzipitate bei hohen Temperaturen (z.B. dem Feuerschritt) auflösen und danach gleichmäßig in der Probe verteilt sind [50, 54].

Auch sind die Einfangquerschnitte für Elektronen und Löcher dieser Störstellen bestimmt worden. Das Verhältnis der Einfangquerschnitte variiert je nach Publikation und liegt bei 20 ± 7 [50], 28.5 [6] beziehungsweise zwischen 26 und 36 [52].

Aus diesen Verhältnissen ergeben sich mehrere Möglichkeiten für den Defekt. So wird in [6] die Möglichkeit von Donator-Punktdefekten angesprochen, die beispielsweise aus Titan, Molybdän oder Wolfram bestehen könnten. Diese Atome diffundieren bei den verwendeten Degradationstemperaturen nicht, könnten aber als statische Atome involviert sein. In [6] werden geladene Nanopräzipitate oder geladene Versetzungen als mögliche Ursache angeführt.

Eine weitere Möglichkeit für die Dynamik des Defekts ist die Assoziation und Dissoziation von Wasserstoff an punktförmigen Verunreinigungen. Dieses Modell wird von Morishige et al. in [52] beschrieben. Hier wird substituelles Wolfram mit einer Konzentration von $5.6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ als möglicher Kandidat für diese Verunreinigung angegeben.

All dies zeigt, dass dieser Effekt noch nicht verstanden ist und auch kein zufriedenstellendes Modell dafür gefunden worden ist. Daher sind noch weitere Untersuchungen notwendig, um diesen Effekt besser zu verstehen und die Ursache bestimmen zu können.

Eine Schwierigkeit bei der Untersuchung von LeTID ist, dass sich teilweise die Bedingungen der Probenherstellung und der Behandlung zwischen den Publikationen stark unterscheiden oder diese nicht vollständig angegeben sind, sodass Experimente oftmals nicht direkt miteinander verglichen werden können.

2.4 Bestimmung der Aktivierungsenergie nach Arrhenius

In dieser Arbeit wird unter anderem der Einfluss der Temperatur auf die Degradation und die Regeneration der Lebensdauer untersucht. Eine Möglichkeit, dies zu quantifizieren ist die 1889 von Svante Arrhenius veröffentlichte Gleichung, mit der die Aktivierungsenergie aus der Temperaturabhängigkeit von Messdaten bestimmt werden kann [55, 56, 57]:

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right). \quad (2.26)$$

Hierbei wird der Faktor A sowie die Aktivierungsenergie E_a (angegeben in eV pro Defekt) aus der Boltzmann-Konstanten k_B und der absoluten Temperatur T gefittet. k stellt hierbei eine temperaturabhängige Rate dar.

Diese Gleichung gilt für Reaktionen, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit linear von der Konzentration nur eines Stoffes abhängt. Häufige Beispiele hierfür sind der radioaktive Zerfall oder, in dieser Arbeit wichtiger, Diffusionsprozesse in Festkörpern. In Abschnitt 4.5 wird untersucht, ob die gemessenen Ergebnisse dieser Beschreibung folgen. Ist

dies der Fall, lässt sich aus der Gleichung die Aktivierungsenergie für den untersuchten Effekt bestimmen.

Kapitel 3

Experimentelles

In diesem Kapitel soll auf die Herstellung der Proben, ihre Messung sowie die Auswertung der Messdaten eingegangen werden.

3.1 Probenherstellung

Die effektive Minoritätsladungsträgerlebensdauer τ_{eff} (nachfolgend nur kurz Lebensdauer genannt) setzt sich, wie in Gleichung 2.1 gezeigt, aus der Lebensdauer im Volumen und der Lebensdauer an der Oberfläche zusammen. Die Lebensdauer im Volumen wird durch die Störstellenrekombination, die Auger-Rekombination und die strahlende Rekombination bestimmt. Sowohl die Volumenlebensdauer, als auch die Oberflächenlebensdauer können durch Prozessschritte beeinflusst werden. Diese Prozessschritte sind beispielsweise das Gettern, was die Volumenlebensdauer erhöht, sowie eine Oberflächenpassivierung, welche die Oberflächenlebensdauer erhöht. Nachfolgend wird das verwendete Material beschrieben, die beiden variierten Prozessschritte erklärt, sowie die Variationen in der Probenherstellung dargestellt.

3.1.1 Materialbeschreibung

Das in dieser Arbeit verwendete multikristalline Silizium stammt aus einer mittleren Blockhöhe industriell gefertigter Ingots. Es wird Material mit zwei verschiedenen Dotanden verwendet. Sowohl das B-dotierte, als auch das Ga-dotierte Material besitzen einen Basiswiderstand von $1.3 - 1.4 \Omega\text{cm}$ und somit eine sehr ähnliche Dotierkonzentration.

Diese Materialien unterscheiden sich aber nicht nur hinsichtlich des Dotanden, sondern auch in der Dicke der Wafer. Die B-dotierten Proben besitzen nach dem Sägen (ohne Prozessschritte) eine Dicke von ca. $200 \mu\text{m}$, wohingegen die Ga-dotierten Wafer vor

den Ätzschritten nur eine Dicke von ungefähr $150\ \mu\text{m}$ aufweisen. Die B-dotierten Wafer sind Slurry-gesägt, die Ga-dotierten Proben sind mit Diamantdraht gesägt worden. Aus den $156 \times 156\ \text{mm}^2$ großen Wafern sind die hier verwendeten $5 \times 5\ \text{cm}^2$ großen Proben mit Hilfe eines Lasers geschnitten worden. Da übereinanderliegende Wafer verwendet werden sind, besitzen auch die Proben eine ähnliche Kristallstruktur. Diese werden auch Schwesterproben genannt. Durch die ähnliche Kristallstruktur werden die Unterschiede im Material reduziert und die Ergebnisse vergleichbarer, da sie so wenig wie möglich durch Schwankungen im Ausgangsmaterial überlagert werden.

Welche Proben jeweils aus Schwesterwafern hergestellt sind, wird näher beschrieben, nachdem die Probenvariationen in Abschnitt 3.1.3 erklärt worden sind.

3.1.2 Untersuchte Prozessschritte

Nachfolgend sollen zwei wichtige Prozessschritte beschrieben werden, die bei den in dieser Arbeit besprochenen Proben variiert worden sind. Dies ist zum einen die Oberflächenpassivierung und zum anderen die Phosphordiffusion.

3.1.2.1 Oberflächenpassivierung

Die Oberflächenpassivierung kann durch verschiedene Materialien geschehen. Um eine möglichst geringe Oberflächenrekombination zu erreichen, gibt es grundsätzlich zwei Wirkungsweisen. Die chemische Passivierung sättigt offene Bindungen an der Oberfläche ab und richtet diese so aus, dass die Bindungen an der Oberfläche dieselben Winkel zueinander besitzen wie innerhalb des Kristalls. Somit wird elektronisch betrachtet der Kristall dort fortgesetzt.

Bei der Feldeffektpassivierung hingegen werden Ladungen an der Oberfläche angebracht, sodass eine Art Ladungsträger von der Oberfläche abgehalten wird. Somit kann an der Oberfläche keine Rekombination stattfinden, da hierzu beide Arten Ladungsträger benötigt werden.

In der Anwendung werden diese beiden Wirkmechanismen für die Oberflächenpassivierung meist miteinander kombiniert. Je nach Oberflächenpassivierung spielen die beiden Wirkweisen unterschiedlich große Rollen. Nachfolgend werden verschiedene Varianten der Oberflächenpassivierung beschrieben.

Siliziumnitrid ($\text{SiN}_x\text{:H}$)

Siliziumnitrid besitzt feste positive Ladungen [16]. Somit werden Elektronen stärker angezogen und Löcher abgestoßen. Auf einem n-Typ-Emitter (wie es auf der Vorderseite

einer PERC-Zelle der Fall ist) werden somit die Minoritätsladungsträger (Löcher) abgestoßen. Dadurch, dass es dort somit weniger Minoritätsladungsträger gibt, sinkt auch die Rekombinationswahrscheinlichkeit.

Zusätzlich zu der Feldeffektpassivierung passiviert Siliziumnitrid auch chemisch, indem es ungesättigte Bindungen absättigt und damit Rekombinationszentren deaktiviert. Dies geschieht, da die Siliziumnitridschicht wasserstoffreich ist. Dieser Wasserstoff kann bei Hochtemperaturschritten (wie beispielsweise dem späteren Feuern) diffundieren und somit nicht nur an der Grenzfläche zwischen Silizium und Siliziumnitrid sondern auch im Volumen offene Bindungen absättigen. Diese stellen sonst ein Rekombinationszentrum dar und reduzieren somit die effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger.

Zusätzlich zu den passivierenden Eigenschaften reduziert Siliziumnitrid die Reflexivität der Oberfläche. Dies geschieht durch den Brechungsindex des Materials, der bei ungefähr 2.0 liegt [15]. Durch Variation der Schichtdicke kann die Reflexivität für bestimmte Wellenlängenbereiche reduziert werden. Die Gesamtreflexivität der Probe bei einem Sonnenspektrum wird minimal, wenn die Dicke für eine Wellenlänge von ca. 600 nm optimiert ist. Dies ist bei 74 nm Schichtdicke der Fall [15]. Daher wird eine Siliziumnitridschicht auch als Antireflexionsschicht verwendet.

Bei einem Großteil der Proben ist ein Siliziumnitrid aus einer PECVD-Anlage mit direktem Plasma genutzt worden (nachfolgend Typ A genannt). Bei dieser Anlage werden die Proben in einen elektrisch kontaktierten Halter (auch Boot genannt) gelegt. Dieses Boot wird in einen Quarzrohrföfen eingeschleust und bildet dort einen elektrischen Kontakt. Nach einem Spülvorgang werden die Prozessgase Ammoniak (NH_3) und Silan (SiH_4) im gleichen Verhältnis eingeleitet. Durch Anlegen einer hochfrequenten Wechselspannung an die Proben wird direkt auf den Proben ein Plasma erzeugt, wodurch aus den Prozessgasen Siliziumnitrid auf der Oberfläche der Wafer entsteht. Nach dieser Abscheidung werden die Proben wieder aus dem Ofen geschleust. Da mit dieser Methode nur einseitig Siliziumnitrid abgeschieden wird, muss für beidseitiges Siliziumnitrid der Ablauf nach Umdrehen der Proben wiederholt werden [58].

Aluminiumoxid (Al_2O_3), Siliziumnitrid ($\text{SiN}_x\text{:H}$) Schichtsysteme

Wie Siliziumnitrid besitzt auch Aluminiumoxid feste Ladungsträger. Diese sind bei Aluminiumoxid allerdings negativ. Daher eignet sich Aluminiumoxid sehr gut, um die Oberfläche von p-Typ-Silizium zu passivieren [16]. Oftmals wird die Aluminiumoxidschicht bei ca. 400°C aktiviert. Bei den hier verwendeten Proben ist dieser Aktivierungsschritt nicht separat durchgeführt worden, da nach dem Aufbringen der Aluminiumoxidschicht eine Siliziumnitridschicht abgeschieden worden ist, was prozessbedingt mit erhöhten Temperaturen einhergeht, sodass auf einen separaten Aktivierungsschritt verzichtet werden

konnte. Durch die Kombination mit Siliziumnitrid verbessern sich die optischen Eigenschaften, wie auch schon bei der Aufbringung von Siliziumnitrid auf Silizium (siehe letzter Abschnitt). Zusätzlich bringt das Siliziumnitrid weitere mechanische (Kratz-) Stabilität mit sich, die das Aluminiumoxid alleine nicht bietet. Bei ausreichender Dicke (>5 nm) der Aluminiumoxidschicht beeinträchtigt die Siliziumnitridschicht trotz ihrer positiven Ladungen die Passivierqualität nicht [16]. Das in dieser Arbeit verwendete Siliziumnitrid für die Schichtsysteme mit Aluminiumoxid stammt aus einer SiNA-Anlage mit remote-Plasma (in dieser Arbeit Typ B genannt), da es bei Verwendung des sonst genutzten Siliziumnitrids immer wieder zu Problemen kam, weil das verwendete Aluminiumoxid mit dem sonst genutzten Siliziumnitrid zur Blasenbildung neigte [59].

Bei dieser Anlage wird das Plasma in einer anderen Kammer erzeugt und dann in die Kammer mit den Proben geleitet. Daher die Bezeichnung als remote-Plasma. Die Proben liegen auch hier in einer Halterung (ebenfalls Boot genannt) und laufen, im Gegensatz zu der anderen genannten PECVD-Anlage, durch mehrere Kammern innerhalb des Geräts. Durch Vorkammern werden die Proben eingeschleust und sowohl das erforderliche Vakuum als auch die notwendige Temperatur erreicht. In der zentralen Kammer werden die Prozessgase Ammoniak (NH_3) und Silan (SiH_4) im Verhältnis 3:1 in Form von Plasma eingeleitet. Dieses setzt sich an den Oberflächen ab, also auch auf den Probensoberflächen. Da auch hier das Siliziumnitrid nur auf einer Probenseite abgeschieden wird, ist hier ebenfalls ein zweiter Durchlauf notwendig, nachdem die Proben herumgedreht worden sind [58].

Siliziumdioxid (SiO_2), Siliziumnitrid ($\text{SiN}_x\text{:H}$) Schichtsysteme

Siliziumdioxid (SiO_2) passiviert die Oberfläche chemisch und erhöht so die Passivierqualität. Es gibt verschiedene Wege Siliziumoxid wachsen zu lassen. Natürliches Siliziumoxid wächst schon durch Luftkontakt auf. Dieses ist allerdings oftmals nicht erwünscht und für den hier verwendeten Zweck zu dünn. Des Weiteren gibt es die nasse und die trockene Oxidation. In dieser Arbeit wird trockenes, thermisches Oxid aus einem Oxidationsrohr verwendet, das bei ca. 840°C aufgewachsen worden ist. Darauf ist anschließend eine Schicht Siliziumnitrid (Typ A) abgeschieden worden.

3.1.2.2 Phosphordiffusion

Ein weiterer Schritt ist die Phosphordiffusion. Bei der Herstellung von Zellen bringt diese Diffusion zwei wichtige Effekte mit sich. Erstens wird ein Emitter erzeugt und zweitens werden Verunreinigungen gegettert, wodurch die Materialqualität lokal steigt. Da in dieser Arbeit keine Solarzellen, sondern Proben ohne Emitter verwendet werden

(der Emitter mit $55 \Omega/\square$ wird wieder abgeätzt), wird hier nicht weiter auf die Entstehung eines Emitters und Dotierprofile der Phosphordiffusion eingegangen.

Es gibt grundlegend mehrere Arten für die Phosphordiffusion [16]. Nachfolgend wird nur auf die hier verwendete Art eingegangen. Die Diffusion findet in einem Quarzrohr statt, in dem ein Trägergas (N_2) mit $POCl_3$ -Molekülen sowie Sauerstoff (O_2) strömt. Diese Moleküle reagieren miteinander und es bildet sich P_2O_5 an der Waferoberfläche. Dies wird in Verbindung mit Siliziumdioxid, welches sich ebenfalls auf der Waferoberfläche bildet, Phosphorsilikatglas (PSG) genannt. Dieses Glas dient als Dotierquelle. Durch Variieren der Gasflüsse kann die Dotierkonzentration des Glases verändert werden. Nachdem das Glas auf die Probe aufgebracht worden ist, folgt ein Eintreibeschritt, bei dem bei einer erhöhten Temperatur die Dotanden aus dem Glas in die Siliziumwafer diffundieren. Hierbei kann durch die Temperatur und Dauer das Dotierprofil im Silizium beeinflusst werden [16].

Der Effekt der Phosphordiffusion, der in dieser Arbeit verwendet wird, ist die Getterwirkung. Bei der Diffusion von Phosphor bildet sich interstitielles Silizium, also Silizium, das nicht auf Gitterplätzen sitzt. Dies geschieht durch die Bildung von Siliziumdioxid sowie durch Phosphoratome, die Gitterplätze von Siliziumatomen einnehmen. Dieses interstitielle Silizium wiederum kann mit Fremdatomen auf Gitterplätzen den Platz tauschen. Dadurch werden die Fremdatome interstitiell und somit mobil. Diese diffundieren anschließend an einen Ort mit höherer Löslichkeit, auch Gettersenken genannt.

Dies sind beispielsweise die Grenzfläche zwischen Volumen und Emitter sowie der Übergang zum PSG und der Emitter selbst. Auch Präzipitate von Verunreinigungen und Kristallfehler wie Korngrenzen und Versetzungen können solche Gettersenken sein. Präzipitate von Verunreinigungen können sich jedoch auch durch die hohen Temperaturen auflösen und diese Verunreinigung somit verteilen. Da Verunreinigungen sich an Gettersenken sammeln, sind oftmals in der direkten Nähe dieser Senken weniger Verunreinigungen zu finden, als in der restlichen Probe.

Je nach Senke wird zwischen internem und externem Gettern unterschieden. Bei internem Gettern sammeln sich die Verunreinigungen an Stellen innerhalb der Probe (wie beispielsweise Korngrenzen und Versetzungen), wohingegen beim externen Gettern die Verunreinigungen beispielsweise an die Oberfläche wandern und dort entfernt werden können.

Dieses externe Gettern ist ein weiterer Grund, die Oberfläche nach der Diffusion abzuätzen. Das wichtigere Argument dafür ist jedoch die bessere Interpretierbarkeit der Messergebnisse bei Proben ohne einen Emitter, da somit weniger Schichten, weniger Übergänge zwischen diesen Schichten und dadurch weniger unterschiedliche Ursachen das Messergebnis beeinflussen. Nachteilig ist natürlich dabei, dass auf diesem Weg ein

großer Unterschied zu Solarzellen besteht, die den Emitter naturgemäß behalten, da er für die Funktionsweise notwendig ist.

3.1.3 Probenvariation

In dieser Arbeit werden Lebensdauerproben untersucht. Auch bei diesen ist der LeTID-Effekt zu beobachten.

Da Lebensdauerproben nicht kontaktiert werden müssen, kann bei ihnen auf eine Metallisierung verzichtet werden. Auch besitzen sie keinen Emitter und somit keinen pn-Übergang, der in einer Solarzelle für die Ladungstrennung notwendig ist. All dies bedeutet, dass bei Lebensdauerproben eine größere Variation in der Probenherstellung möglich ist. Allerdings werden dabei eventuell auftretende Effekte durch einen Emitter nicht beobachtet. Trotzdem geben diese Proben Hinweise auf das Verhalten des Effekts und durch die größere mögliche Variation in der Herstellung ist es möglich, den Einfluss verschiedener Prozessschritte voneinander abzugrenzen.

In Abbildung 3.1 ist zu sehen, welche Kombination an Prozessschritten die Proben durchlaufen haben. Zu den dort gezeigten Prozessschritten kommen Reinigungs- und Ätzschritte hinzu, die für alle Proben identisch sind.

So sind die in der Grafik links gezeigten Prozessschritte an Schwesterproben der Säulen 1 (jeweils B-dotiert und Ga-dotiert) durchgeführt worden, damit diese so vergleichbar wie möglich sind. Auch die zweite Spalte von links ist mit Schwesterwafern (Säulen 2) hergestellt worden. Miteinander sind diese zwei Spalten kristallografisch nicht vergleichbar, da sie aus Positionen stammen, die im Block nicht übereinander, sondern nebeneinander liegen (siehe Abbildung 3.2). Jedoch stammen alle in dieser Arbeit verwendeten Proben aus einer mittleren Blockhöhe.

Die Proben mit den in den restlichen drei Säulen dargestellten Prozessschritten sind aus Schwesterwafern (Säulen 3) hergestellt worden, sodass der Einfluss der unterschiedlichen Oberflächenpassivierung möglichst wenig durch unterschiedliche Kristallografie überlagert wird. Damit die unterschiedlichen Siliziumnitrid-Typen miteinander verglichen werden können, sind auch Schwesterproben mit den in Säule zwei dargestellten Prozessen hergestellt worden. Somit können die vier unterschiedlichen Oberflächenpassivierungen (bei derselben Behandlungstemperatur) miteinander verglichen werden.

Damit Unterschiede zwischen den wie in Säule 1 und den wie in Säule 2 hergestellten Proben auf die unterschiedliche Herstellungsweise zurückführbar sind, sind auch hier Vergleichsproben hergestellt worden. So ist eine Schwesterprobe zu den mit Säule 1 hergestellten Proben mit den Prozessen in Säule 2 hergestellt und umgekehrt. Somit kann

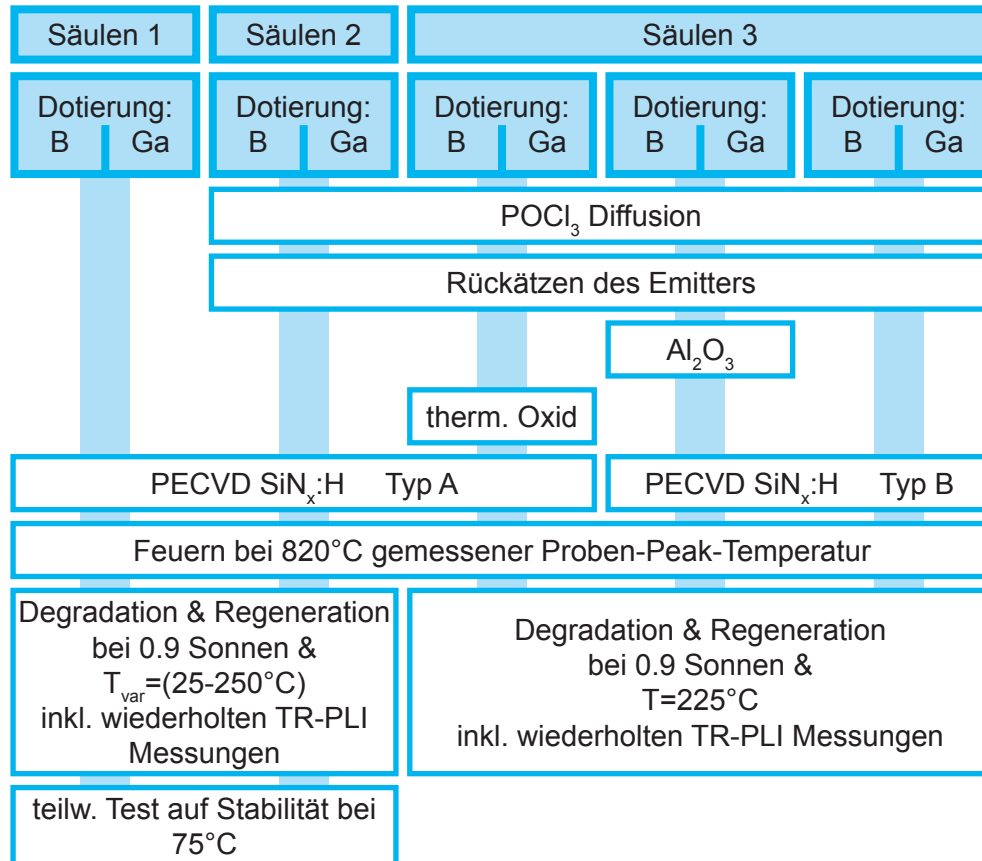


Abbildung 3.1: Die verwendeten Prozessschritte und Variationen der verwendeten Proben. Jede dieser Variationen ist mit B-dotierten und Ga-dotierten Wafern durchgeführt worden.

untersucht werden, ob beobachtete Unterschiede von den unterschiedlichen Prozessschritten herrühren, oder ob diese durch die Variation im Ausgangsmaterial bedingt sind. Da diese Vergleichsproben gezeigt haben, dass die Unterschiede aus den Prozessschritten und nicht aus der Materialvariation stammen, wird nachfolgend nicht weiter auf diese Vergleichsproben eingegangen werden.

Bei allen Proben ist zu Beginn der Sägeschaden durch ein Bad aus Kalilauge (KOH) und ein CP-Bad entfernt worden. Anschließend sind die Proben in einer Mischung aus Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure (als Mischung auch Piranhasäure genannt) gereinigt und in Flusssäure (HF) geätzt worden, bis die Proben hydrophob waren. Nach einem Trocknungsschritt erhält ein Teil der Proben eine Phosphordiffusion und der so entstandene Emitter wird mit einem CP-Bad zurückgeätzt. Auch die Proben ohne Emitter erhalten diesen Ätzschritt, um Dickenunterschieden vorzubeugen. Nach einer weiteren Piranha-Reinigung und einem HF-Dip aller Proben erhalten diese eine Oberflächenpassivierung aus Siliziumnitrid und werden unmittelbar vor der Degradations- und Regenerationsuntersuchung in einem Gürtelofen gefeuert.

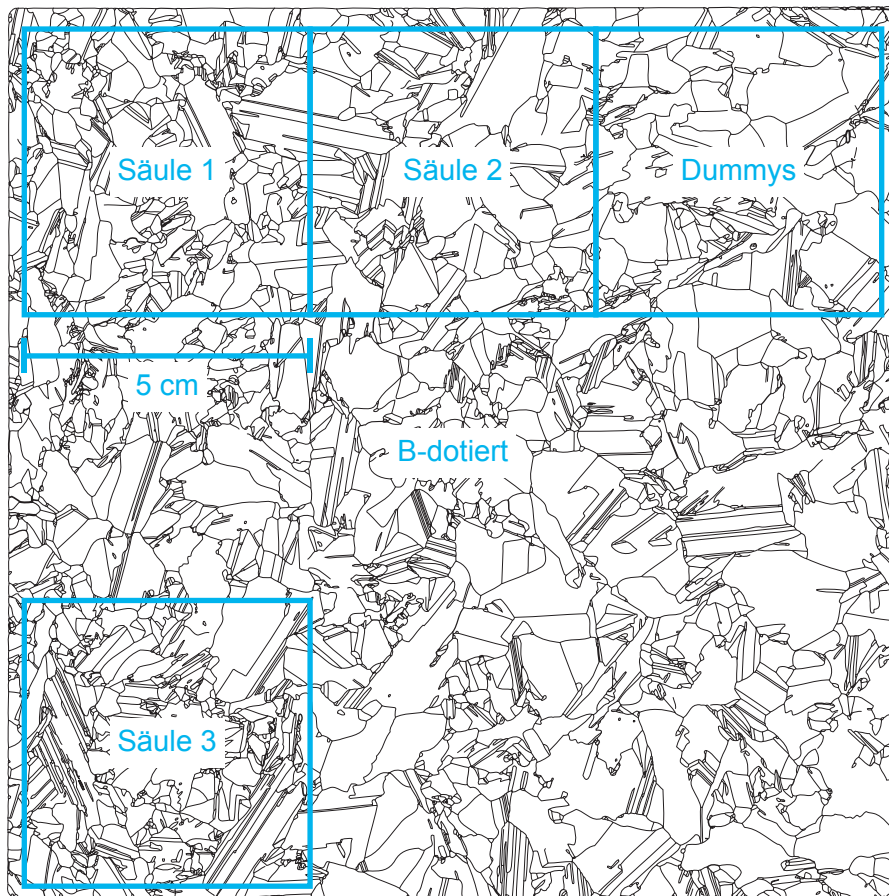


Abbildung 3.2: Die Korngrenzen, eines $156 \times 156 \text{ mm}^2$ großen Wafers mit den Positionen der verwendeten Säulen zueinander. Hier für die B-dotierten Proben gezeigt. Für die Ga-dotierten Proben sieht dies ähnlich aus. Da sich die Kristallite senkrecht zur Bildebene fortsetzen, sind nebeneinander liegende Proben kristallografisch nicht miteinander vergleichbar, übereinander liegende Proben (Schwesterproben) hingegen schon.

In den nachfolgenden Abschnitten wird auf die unterschiedlichen Probenvariationen eingegangen und die jeweilige Motivation hinter den Proben erklärt.

3.1.3.1 Proben mit $\text{SiN}_x\text{:H}$ und Feuerschritt

Diese Proben entsprechen dem in Abbildung 3.1 ganz links gezeigten Prozessfluss. Sie sind also nicht gegettert und haben eine Oberflächenpassivierung aus Siliziumnitrid (Typ A). Durch die verhältnismäßig wenigen Herstellungsschritte bilden sie die Grundlage für spätere Vergleiche zwischen den Proben, um den Einfluss einzelner weiterer Prozessschritte zu betrachten. Auch wird an diesen Proben untersucht, ob Proben ohne Getterschritt ebenfalls degradieren und regenerieren, wie das auf anderen Lebensdauerproben beobachtet worden ist.

Das verwendete Feuerprofil ist für alle im Rahmen dieser Arbeit behandelten Proben identisch. Gemessen worden ist das Temperaturprofil anhand von zusätzlichen Dummies, die ausschließlich für das Feuern und Messen der Feuertemperaturen hergestellt worden sind. Diese Dummies sind ebenfalls nach dem oben gezeigten Ablauf (linke Säule) hergestellt worden. Sie besitzen also insbesondere dieselbe Dicke, um die Vergleichbarkeit der gemessenen Probentemperaturen auf den Dummies mit der wahren Probentemperatur der später betrachteten Proben zu wahren. Gemessen worden ist die Temperatur, indem ein Thermoelement mit leichtem mechanischem Druck (also ohne thermisch leitende Paste) auf die Dummies aufgedrückt worden ist. Mit einem Datenlogger sind die gemessenen Temperaturen während des Feuerns aufgezeichnet worden, sodass diese später ausgelesen werden konnten.

Eine wiederholte Messung der Probentemperatur beim Durchlaufen des Ofens zeigte eine gute Stabilität der Temperaturen über viele Messungen hinweg, weshalb angenommen werden kann, dass alle Proben bei sehr vergleichbaren Temperaturen gefeuert worden sind. Das Temperaturprofil, das eine Probe im Laufe des Feuerprozesses sieht, ist in Abbildung 3.3 abgebildet. Hierbei ist darauf zu achten, dass es sich bei den dargestellten Temperaturen um gemessene Temperaturen handelt und nicht um eingestellte Werte (Set-Temperaturen).

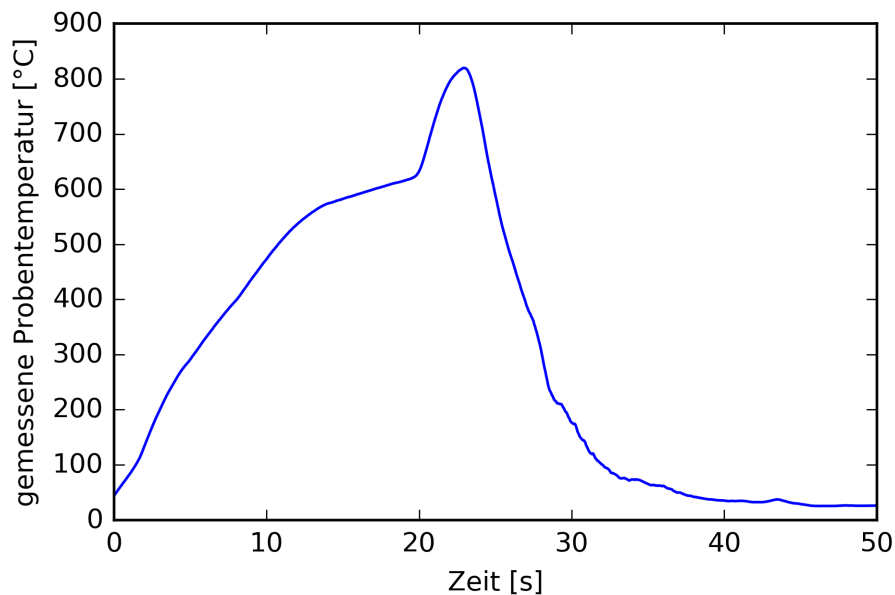


Abbildung 3.3: Das verwendete Feuerprofil des Gürtelofens. Gezeigt sind auf einem B-dotierten Wafer gemessene Temperaturen.

Es ist wichtig, dass alle Proben mit demselben Temperaturprofil im Ofen gefeuert werden, da das Temperaturbudget für das spätere Degradations- und Regenerationsverhalten nach aktuellem Kenntnisstand eine große Rolle spielt [45]. Daher ist es auch wichtig

zu sagen, dass die dort gezeigten Temperaturen auf einem B-dotierten Wafer gemessen worden sind. Ga-dotierte Proben zeigen bei gleichen Einstellungen eine leicht (ca. 15°C) höhere Maximaltemperatur, sind also etwas heißer gefeuert worden. Die Ursache ist vermutlich die geringere Dicke der Ga-dotierten Proben.

Ebenfalls relevant ist, dass die Proben, die in diesem und im nächsten Abschnitt beschrieben werden (in Abbildung 3.1 die zwei linken Säulen), zusammen ihre Oberflächenpassivierung erhalten haben. Somit ist auch bei diesen der Temperatureinfluss durch die Abscheidung des Siliziumnitrids bestmöglich vergleichbar.

3.1.3.2 Proben mit zusätzlicher Phosphordiffusion

Anhand dieser Proben kann der Einfluss der Phosphordiffusion betrachtet werden. Bei Solarzellen wird der pn-Übergang in der Regel durch Eindiffusion eines entsprechenden Dotanden erreicht. Bei n-Typ Basisdotierung ist dies beispielsweise Bor, bei einer p-Typ Basisdotierung wird oftmals Phosphor verwendet. Auch der Diffusionsschritt ist, wie der Feuerschritt, ein Hochtemperaturschritt. Allerdings ist hier die Dauer deutlich länger.

Auch wenn für Lebensdauerproben der Emitter nicht notwendig ist, so ist doch der Gettereffekt interessant. Aus diesem Grund ist bei einem Teil der Proben eine Phosphordiffusion durchgeführt worden. Anschließend sind die Proben geätzt worden, sodass der Emitter wieder entfernt worden ist. Auch die Proben, die keinen Diffusionsschritt erhalten haben, sind geätzt worden, sodass alle Proben mit gleichem Dotanden alle gleich dick bleiben, was wichtig für das Temperaturprofil des Feuerschritts ist.

Auch diese Proben haben nach dem Ätzen eine Oberflächenpassivierung durch Siliziumnitrid (Typ A) erhalten und sind wie die anderen Proben gefeuert worden.

3.1.3.3 Variation der Oberflächenpassivierung

Bei weiteren Proben ist die Oberflächenpassivierung der Rückseitenpassivierung von PERC-Solarzellen nachempfunden worden. Dadurch lässt sich an den Lebensdauerproben untersuchen, welchen Einfluss diese Rückseitenpassivierung auf die gemessene Lebensdauer an verschiedenen Stellen der Probe besitzt. Allerdings spielen bei der Zelle natürlich noch viele weitere Faktoren wie die Metallisierung und zusätzliche Temperaturschritte eine Rolle. Trotzdem geben die Untersuchungen mit Lebensdauerproben wichtige Hinweise, wie sich die Oberflächenpassivierung auswirkt, wie bereits in [5, 42] gezeigt worden ist.

Hierzu sind zwei unterschiedliche Schichtsysteme verwendet worden. Die Oberflächenpassivierung durch Siliziumnitrid ist bei einigen Proben durch Schichtsysteme ersetzt

worden, die aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Siliziumnitrid (Typ B) bestehen. Bei einigen anderen Proben sind Schichtsysteme aus thermischem Oxid (SiO_2) und Siliziumnitrid (Typ A) verwendet worden. Auch dieses Schichtsystem aus Siliziumoxid und Siliziumnitrid wird teilweise für die Herstellung von PERC-Solarzellen verwendet [60].

Diese Variationen der Oberflächenpassivierung sind ausschließlich an gegetterten Proben durchgeführt worden, da diese höhere Lebensdauern aufweisen und so Unterschiede besser erkennbar sind.

3.2 Degradations- & Regenerationsuntersuchung

Nachdem die Herstellung und Variation der Proben selbst beschrieben worden ist, wird nachfolgend auf die Degradations- und Regenerationsuntersuchungen eingegangen. Hierbei werden die Proben bei einer erhöhten Temperatur beleuchtet. Anschließend wird der Aufbau eines solchen Degradations- und Regenerationsplatzes (Behandlungsplatz) erklärt sowie der Ablauf der Messungen erläutert.

Um den Einfluss der Temperatur auf das Degradations- und Regenerationsverhalten der Proben zu sehen, werden die Proben bei unterschiedlichen Temperaturen behandelt, wie in Abbildung 3.1 zu sehen ist. Andere Untersuchungen (wie beispielsweise [7, 49, 51]) zeigen, dass sich das Verhalten durch Erhöhen der Temperatur beschleunigen lässt. In dieser Arbeit soll untersucht werden, ob sich dabei der Defekt, der LeTID zugrunde liegt, verändert, oder ob das Verhalten ausschließlich beschleunigt wird. Auch soll die Defektkinetik, durch Variation der Temperatur, näher untersucht werden. Hierbei werden Temperaturen zwischen 25°C und 250°C verwendet. Zusätzlich wird bei einigen Proben getestet, ob die erreichte Regeneration bei 75°C und 1 Sonne Beleuchtung stabil ist. Diese Bedingungen sind in [7] vorgeschlagen worden und gelten seitdem als „Quasi-Standard-Bedingungen“. Auf diese Stabilitätstests wird in Kapitel 4.6 eingegangen.

3.2.1 Aufbau des Degradations- & Regenerationsplatzes

Ein Degradations- und Regenerationsplatz, wie er hier verwendet wird, besteht aus einer Heizplatte, auf die die Proben aufgelegt und so auf eine bestimmte Temperatur gebracht werden, sowie einem oder mehreren Halogenstrahlern, die die Proben von oben mit einer bestimmten Intensität beleuchten. Ein solcher Aufbau ist in Abbildung 3.4 zu sehen.

Die verwendeten Heizplatten besitzen eine eigene mikroprozessorgesteuerte Temperaturregelung [61]. Hierdurch braucht nur eine Solltemperatur eingestellt zu werden und die Heizplatte übernimmt die eigentliche Regelung selbst. Diese Solltemperatur der Heizplatte wird so gewählt, dass die Probe die gewünschte Temperatur besitzt. Zur regelmäßigen

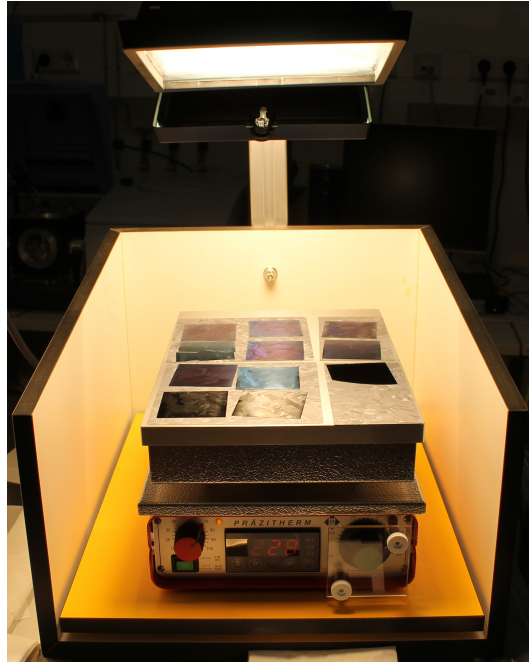


Abbildung 3.4: *Ein Degradations- und Regenerationsplatz. Zu sehen ist die Heizplatte, auf der die Proben liegen. Von oben werden die Proben durch einen Halogenstrahler beleuchtet.*

Kontrolle dient hierbei eine mit Thermoelement versehene Probe.

Durch die selbstregelnde Heizplatte wird auch dem Wärmeeintrag durch die Halogenbeleuchtung Rechnung getragen. Die Proben liegen auf Unterlegwafern, was eine Kontamination durch die metallene Heizplatte verhindern oder sie zumindest reduzieren soll.

Bei der Beleuchtung durch die Halogenstrahler ist zu beachten, dass die Intensität der Strahlung lateral nicht homogen verteilt ist. Daher werden oftmals zwei Halogenstrahler genutzt, sodass durch entsprechendes Ausrichten eine möglichst homogene Ausleuchtung (0.9 Sonnen mit $<10\%$ Abweichung) der benötigten Fläche erreicht wird.

Ein weiterer Vorteil der Verwendung von zwei Strahlern ist die Ausfallsicherheit. Durch die längere Behandlungsdauer kann ein Ausfallen der Strahler nicht ausgeschlossen werden. Der Zustand der Strahler wird regelmäßig kontrolliert und ein Ausfall vermerkt, sodass er bei der Auswertung und Interpretation der Daten berücksichtigt werden kann. Sollte es zu einem Ausfall kommen, so werden die Proben bei Ausfall eines Strahlers weiterhin beleuchtet. Dies führt zu einer Reduktion des Einflusses des Ausfalls eines Strahlers.

Da in dieser Arbeit der Einfluss der Temperatur auf das Verhalten untersucht werden soll und somit unterschiedliche Temperaturen benötigt werden, ist der Aufbau mehrerer dieser Degradationsplätze notwendig gewesen, da die Proben teilweise mehrere Monate behandelt worden sind. Für den „Standard“ [7] von 75°C sind die Proben auf einer

Heizplatte mit zusätzlicher Vakuumsaugung behandelt worden. Durch die Vakuumsaugung wird der thermische Kontakt zwischen Probe und Heizplatte verbessert, wodurch die Proben beim Auflegen auf die Heizplatte schneller ihre Solltemperatur erreichen. Für einen Großteil der restlichen Aufbauten sind Vakuumsaugungen leider nicht verfügbar gewesen.

Für Temperaturen unter 75°C wird eine Kühlung benötigt, da sich die Proben alleine durch die Beleuchtung von ca. 1 Sonne (durch die Halogenstrahler) auf ungefähr 75°C erwärmen. Bei den Proben, die bei 50°C behandelt worden sind, ist dies durch eine Luftkühlung mit einem Lüfter unter dem Proben Tisch realisiert. Da dieser Aufbau nicht selbstregelnd ist, ist regelmäßig die Probentemperatur gemessen und der Lüfter bei Bedarf entsprechend in seiner Leistung angepasst worden. Die Proben, die bei 25°C behandelt worden sind, sind zur Degradation auf einem Proben Tisch mit selbstregelnder Wasserkühlung und Vakuumsaugung gelegt worden, um die optisch eingekoppelte Wärme besser abführen zu können.

Zusätzlich zu diesen Aufbauten ist zu Vergleichszwecken eine Probe auf einem temperierten PCD-Messplatz degradiert worden. Dort ist die Probe zwischen den Messungen ebenfalls mit 0.9 Sonne beleuchtet und konstant auf 150°C Temperatur gehalten worden.

3.2.2 Ablauf der Messungen

Der Ablauf der Messungen ist immer gleich. Deshalb wird hier zuerst der Ablauf einer einzelnen Messung beschrieben. Anschließend wird erklärt, wie die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Messungen festgelegt werden.

Die Dokumentation der Messungen geschieht mit Hilfe einer Tabelle, in die die wichtigsten Werte eingetragen werden. Eine solche Tabelle ist beispielhaft in Tabelle 3.1 dargestellt.

Tabelle 3.1: Die Spalten einer Tabelle, wie sie für die Dokumentation der einzelnen Messungen einer Probe verwendet wird.

Aufgelegt Zeitpunkt	Heruntergenommen Zeitpunkt	Zeit- Intervall	Gesamtdauer	Mittlere τ_{eff}	Mess- bedingungen
------------------------	-------------------------------	--------------------	-------------	---------------------------------	----------------------

So wird pro Messung eine Zeile verwendet. In dieser steht der Zeitpunkt, zu dem die Probe nach der letzten Messung wieder auf die Heizplatte gelegt worden ist. Es wird der Zeitpunkt eingetragen, zu dem die Probe von der Heizplatte genommen wird, und daraus die Dauer errechnet, die die Probe seit der letzten Messung auf der Heizplatte gelegen hat. Diese wird auf die bisherige gesamte Behandlungsdauer addiert. Zusätzlich

werden Messeinstellungen sowie der harmonische Mittelwert der Lebensdauer der aktuellen Messung eingetragen, um direkt einen Überblick über das Verhalten der Probe zu haben.

3.2.2.1 Ablauf einer einzelnen Messung

Die erste Lebensdauerermessung einer Probe nach dem Feuern ist besonders relevant, da sie den Ausgangszustand der Probe repräsentiert und die spätere Darstellung teilweise auf ihr aufbaut. Daher wird die Probe nach dem Feuern im Gürtelofen in einer Dunkelbox transportiert und schnellstmöglich (innerhalb weniger Minuten) gemessen, bevor mit der Behandlung begonnen wird.

Bei allen danach folgenden τ_{eff} -Messungen muss die Probe erst einmal von der Heizplatte genommen werden. Dies wird durch Schieben der Probe von dem Unterlegwafer über den Heizplattenrand auf ein Reinraumentuch gemacht. Auf die Verwendung von Vakuumpinzetten wird hier aus zwei Gründen verzichtet: Zum einen sind diese nicht für die erhöhten Temperaturen bis 250°C geeignet und zum anderen können Vakuumpinzetten (insbesondere bei hohen Temperaturen) Spuren hinterlassen, die in der Messung sichtbar sind.

Nachdem die Probe von der Heizplatte genommen worden ist, wird sie mit Stickstoff abgeblasen, um sie schneller abzukühlen. Somit werden steilere Flanken im Temperaturprofil der Probe erreicht als ohne Stickstofffluss, wie es beispielsweise in [62] dargestellt ist.

Nach dem Abblasen mit Stickstoff wird die Probe in einer Dunkelbox zum TR-PLI-Messgerät gebracht, dort auf dem Probentisch bestmöglich ausgerichtet und die Lebensdauerermessung gestartet. Nach der Messung wird die Probe wieder vom Probentisch des Messgeräts genommen, in einer Dunkelbox zurück zur Heizplatte gebracht und auf diese gelegt. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Proben bei Heizplatten ohne Vakuumsaugung direkt nach dem Auflegen etwas gleiten können. Der Zeitpunkt, zu dem die Probe wieder auf die Heizplatte gelegt wird, wird ebenfalls in der Tabelle vermerkt.

Damit diese Zeiten, in denen die Probe nicht auf der Heizplatte liegt, möglichst gering sind, sind die Heizplatten im selben Raum wie die TR-PLI oder in einem Nebenraum untergebracht. Hierdurch vergehen nur wenige Sekunden bis einige wenige Minuten zwischen der Behandlung und der Messung. Ob auch dieses kurze Zeitintervall einen Einfluss auf den Verlauf der Lebensdauer der Probe besitzt, ist mit einer weiteren Probe untersucht worden, die ohne diese Bewegung in einer T-PCD degradiert und gemessen worden ist. Wie in Kapitel 4.8 gezeigt wird, haben diese kurzen Unterbrechungen zwischen den Behandlungen keine starken Auswirkungen auf den Verlauf der Lebensdauer.

Zusätzlich ist es hier wichtig zu sagen, dass bei der Darstellung und Interpretation der Daten nur die Behandlungszeiten verwendet und aufgetragen werden. Die Dauer, die die Probe aufgrund einer Messung nicht auf der Heizplatte liegt, wird nicht berücksichtigt. Somit sind die später dargestellten Zeiten reine Behandlungsdauern.

3.2.2.2 Festlegung der Zeitintervalle zwischen den Messungen

Da sich die Lebensdauer der Probe zu Beginn der Behandlung deutlich schneller verändert als im späteren Verlauf der Behandlung, kann das Messintervall mit zunehmender Behandlungsdauer deutlich erhöht werden. Ein konstantes Messintervall ist somit nicht sinnvoll.

Nach der initialen Messung wird die Probe für eine bestimmte Zeit auf der Heizplatte behandelt. Dieses erste Zeitintervall ist von der Temperatur der Heizplatte abhängig. So beträgt es beispielsweise für Proben mit Behandlungstemperaturen über 150°C häufig nur 20 Sekunden, für Proben, die bei 75°C oder weniger behandelt worden sind, jedoch eine Minute. Diese Anfangsintervalle haben sich bereits bei früheren Experimenten als geeignet herausgestellt. Bei allen Proben wird das Zeitintervall mit zunehmender Behandlungsdauer größer.

Die ersten Zeitintervalle werden mit Hilfe einer Stoppuhr eingehalten. Bei größeren Zeitintervallen wird dies aus dem Datum und der Uhrzeit bestimmt. Hierbei sind die Zeitpunkte relevant, in denen die Probe auf die Heizplatte gelegt wird oder von dieser herunter genommen wird. Die Zeitintervalle werden anschließend so vergrößert, dass die Proben am Folgetag noch zwei bis drei Mal, an den darauffolgenden Tage noch je einmal und in der folgenden Woche noch zwei Mal gemessen werden. In den weiteren Wochen wird die Probe noch je einmal gemessen, bevor schlussendlich ein Messtakt von zwei bis drei Wochen genutzt wird. Dieses Vorgehen hat sich bereits in früheren Arbeiten als passend herausgestellt, da das Verhalten der Probe auf logarithmischen Plots besser dargestellt werden kann als auf linearen.

3.3 Datenauswertung & Datenaufbereitung

Nachdem die Daten aufgenommen sind, müssen sie weiterverarbeitet werden, um dargestellt beziehungsweise analysiert werden zu können. Für einen groben Überblick kann direkt aus den Messdaten eine Falschfarbendarstellung der Lebensdauer berechnet werden. Für eine detailliertere Dateninterpretation müssen die Messdaten allerdings aneinander ausgerichtet werden, da nur so gleiche Bereiche miteinander verglichen werden können.

Zum Vergleich von Proben ist die Berechnung und Darstellung von Mittelwerten ein guter Einstieg, da so mehrere Proben übersichtlich miteinander verglichen werden können. Für die genauere Betrachtung der Ergebnisse einer Probe bieten sich die sogenannten „Regenbogenplots“ [42, 43] an.

3.3.1 Ausrichten der Messdaten

Da die Messung orts aufgelöst geschieht, sind laterale Unterschiede innerhalb der Proben sichtbar. Gerade bei multikristallinem Material, wie es hier verwendet wird, sind diese Unterschiede besonders groß. Um in der weiteren Auswertung auch dieselben Stellen der Probe über die Behandlungsdauer darstellen und analysieren zu können, ist eine Ausrichtung der einzelnen Messungen derselben Probe notwendig, da nur so gleiche Bereiche der Probe immer an derselben Stelle im Bild zu finden sind. Ein Ausrichten der Probe auf dem Probentisch vor der Messung ist nicht mit der nötigen Genauigkeit von einem Pixel (dies entspricht ca. $50 \mu\text{m}$) möglich. Daher ist das nachträgliche Ausrichten am PC unumgänglich.

Hierzu wird eine Messung der Probe herausgesucht, an der die restlichen Messungen ausgerichtet werden. Dies geschieht durch eine in die Messsoftware eingebaute Funktion. Bei dem Ausrichten werden die Skalierung (optional) sowie Rotation und Translation in x- und y-Richtung variiert, um eine bestmögliche Übereinstimmung zu finden. Der hierbei verwendete Algorithmus basiert auf einem in [63] veröffentlichten Ansatz. Da es sich hierbei um einen iterativen Optimierungsalgorithmus handelt, wird teilweise nicht beim ersten Versuch ein zufriedenstellendes Ergebnis erreicht. Somit ist manchmal ein wiederholtes Ausrichten notwendig, bis eine gute Übereinstimmung zwischen den auszurichtenden Messungen und der Messung, an der ausgerichtet wird, besteht. Die Kontrolle, ob die Ausrichtung korrekt ist, funktioniert primär visuell. Nach dem Ausrichten der einzelnen Messungen aneinander werden die auszuwertenden Bereiche so zurecht geschnitten, dass die Bereiche außerhalb der Proben nicht in die Auswertung einfließen. Danach wird aus den Messdaten die Lebensdauer für jeden Pixel berechnet.

Anschließend können die Daten auf unterschiedliche Weise visualisiert werden. Zwei Optionen sollen nachfolgend dargestellt werden.

3.3.2 Berechnung & Darstellung von Mittelwerten

Sollen mehrere Proben miteinander verglichen werden oder soll ein schneller Überblick über die Entwicklung der Lebensdauer einer Probe verschafft werden, so bietet sich die Berechnung und Darstellung von Mittelwerten an. Auf diese Weise lassen sich mehrere

Proben gut miteinander vergleichen, da jede Probe von nur einer einzigen Linie dargestellt wird. Der große Nachteil daran ist, dass die Lebensdauer gemittelt wird und somit nicht mehr ersichtlich ist, ob sich die Proben homogen verhalten oder ob verschiedene Bereiche sich stark unterscheiden.

Für die Berechnung des Mittelwerts wird der harmonische Mittelwert benutzt. Dieser berechnet sich aus den Lebensdauern der einzelnen Pixel wie nachfolgend angegeben:

$$\bar{x}_{\text{harm}} = \frac{n}{\frac{1}{x_1} + \dots + \frac{1}{x_n}} \quad (3.1)$$

Somit beeinflussen die niedrigeren Werte den harmonischen Mittelwert stärker als höhere Werte.

Auf diesem Weg kann beispielsweise das Verhalten gleich verarbeiteter Proben für verschiedene Behandlungstemperaturen verglichen werden. Dies ist beispielhaft in Abbildung 3.5 gezeigt und wird inhaltlich in Abschnitt 4.3 erläutert.

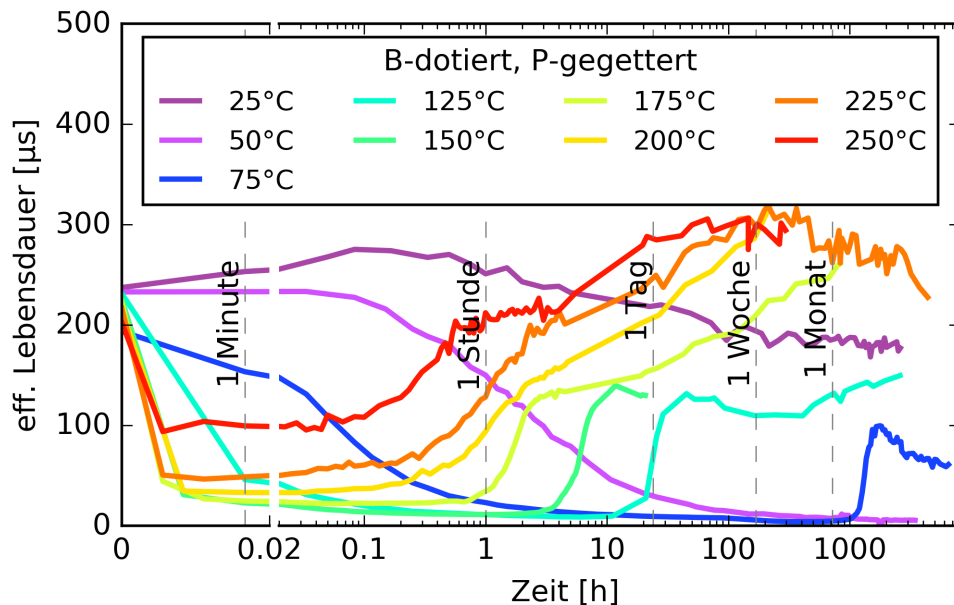


Abbildung 3.5: Beispiel für einen Vergleich der Behandlungstemperaturen für gleich hergestellte Proben. Hier steht jede Linie für den Verlauf des harmonischen Mittelwerts einer Probe im Laufe der Zeit.

Wie bei allen Plots in dieser Arbeit, die ein Verhalten über die Zeit zeigen, ist im linken Teil des Plots die Zeit linear von 0 bis ca. 1 Minute aufgetragen. Rechts wird die Zeit logarithmisch dargestellt, um die großen Zeitdauern bis 8000 h darzustellen.

3.3.3 Erstellen von Regenbogenplots

Diese Mittelwerte geben allerdings keinen Aufschluss über die Entwicklung der Lebensdauer in einzelnen Bereichen der Probe. Dies kann jedoch mit Regenbogenplots dargestellt werden.

Sind die Bilder ausgerichtet, kann der Verlauf einzelner Bereiche der Probe über die Zeit dargestellt werden. Dies geschieht, indem die Lebensdauer derselben Region (ca. $150 \times 150 \mu\text{m}^2$) als Verlauf über die Zeit dargestellt wird. Auf diese Weise ist es möglich, viele Regionen der Probe in einem Plot darzustellen. Hierzu wird ein gleichmäßiges Raster aus 50×50 Regionen über die Messdaten gelegt und in jeder dieser Regionen für jede Messung der harmonische Mittelwert berechnet. Dieser wird über die Zeit aufgetragen. Versuche haben gezeigt, dass die Darstellung von mehr Regionen (oder gar allen Pixeln) keinen weiteren Mehrwert bietet, die Darstellung aber unübersichtlicher macht. Aus diesem Grund werden analog zu [5, 42, 43] 2500 Regionen dargestellt.

Zur besseren Übersichtlichkeit wird jede Linie anhand ihrer Lebensdauer bei der ersten Messung eingefärbt. Hierbei wird ein an das Farbspektrum eines Regenbogens angelehnter Farbverlauf verwendet, weshalb der Plot auch „Regenbogenplot“ genannt wird. Durch das Einfärben ist im Plot ersichtlich, ob der Bereich zu Beginn der Behandlung eine hohe oder niedrige Lebensdauer aufgewiesen hat. Ein Beispiel für einen solchen Plot ist in Abbildung 3.6 zu sehen und wird in Abschnitt 4.2 näher erklärt.

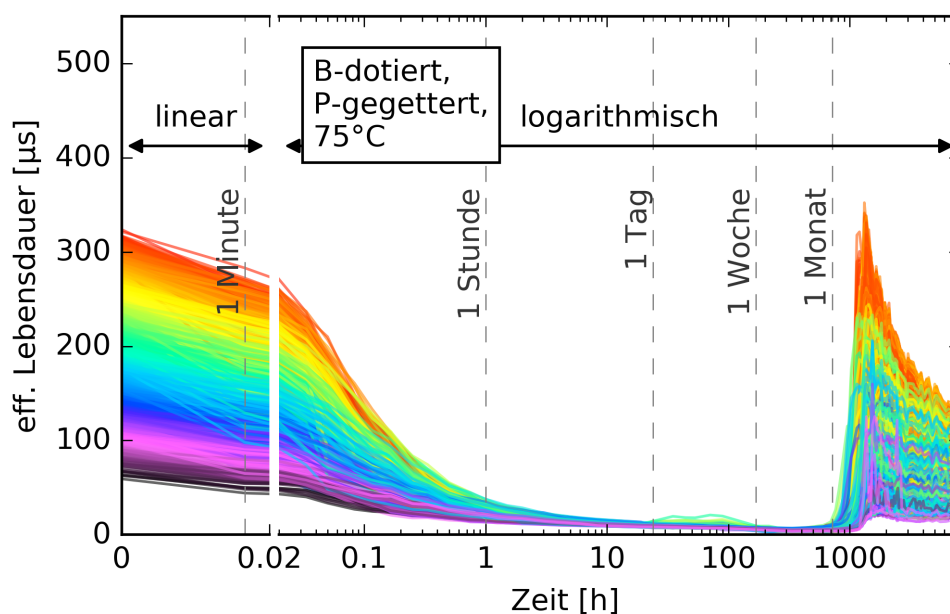


Abbildung 3.6: Beispiel für einen Regenbogenplot. Auf der x-Achse ist die Zeit (nach der ersten Minute) logarithmisch aufgetragen. Vorher wird diese linear dargestellt. Auf der y-Achse wird die Lebensdauer der einzelnen Bereiche dargestellt. Jede Linie steht für einen Bereich derselben Probe. Dieser Plot zeigt das Verhalten einer B-dotierten, P-gegetteten Probe, die bei 75°C behandelt worden ist.

Der Vorteil gegenüber einer Darstellung des Mittelwerts ist die Übersicht, ob sich unterschiedliche Bereiche gleich verhalten. Würde die Lebensdauer in einigen Bereichen abfallen und in anderen steigen, könnte das auch einen konstanten Mittelwert ergeben. Ein solcher Fall wäre in so einem Plot, der einzelne Bereiche darstellt, erkennbar. Der Nachteil dieser Darstellung ist, dass viele Linien übereinander dargestellt werden. Dies ist nicht immer übersichtlich. Auch kann oftmals nicht abgeschätzt werden, wie die Verteilung der Linien ist. Ob sich also viele Linien mit ähnlichen Lebensdauern überlagern, oder es sich nur um wenige Bereiche mit diesen Lebensdauern handelt. Daher ist es hilfreich, bei der Auswertung auch auf Histogramme mit der Häufigkeit der Lebensdauern zu achten, um Fehlinterpretationen zu vermeiden. Zusätzlich ist anzumerken, dass an den Stellen, wo einzelne der so dargestellten Bereiche keine Daten enthalten (weil beispielsweise die Probe nicht vollständig gemessen worden ist), aus den Nachbarwerten interpoliert wird. Andernfalls wären die Linien unterbrochen und diese Artefakte würden von den eigentlichen Aussagen der Grafiken ablenken.

Kapitel 4

Ergebnisse & Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der LeTID-Untersuchungen an Lebensdauerproben aus multikristallinem Silizium vorgestellt und diskutiert. Hierbei wird mit dem Einfluss der unterschiedlichen Dotierung sowie dem Einfluss der Phosphor-Diffusion begonnen. Danach wird das Verhalten der Proben bei unterschiedlichen Degradations- und Regenerationstemperaturen besprochen, sowie der Einfluss des Volumens und der Oberfläche unterschieden. Anschließend wird der Einfluss der Degradations- und Regenerationstemperatur auf die Geschwindigkeit des Effekts quantitativ untersucht und die Stabilität der Lebensdauer bei Änderung der Behandlungstemperatur betrachtet. Darauf folgt der Einfluss unterschiedlicher Oberflächenpassivierungen auf die Lebensdauerentwicklung. Abschließend wird dargestellt, dass das regelmäßige Unterbrechen der Temperaturbehandlung zur Messung der Probe keine Auswirkungen auf die Ergebnisse besitzt.

Die Degradationstemperatur entspricht auch der Regenerationstemperatur und wird deshalb nachfolgend Behandlungstemperatur genannt. Diese Behandlungstemperatur ist im Rahmen dieser Untersuchungen variiert worden. Dies ist nicht mit Temperaturen zu verwechseln, die während der Probenherstellung (beispielsweise bei Diffusions- und Feuerschritten) verwendet worden sind. Die Beleuchtungsintensität ist bei allen hier gezeigten Untersuchungen stets bei 0.9 Sonnen, bei einer maximalen Abweichung von 10%, geblieben.

4.1 Einfluss des Dotanden

Der Einfluss des Dotanden auf das Verhalten der Lebensdauern im Laufe der Behandlungsdauer der LeTID-Untersuchung ist beispielhaft in Abbildung 4.1 dargestellt. Dort sind die Lebensdauern von Bor-dotierten (rot) und Gallium-dotierten (blau) Proben bei

einer Behandlungstemperatur von 75°C dargestellt. Wie in Abschnitt 3.1.1 gezeigt, weisen beide Materialien eine ähnliche Dotierkonzentration auf. Als Vergleich ist hierbei 75°C gewählt, da dies als Quasi-Standard verwendet wird [7] und somit die Ergebnisse dieser Arbeit besser mit anderen Untersuchungen verglichen werden können.

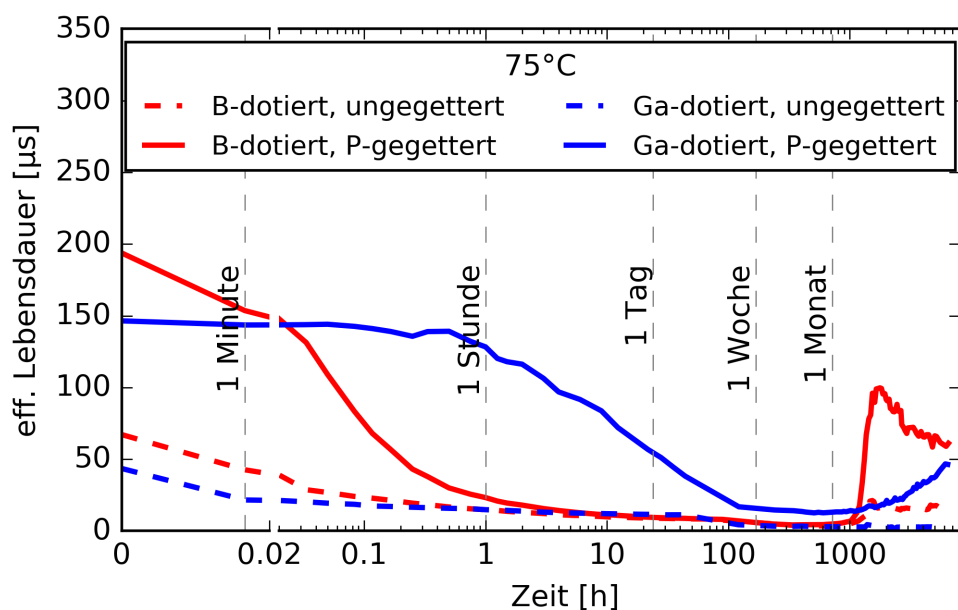


Abbildung 4.1: Die harmonisch gemittelte Lebensdauer (mit TR-PLI gemessen) von unterschiedlich dotierten sowie gegetterten und ungegetterten Proben, die bei 75°C und 0.9 Sonnen behandelt worden sind. Die aufgetragene Zeit ist hierbei die Behandlungsdauer auf der Heizplatte, während der die Probe bei 75°C beleuchtet worden ist. Messzeiten werden hierbei nicht mit aufgetragen.

Wie gut zu erkennen ist, starten die B-dotierten Proben (unabhängig, ob gegettert oder nicht) im Vergleich zu den Ga-dotierten Proben mit einer höheren Lebensdauer. Bei der P-gegetterten, Ga-dotierten Probe sinkt die Lebensdauer jedoch zu Beginn der Behandlung innerhalb der ersten Stunde nicht ab. Bei den B-dotierten Proben ist der direkte Abfall der Lebensdauer aller Wahrscheinlichkeit nach durch eine Überlagerung von LETID mit dem Bor-Sauerstoff-Defekt zu erklären. Warum dieser direkte Abfall auch bei der ungegetterten, Ga-dotierten Probe zu sehen ist, ist bisher unklar. Alle Proben degradieren jedoch auf ein ähnliches Lebensdauerniveau.

Die Regeneration (bei 75°C geschieht dies ca. nach 1000 h) findet bei beiden Dotanden ebenfalls zu einem vergleichbaren Zeitpunkt statt. Die Degradation setzt bei der gegetterten, Ga-dotierten Probe also später ein als bei den B-dotierten Proben, die Regeneration jedoch zu einem sehr ähnlichen Zeitpunkt. Dieser Punkt ist also anscheinend nicht von dem Dotanden abhängig. Allerdings unterscheidet sich die Steigung des Anstiegs in der Lebensdauer. So steigt die Lebensdauer der B-dotierten Proben deutlich steiler an als die der Ga-dotierten Proben, die auch nach einigen tausend Stunden noch zunimmt. Die Regeneration tritt allerdings bei den ungegetterten, Ga-dotierten Proben unabhängig

von der Behandlungstemperatur innerhalb des betrachteten Zeitraums von 6 500 h nicht auf.

Nach der Regeneration folgt ein Maximum und ein erneuter Abfall, der mit einer Reduzierung der Oberflächenpassivierqualität erklärt wird. Auf diesen Punkt wird in Abschnitt 4.4 eingegangen. Dies tritt auch bei den Ga-dotierten, P-gegetterten Proben auf, allerdings erst später als bei den B-dotierten Proben.

Der grundlegende Verlauf der Lebensdauern (die Degradation gefolgt von einer Regeneration unter gleicher Temperatur und Beleuchtung) tritt bei beiden verwendeten Dotanden auf, ist also anscheinend nicht auf Bor beschränkt. Dies stimmt mit den Beobachtungen aus [35] überein. Dies gilt jedoch nicht für die ungegetterten, Ga-dotierten Proben, die innerhalb der beobachteten 6 500 h Behandlungszeit keine Regeneration zeigen.

4.2 Einfluss des P-Getters

Die Phosphordiffusion ist ein wichtiger Schritt in der Solarzellenherstellung. Bei mc-Si ist er außer für die Bildung des Emitters auch aufgrund der Getterwirkung wichtig. Auch bei einem Teil der hier verwendeten Lebensdauerproben ist deshalb dieser Schritt durchgeführt worden, um den Einfluss des Getters zu untersuchen. Dies soll anhand von Proben besprochen werden, die bei einer „Standard“-Temperatur von 75°C [7] behandelt worden sind. Die Beleuchtung war wie bei allen in dieser Arbeit gezeigten Proben 0.9 Sonnen. Als Ausgangspunkt kann noch einmal Abbildung 4.1 herangezogen werden. Werden die gestrichelten Linien (diese markieren die ungegetterten Proben) mit den durchgezogenen (den P-gegetterte Proben) verglichen, so wird ein deutlich höheres Anfangsniveau bei den gegetterten Proben beobachtet. Der zeitliche Verlauf der Degradation unterscheidet sich bei den B-dotierten Proben (rot) nicht stark voneinander. Bei den Ga-dotierten Proben setzt die Degradation der nicht gegetterten Proben früher ein. Diese bilden am Anfang kein Plateau, sondern fallen bereits zu Beginn mit der Lebensdauer (wie auch die B-dotierten Proben).

Bei der Regeneration verhalten sich die B-dotierten Proben wieder sehr ähnlich zueinander. So ist der Zeitpunkt, ab dem die Lebensdauer wieder ansteigt, bei beiden sehr ähnlich und auch das relative Lebensdauerniveau verglichen mit dem Startwert, auf das sie ansteigen, unterscheidet sich nicht sehr. Nach der Regeneration auf das Maximum sinkt die Lebensdauer der Proben wieder. Das geschieht bei beiden B-dotierten Proben sowie bei der gegetterten Ga-dotierten Probe bei höheren Temperaturen nach Erreichen des Maximums, das bei 75°C nicht im beobachteten Zeitraum erreicht worden ist. Bei den gegetterten Proben ist dies aufgrund einer Degradation der Oberfläche zu beobachten, wie später in Abschnitt 4.4 gezeigt wird. Bei der ungegetterten, B-dotierten Probe

erscheint diese Begründung aufgrund des niedrigeren Lebensdauerniveaus jedoch nicht schlüssig. Eine schlüssige Erklärung dieser Beobachtung ist bisher nicht gefunden worden.

Bei den Ga-dotierten Proben bei 75°C Behandlungstemperatur sieht dies anders aus. Zwar steigt die Lebensdauer der P-gegetterten Probe zu einem ähnlichen Zeitpunkt wie die der B-dotierten Proben, allerdings langsamer. Auch wird während der gesamten Dauer das Maximum nicht erreicht. Die ungegetterte, Ga-dotierte Probe zeigt bei einer Behandlungstemperatur von 75°C jedoch keinen Anstieg der Lebensdauer innerhalb des untersuchten Zeitraums von ca. 6500 h. Auch bei den anderen untersuchten Behandlungstemperaturen zeigen die Ga-dotierten, ungegetterten Proben keine Regeneration.

Für eine genauere Betrachtung der Daten kann es von Vorteil sein, nicht nur die Mittelwerte zu Rate zu ziehen, auch wenn diese einen guten ersten Vergleich und Anhaltspunkt bieten. In Abbildung 4.2 werden die Falschfarbenbilder der gemessenen Lebensdauern einer ungegetterten und einer P-gegetterten B-dotierten Probe zu drei Zeitpunkten gezeigt: vor Beginn der Degradationsbehandlung, bei maximaler Degradation sowie nach der Regeneration.

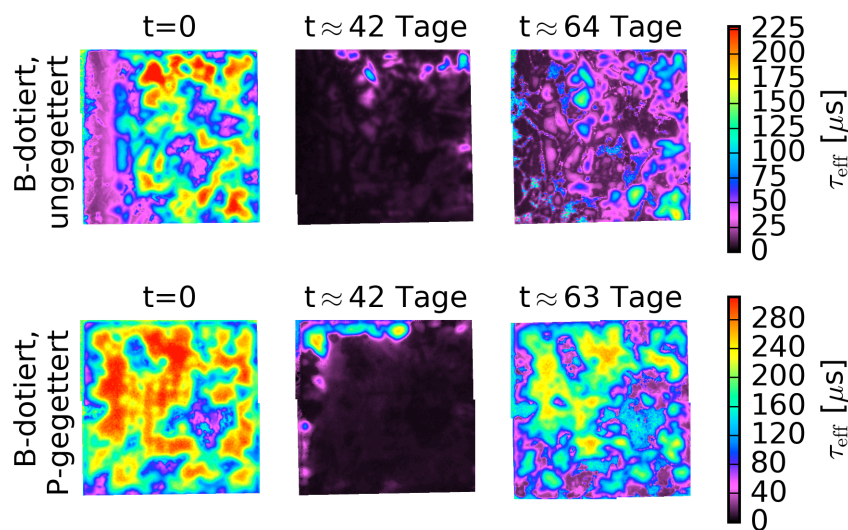


Abbildung 4.2: Lebensdauerdarstellungen von B-dotierten, ungegetterten (oben) und P-gegetterten (unten) Schwesterproben bei Behandlung bei 75°C und 0.9 Sonnen. Dargestellt ist jeweils der Ausgangszustand sowie der degradierte und regenerierte Zustand. Da alle gezeigten Proben 5x5cm² groß sind, ist der Übersichtlichkeit halber keine Skala eingezeichnet. Der Farbbalken am rechten Rand bezieht sich jeweils auf alle drei Bilder einer Probe, die alle dieser Farbskala folgen.

In der Abbildung ist der Einfluss des Getterns insbesondere auf Randbereiche deutlich erkennbar. So ist der linke Rand der ungegetterten Probe deutlich schlechter als der Rest

der Probe, was auf den linken Rand der gegetterten Schwesterprobe nicht zutrifft. Auch fällt die unterschiedliche Skalierung auf. So ist hier zu sehen, dass die gegetterte Probe eine höhere Lebensdauer aufweist als die nicht-gegetterte, kristallografisch ähnliche Schwesterprobe.

In Bezug auf die Änderungen der beiden Proben wird deutlich, dass beide Proben ein Lebensdauerminimum (maximale Degradation) durchlaufen, das jeweils in der Mitte dargestellt ist. In beiden Fällen sind aufgrund der gleichen Skalierung der Messungen einer Probe nur noch einzelne, kleine Bereiche der Probe erkennbar, da die restlichen Bereiche sehr niedrige Lebensdauern aufweisen. In dem rechten Bild ist jeweils der Zustand nach der Regeneration der Lebensdauer zu sehen. Diese ist bei beiden Proben nicht so hoch wie in der ersten Messung vor Start der Behandlung. Auch ist zu erkennen, dass nicht alle Bereiche der Proben gleich gut regeneriert sind. So werden beispielsweise bei der gegetterten Probe nicht alle zu Beginn roten Bereiche später in derselben Farbe dargestellt. Insgesamt ist jedoch ein allgemeiner Trend erkennbar, nach dem zu Beginn gute Bereiche zwar auch auf niedrige Lebensdauern degradieren, später jedoch auch wieder stärker regenerieren als zu Beginn weniger gute Bereiche. Dies stimmt mit den in [42] gezeigten Beobachtungen überein.

Da die gesamte Entwicklung der Lebensdauer einer Probe auf diese Art schlecht darstellbar ist beziehungsweise dies nicht mehr überschaubar wäre, wird der Weg der Darstellung mit Regenbogenplots eingeschlagen, die in Abschnitt 3.3.3 beschrieben und in [5, 42, 43] eingeführt worden sind.

Der Verlauf der Lebensdauer der beiden B-dotierten, gegetterten und ungegetterten, Proben bei 75°C und 0.9 Sonnen ist in den Abbildungen 4.3 (ungegettert) und 4.4 (gegettert) gezeigt.

Dort sind einige Aspekte gut zu erkennen, die auf alle Proben zutreffen und hier an diesen Proben exemplarisch besprochen werden sollen. So fällt auf, dass der Regenbogen während des Experiments erhalten bleibt. Die zu Beginn besten Bereiche (rot dargestellt) bleiben auch während des Experiments größtenteils besser als die restlichen Bereiche. Analoges gilt für schlechte Bereiche (lila bis schwarz dargestellt). Somit bleibt die Farbverteilung des Plots über die gesamte Darstellungsdauer größtenteils gleich. Dies ist besonders gut bei der P-gegetterten Probe (Abbildung 4.4) zu sehen. Auch steigen bei der Regeneration die guten Bereiche zuerst an, was bereits in [5] gezeigt und hervorgehoben worden ist und dort besser zu erkennen ist, als in den hier gezeigten Abbildungen. Das frühere Ansteigen von Bereichen mit ehemals höheren Lebensdauern könnte darauf hindeuten, dass die Regeneration von der Überschussladungsträgerkonzentration abhängt. Beides, die Erhaltung der relativen Verteilung sowie das frühere Einsetzen der Regeneration, ist auch in [5, 42, 43] beobachtet und beschrieben worden. Ebenfalls fällt auf, dass,

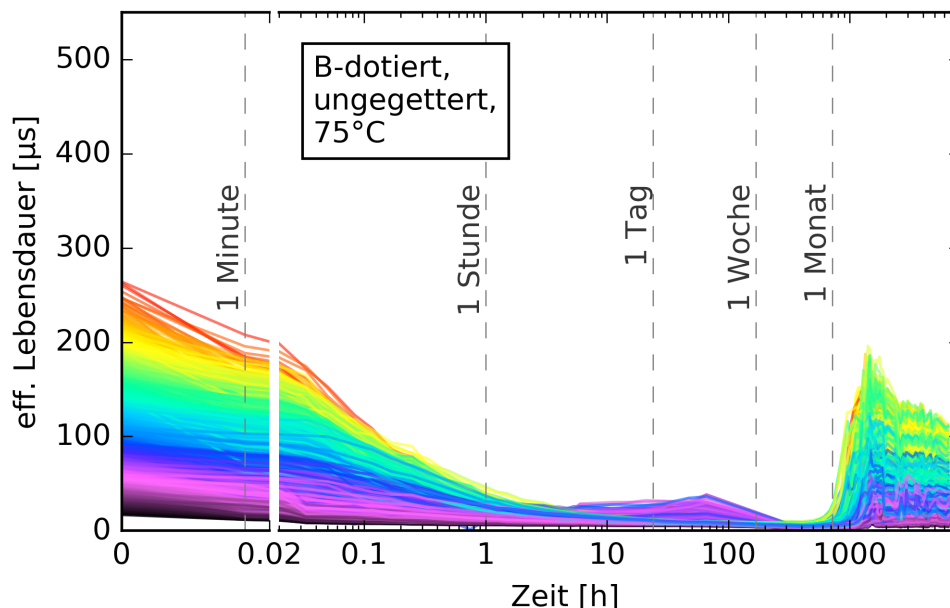


Abbildung 4.3: Verhalten der Lebensdauern einer B-dotierten, ungegetterten Probe bei Behandlung bei 75°C und 0.9 Sonnen.

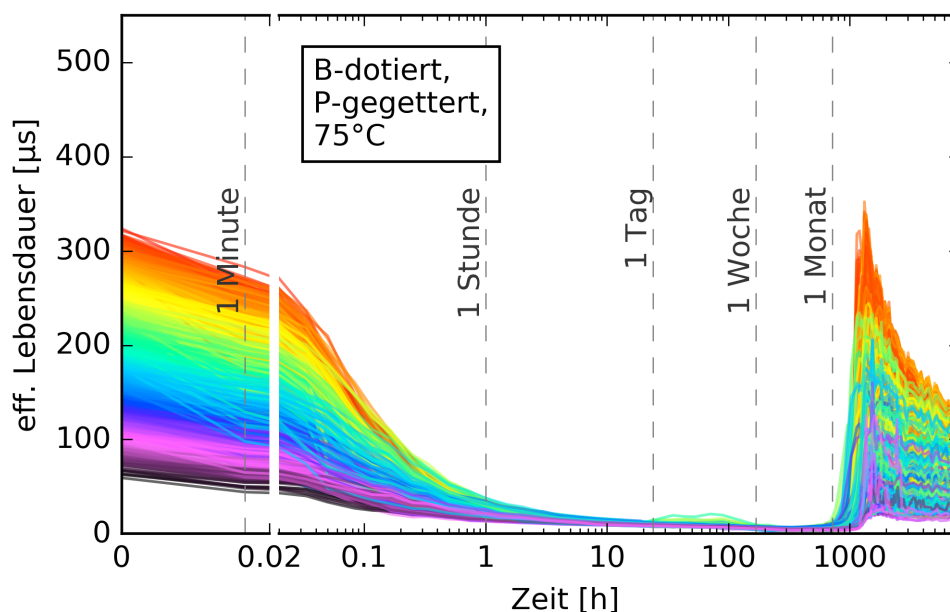


Abbildung 4.4: Verhalten der Lebensdauern einer B-dotierten, P-gegetterten Probe bei Behandlung bei 75°C und 0.9 Sonnen.

wie bereits in Abbildung 4.2 beobachtet, die zu Beginn guten Bereiche auch nach der Degradation wieder auf ein höheres Niveau steigen als die initial schlechteren Bereiche, obwohl gute und schlechte Bereiche auf ein ähnlich niedriges Lebensdauerniveau degradieren. Auch setzt die Degradation in guten und schlechten Bereichen zu einem ähnlichen Zeitpunkt ein. Hier ist also kein Unterschied erkennbar, wie dies bei der Regeneration der Fall ist.

Im Gegensatz zu den in [5, 42, 43] gezeigten Ergebnissen degradieren in dieser Arbeit aber auch die P-gegetterten Proben. Dies könnte anderen Temperaturprofilen des Feuerschritts geschuldet sein, da der Feuerofen zwischen den dort gezeigten Ergebnissen und dieser Arbeit ausgetauscht worden ist und dort mit anderen Maximaltemperaturen gefeuert worden ist.

4.3 Einfluss der Degradations- & Regenerationstemperatur

Zu Beginn dieses Abschnitts wird ein Überblick über die Lebensdauerentwicklung der Proben bei unterschiedlichen Temperaturen gegeben. Dies wird danach in Unterkapiteln für einzelne Temperaturbereiche näher besprochen.

Eine Übersicht über das Verhalten der Lebensdauern von P-gegetterten Proben mit unterschiedlichen Dotanden (B & Ga) bei unterschiedlichen Behandlungstemperaturen ist in Abbildung 4.5 gegeben. Dort ist der Verlauf der harmonischen Mittelwerte der Lebensdauern der Proben während der Degradation und der Regeneration dargestellt. Die Ergebnisse der B-dotierten, P-gegetterten Proben sind gut miteinander vergleichbar, da es sich um Schwesterproben mit ähnlicher Kristall- und Defektstruktur handelt. Selbiges gilt für die Ga-dotierten, P-gegetterten Proben.

In beiden Bildteilen sind die Linien farblich den Behandlungstemperaturen zugeordnet. Lila oder blaue Linien stehen für Proben mit niedrigeren Behandlungstemperaturen als orange oder rote Linien. Die Farbkodierung ist für beide Bildteile identisch und in dem oberen Bildteil nicht dargestellt, um mehr Platz für die Darstellung der Daten zu schaffen. Beide Bildteile sind gleich skaliert, um sie leichter miteinander vergleichen zu können.

Wie zu erkennen ist, läuft die Degradation mit zunehmender Temperatur schneller ab. Dies gilt sowohl für die B-dotierten Proben als auch für die Ga-dotierten Proben. So degradieren die Proben, die bei unter 75°C behandelt worden sind (zwei violette Farbtöne) nur langsam; bei 25°C Behandlungstemperatur über den Verlauf mehrerer tausend Stunden. Bei den bei 75°C degradierten Proben (blau) dominiert die Regeneration die Degradation ab ca. 1 000 h, weshalb ab diesem Zeitpunkt die Lebensdauer wieder steigt. Wird die Behandlungstemperatur weiter erhöht, so wird an den türkisen und grünen Linien (125°C und 150°C) deutlich, dass das Lebensdauerminimum früher erreicht wird, aber die Lebensdauer dort mit der Lebensdauer im Minimum der 75°C-Proben vergleichbar ist. Diese Proben degradieren also bis auf ein ähnliches Niveau. Bei einer noch höheren Temperatur (hellgrün bis rot) wird das Lebensdauerniveau des Minimums der bei 75°C behandelten Proben nicht mehr erreicht. Es scheint so, als durchliefen die Proben die Degradation schneller, als würde auch die Regeneration früher einsetzen, sodass sich

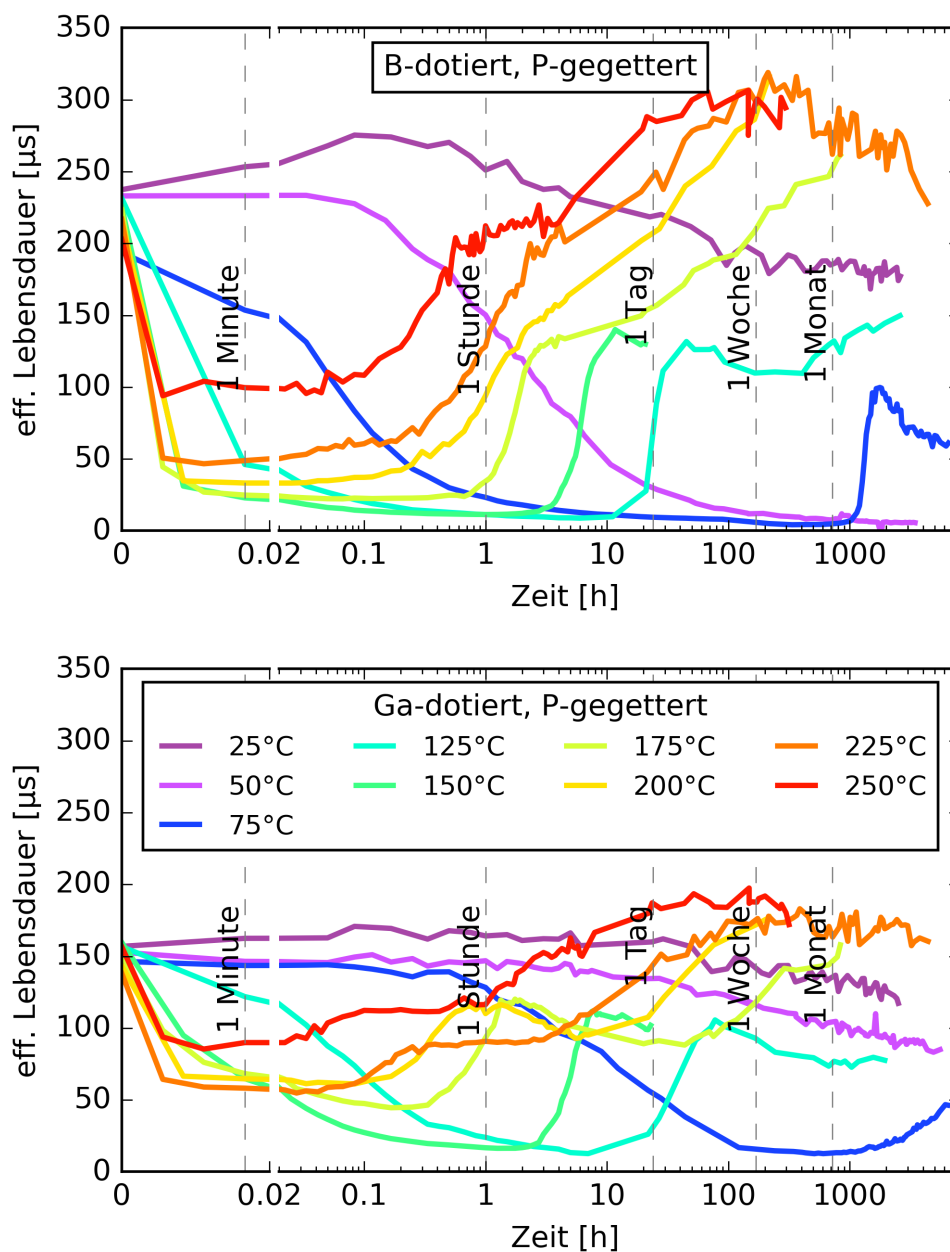


Abbildung 4.5: Harmonische Mittelwerte von B-dotierten sowie von Ga-dotierten, P-gegetterten Proben für Behandlungen bei verschiedenen Temperaturen. Die Farbkodierung der Degradations- und Regenerationstemperaturen, die im unteren Bildteil gezeigt ist, gilt ebenso für den oberen Bildteil und ist dort nur aus Platzgründen weggelassen.

beides früher überlagert und daher kein so ausgeprägtes Minimum erreicht wird wie beispielsweise bei 75°C. Ein zweiter Punkt, der auffällt, ist, dass die Proben bei höheren Temperaturen (über 150°C) in der Regeneration über ihren Startwert hinaus steigen. Dies ist bei den B-dotierten, P-gegetterten Proben deutlicher ausgeprägt als bei den Ga-dotierten, P-gegetterten Proben, allerdings auch dort erkennbar. Die Lebensdauern steigen nach dem Minimum auch nicht kontinuierlich an, sondern bilden zwischen dem Minimum und dem Maximum jenseits des Ausgangswertes ein Plateau beziehungsweise

teilweise sogar ein zweites Minimum. Dieses Verhalten ist beispielsweise bei den 175°C-Proben (gelbgrüne Linie) gut erkennbar. So bilden die B-dotierten, P-gegetteten Proben bei 175°C nach ca. 5-10 h ein Plateau aus. Die Ga-dotierten, P-gegetteten Proben zeigen in diesem Zeitraum ein zweites Minimum. Insgesamt sind die Zeitpunkte, an denen die Regeneration die Degradation deutlich überwiegt und deshalb die Lebensdauer merklich ansteigt, bei B- und Ga-dotierten Proben gleicher Behandlungstemperatur sehr ähnlich. Auch treten bei Proben beider Dotanden bei höheren Degradations- und Regenerations-temperaturen Schwankungen in der Lebensdauer auf. Diese Schwankungen treten für die Lebensdauern der gesamten Probe auf und sind daher auch in den Mittelwerten der Lebensdauern sichtbar. Vermutlich sind diese Schwankungen auf leicht unterschiedliche Probertemperaturen während der Messung zurückzuführen. Die Probertemperatur hat (wie in Abschnitt 2.3.3.2 beschrieben) einen Einfluss auf die gemessene Lebensdauer.

Wird der Verlauf dieser beiden Proben bei 175°C und 0.9 Sonnen anhand von Regenbogenplots genauer betrachtet, so wird das Verhalten verschiedener Bereiche besser sichtbar. Dies ist in den Abbildungen 4.6 und 4.7 dargestellt.

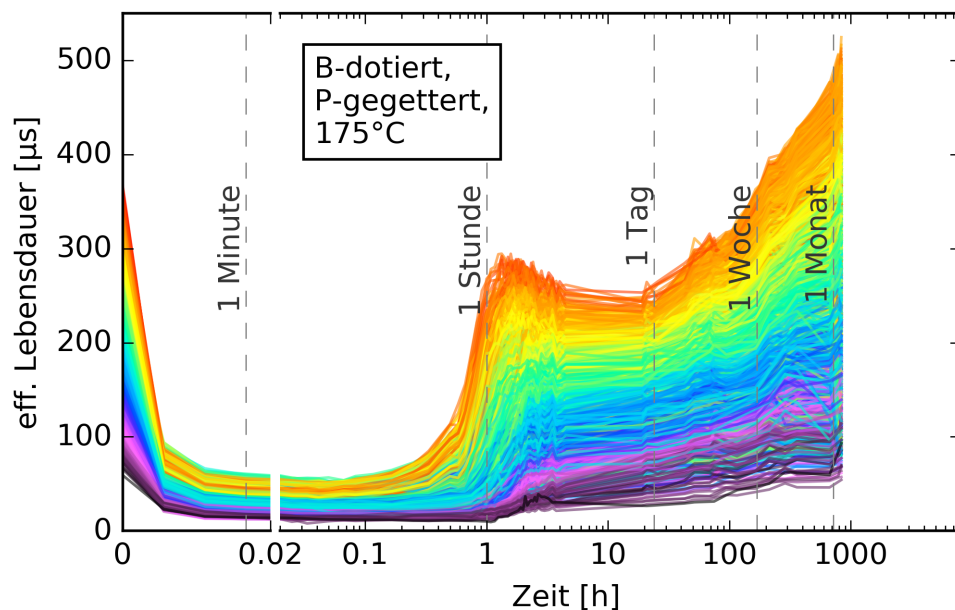


Abbildung 4.6: Verhalten einer B-dotierten, P-gegetteten Probe bei Behandlung bei 175°C und 0.9 Sonnen. Wie gut zu erkennen ist, regenerieren alle Bereiche und übersteigen größtenteils sogar die Ausgangslebensdauer, nachdem sie ein Plateau oder leichtes, zweites Minimum durchlaufen haben.

Betrachten wir zuerst das zweite Minimum, so fällt auf, dass es auch bei der B-dotierten Probe im Regenbogenplot sichtbar ist, wohingegen es in der Mittelwertdarstellung nur als Plateau oder Schulter ausgeprägt war. Dieses Minimum ist besonders in den guten Bereichen sichtbar. Da jedoch die schlechteren Bereiche weiter steigen, ist im Mittelwert kein Minimum, sondern nur eine Schulter zu erkennen. Auch bei der Ga-dotierten Probe

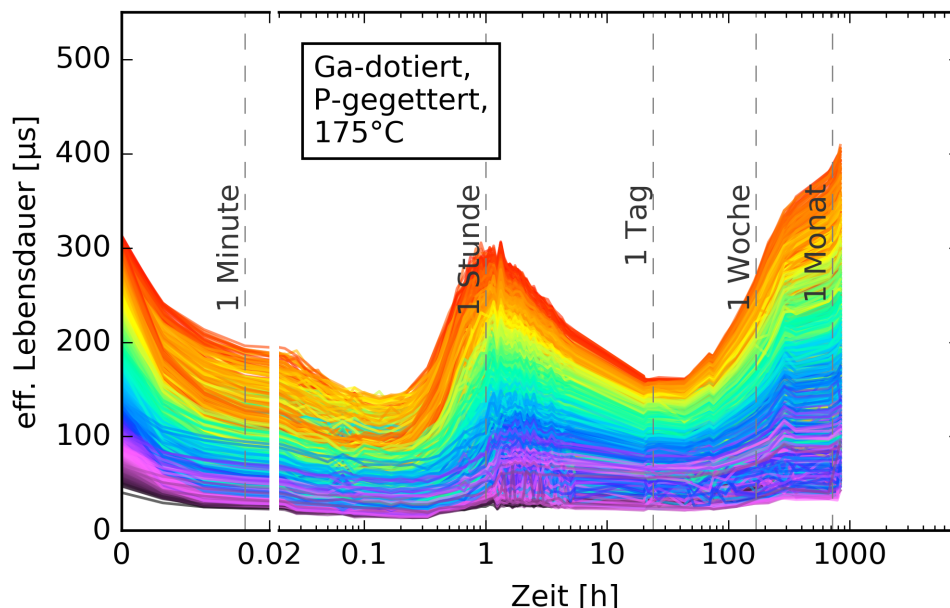


Abbildung 4.7: Verhalten einer Ga-dotierten, P-gegetteten Probe bei Behandlung bei 175°C und 0.9 Sonnen. Auch hier regenerieren alle Bereiche und übersteigen größtenteils sogar die Ausgangslebensdauer, nachdem sie ein zweites Minimum durchlaufen haben.

ist das Minimum in den Bereichen mit höherer Lebensdauer stärker ausgeprägt. Hier zeigen jedoch auch die anderen Bereiche ein Minimum, sodass sich dieses auch in den Mittelwerten wiederfindet.

Werden die Lebensdauern in verschiedenen Bereichen der Probe nach der Regeneration betrachtet, so ist erkennbar, dass diese die Lebensdauer bei der initialen Messung der Probe übersteigen. Dies gilt für beide hier betrachteten Proben. Dort sind die Lebensdauern der einzelnen Bereiche oftmals mindestens auf dem Niveau, auf dem sie begonnen haben, teilweise auch deutlich darüber. Auch hier ist bei den hohen Lebensdauern der Effekt stärker ausgeprägt als bei den niedrigeren Lebensdauern.

4.3.1 Degradations- & Regenerationstemperaturen unter 75°C

Je geringer die Degradations- und Regenerationstemperatur, desto langsamer verläuft die Degradation. Diese Beobachtung ist im letzten Abschnitt gemacht worden. Jedoch stellt sich die Frage, ob eine gewisse Mindesttemperatur für das Auftreten von LeTID erforderlich ist, wie der Name „Light and elevated Temperature Induced Degradation“ suggeriert. Daher soll zuerst auf Untersuchungen bei 25°C eingegangen werden. Ein Überblick über das Verhalten der Lebensdauern der Proben bei einer Temperatur von 25°C ist in Abbildung 4.8 anhand der harmonischen Mittelwerte gegeben. Wie hier zu sehen ist, bleiben die Proben sehr lange auf hohen Lebensdauerniveaus. Bei der B-dotierten,

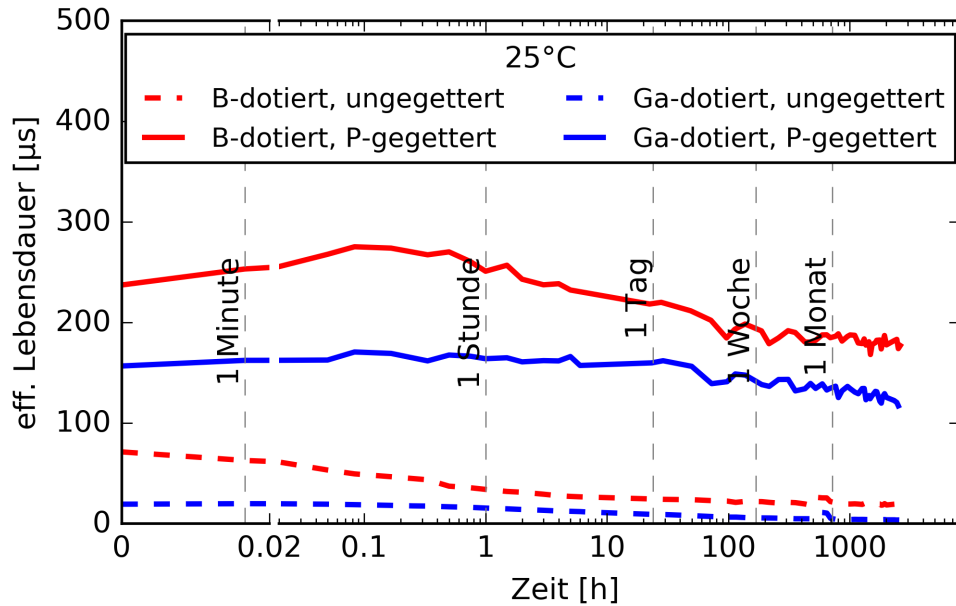


Abbildung 4.8: Harmonische Mittelwerte von unterschiedlich dotierten sowie gegetterten und ungegetterten Proben, die bei 25°C und 0.9 Sonnen behandelt worden sind.

P-gegetterten Probe steigt die Lebensdauer in den ersten Minuten der Behandlung an, bevor sie abfällt. Dies ist bei den anderen Proben, die bei 25°C und 0.9 Sonnen degradiert worden sind, nur in den guten Bereichen der Probe beobachtet worden. Der Mittelwert der Lebensdauer zeigt dies hingegen nicht. Eine schlüssige Erklärung für dieses Verhalten ist bisher leider nicht gefunden.

Nach dieser ersten Stunde gilt für alle bei dieser Temperatur behandelten Proben, dass sich die Lebensdauer nur sehr langsam verringert. Sie sinkt zwar, jedoch ist das nur in der Langzeitmessung erkennbar, da beispielsweise die P-gegetterte, Ga-dotierte Probe auch nach mehreren Monaten im harmonischen Mittel immer noch über $100 \mu\text{s}$ Lebensdauer aufweist. Die B-dotierte, P-gegetterte Probe sinkt im Mittelwert erkennbarer ab.

Nach der ersten Woche ändert sich die Lebensdauer nur noch wenig. Trotzdem ist nicht davon auszugehen, dass der gesamte Effekt abgelaufen ist. Dies legt der Verlauf der Lebensdauern bei anderen Proben (beispielsweise der Ga-dotierten Probe oder Proben bei anderen Temperaturen) nahe. Somit ist davon auszugehen, dass der Effekt nur stark verlangsamt ist, was dazu führt, dass er schlechter erkennbar ist. Das Verhalten der B-dotierten, P-gegetterten Probe ist näher in Abbildung 4.9 gezeigt. Dort ist erkennbar, dass alle Regionen nach einer Woche nur wenig Änderungen aufweisen und dies nicht nur den harmonischen Mittelwert betrifft.

Wird hingegen eine Temperatur von 50°C betrachtet, so ergeben die Daten ein deutlicheres Bild. Die Übersicht der harmonischen Mittelwerte der Lebensdauern dieser Proben ist in Abbildung 4.10 zu sehen.

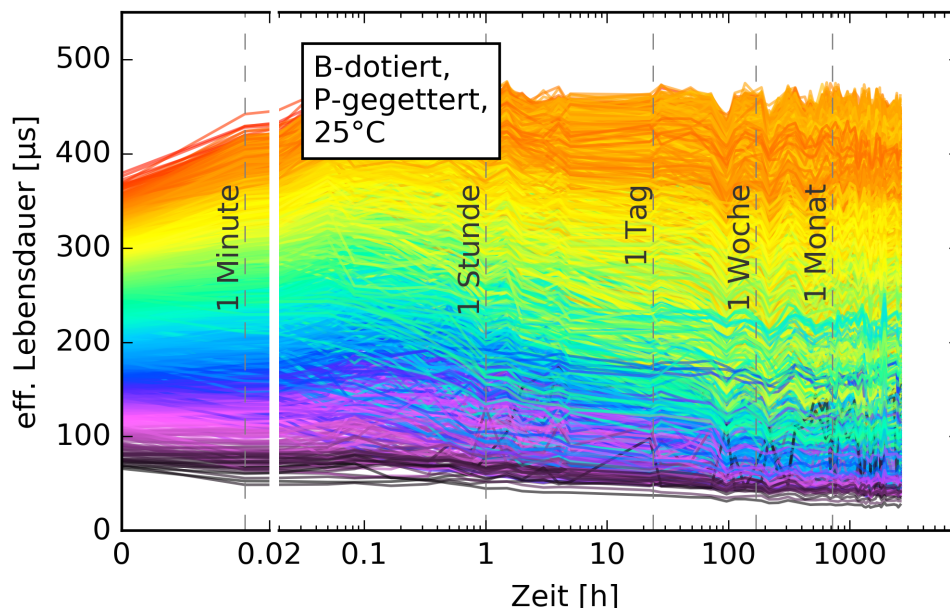


Abbildung 4.9: Verhalten einer B-dotierten, P-gegetterten Probe bei Behandlung bei 25°C und 0.9 Sonnen.

Hier ist zu erkennen, dass sowohl die B-dotierten als auch die Ga-dotierten Proben degradieren. So ähnelt auch die Form der Kurven denen bei 75°C Behandlungstemperatur, nur auf längeren Zeitskalen. So ist beispielsweise die Ga-dotierte, P-gegetterte Probe auch nach über 5000 h noch nicht im Lebensdauerminimum angekommen.

Aufgrund dieser Ergebnisse stellt sich die Frage, ob für den hier untersuchten Effekt die Bezeichnung „LeTID“ zutreffend ist oder ob die erhöhte Temperatur den Effekt nur soweit beschleunigt, dass er eher entdeckt wird. Die hier gezeigten Daten sprechen eher dafür, dass der Effekt auch bei niedrigeren Temperaturen wie beispielsweise 50°C auftritt, dort allerdings langsamer vonstattengeht. Ob dieser Effekt auch bei Degradationsbedingungen von 25°C und 0.9 Sonnen auftritt, ist anhand dieser Ergebnisse nicht eindeutig zu entscheiden. Zwar sinken die Lebensdauern der Proben mit der Behandlungsdauer, allerdings ist nicht ausgeschlossen, dass dies beispielsweise durch eine zunehmende Limitierung der Oberfläche zu erklären ist. Bei 50°C ist der Effekt jedoch für die B-dotierten Proben deutlich zu erkennen. In Abbildung 4.11 wird der Regenbogenplot zu einer B-dotierten, ungegetterten Probe gezeigt, die bei 50°C behandelt worden ist. Die Verläufe der B-dotierten, P-gegetterten und der B-dotierten, ungegetterten Proben sind ähnlich, wie auch schon im Vergleich der harmonischen Mittelwerte zu erkennen war.

Auch hier ist erkennbar, dass die einzelnen Bereiche der Probe sich so verhalten, wie das auch im Mittelwert der Lebensdauern erkennbar ist. In diesen Messungen ist nur eine Degradation sichtbar. Die Regeneration wird nicht beobachtet. Dies heißt jedoch nicht unbedingt, dass diese nicht stattfindet. Aus dem Vergleich der Verläufe der Lebensdauern

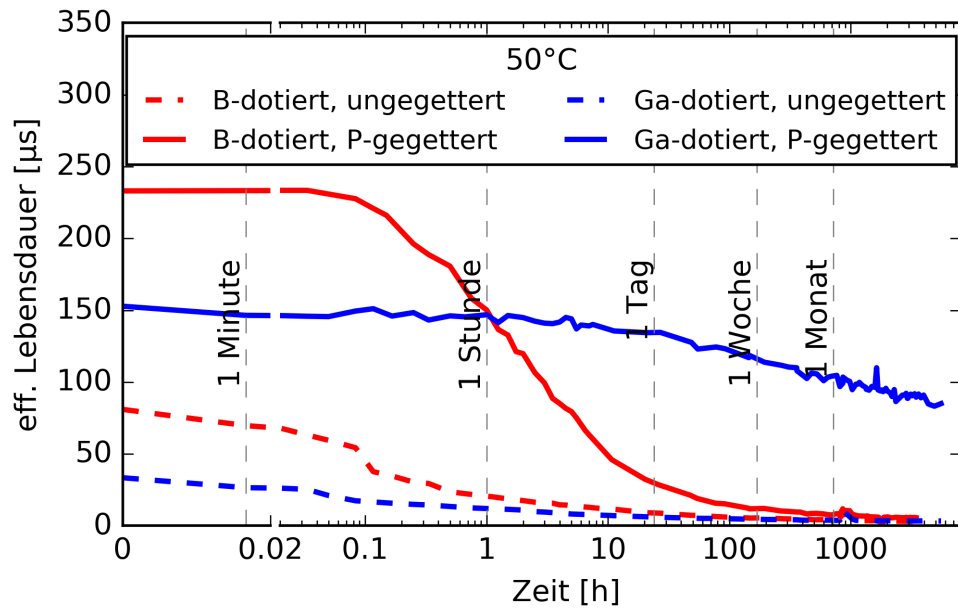


Abbildung 4.10: Harmonische Mittelwerte von unterschiedlich dotierten sowie gegetteten und ungegetteten Proben, die bei 50°C behandelt worden sind. Die y-Achse ist hier anders skaliert, als bei den anderen Übersichtsplots, da sonst Teile der Daten nicht sichtbar wären.

bei anderen Temperaturen ist zu vermuten, dass die Regeneration der Proben bei diesen Behandlungsbedingungen von 50°C und 0.9 Sonnen erst bei längeren Behandlungsdauern die Degradation überwiegt. Diese Behandlungsdauern sind jedoch innerhalb der Dauer dieser Masterarbeit nicht erreichbar gewesen.

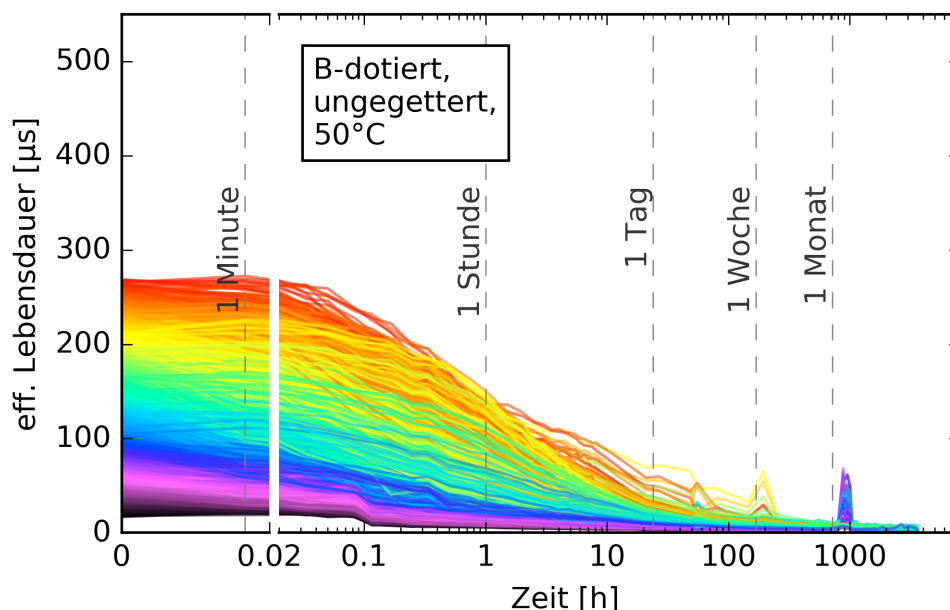


Abbildung 4.11: Verhalten einer B-dotierten, ungegetterten Probe bei Behandlung bei 50°C .

4.3.2 Degradations- & Regenerationstemperaturen zwischen 75°C und 150°C

Da die Entwicklung der Lebensdauer der Proben bei 75°C und 0.9 Sonnen bereits in den vorherigen Abschnitten 4.1 und 4.2 besprochen worden ist, wird in diesem Abschnitt das Verhalten der Lebensdauer für diesen Temperaturbereich anhand einer Probe bei einer Behandlungstemperatur von 125°C erklärt.

Durch Erhöhen der Temperatur wird die Degradation weiter beschleunigt. Auch setzt die Regeneration früher ein, sodass sich der Abwärtstrend der Lebensdauern früher umkehrt. So findet bei 125°C die Regeneration der Lebensdauer auf das Ausgangsniveau nach einem Tag statt, wie anhand der ungegetterten, B-dotierten Probe gesehen werden kann, deren Lebensdauerverlauf als Regenbogen in Abbildung 4.12 gezeigt wird. Dieser Vorgang dauert bei 75°C ungefähr 1000 h; bei 125°C lediglich weniger als einen Tag.

Trotz der schnelleren Degradation und der früheren Regeneration wird im Minimum dieselbe Lebensdauer erreicht wie bei Proben, die bei 75°C behandelt worden sind. Der Vorgang scheint also sehr vergleichbar zu sein. Durch die Beschleunigung der Abläufe ist hier innerhalb relativ kurzer Zeit nicht nur die Degradation und Regeneration zu sehen, sondern auch ein erneuter Abfall und Anstieg der Lebensdauer nach der ersten Regeneration. Auf die Ursache dieses zweiten Abfalls und Anstiegs wird in Kapitel 4.4 näher eingegangen. Dieses Verhalten der Lebensdauer war bei Proben, die bei 75°C und 0.9 Sonnen behandelt worden sind, innerhalb der beobachteten Zeit nicht zu erkennen.

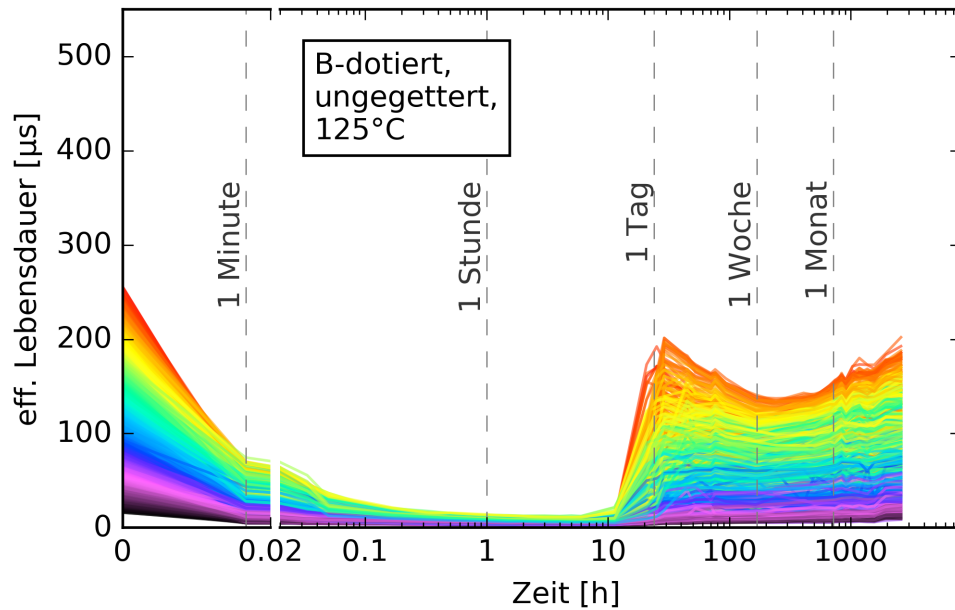


Abbildung 4.12: Verhalten einer B-dotierten, ungegetterten Probe bei Behandlung bei 125°C und 0.9Sonne . Zu sehen ist die Degradation der Lebensdauer, sowie die Regeneration nach etwas über 10h .

Die Temperaturerhöhung auf bis zu 150°C scheint also die Degradation und Regeneration nicht stark zu verändern, sondern nur zu beschleunigen. Die Lebensdauern im degradierten Zustand sind für Temperaturen zwischen 75°C und 150°C für gleich hergestellte Proben sehr ähnlich, was ebenfalls dafür spricht, dass der Effekt durch die höheren Temperaturen nicht verändert wird.

4.3.3 Degradations- & Regenerationstemperaturen über 150°C

Wird die Temperatur weiter erhöht, so dominiert die Regeneration die Degradation früher. Hierdurch wird trotz beschleunigter Degradation kein so tiefes Lebensdauerminimum mehr erreicht, wie dies bei kälter degradierten Proben der Fall ist. Zusätzlich steigt die Lebensdauer bei der Regeneration höher als die initiale Lebensdauer der Probe. Die einzelnen Bereiche (Linien) besitzen zu Ende der Messungen oftmals höhere Lebensdauern als vor Beginn der Messungen, mindestens sind diese aber auf demselben Niveau, auf dem sie begonnen haben. Dies gilt für die P-gegetterten und ungegetterten B-dotierten Proben sowie für die P-gegetterten, Ga-dotierten Proben. Die Ga-dotierten, ungegetterten Proben zeigen wie bereits eingangs in den Abschnitten 4.1 und 4.2 erwähnt während des beobachteten Zeitraums keine Regeneration.

In Abbildung 4.13 ist zu erkennen, dass die Ga-dotierte, P-gegetterte Probe bei 225°C nach der Degradation und der Regeneration ebenfalls ein zweites Minimum aufweist, wie es auch in Abbildung 4.6 und 4.7 zu sehen ist. Dort sind die B-dotierten und Ga-dotierten,

P-gegetterten Proben gezeigt, die bei 175°C behandelt worden sind. Nach diesem Minimum steigt die Lebensdauer weiter auf das eben beschriebenen Maximum jenseits der initialen Lebensdauer an.

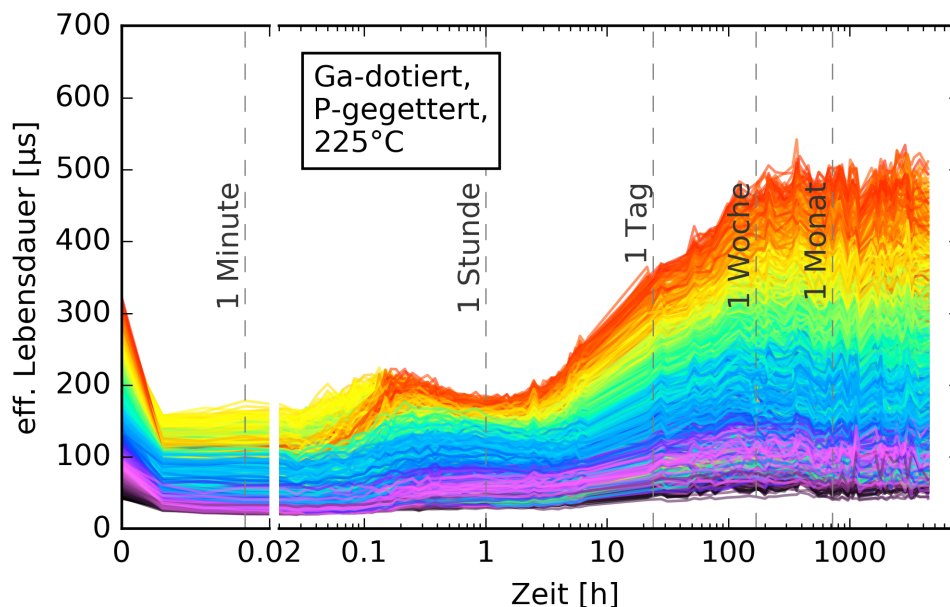


Abbildung 4.13: Regenbogenplot der Ga-dotierten, P-gegetterten Probe, behandelt bei 225°C und 0.9 Sonnen.

Dieses zweite Minimum wird auch bei anderen Temperaturen erreicht, wie in der Übersicht verschiedener Behandlungstemperaturen für Ga-dotierte Proben im unteren Teil von Abbildung 4.5 erkennbar ist.

4.4 Einflüsse von Oberfläche und Volumen

Die Einflüsse von Oberfläche und Volumen zu trennen ist wichtig, um den Effekt besser verstehen zu können. Dies ist auf zwei Wegen untersucht worden. Der eine Weg besteht darin, dass Floatzone-Proben behandelt worden sind, da bei diesen davon ausgegangen wird, dass sie wenig bis keine Volumendegradation zeigen, die beobachteten Änderungen also von der Oberfläche stammen. Der zweite Weg ist die nasschemische Neupassivierung von multikristallinen Proben. Auf diesem Weg kann untersucht werden, ob die Oberflächenpassivierung sich verschlechtert hat.

All diese Untersuchungen sind bei Behandlungstemperaturen von 225°C durchgeführt worden, da bei diesen Temperaturen die Effekte schneller auftreten und somit innerhalb eines Tages untersuchbar sind, wodurch die nasschemische Neupassivierung vergleichbarer ist. Auch tritt das zweite Minimum (beziehungsweise Plateau) bei diesen Temperaturen deutlich auf, sodass die Untersuchungszeitpunkte genauer bestimmt werden können.

Die untersuchten multikristallinen Proben sind alle P-gegettert, da hier der Effekt besser erkennbar ist. Jedoch tritt dieses zweite Minimum auch bei ungegetteten Proben auf, wie in Abbildung 4.12 zu sehen ist.

In Abbildung 4.14 ist der Verlauf der Lebensdauern einer FZ-Probe dargestellt.

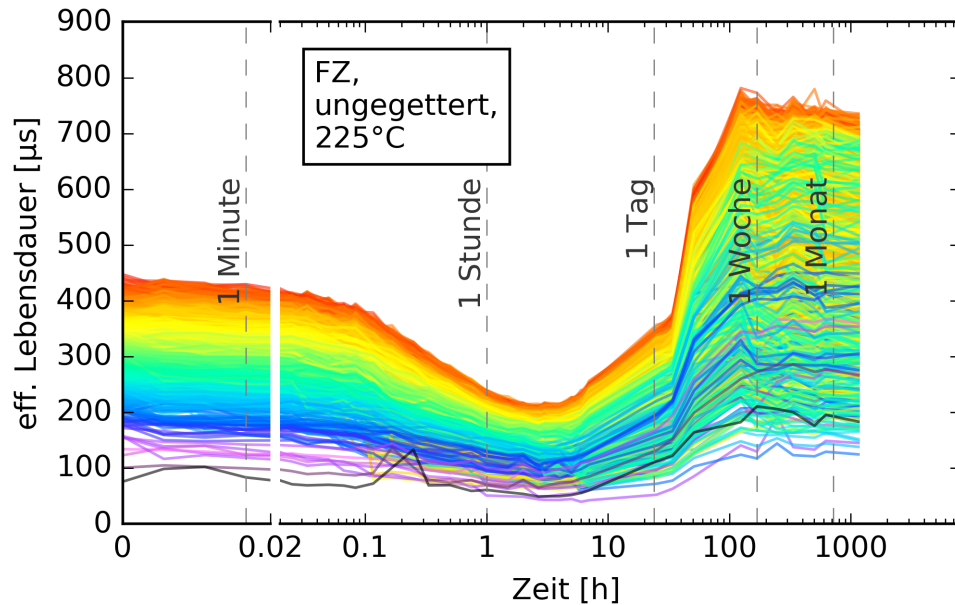


Abbildung 4.14: Entwicklung der Lebensdauer einer Floatzone-Probe bei einer Degradationstemperatur von 225°C und einer Beleuchtungsintensität von 0.9 Sonnen.

Wie zu sehen ist, zeigt dieser Lebensdauerungsverlauf nur ein Minimum und nicht, wie bei multikristallinen Proben bei dieser Temperatur, zwei Minima oder ein Minimum und eine Schulter. Wird dieser Verlauf mit dem Verlauf einer Ga-dotierten Probe verglichen, wie er in Abbildung 4.15 gezeigt ist, so ist ersichtlich, dass das Minimum der Lebensdauer der FZ-Probe zeitlich mit dem zweiten Minimum der multikristallinen Probe zusammenfällt. Zum Zeitpunkt des ersten Minimums der mc-Si-Probe ist in der Lebensdauer der FZ-Probe keine Veränderung sichtbar.

Dies stärkt die Vermutung, dass es sich bei dem ersten Minimum der multikristallinen Proben um eine Degradation des Volumens handelt, wohingegen das zweite Minimum (beziehungsweise die Schulter) durch eine Veränderung der Oberfläche erklärt werden kann. Dies passt auch zu den Ergebnissen aus [64], in dem dieses Minimum bei FZ-Proben auch auftritt und die Ergebnisse zeigen, dass es durch die Oberfläche bestimmt wird und nicht durch einen Volumeneffekt. Diese Ergebnisse sollen hier durch den zweiten Weg der nasschemischen Neupassivierung für mc-Si näher untersucht und validiert werden.

Hierzu werden mehrere B-dotierte und Ga-dotierte Proben jeweils zusammen behandelt. Der Verlauf der Lebensdauern einer Ga-dotierten Probe ist in Abbildung 4.15 zu sehen.

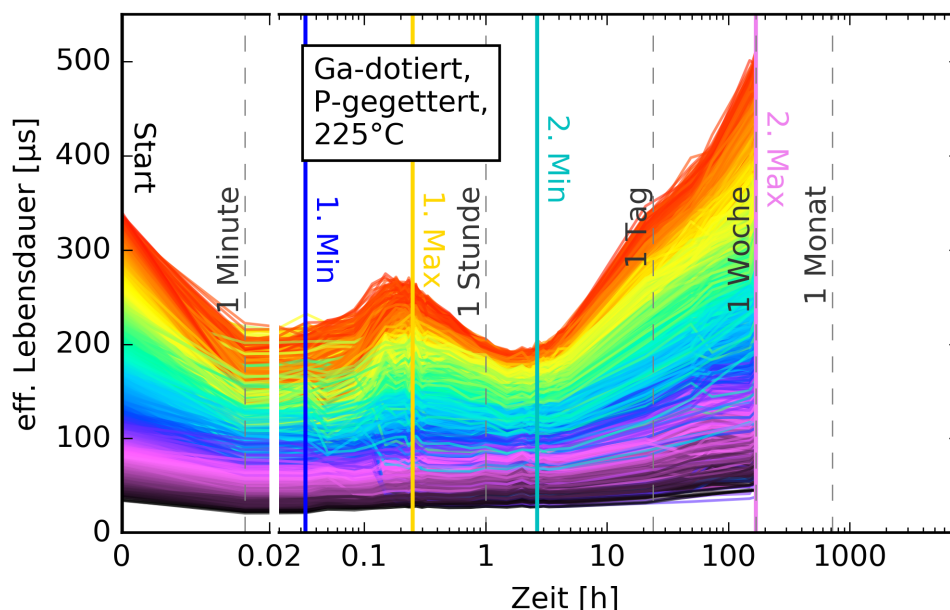


Abbildung 4.15: Entwicklung der Lebensdauer einer Ga-dotierten, Siliziumnitrid-passivierten Probe über die Zeit mit eingezeichneten Zeitpunkten, zu denen Schwesterproben nasschemisch neu passiviert worden sind (zu sehen in Abbildung 4.16). Die Ergebnisse eines identischen Vorgehens mit B-dotierten Proben sind in Abbildung 4.17 gezeigt. Diese Proben sind keine Schwesterproben zu den in den vorherigen Abschnitten besprochenen Proben. Auch weisen diese Proben bei gleichen Herstellungsschritten eine höhere Lebensdauer auf, wie im Vergleich mit Abbildung 4.13 zu sehen ist.

An jeder der farbigen senkrechten Linien wird bei einer Schwesterprobe (mit gleicher Dotierung) die Oberflächenpassivierung aus Siliziumnitrid abgeätzt und die Probe neu mit einer nasschemischen Oberflächenpassivierung aus Iod-Ethanol versehen. Durch Messungen derselben Probe vor und nach der Neupassivierung ist ein orts aufgelöster Vergleich der Oberflächenpassivierungsqualität möglich. Nach der Neupassivierung wird die Probe nicht weiterverwendet, sodass für jede der in Abbildung 4.15 gezeigten farbigen Linien eine eigene Schwesterprobe benötigt wird. Auf diesem Weg werden je fünf Ga-dotierte und B-dotierte Proben neu passiviert, um den Einfluss der Oberfläche zu Beginn (vor der Degradation), im ersten Minimum, im ersten Maximum, im zweiten Minimum sowie im zweiten Maximum zu untersuchen.

Durch diese nasschemische Neupassivierung mit Iod-Ethanol kann festgestellt werden, ob sich die Passivierungsqualität der Oberflächenpassivierung mittels Siliziumnitrid verschlechtert hat. Ist dies nicht der Fall, so ist die Oberflächenpassivierung mit Iod-Ethanol schlechter als die mit Siliziumnitrid [65]. Ist allerdings die Oberflächenpassivierung durch das Siliziumnitrid schlechter geworden, ist durch die Neupassivierung der Oberfläche eine Verbesserung der Lebensdauer sichtbar. Obwohl Iod-Ethanol oftmals schlechter passiviert als Siliziumnitrid, ist diese Passivierungsmethode gewählt worden, da sie gegenüber einer Neupassivierung der Oberfläche mit Aluminiumoxid oder Siliziumoxid oder einer

neuen Siliziumnitridabscheidung ohne zusätzliche Schritte auskommt, die mit erhöhter Temperatur einhergehen.

Werden die orts aufgelösten Messungen vor und nach der Neupassivierung durcheinander geteilt, so ergibt sich ein Quotient pro Pixel. Ist dieser Quotient größer als 1, hat die Neupassivierung einen positiven Effekt auf die Lebensdauer gehabt, die Oberflächenpassivierung aus Siliziumnitrid war zu diesem Zeitpunkt also schlechter als die nasschemische Passivierung. Eine Verteilung der Quotienten ist in Abbildung 4.16 gezeigt.

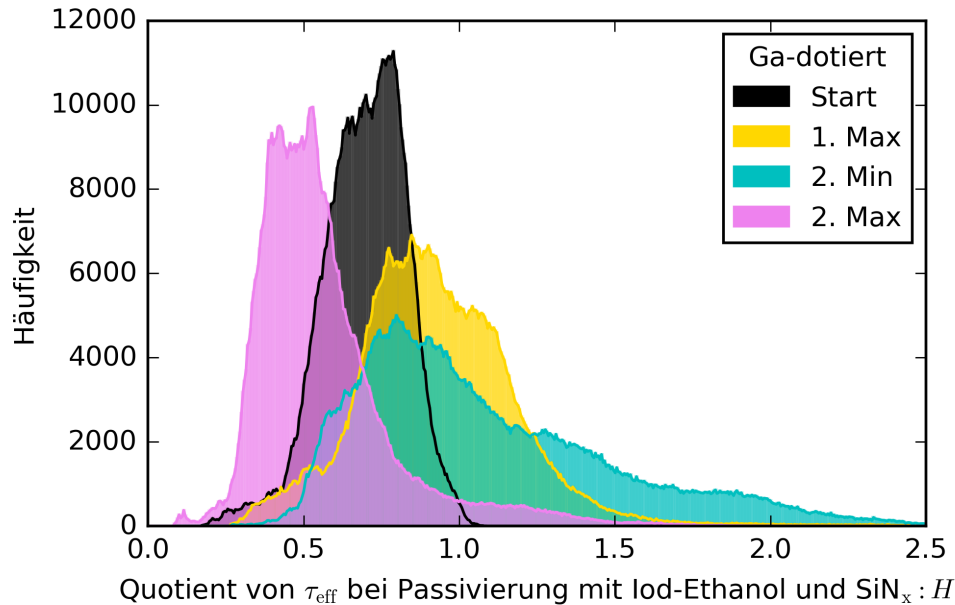


Abbildung 4.16: Histogramm der punktwweisen Quotienten der effektiven Lebensdauern der Ga-dotierten Proben mit einer Oberflächenpassivierung aus $\text{SiN}_x:\text{H}$ und Iod-Ethanol. Damit der Verlauf der einzelnen Histogramme trotz der Überlagerung besser erkannt werden kann, sind die einzelnen Histogramme jeweils mit Umrandung dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass die Verteilung zu Beginn (schwarz) fast vollständig unterhalb von 1 liegt. Da die Oberflächenpassivierung mit Iod-Ethanol normalerweise schlechter passiviert als Siliziumnitrid, spricht dieses Ergebnis dafür, dass die Oberflächenpassivierungsqualität des Siliziumnitrids nicht stark abgenommen hat. Für das erste Minimum (nicht gezeigt) sieht die Verteilung sehr ähnlich aus. Auch hier wird die Lebensdauer der Probe durch die Neupassivierung niedriger. Im ersten Maximum wird bereits ein Teil der Probe durch die Neupassivierung besser. Im zweiten Minimum befindet sich noch ein Teil der Probe unterhalb von 1, jedoch gibt es auch einen großen Anteil, der sich durch die Neupassivierung deutlich verbessert. Bei der Untersuchung im zweiten Maximum liegt wiederum ein Großteil der Probe bei einem Quotienten unterhalb von 1, verschlechtert sich also durch die Neupassivierung.

Ein ähnliches Bild (wenn auch nicht ganz so stark ausgeprägt) zeigt sich auch für die

B-dotierte Probe, was in Abbildung 4.17 gezeigt ist.

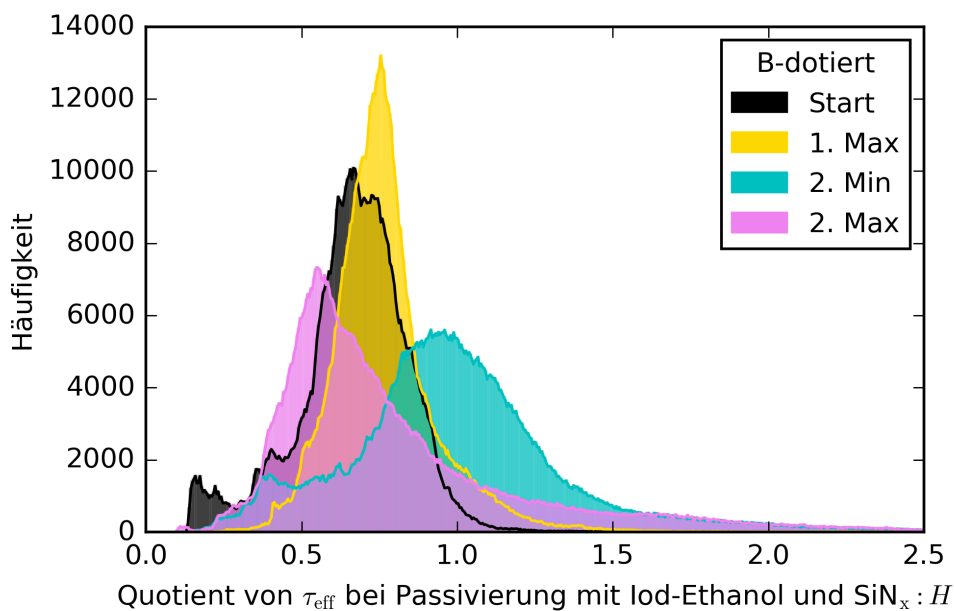


Abbildung 4.17: Histogramm der punktwweisen Quotienten der effektiven Lebensdauern der B-dotierten Proben mit einer Oberflächenpassivierung aus $\text{SiN}_x\text{:H}$ und Iod-Ethanol. Zur besseren Erkennung der Verläufe sind die einzelnen Histogramme umrandet dargestellt.

Auch bei diesen Daten ergibt sich das Bild, dass das erste beobachtete Minimum in mc-Si aufgrund des Volumens beobachtet wird, da eine Neupassivierung der Oberfläche hier eine Reduktion der Lebensdauer bewirkt. Bei dem zweiten Minimum hingegen erhöht die Neupassivierung die Lebensdauer an vielen Stellen merklich. An diesen Stellen ist die Lebensdauer der Probe also deutlich durch die Oberflächenpassivierung beschränkt, weshalb durch die Neupassivierung die effektive Lebensdauer steigt. Dies passt zu den Ergebnissen, die an der Floatzone-Probe beobachtet worden sind, und auch zu den von Sperber et al. veröffentlichten Ergebnissen [64, 66, 67]. In diesen wird die Verschlechterung der Oberflächenpassivierung, gefolgt von einer Verbesserung der Passivierqualität der Oberfläche gezeigt.

Das zweite beobachtete Minimum der Lebensdauer wird also durch eine Verschlechterung der Passivierqualität der Oberflächenpassivierung aus Siliziumnitrid hervorgerufen und nicht, wie das erste Minimum, durch eine Verschlechterung innerhalb des Volumens.

4.5 Defektkinetik

Als nächstes wird die Auswirkung der Temperatur quantitativ ausgewertet, sodass eine Aktivierungsenergie für den der Regeneration zugrunde liegenden Mechanismus bestimmt werden kann. Hierdurch soll es weiterer Forschung möglich sein, bekannte oder

neu entdeckte Mechanismen aufgrund der Aktivierungsenergie mit diesem Verhalten zu vergleichen und so eine Eingrenzung der möglichen Mechanismen vorzunehmen. Auch wird auf die Schwierigkeiten dieser Art der Auswertung eingegangen.

Die Gleichung von Arrhenius (Gleichung 2.26 in Abschnitt 2.4) kann auf viele physikalische und chemischen Reaktionen angewendet werden. Unter anderem beschreibt sie auch Diffusionsprozesse in Festkörpern. Daher wird hier untersucht, ob die Zeitpunkte, an denen bestimmte Kriterien erfüllt sind, sich mit der Temperaturänderung nach der Gesetzmäßigkeit von Arrhenius verhalten. Bei dieser Gleichung kann durch Fitten von Raten für unterschiedliche Temperaturen die Aktivierungsenergie eines Übergangs bestimmt werden. Als Rate wird hier die inverse Behandlungsdauer verwendet, die benötigt wird, damit das jeweilige Kriterium (wie beispielsweise das Erreichen eines Lebensdauermaximums oder das Einsetzen des steilen Anstiegs der Lebensdauer nach der Degradation) erfüllt ist. Das Inverse der Behandlungsdauer, nach der ein Kriterium erfüllt wird, zu verwenden erscheint sinnvoll, da sich eine Reaktionsrate im gleichen Maß erhöht, wie sich die Dauer bis zu einem gewissen Zustand (beispielsweise dem, an dem die Regeneration stärker wirkt als die Degradation) verringert. Hierbei wird vorausgesetzt, dass die makroskopische Änderung immer nach der gleichen mikroskopischen Veränderung auftritt und somit die makroskopische Änderung Rückschlüsse auf die Mechanismen der mikroskopischen Veränderungen zulässt.

Die für diese Auswertung verwendeten Kriterien, die für die unterschiedlichen Temperaturen untersucht werden, sind, wann die Lebensdauer nach der Degradation von dem flachen in einen steilen Anstieg wechselt, die Regeneration die Degradation also nicht nur leicht, sondern deutlich überwiegt (nachfolgend „Anstieg“ genannt). Auch die Zeitpunkte zu dem das Lebensdauer-Maximum nach der Regeneration erreicht ist (oder bei höheren Temperaturen das Plateau beziehungsweise die Schulter), zu dem ein zweites Minimum auftritt (sofern es beobachtet wird) oder zu dem das zweite Maximum erreicht wird, die Lebensdauer also nach der Schulter (oder einem „echten“ Maximum) ein zweites Maximum erreicht und danach auch wieder abfällt, werden für diese Analyse verwendet. Auch wann die Lebensdauer wieder über die initiale Lebensdauer vor Beginn der Behandlung steigt, dient hier als Kriterium. Ein Nachteil dieses Ansatzes ist, dass es nicht ausgeschlossen werden kann, dass eventuell weitere geeignete Kriterien existieren, die bei der Auswahl möglicher Kriterien nicht bedacht worden sind. Dies ist möglich, da bei dieser Methode nur einzelne Aspekte der Daten, nicht jedoch die gesamte Datenmenge verwendet werden kann. Diese könnten zu anderen Ergebnissen führen. Damit dieses Risiko möglichst klein gehalten wird, sind in den Plots die fünf sinnvoll erscheinenden Kriterien dargestellt.

Diese Zeitpunkte werden aus den harmonischen Mittelwerten der Messungen der Proben bestimmt. Hierzu wird mit Hilfe der Plots der Zeitraum eingegrenzt, in dem das jeweilige Kriterium erfüllt ist, und der genaue Zeitpunkt der Erfüllung anhand der Datentabellen der Messergebnisse bestimmt. Zusätzlich wird zu jedem Wert ein Fehler abgeschätzt, der der logarithmischen Darstellung und den größer werdenden Messintervallen Rechnung trägt und somit in positive und negative Richtung unterschiedliche Absolutwerte besitzt.

Diese Werte und ihre Fehler werden pro Kriterium und Dotand für die unterschiedlichen Temperaturen aufgetragen. Für jedes Kriterium und jeden der beiden Dotanden wird ein Fit für die Zeitpunkte bei allen Temperaturen berechnet. Dies ist für die B-dotierten, P-gegetterten Proben in Abbildung 4.18 zu sehen.

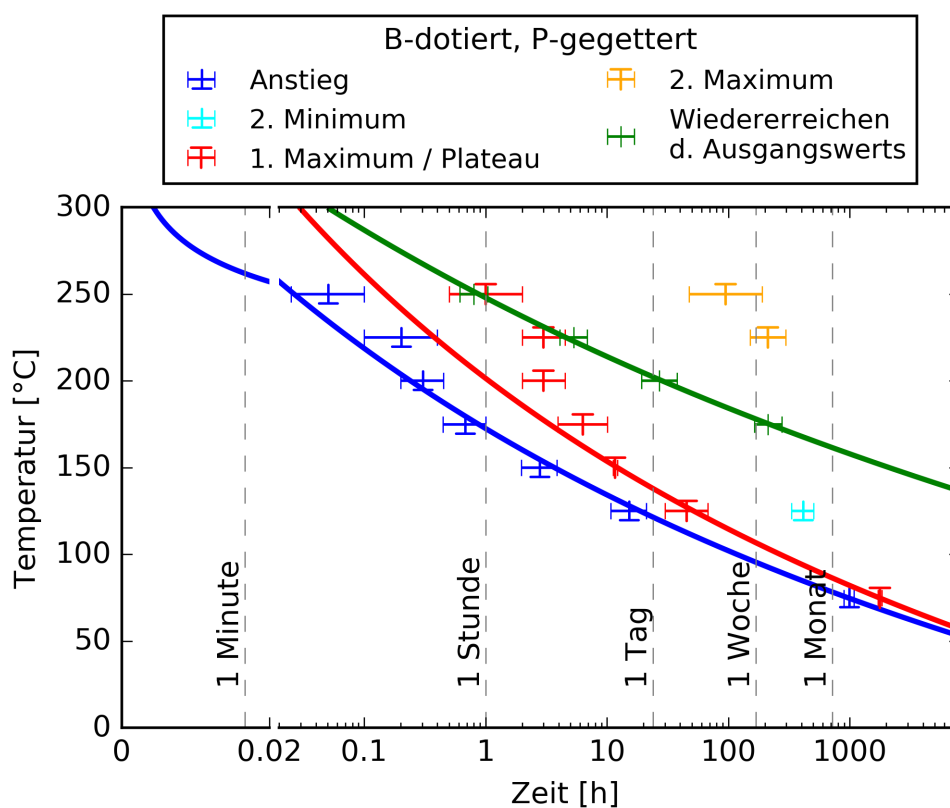


Abbildung 4.18: Die Zeitpunkte des Erreichens verschiedener Minima und Maxima sowie der Lebensdauer vor Beginn der Behandlung für verschiedene Temperaturen bei B-dotierten, P-gegetterten Proben. Die durchgezogenen Linien der jeweiligen Farbe stellen die Arrheniusfits zu den Datenpunkten dar. Die Fitergebnisse sind in Tabelle 4.1 angegeben.

Hierbei sind nur das Einsetzen des steilen Anstiegs, das erste Maximum beziehungsweise Plateau und das Wiedererreichen des Ausgangswerts gefittet worden, da bei den anderen Kriterien zu wenig Datenpunkte vorliegen. Wie zu sehen ist, weicht der Fit für die ersten Maxima bei hohen Temperaturen deutlich von den Daten ab. Bei niedrigen Temperaturen sind für die Maxima sehr kleine Fehlerbalken angegeben, da diese sehr

deutlich ausgeprägt und die Messintervalle recht klein sind. Daher sind diese Zeitpunkte sehr gut und genau bestimmbar. Die Ergebnisse der Fits sind in Tabelle 4.1 angegeben und werden nachfolgend noch besprochen und verglichen.

Auch für die Ga-dotierten, P-gegetteten Proben ist diese Auswertung gemacht worden. Die dazugehörige Darstellung ist in Abbildung 4.19 zu sehen.

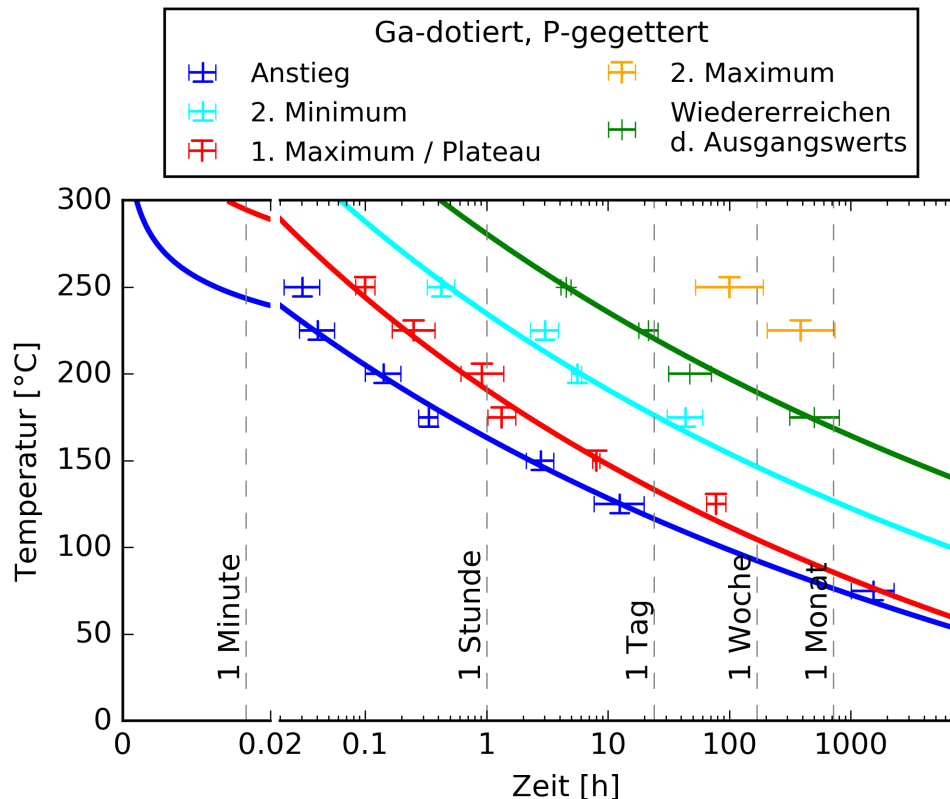


Abbildung 4.19: Die Zeitpunkte des Erreichens verschiedener Minima und Maxima sowie der Lebensdauer vor Beginn der Behandlung für verschiedene Temperaturen bei Ga-dotierten, P-gegetteten Proben. Die durchgezogenen Linien stellen die Arrheniusfits der jeweiligen (farblich passenden) Datenpunkte dar. Die Fitergebnisse sind in Tabelle 4.1 angegeben.

Hierbei sind zusätzlich noch die Zeitpunkte, an denen das zweite Minimum erreicht worden ist, gefittet worden. Auch hier sind die Fehlerbalken unterschiedlich groß, je nachdem, wie ausgeprägt das jeweilige Kriterium und wie eng das Messintervall zu diesem Zeitpunkt ist. Bei diesem Plot fällt auf, dass die Fits deutlich besser zu den Werten der Ga-dotierten Proben passen. Bei den B-dotierten Proben unterscheiden sich die Werte für die höheren Temperaturen zum Teil deutlich von den Fits. Hier ist dies nicht der Fall. So passen die Fits und die Werte sehr gut zueinander.

Die Aktivierungsenergien als Ergebnisse der Fits sind in Tabelle 4.1 als Übersicht zusammengestellt.

Werden die Aktivierungsenergien aus den Fits für den ersten Anstieg (blau), also der

Tabelle 4.1: Die Aktivierungsenergien (in eV pro Defekt) als Ergebnisse der in Abbildung 4.18 und 4.19 dargestellten Arrhenius-Fits.

	Aktivierungsenergie [eV]	
	B-dotiert	Ga-dotiert
Anstieg	0.94 ± 0.02	0.99 ± 0.07
1. Max / Plateau	0.84 ± 0.02	0.90 ± 0.07
2. Min	—	1.07 ± 0.21
Wiederreichen d. Ausgangswerts	1.49 ± 0.05	1.24 ± 0.12

Zeitpunkt, ab dem die Regeneration die Degradation deutlich überwiegt, für beide Dotanden miteinander verglichen, so sind diese sehr ähnlich und können im Rahmen der Fehler gleich sein. Da dieser Zeitpunkt stark von der Regeneration bestimmt wird und das erste Minimum, wie in Abschnitt 4.4 gezeigt, bei beiden Dotanden ein Volumeneffekt ist, ergibt sich hier ein stimmiges Bild, da beide Werte miteinander vereinbar sind. Auch stimmen hier die Fits mit den Werten gut überein, wie in den Plots erkennbar ist. All dies spricht dafür, dass es sich um einen Mechanismus handelt, der der Arrhenius-Gesetzmäßigkeit folgt, wie es unter anderem eine Diffusion in einem Festkörper tut.

Werden die Fitergebnisse der ersten Maxima beziehungsweise des Plateaus (rot) für beide Dotanden miteinander verglichen, so stimmen auch diese Werte innerhalb der Fehler überein. Allerdings ist in den Plots zu erkennen, dass bei den B-dotierten Proben der Fit für höhere Temperaturen nicht mehr mit den Werten übereinstimmt. Dieses erste Maximum wird sowohl von der Regeneration des Volumens, als auch von der Verschlechterung der Oberflächenpassivierung bestimmt. Hier sind also (mindestens) zwei Effekte überlagert. Trotzdem sind die Fitergebnisse in derselben Größenordnung wie die Aktivierungsenergien, die für den Anstieg bestimmt worden sind. Dass die Werte der B-dotierten Proben jedoch für höhere Temperaturen deutlich von dem Fit abweichen, spricht dafür, dass hier eine Überlagerung von Effekten stattfindet. Aus diesem Grund wäre sogar eine größere Abweichung der Fitergebnisse für das erste Minimum und das erste Maximum zu erwarten, da diese von unterschiedlichen Effekten beeinflusst werden.

Die Aktivierungsenergie für das zweite Minimum ist nur bei den Ga-dotierten Proben gefittet worden, da der dazugehörige Zeitpunkt bei den B-dotierten Proben oftmals nicht bestimmt werden konnte. Bei den Ga-dotierten Proben stimmen die Werte gut mit dem Fit überein. Das zweite Minimum wird vor allem von der Passivierqualität der Oberfläche bestimmt, sodass hier ein anderer Mechanismus mit einer anderen Aktivierungsenergie naheliegt, verglichen mit der Volumendegradation beziehungsweise der Überlagerung beider, die das erste Minimum maßgeblich dominiert.

Anders sieht dies bei der Aktivierungsenergie aus, die aus den Zeitpunkten bestimmt

worden ist, an denen die Proben den jeweiligen Startwert wieder erreicht haben. Sowohl bei der B-dotierten, als auch bei der Ga-dotierten Probe unterscheiden sich die Aktivierungsenergien stark voneinander und sind größer als die anderen bestimmten Aktivierungsenergien. Da dieser Zeitpunkt jedoch auch von mehreren Faktoren wie der Regeneration des Volumens, aber auch dem Verlauf der Qualität der Oberflächenpassivierung (die erst abnimmt und danach wieder ansteigt) abhängt und diese sich überlagern, ist eine ähnliche Aktivierungsenergie nicht wahrscheinlich gewesen.

Das Vergleichen der Ergebnisse mit anderen Publikationen gestaltet sich schwierig, da hierzu sehr wenig publiziert worden ist. Sind Aktivierungsenergien bestimmt worden, so oftmals für die Degradation (wie in [49]) und nicht wie hier vor allem für die Regeneration.

Eine weitere Schwierigkeit, die bei dieser Analyse auftritt, ist die Überlagerung aus Degradation und Regeneration. So wird bei der Betrachtung des Minimums ein Zeitpunkt ermittelt, der sowohl von der Degradation als auch von der Regeneration abhängt. Somit ist die Trennung beider Effekte auf diesem Weg nicht umsetzbar. Eine Betrachtung des Einflusses der Temperatur auf das Regenerationsverhalten wäre beispielsweise möglich, indem Schwesterproben bei gleicher Temperatur unter 150°C degradiert werden, danach aber bei unterschiedlichen Temperaturen weiterbehandelt werden, wodurch die Regeneration unterschiedlich ablaufen sollte. Auf diesem Weg wird der Einfluss der Degradation auf das Ergebnis reduziert, da er bei allen Proben gleich sein sollte. Die niedrigere Temperatur für die Degradation ist wichtig, damit das Lebensdauerminimum möglichst ausgeprägt ist und sich Degradation und Regeneration weniger stark überlagern.

Trotz all dieser Schwierigkeiten und Unsicherheiten sollen diese Ergebnisse einen Hinweis geben und als Anhaltspunkt für weitere Untersuchungen dienen, bei denen mögliche Ursachen und Mechanismen für die Regeneration gefunden worden sind und überprüft werden sollen.

4.6 Stabilität von τ_{eff} nach Einsetzen der Regeneration

Als Nächstes soll untersucht werden, ob die Lebensdauern der Proben nach Einsetzen der Regeneration stabil bleiben, wenn die Temperatur zu einem (nachfolgend näher bestimmten) Zeitpunkt auf 75°C reduziert wird. Diese Temperatur wird verwendet, da sie einen „Standard“ [7] darstellt und auch an einigen Tagen im Jahr bei Solarmodulen erreicht wird [6, 52].

Die Proben, die bei 150°C behandelt worden sind, sind nach Erreichen des ersten Maximums bei einer Temperatur von 75°C weiter behandelt worden. Der Verlauf der B-dotierten, P-gegetterten Probe ist in Abbildung 4.20 zu sehen. Die B-dotierte, ungegetterte Probe und die Ga-dotierte, P-gegetterte Probe zeigen ein sehr ähnliches Verhalten.

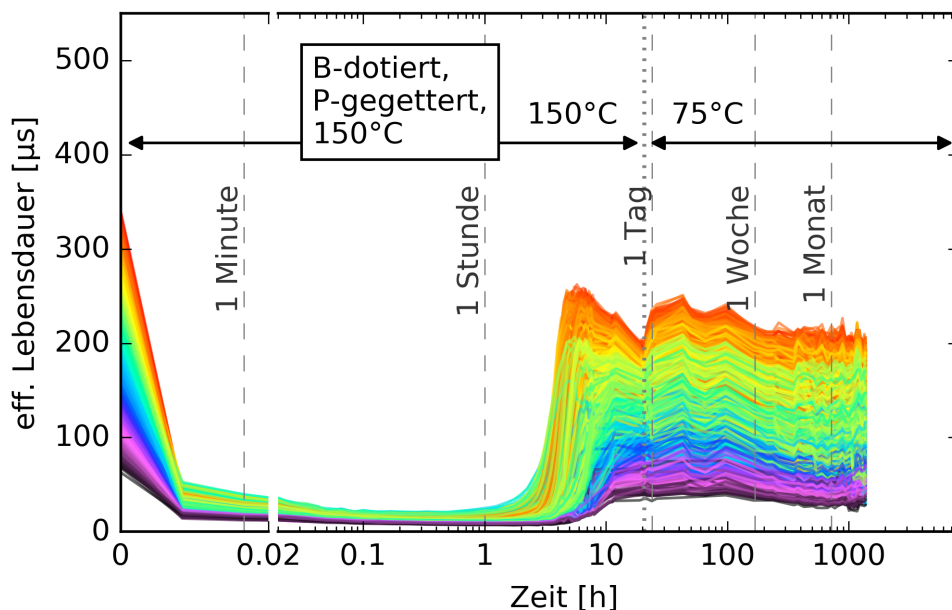


Abbildung 4.20: Entwicklung der Lebensdauern einer B-dotierten, P-gegetterten Probe bei einer Behandlungstemperatur von 150°C bei einer Beleuchtung von 0.9 Sonnen. Nach ca. einem Tag ist die Behandlungstemperatur der Probe nach dem ersten Maximum auf 75°C (bei konstant 0.9 Sonnen) reduziert worden, um die Stabilität der Lebensdauern bei diesen Temperaturen zu überprüfen.

Wie zu erkennen ist, steigt die Lebensdauer der Probe nach Änderung auf die Standardbedingungen von 75°C zuerst leicht an. Danach bleibt die Lebensdauer aber recht stabil über die beobachtete Dauer von ca. 2 Monaten. Dieses erste Maximum beziehungsweise der Bereich direkt danach scheinen also bei Temperaturen von 75°C über die Dauer stabil zu bleiben.

Eine weitere Untersuchung ist mit Proben durchgeführt worden, die bei 250°C und 0.9 Sonnen behandelt worden sind. Hier ist bis zum Erreichen des zweiten Maximums gewartet worden, da dieser Zustand auf zeitliche Stabilität untersucht werden sollte. Das Ergebnis für eine Ga-dotierte, P-gegetterte Probe wird in Abbildung 4.21 gezeigt.

Dort ist zu sehen, dass die Lebensdauer der Probe nach der Änderung der Temperatur zu sinken beginnt. Dieses Verhalten ist nicht nur auf die guten Bereiche der Probe limitiert, sondern auch in den schlechteren Bereichen erkennbar. Die Lebensdauer oberhalb des Ausgangsniveaus, vor Beginn der Behandlung, scheint also nicht stabil zu sein. Bisher

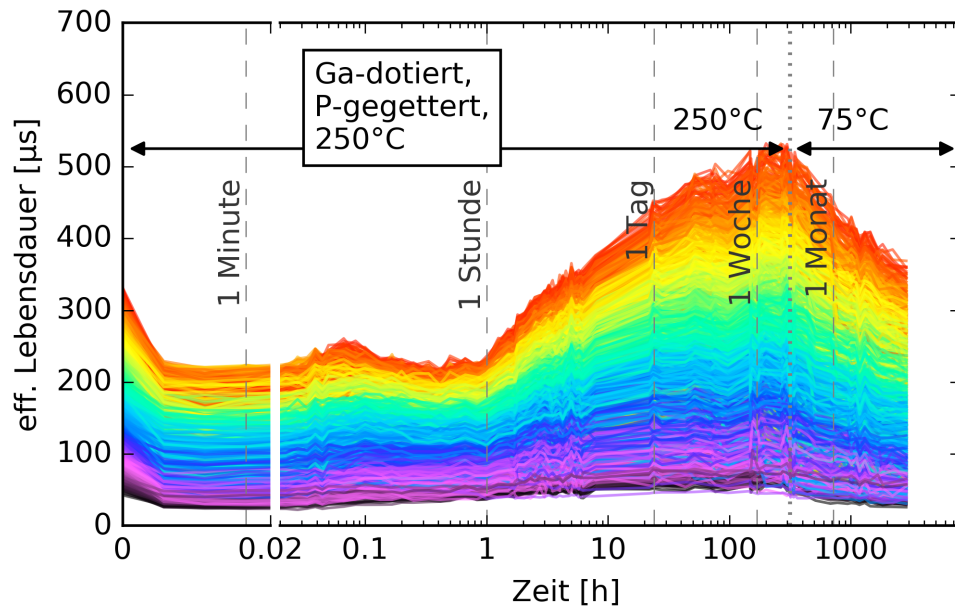


Abbildung 4.21: Entwicklung einer Ga-dotierten, P-gegetterten Probe bei einer Behandlungstemperatur von 250°C. Nach ca. zwei Wochen ist die Behandlungstemperatur der Probe bei Erreichen des zweiten Maximums auf 75°C reduziert worden, um die Stabilität der Lebensdauern bei diesen Temperaturen zu überprüfen.

ist unklar, ob die Lebensdauer unter das Ausgangsniveau sinken wird. Jedoch zeigen die Daten, dass der Zustand im Maximum nach der Regeneration und der Schulter auf Dauer nicht stabil zu sein scheint, wobei diese Form der Degradation auf ganz anderen Zeitskalen geschieht als die Degradation zu Beginn der Temperaturbehandlung.

Die B-dotierten Proben (sowohl P-gegettert als auch ungegettert) zeigen zusätzlich zu dem anhand der Ga-dotierten Probe besprochenen Verhalten des Abfalls der Lebensdauer noch einen Abfall der Lebensdauer direkt bei Reduzierung der Behandlungstemperatur. Dies ist für die P-gegetterte Probe in Abbildung 4.22 zu sehen.

Allerdings ist die Degradation nach dem initialen Abfall bei Änderung der Behandlungstemperatur nicht so stark wie bei der Ga-dotierten Probe. Nichtsdestotrotz lässt sich sagen, dass auch die B-dotierten Proben nicht auf dem hohen Lebensdauerniveau im zweiten Maximum bleiben, sondern absinken. Auch hier ist derzeit unklar, ob sich die Lebensdauer auf das Niveau vor Beginn der Behandlungen einpendelt oder ob sie weiter sinken wird.

Bei einer weiteren Untersuchung steht die Entwicklung der Lebensdauern nach dem ersten Maximum für die „Standard“-Bedingung von 75°C im Fokus. Hierfür sind Proben, die bei 75°C behandelt worden sind, auf eine Behandlungstemperatur von 225°C gebracht worden. Der Grund zur Untersuchung ist die Fragestellung, ob die Probe ein zweites Maximum und eine Regeneration bis über die initialen Lebensdauern zeigt. Da

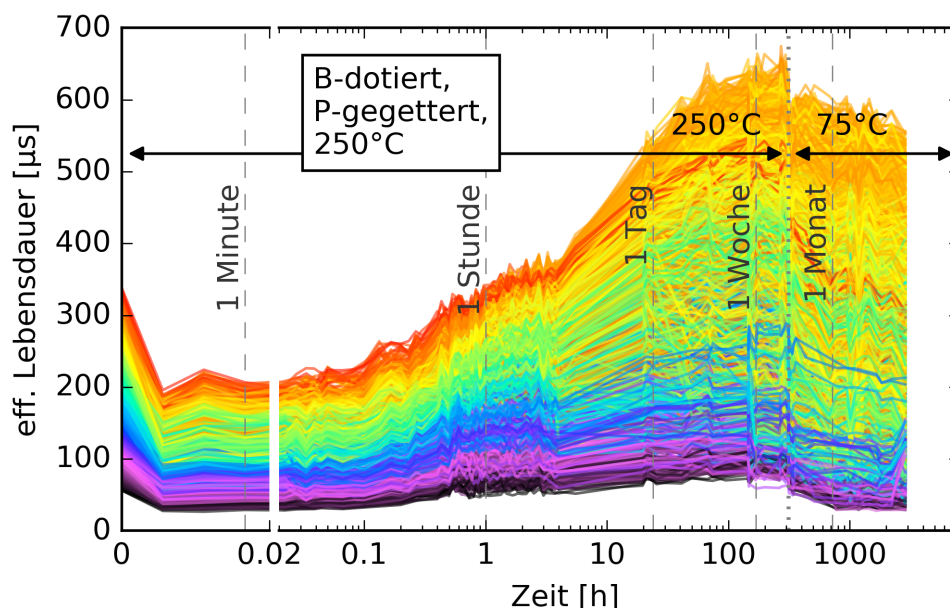


Abbildung 4.22: Entwicklung einer B-dotierten, P-gegetterten Probe bei einer Behandlungstemperatur von 250°C. Nach ca. zwei Wochen ist die Behandlungstemperatur der Probe bei Erreichen des zweiten Maximums auf 75°C reduziert worden, um die Stabilität der Lebensdauern bei diesen Temperaturen zu überprüfen.

dies bei 75°C zeitlich im Rahmen dieser Arbeit (mit den erwarteten Zeitskalen) nicht umsetzbar ist, ist hierfür die Temperatur erhöht worden. Auch wird so der Einfluss einer schlechter werdenden Oberfläche (bei der bekannt ist, dass sie auf großen Zeitskalen degradiert) reduziert, sofern sich das Verhalten der Oberflächenpassivierung nicht stark mit der Behandlungstemperatur ändert, oder zumindest durch die Erhöhung der Temperatur weniger beschleunigt wird als die Degradation und Regeneration des Volumens. Da die Proben bereits sehr lange (ca. 6 500 h) bei 75°C behandelt worden sind, ist eine erkennbare Darstellung in der Art, wie sie in diesem Abschnitt bisher stattfand, schwierig. Daher ist für die Darstellung in Abbildung 4.24 die Änderung der Temperatur auf 225°C als neuer zeitlicher Nullpunkt gewählt worden. Die gesamte Entwicklung der Lebensdauer derselben Probe bei 75°C (bereits in Abbildung 4.4 zu sehen) ist hier zu Vergleichszwecken noch einmal in Abbildung 4.23 gezeigt.

Zu sehen ist eindeutig, dass die Lebensdauern nach Erhöhung der Temperatur deutlich ansteigen. Allerdings geschieht das nicht sprunghaft. Noch innerhalb des ersten Tages nach Erhöhen der Temperatur steigt die Lebensdauer über den Ausgangswert vor der Behandlung bei 75°C. Das Verhalten, das die Proben bei hohen Behandlungstemperaturen zeigen, ist also anscheinend noch nach einigen tausend Stunden der Behandlung bei 75°C möglich, wäre also wahrscheinlich in ferner Zukunft auch bei einer fortgeführten Behandlung bei 75°C aufgetreten, sofern keine anderen limitierenden Faktoren (wie

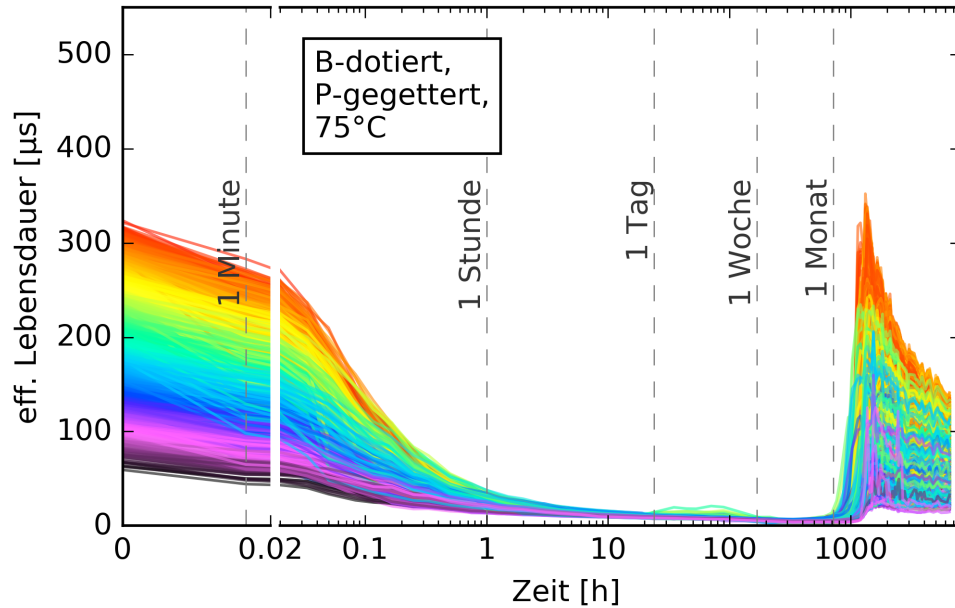


Abbildung 4.23: Entwicklung einer B-dotierten, P-gegeterten Probe, die bei 75°C und 0.9 Sonnen behandelt worden ist.

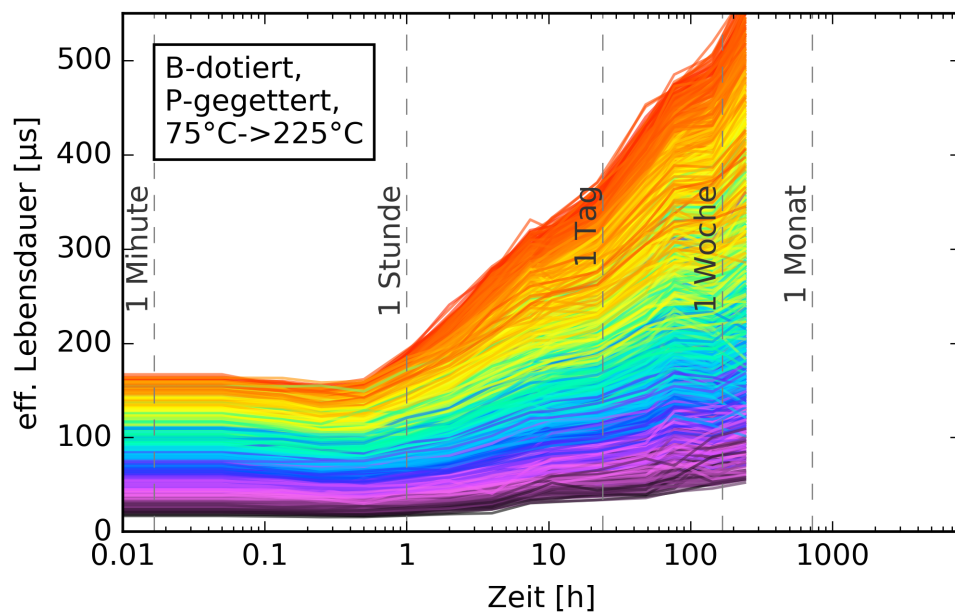


Abbildung 4.24: Entwicklung derselben B-dotierten, P-gegeterten Probe, wie in Abbildung 4.23 gezeigt, nach Erhöhung der Behandlungstemperatur auf 225°C . Hierbei wird ausschließlich der logarithmische Bereich ab 1 Minute dargestellt, da es hier um die langfristige Entwicklung der Lebensdauer geht. Wie zu erkennen ist, steigt die Lebensdauer deutlich an und übersteigt auch die Lebensdauer derselben Probe vor Beginn der Behandlung bei 75°C (in Abbildung 4.23 dargestellt). Zum besseren Vergleich der Lebensdauern sind Histogramme mit der Verteilung der Lebensdauern dieser Probe zu verschiedenen Zeitpunkten in Abbildung 4.25 gezeigt.

beispielsweise eine Abnahme der Passivierqualität der Oberflächenpassivierung) dies behindern.

Die Verteilung der Häufigkeit der Lebensdauern dieser Probe zu verschiedenen Zeitpunkten ist in Abbildung 4.25 in Form mehrerer Histogramme zu sehen. Dort ist die Verteilung vor Beginn der Behandlung bei 75°C, im Maximum nach der Regeneration bei 75°C und der Zeitpunkt, als die Proben temperatur von 75°C auf 225°C geändert worden ist, gezeigt. Zusätzlich ist auch die Verteilung der Lebensdauern nach 10 Tagen Behandlung bei 225°C und 0.9 Sonnen dargestellt.

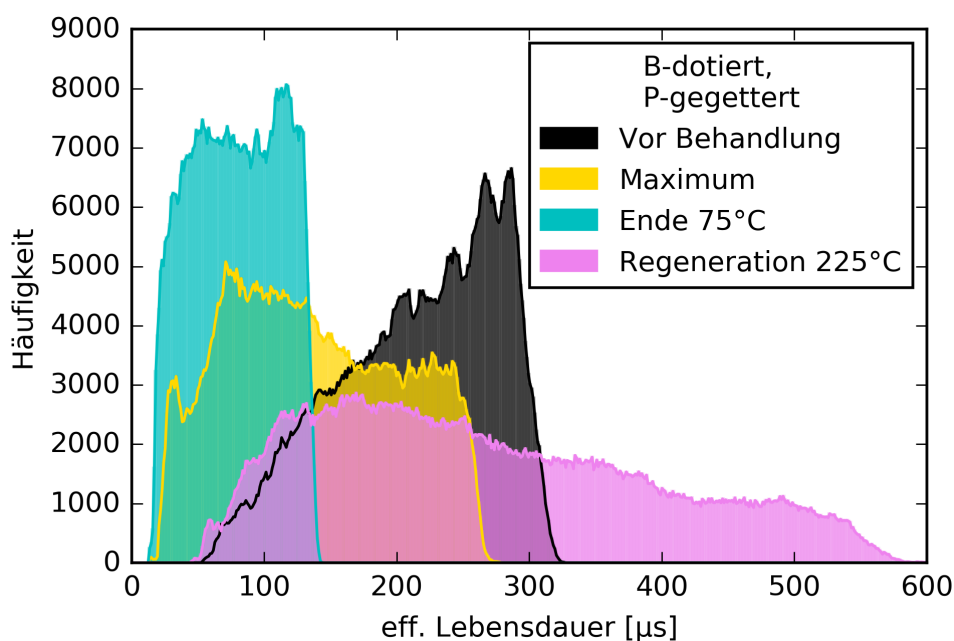


Abbildung 4.25: Die Verteilung der Lebensdauern einer B-dotierten, P-getterten Probe. Gezeigt vor Beginn der Behandlung, im ersten Maximum (bei Behandlung mit 75°C) sowie nach Änderung der Temperatur auf 225°C und innerhalb der zweiten Regeneration. Zur besseren Erkennung der Verläufe sind die einzelnen Histogramme umrandet.

Wie dort zu erkennen ist, steigt die Lebensdauer auch im Maximum (gelb) nach der Degradation (nicht gezeigt) nicht so hoch an, wie sie vor der Behandlung ist (schwarz). Nach dem Maximum sinkt die Lebensdauer wieder, bis die Proben temperatur von 75°C auf 225°C geändert wird (türkis). Danach steigt die Lebensdauer und erreicht teilweise Werte, die deutlich über den Werten vor der Behandlung liegen, wie in lila zu sehen ist. Trotzdem ist das untere Ende der Verteilung in lila nicht höher als das untere Ende der Verteilung zu Beginn der Behandlungen (schwarz). Es gibt also Bereiche, die so schlecht sind wie einige Bereiche zu Beginn. Da bei einem Histogramm die Häufigkeiten einzelner Werte aufgetragen sind, ist die Ortsinformation dieser Werte verloren. Aus den Regenbogenplots ist jedoch ersichtlich, dass die relative Verteilung der Lebensdauern auch in diesem Fall erhalten bleibt, gute Bereiche der Probe also gut bleiben und umgekehrt.

Ist unter der Schicht Siliziumnitrid Typ B eine 10 nm dicke Schicht Aluminiumoxid aufgebracht worden (in gelb zu sehen), so verbessert sich die Lebensdauer deutlich. Zwar degradiert die Probe zu Beginn ebenfalls, steigt aber deutlich früher wieder an als die anderen untersuchten Schwesterproben.

Bei den Proben mit Schichtsystemen aus thermischem Oxid und Siliziumnitrid oder Aluminiumoxid und Siliziumnitrid fällt auf, dass sie während der Regeneration nicht so stark über ihre Ausgangslebensdauer hinaussteigen, wie dies bei den Proben der Fall ist, die ausschließlich mit einer Schicht aus Siliziumnitrid passiviert worden sind. Diese Proben regenerieren bis über ihre initiale Lebensdauer, wie das auch bei Proben der Fall ist, die in den letzten Abschnitten besprochen worden sind.

Der Verlauf der Lebensdauern von Ga-dotierten Proben mit unterschiedlicher Oberflächenpassivierung ist in Abbildung 4.27 gezeigt.

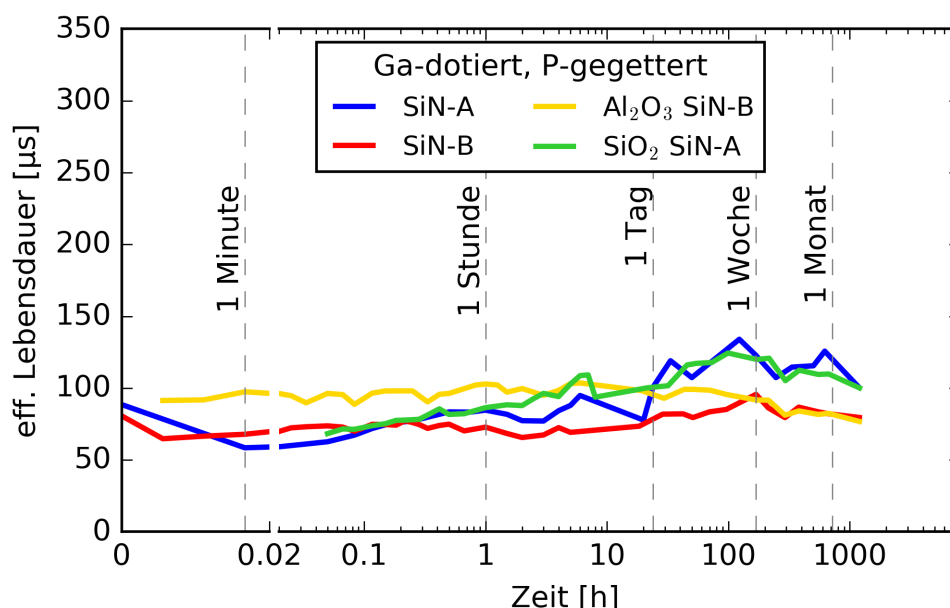


Abbildung 4.27: Harmonische Mittelwerte der Lebensdauern der Ga-dotierten Proben mit unterschiedlicher Oberflächenpassivierung bei einer Behandlungstemperatur von 225°C. Die Lücke am Anfang der gelben und hellblauen Linien ist Messungen geschuldet, die sich nicht ausrichten lassen und daher nicht für die Auswertung verwendet werden können, da auch bei der Berechnung der harmonischen Mittelwerte die Bildbereiche der Messungen herausgefiltert werden, die außerhalb der Probe liegen. Die harmonischen Mittelwerte der Lebensdauern liegen aber jeweils bei etwa 120 µs.

Hier ergibt sich ein etwas anderes Bild. Außer den insgesamt niedrigeren Lebensdauern gibt es noch ein paar weitere Unterschiede. So sind die Lebensdauern der unterschiedlichen Oberflächenpassivierungen einander ähnlicher, als es bei den B-dotierten Proben der Fall ist. Auch ist die Probe mit dem Schichtsystem aus Aluminiumoxid und Siliziumnitrid Typ B bei großen Dauern nicht besser als die anderen Proben. Insgesamt zeigt sich nach einem Tag, dass die Ga-dotierten Proben, die ein Siliziumnitrid Typ A haben

(alleine oder in Kombination mit thermischem Oxid), höhere Lebensdauern zeigen als Ga-dotierte Proben mit Siliziumnitrid Typ B (alleine oder in Kombination mit Aluminiumoxid). Diese Unterscheidung ist in Abbildung 4.26 bei den B-dotierten Proben nicht zu sehen.

Bei diesen Proben ist zu beachten, dass sie, im Unterschied zu den anderen in dieser Arbeit gezeigten Proben, mit sehr unterschiedlichen Prozessschritten hergestellt worden sind. Somit unterscheiden sie sich in ihrer Temperaturhistorie, da für das thermische Oxid beispielsweise Temperaturen von 840°C verwendet worden sind, für die Abscheidung des Aluminiumoxids jedoch nur Temperaturen von 300°C. Auch die Siliziumnitridabscheidungen unterscheiden sich im Temperatureintrag aufgrund der unterschiedlichen, einseitigen Abscheidedauern von ca. 23 Minuten (Typ A) und 2 Minuten (Typ B) deutlich voneinander.

Diese unterschiedlichen Temperaturhistorien spielen bei den hier gezeigten Daten natürlich auch eine Rolle. So ist nicht klar, ob das Siliziumnitrid Typ B aufgrund der anderen Gasflüsse und somit der anderen Zusammensetzung oder aufgrund der anderen Temperaturbehandlung weniger Veränderungen (weniger Degradation und weniger Regeneration) zeigt. Auffällig ist jedoch bei beiden Dotanden, dass die Proben mit einem Schichtsystem aus Aluminiumoxid und Siliziumnitrid Typ B keine Degradation (Ga-dotiert) beziehungsweise eine schnelle Regeneration (B-dotiert; nach 1 Stunde wieder auf Ausgangswert) zeigen. Der Grund hierfür könnte in den festen, negativen Ladungen im Aluminiumoxid oder in der Temperatur während der Aluminiumoxidabscheidung liegen, wobei die Temperaturhistorie der Proben ja, wie geschrieben, einen großen Einfluss besitzt. Dies könnte in weiteren Untersuchungen durch Aufbringen positiver Ladungen validiert werden, was sich vermutlich jedoch in der Umsetzung als schwierig gestaltet, da hierfür feste Ladungen den gesamten Degradations- und Regenerations-Zeitraum über auf der Probe verbleiben müssen.

4.8 Einfluss der Temperaturunterbrechungen auf den Verlauf der Lebensdauer

Abschließend soll noch untersucht werden, ob das regelmäßige Herunternehmen der Proben von den Heizplatten, das Abkühlen der Proben auf Raumtemperatur und die Unterbrechung der Behandlung für einige Minuten, um die Lebensdauer zu messen, einen Einfluss auf den Verlauf der Lebensdauer besitzt.

Hierzu ist eine B-dotierte, P-gegettete Schwesterprobe mit einer T-PCD degradiert worden. Dabei sorgte der temperierte Messtisch für die Behandlungstemperatur von 150°C

und Halogenstrahler oberhalb für die Beleuchtung von 0.9 Sonnen. Zur Messung der Lebensdauer sind die Strahler für zwei Sekunden ausgeschaltet worden. Somit ist die Probe während der gesamten Datenaufnahme nicht abgekühlt und die Beleuchtung je Messung nur für 2 s unterbrochen worden, was die minimale Unterbrechung war, welche die Messung nicht beeinflusst hat. Hierbei ist die Messung automatisiert nach gewissen Zeitintervallen ausgelöst worden. Diese Beleuchtungsintervalle betragen zu Beginn der Untersuchung 10 s. Das Beleuchtungsintervall wird im Laufe der Untersuchung stückweise auf bis zu fünf Minuten erhöht.

Werden diese Lebensdauern über der Zeit aufgetragen und mit den harmonischen Mittelwerten einer ebenfalls bei 150°C behandelten B-dotierten, P-gegetterten Probe verglichen, die wie alle anderen hier gezeigten Daten mit TR-PLI gemessen und auf Heizplatten behandelt worden ist, so ergibt sich der in Abbildung 4.28 gezeigte Plot.

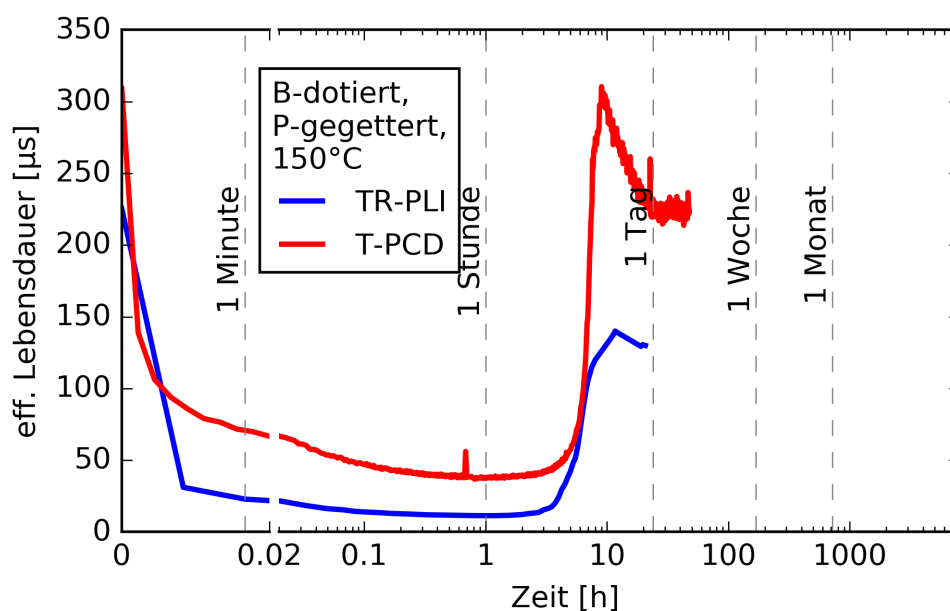


Abbildung 4.28: Vergleich der Messmethoden TR-PLI und T-PCD.

Werden die verschiedenen Proben an jeweils drei Zeitpunkten miteinander verglichen - zum einen bei der ersten starken Degradation, zum Zweiten beim erneuten Anstieg der Lebensdauer und zum Dritten nach dem Erreichen des Maximums-, so fällt auf, dass die Kurven ziemlich gut zueinander passen. Insbesondere der Zeitpunkt, an dem die Lebensdauer wieder zu steigen beginnt, ist bei beiden Proben sehr ähnlich. Diese Zeitpunkte sind bei den T-PCD-Daten (in rot) genauer zu bestimmen, da hier ein deutlich engerer Messtakt verwendet worden ist als bei der TR-PLI (blau).

Der Unterschied in den absoluten Lebensdauern wird durch zwei Effekte verursacht, die jeweils die gemessene Lebensdauer erhöhen. Zum einen ist die Probe in der T-PCD bei einer Temperatur von 150°C gemessen worden, wohingegen die Probe, die mit TR-PLI

gemessen worden ist, vor jeder Messung auf Raumtemperatur abgekühlt worden ist. Dass die Proben­temperatur bei der Messung einen großen Einfluss auf die Lebensdauer besitzt, ist beispielsweise in [27] zu sehen. So steigt mit zunehmender Temperatur auch die gemessene Lebensdauer.

Der zweite Effekt, der zu der höheren Lebensdauer bei Messung mit der T-PCD führt, ist der verwendete Messmodus. Die verwendeten Messungen der T-PCD sind im transienten Messmodus aufgenommen worden. Dieser Modus gewichtet hohe Lebensdauern stärker als niedrige. Somit wird bei inhomogenen Proben (was bei dem mutlikristallinen Material zutrifft) die Lebensdauer höher gemessen, als es beispielsweise der harmonische Mittelwert ergibt. Die Messung im Quasi-Steady-State-Modus wäre ebenfalls möglich gewesen, allerdings ist für die höheren Lebensdauern zu Beginn der Messungen und nach der Regeneration der transiente Modus besser geeignet, weshalb dieser gewählt worden ist.

Diese Daten zeigen, dass das regelmäßige Abkühlen der Proben auf Raumtemperatur für die Messungen keinen Einfluss auf den Verlauf der Lebensdauern der Proben besitzt. Die Messdaten der TR-PLI oder auch einer nicht-temperierten PCD können also (schnelles Abkühlen vorausgesetzt) gut mit den Daten einer T-PCD verglichen werden. Insbesondere zeigt dieser Vergleich jedoch, dass keine weiteren störenden Effekte durch die regelmäßige Unterbrechung der Behandlungstemperatur (und -beleuchtung) verursacht werden.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Diese Arbeit liefert einen Beitrag zur Charakterisierung der Degradation und Regeneration von multikristallinem Silizium und zum Verständnis des zugrundeliegenden Mechanismus von LeTID.

Hierzu sind Lebensdauerproben ohne Emitter und mit einer Oberflächenpassivierung aus Siliziumnitrid verwendet worden. Diese zeigen die auch in anderen Veröffentlichungen beobachtete Degradation und Regeneration bei gleichen Temperatur- und Beleuchtungsbedingungen. Hierbei ist gezeigt worden, dass sich der Getterschritt bei B-dotierten Proben außer im generellen Lebensdauerniveau auf das Degradations- und Regenerationsverhalten nicht stark auswirkt. Bei Ga-dotierten Proben ist dies anders. Hier regenerierten die ungegetterten Proben innerhalb der betrachteten Zeit (≈ 6500 h bei 75°C und 0.9 Sonnen) nicht. Ansonsten zeigten sich Unterschiede zwischen den beiden verwendeten Dotanden, da Ga-dotierte Proben langsamer degradieren und auch die Regeneration langsamer abläuft, diese aber zu einem ähnlichen Zeitpunkt die Degradation überwiegt.

Auch konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass durch eine Erhöhung der Temperatur der Effekt LeTID schneller abläuft. Jedoch ist durch Erhöhung der Temperatur der Effekt nicht nur beschleunigt worden, sondern es sind auch Veränderungen zutage getreten. So überlagert die Regeneration die Degradation bei steigender Degradations- und Regenerationstemperatur beispielsweise früher merklich, sodass das Lebensdauerminimum höher ausfällt.

Bei Temperaturen von 50°C ist ebenfalls eine Degradation beobachtet worden. Auch bei 25°C war eine leichte Reduzierung der Lebensdauer zu erkennen, auch wenn in den ersten Minuten die Lebensdauer stieg. Somit ist fraglich, ob wirklich erhöhte Temperaturen für die Degradation benötigt werden, wie es der Name LeTID nahelegt.

Des Weiteren ist bei vielen Proben (insbesondere bei höheren Temperaturen über 150°C) nach der bekannten Regeneration eine zweite Verringerung der Lebensdauer aufgetreten, die von einem erneuten Anstieg gefolgt worden ist. Dieses zweite Minimum hat sich einer Degradation der Oberflächenpassivierqualität zuordnen lassen, wohingegen das erste Minimum durch eine Verschlechterung und anschließende Regeneration des Volumens verursacht worden ist. Mit zunehmender Degradations- und Regenerationstemperatur überlagern sich die Degradation und Regeneration des Volumens, aber auch der Oberfläche. Durch die Überlagerung der Degradation und Regeneration der Oberfläche wird kein klares Minimum erreicht, sondern nur eine Abflachung beziehungsweise Schulter in der Regeneration des Volumens. Bei B-dotierten Proben ist die Überlagerung stärker ausgeprägt gewesen als bei Ga-dotierten Proben.

Die Lebensdauerstabilität von Proben, die bei 150°C bis zum ersten Maximum behandelt worden sind, ist untersucht worden. Diese Proben zeigen bei einer anschließenden Behandlungstemperatur von 75°C eine stabile Lebensdauer. Bei Proben, die bei 250°C bis zum zweiten Maximum degradiert und regeneriert worden sind, bleibt die Lebensdauer nicht stabil, wenn die Behandlung bei 75°C fortgesetzt wird. Experimente zu dem weiteren Verlauf von Proben, die zu Beginn einige tausend Stunden bei 75°C behandelt worden sind, lassen vermuten, dass auch diese noch einen Anstieg über die Anfangslebensdauer hinaus aufweisen würden, sofern hinreichend lange Behandlungsdauern gewählt werden würden.

Ein Vergleich der beobachteten Zeiten, nach denen die Regeneration die Degradation überwiegt, mit dem Gesetz von Arrhenius hat eine Aktivierungsenergie von ungefähr 0.94 eV für den Regenerationsmechanismus ergeben. Die Zeitpunkte, nach denen die Maxima erreicht werden, folgen bei Ga-dotierten Proben dem Gesetz von Arrhenius, wohingegen bei den B-dotierten Proben bei höheren Temperaturen eine Abweichung von diesem Gesetz zu beobachten war.

Die Variation der Oberflächenpassivierungen zeigte im Verlauf der Lebensdauern Unterschiede zwischen Siliziumnitridpassivierungen aus verschiedenen Anlagen bei gleichen Degradations- und Regenerationsbedingungen. So sind Proben, die mit einem Siliziumnitrid passiviert waren, das aus einer Anlage mit direktem Plasma stammt, stärker degradiert, allerdings auch stärker regeneriert als die Proben mit einem Siliziumnitrid, das aus einer Anlage mit Remote-Plasma stammt. Proben mit einem Schichtsystem aus thermischem Oxid und Siliziumnitrid haben leicht höhere Lebensdauern gezeigt als Proben, bei denen die Oberfläche ausschließlich mit dem entsprechenden Siliziumnitrid passiviert gewesen ist. Bei Schichtsystemen aus Aluminiumoxid und Siliziumnitrid haben sich die Proben mit B-Dotierung und Ga-Dotierung stärker voneinander unterschieden. So

zeigten die Ga-dotierten Proben mit dieser Oberflächenpassivierung weder Degradation noch Regeneration, wohingegen die B-dotierten Proben eine Degradation und eine schnelle Regeneration aufgewiesen haben.

Abschließend ist gezeigt worden, dass die regelmäßige Unterbrechung der Temperatur und der Beleuchtung zur Messung keine Auswirkung auf die gemessenen Daten hat. Hierzu sind die Daten mit den Messungen einer Probe verglichen worden, die auf einer T-PCD behandelt und gemessen worden ist und somit während dieser gesamten Zeit bei konstanter Temperatur geblieben ist. Diese Probe zeigte denselben Verlauf der Lebensdauern.

Insgesamt lässt sich also sagen, dass die Erhöhung der Degradations- und Regenerationstemperatur eine Veränderung des beobachteten Effekts verursacht, da sich unter anderem Degradation und Regeneration stärker überlagern. Eine Erhöhung der Temperatur zur reinen Beschleunigung der Beobachtungen ist somit nicht problemlos möglich.

Der Degradations- und Regenerationsverlauf tritt bei beiden Dotanden Bor und Gallium auf, wenn auch leicht unterschiedlich. Allerdings regenerieren Ga-dotierte, ungegetterte Proben bei allen untersuchten Temperaturen während des Experiments nicht.

Die Lebensdauer im ersten beobachteten Minimum ist einer Limitierung durch das Volumen zuzuordnen, wohingegen im zweiten Minimum die Lebensdauer durch die Oberflächenpassivierung limitiert wird.

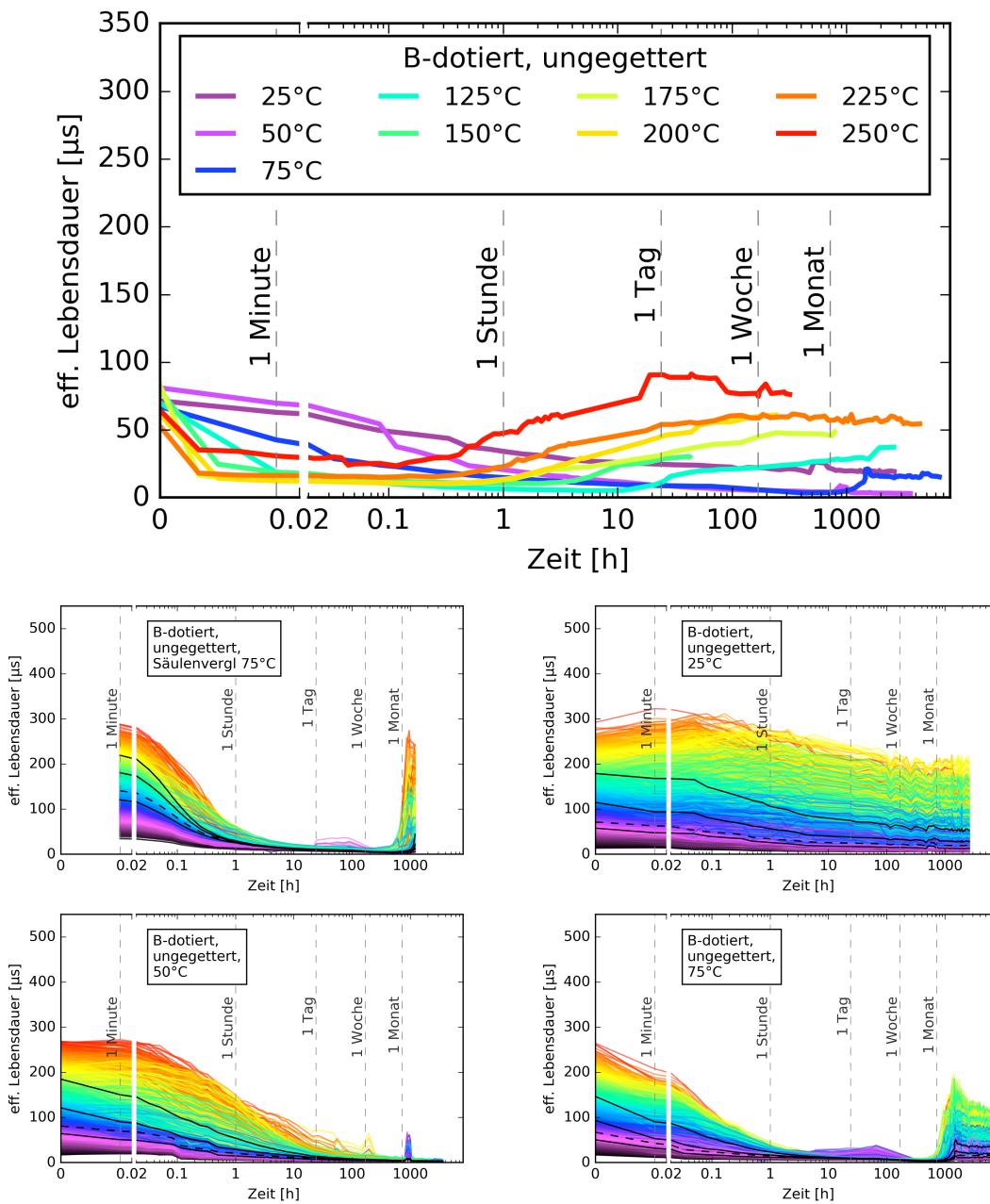
Anhang A

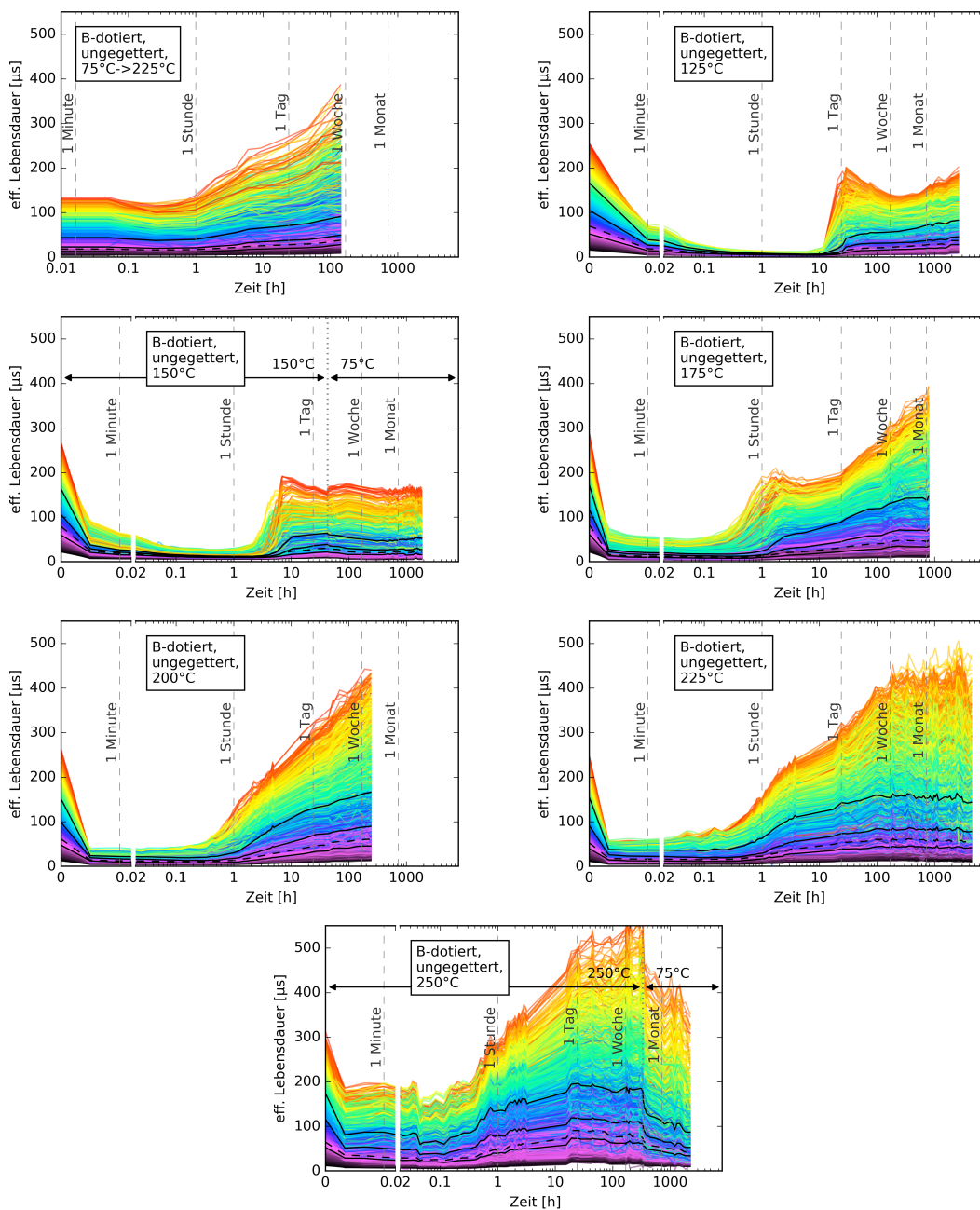
Übersicht der Messdaten

Nachfolgend wird eine Übersicht über die Messdaten gezeigt. Diese ist nach Dotierung sortiert und unterteilt, ob ein Getterschritt erfolgt ist. Zusätzlich zu den Lebensdauern in einzelnen Regionen der Proben (wie bei den bisher dargestellten Regenbogenplots) sind hier auch die 25%-Quartile, die 75%-Quartile sowie der Median der jeweiligen Messungen dargestellt. Diese Werte sind mit durchgezogenen, schwarzen Linien markiert. Des Weiteren ist der harmonische Mittelwert mit einer gestrichelten Linie eingezeichnet. Durch diese zusätzlichen Angaben ist es möglich, die Häufigkeitsverteilung der Lebensdauern wahrzunehmen, was mit den Regenbogenplots alleine nicht möglich ist.

A.1 B-dotierte, ungegetterte Proben

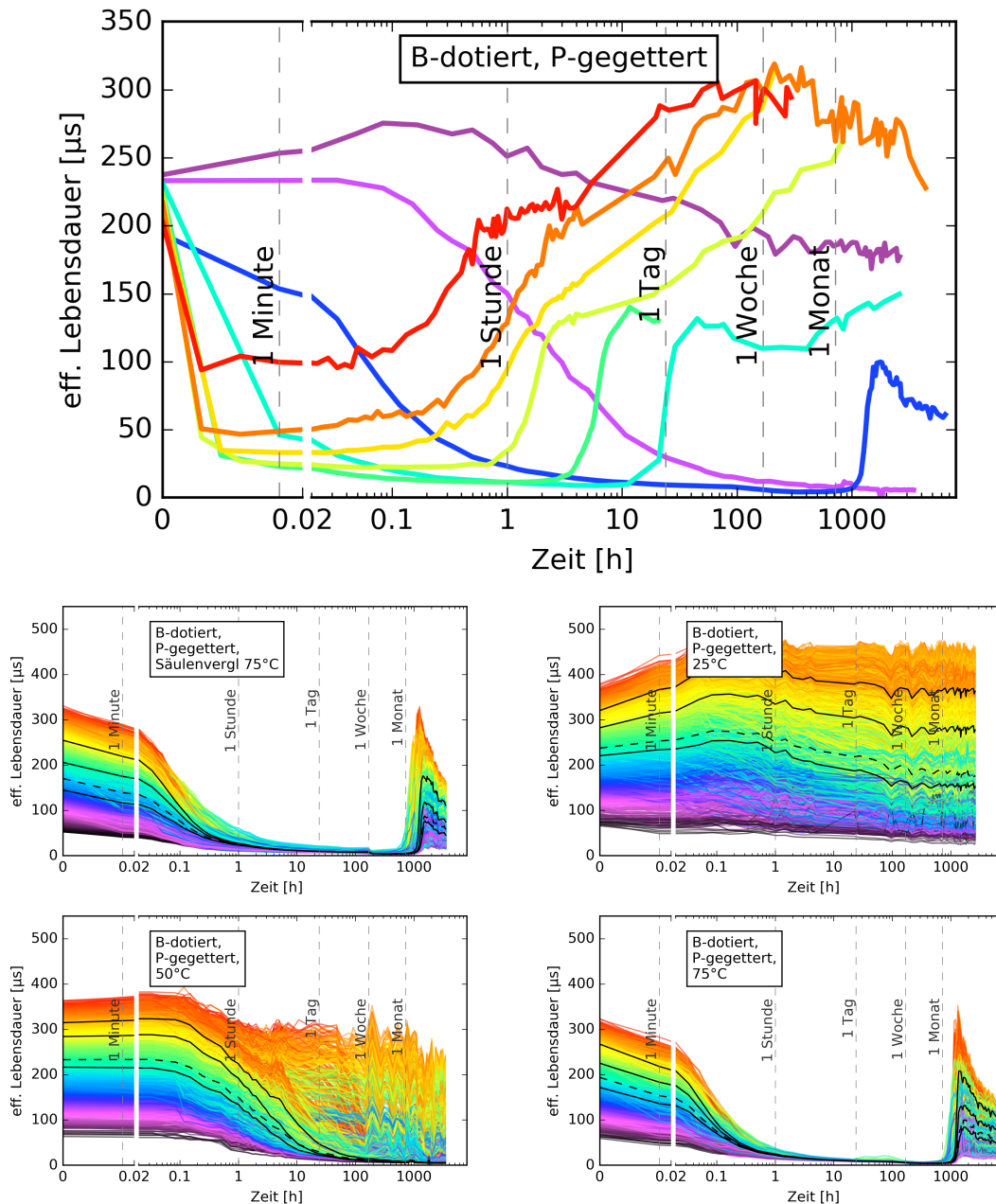
In diesem Abschnitt werden die Lebensdauern der B-dotierten, ungegetterten Proben dargestellt. Dazu wird zuerst ein Überblick anhand der harmonischen Mittelwerte gegeben. Anschließend werden die Regenbogenplots der einzelnen Proben gezeigt.

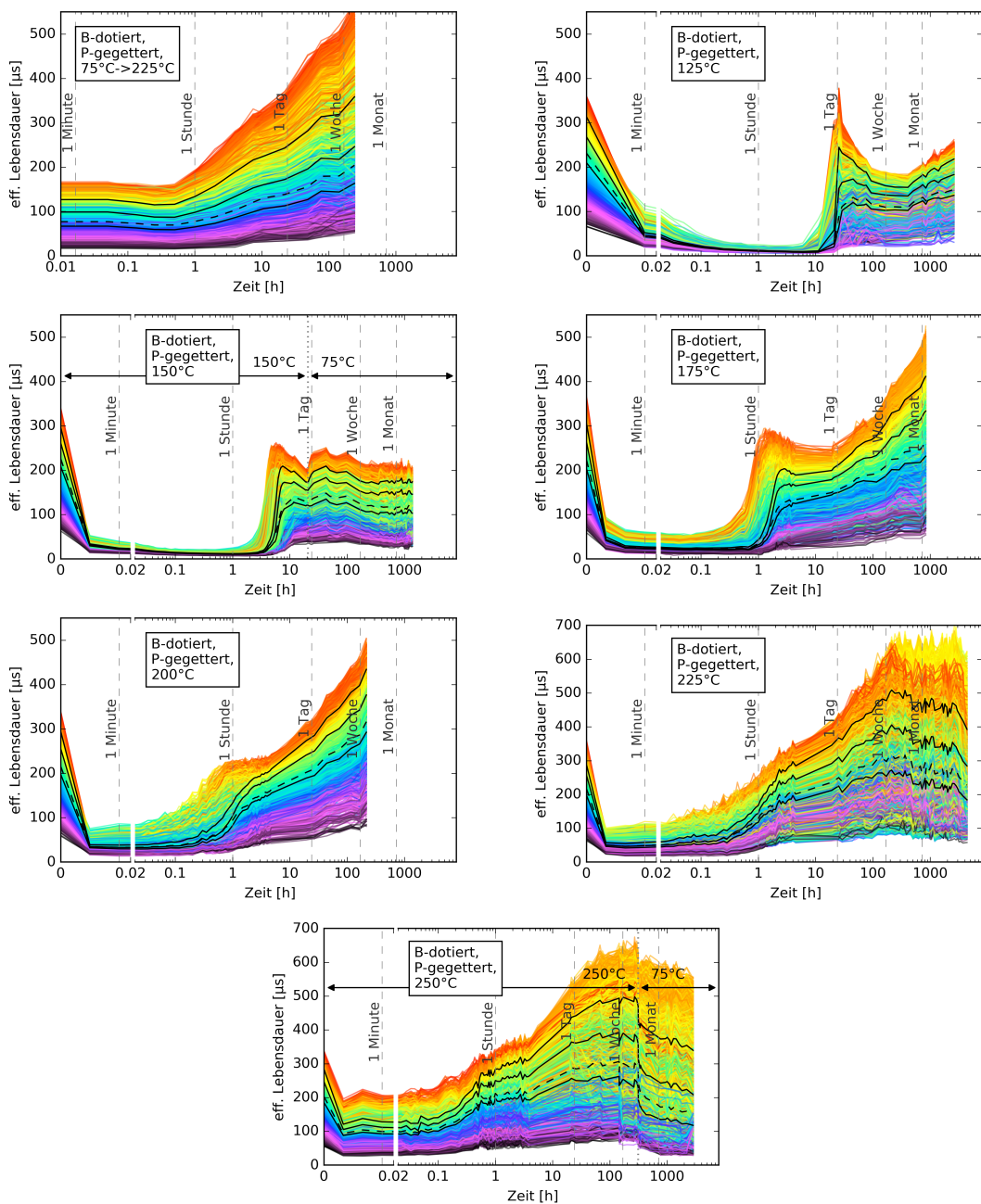




A.2 B-dotierte, P-gegetterte Proben

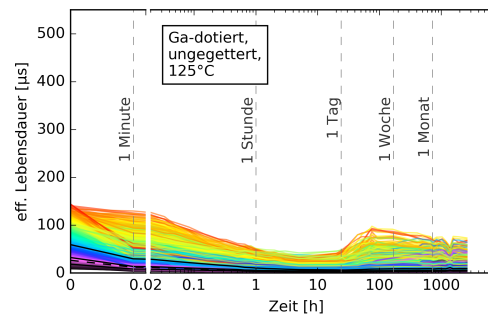
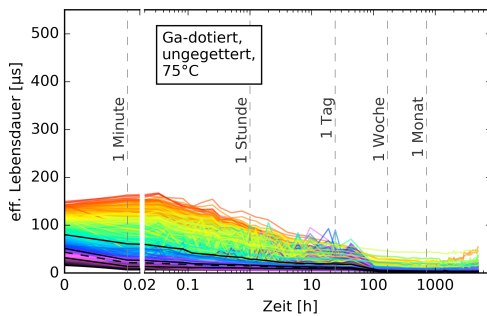
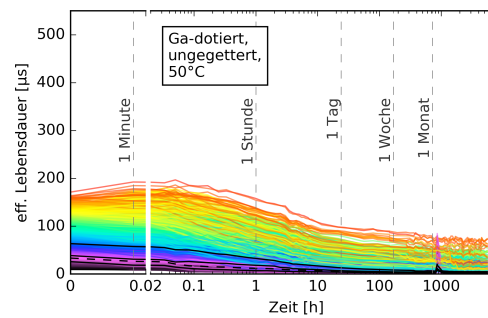
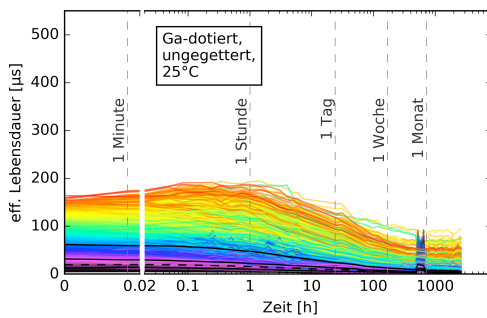
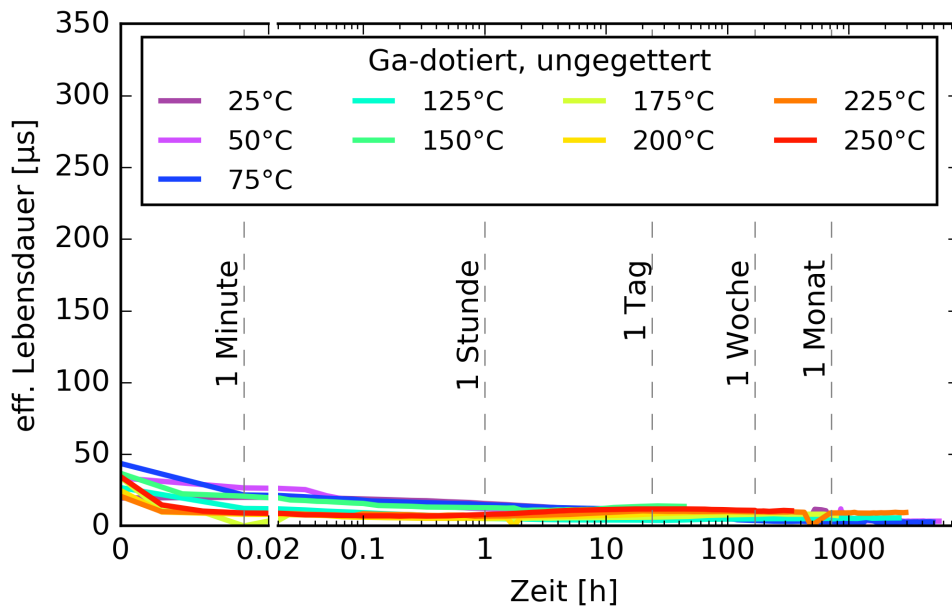
In diesem Abschnitt werden die Lebensdauern der B-dotierten, P-gegetterten Proben dargestellt. Dazu wird zuerst ein Überblick anhand der harmonischen Mittelwerte gegeben. Danach wird der Verlauf der Lebensdauer der einzelne Proben in Form von Regenbogenplots gezeigt.

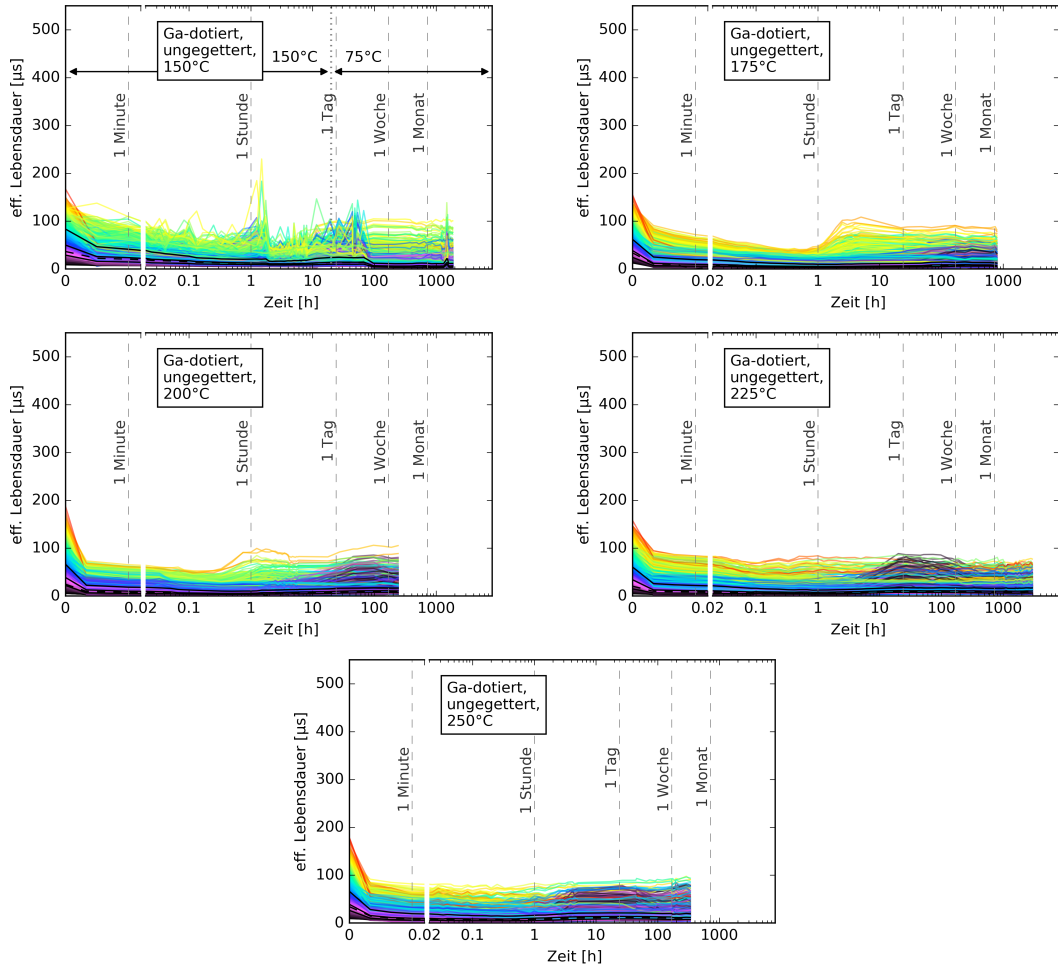




A.3 Ga-dotierte, ungegettete Proben

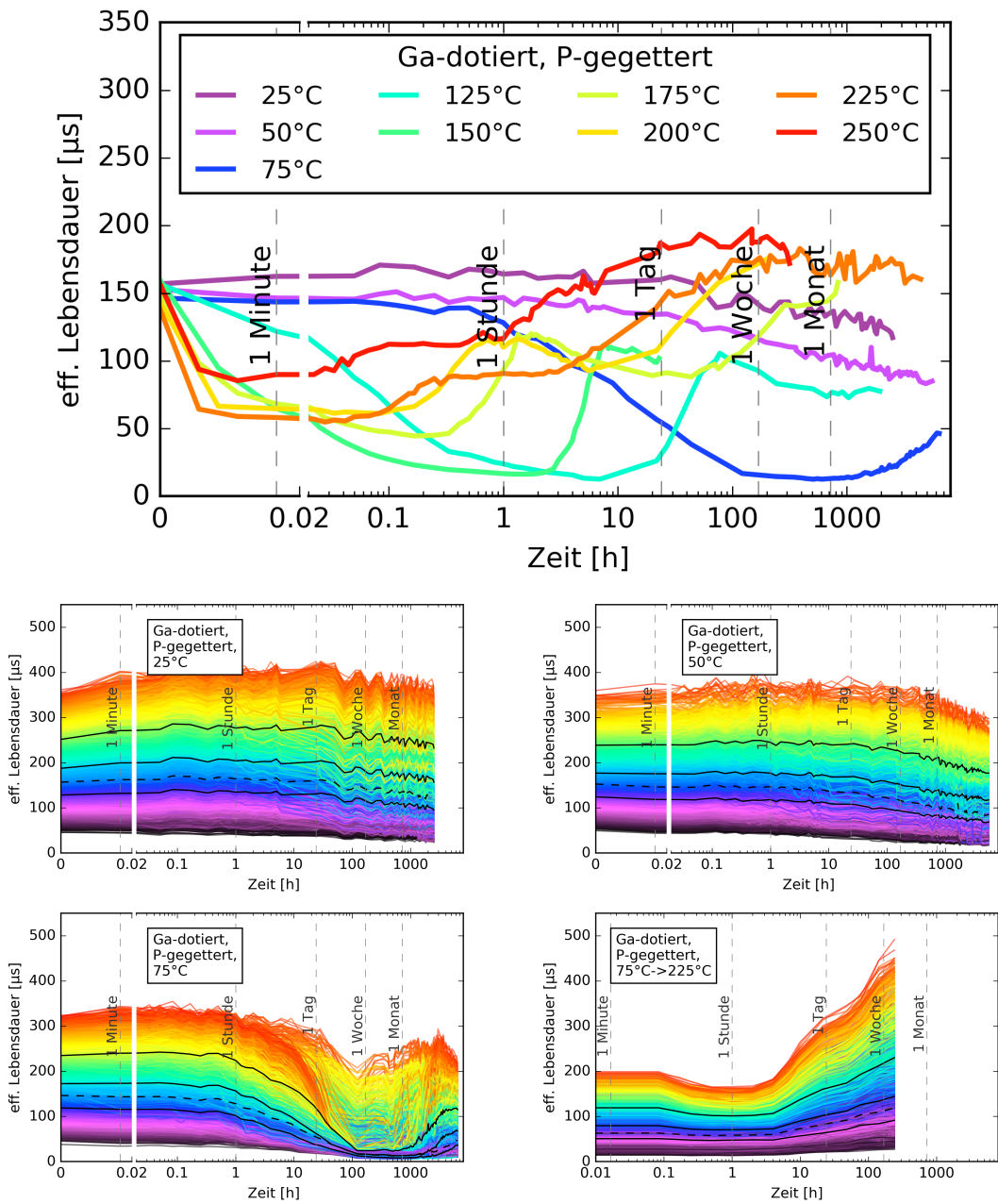
In diesem Abschnitt werden die Lebensdauern der Ga-dotierten, ungegetteten Proben dargestellt. Dazu wird zuerst ein Überblick anhand der harmonischen Mittelwerte gegeben. Gefolgt wird dieser von Regenbogenplots, die die Lebensdauern der einzelnen Proben darstellen.

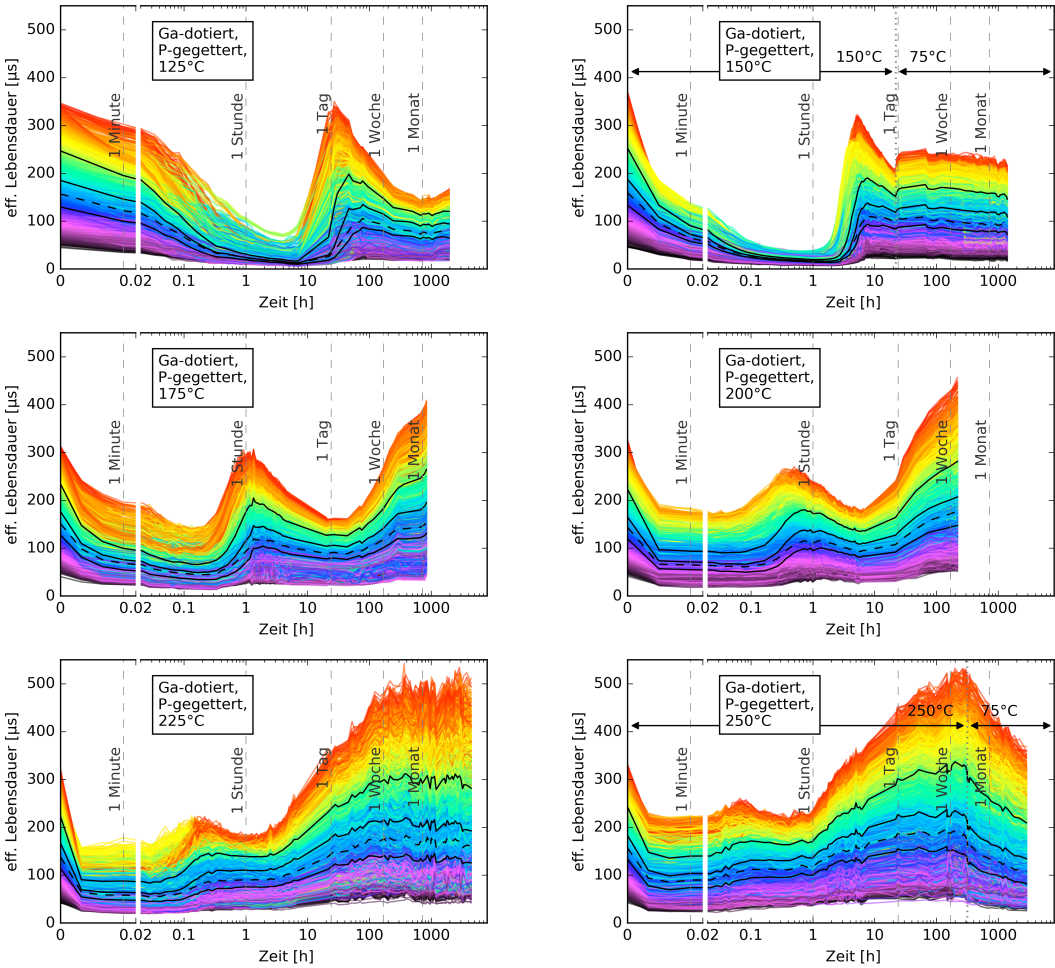




A.4 Ga-dotierte, P-gegettete Proben

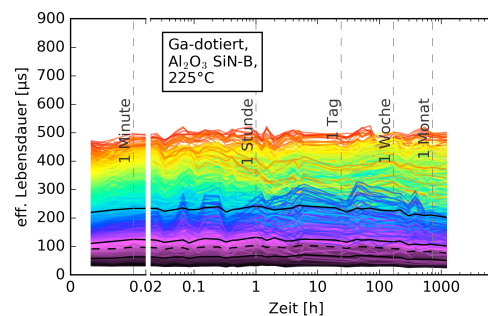
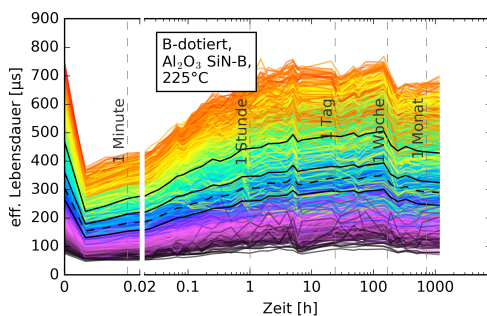
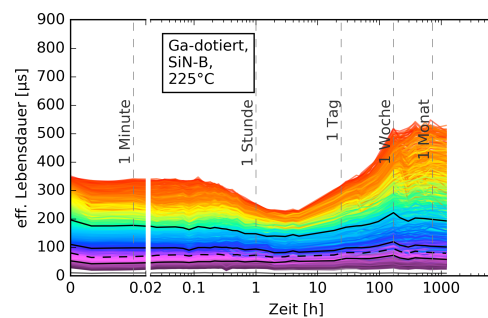
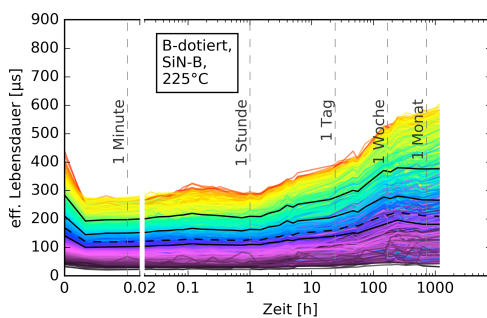
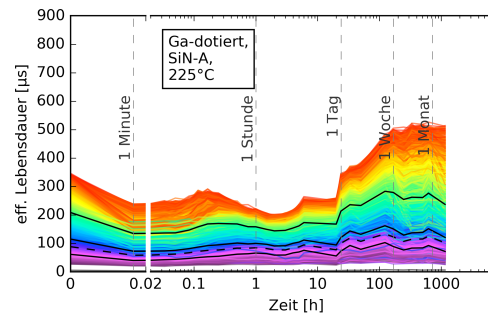
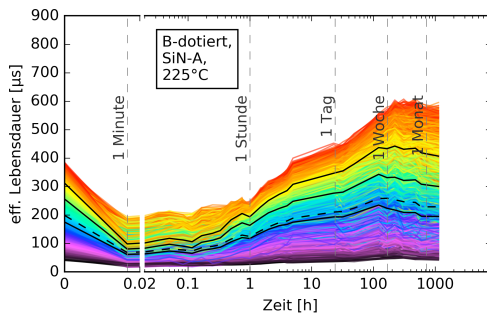
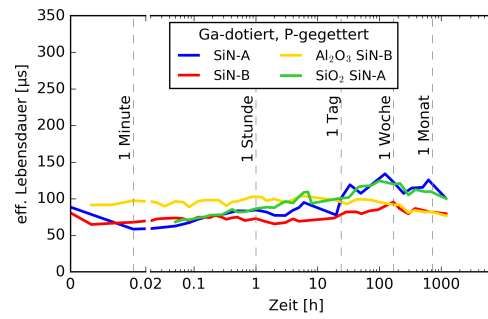
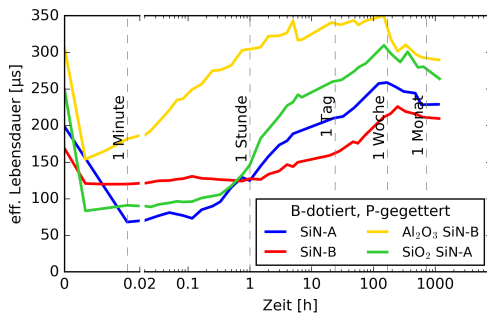
In diesem Abschnitt werden die Lebensdauern der Ga-dotierten, P-gegetteten Proben dargestellt. Dazu wird zuerst ein Überblick anhand der harmonischen Mittelwerte gegeben, der durch die danach folgenden Regenbogenplots der einzelnen Proben ergänzt wird.

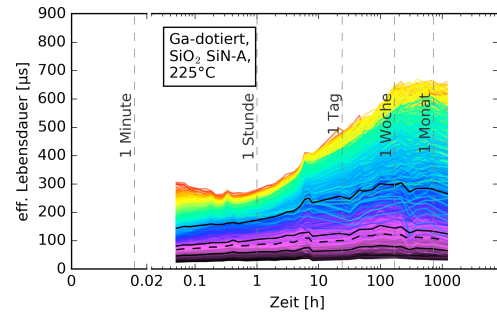
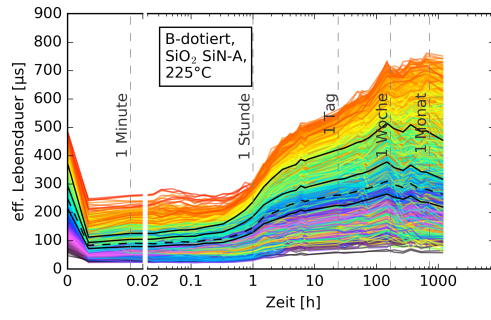




A.5 Proben mit unterschiedlicher Oberflächenpassivierung

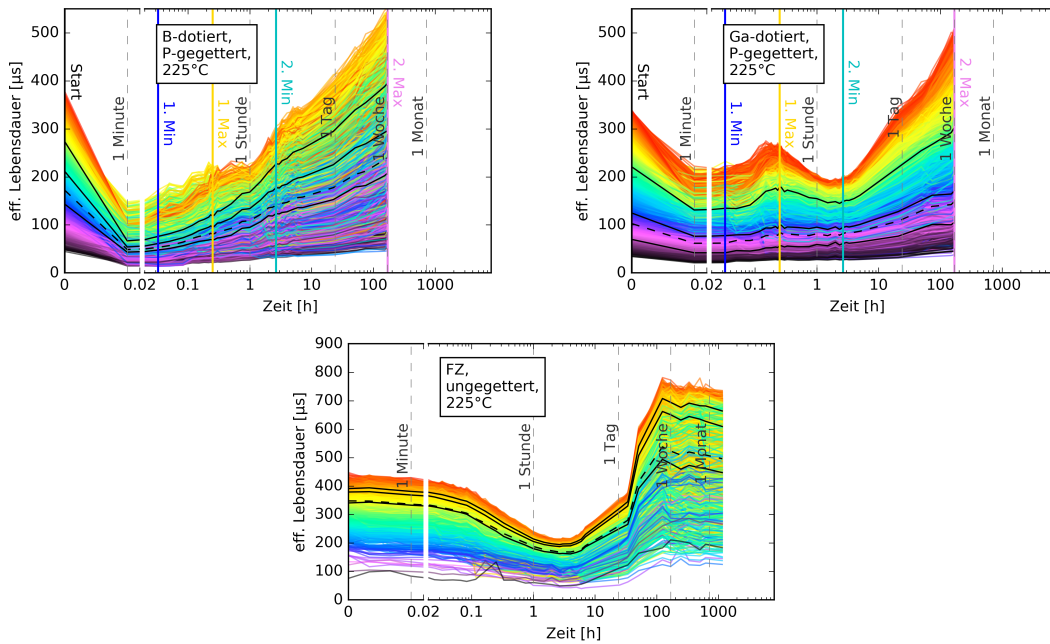
In diesem Abschnitt werden die Lebensdauern der B- und Ga-dotierten Proben mit unterschiedlichen Oberflächenpassivierungen dargestellt. Zuerst wird ein Überblick über die Proben anhand der harmonischen Mittelwerte gegeben. Die daran anschließenden Regenbogenplots zeigen die einzelnen Proben noch einmal genauer.





A.6 Zeitpunkte der nasschemischen Neupassivierung von Schwesterproben

In diesem Abschnitt werden die Lebensdauern der B- und Ga-dotierten Probe gezeigt, deren Schwesterproben eine nasschemische Neupassivierung erhalten haben. Die Zeitpunkte, an denen diese Schwesterproben neupassiviert worden sind, sind farblich gekennzeichnet. Auch ist die Probe aus Floatzone-Silizium gezeigt.



Literatur

- [1] *Aktionsprogramm Klimaschutz 2020. Kabinettsbeschluss vom 3. Dezember 2014.* Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB), 2014
- [2] S. Philipps und W. Warmuth. *Photovoltaics Report.* Fraunhofer ISE & PSE, 2016
- [3] International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV). *2016 Results.* 8th. 2017
- [4] K. Krauss u. a. *Light-induced Degradation of Silicon Solar Cells with Aluminium Oxide Passivated Rear Side.* In: *Energy Procedia* 77 (2015), S. 599–606
- [5] D. Skorcka u. a. *Spatially resolved degradation and regeneration kinetics in mc-Si.* In: *32nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition.* 2016, S. 643–646
- [6] K. Nakayashiki u. a. *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
- [7] F. Kersten 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
- [8] K. Krauss u. a. *Fast Regeneration Processes to Avoid Light-Induced Degradation in Multicrystalline Silicon Solar Cells.* In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 6.6 (2016), S. 1427–1431
- [9] W. W. Emmett. *The channels and waters of the upper Salmon River area, Idaho.* In: *Geological survey professional paper* 870-A (1975)
- [10] A. Luque. *Handbook of photovoltaic science and engineering.* Chichester Hoboken, NJ: Wiley, 2003
- [11] A. Smets u. a. *Solar energy: the physics and engineering of photovoltaic conversion, technologies and systems.* Cambridge, England: UIT Cambridge Ltd, 2016

- [12] M. Green. *Solar cells: operating principles, technology, and system applications*. Kensington, NSW: University of New South Wales, 1986
- [13] A. Goetzberger. *Sonnenenergie: Photovoltaik : Physik und Technologie der Solarzelle*. Stuttgart: Teubner, 1997
- [14] S. M. Sze. *Physics of semiconductor devices*. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2007
- [15] K. Mertens. *Photovoltaik : Lehrbuch zu Grundlagen, Technologie und Praxis*. München: Hanser, 2011
- [16] G. P. Willeke und E. R. Weber, Hrsg. *Advances in photovoltaics*. 1. Aufl. Bd. 90. Amsterdam: Academic Press, 2014
- [17] O. H. Duparc. *Pierre Auger – Lise Meitner: Comparative contributions to the Auger effect*. In: *International Journal of Materials Research* 100.9 (2009), S. 1162–1166
- [18] A. Fahrenbruch. *Fundamentals of solar cells: photovoltaic solar energy conversion*. New York: Academic Press, 1983
- [19] J. Giesecke. *Messung von Minoritätsladungsträger-Diffusionslängen in Silicium-Solarzellen mit Lumineszenzmethoden*. Diplomarbeit. Universität Konstanz, 2008
- [20] D. Kiliani. *Aufbau eines Lumineszenz-Messplatzes zur Charakterisierung von Solarzellen*. Diplomarbeit. Universität Konstanz, 2009
- [21] P. Würfel u. a. *Diffusion lengths of silicon solar cells from luminescence images*. In: *Journal of Applied Physics* 101.12 (2007), S. 123110
- [22] M. Fox. *Optical properties of solids*. Oxford New York: Oxford University Press, 2010
- [23] D. Kiliani. *Luminescence Imaging Techniques for Silicon Photovoltaics*. Dissertation. Konstanz: Universität Konstanz, 2013
- [24] D. Kiliani u. a. *Minority charge carrier lifetime mapping of crystalline silicon wafers by time-resolved photoluminescence imaging*. In: *Journal of Applied Physics* 110.5 (2011), S. 054508
- [25] R. Sinton u. a. *Quasi-steady-state photoconductance, a new method for solar cell material and device characterization*. In: *Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. 1996
- [26] A. Cuevas. *Lifetime studies of multikristalline silicon*. In: *Presented at NREL Conference*. 1998
- [27] Sinton Instruments. *WCT-120TS: Temperature Dependent Lifetime Measurement Product Note*. 2011

-
- [28] H. Fischer und W. Pschunder. *Investigation of photon and thermal induced changes in silicon solar cells*. In: *IEEE 10th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. 1973, S. 404–411
- [29] J. Schmidt u. a. *Investigation of carrier lifetime instabilities in Cz-grown silicon*. In: *Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. 1997, S. 13–18
- [30] K. Bothe u. a. *Fundamental boron-oxygen-related carrier lifetime limit in mono- and multicrystalline silicon*. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 13.4 (2005), S. 287–296
- [31] K. Bothe. *Oxygen-related trapping and Recombination centres in boron-doped crystalline silicon*. Dissertation. Universität Hannover, 2016
- [32] A. Herguth u. a. *Avoiding Boron-Oxygen related degradation in highly Boron doped CZ silicon*. In: *21st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*. 2006
- [33] S. Wilking u. a. *Influence of hydrogen on the regeneration of boron-oxygen related defects in crystalline silicon*. In: *Journal of Applied Physics* 113.19 (2013), S. 194503
- [34] B. Hallam u. a. *Direct transitions between states A and C in the boron-oxygen defect system - Fact or fiction?* In: *IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. 2016, S. 2430–2433
- [35] K. Ramspeck u. a. *Light Induced Degradation of Rear Passivated mc-Si Solar Cells*. In: *27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*. 2012, S. 861–865
- [36] J. Schmidt. *Effect of dissociation of iron-boron pairs in crystalline silicon on solar cell properties*. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 13.4 (2005), S. 325–331
- [37] 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
- [38] A. Istratov u. a. *Iron and its complexes in silicon*. In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 69.1 (1999), S. 13–44
- [39] D. Macdonald u. a. *Capture cross sections of the acceptor level of iron–boron pairs in p-type silicon by injection-level dependent lifetime measurements*. In: *Journal of Applied Physics* 89.12 (2001), S. 7932–7939
- [40] F. Fertig u. a. *Fully solderable large-area screen-printed Al-BSF p-type mc-Si solar cells from 100% solar grade feedstock yielding $\eta > 17\%$: Challenges and potential on cell and module level*. In: *27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*. 2012

- [41] F. Fertig u. a. *Light-induced degradation of PECVD aluminium oxide passivated silicon solar cells*. In: *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 9.1 (2014), S. 41–46
- [42] A. Zuschlag u. a. *Degradation and regeneration analysis in mc-Si*. In: *IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. 2016, S. 1051–1054
- [43] A. Zuschlag u. a. *Degradation and regeneration in mc-Si after different gettering steps*. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* (2016)
- [44] D. Bredemeier u. a. *Measures for eliminating light-induced lifetime degradation in multicrystalline silicon*. In: *32nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*. 2016, S. 504–506
- [45] R. Eberle u. a. *Firing temperature profile impact on light induced degradation in multicrystalline silicon*. In: *7th International Conference on Silicon Photovoltaics*. 2017
- [46] C. E. Chan u. a. *Rapid Stabilization of High-Performance Multicrystalline P-type Silicon PERC Cells*. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 6.6 (2016), S. 1473–1479
- [47] F. Kersten u. a. *Influence of Al₂O₃ and SiNx Passivation Layers on LeTID*. In: *Energy Procedia* 92 (2016), S. 828–832
- [48] T. Luka u. a. *Investigation of Light Induced Degradation of Multi-Crystalline PERC Cells*. In: *31st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*. 2015, S. 826–828
- [49] D. Bredemeier u. a. *Light-induced Lifetime Degradation in High-Performance Multicrystalline Silicon: Detailed Kinetics of the Defect Activation*. In: *7th International Conference on Silicon Photovoltaics*. 2017
- [50] D. Bredemeier u. a. *Understanding the Light-induced Lifetime Degradation and Regeneration in Multicrystalline Silicon*. In: *Energy Procedia* 92 (2016), S. 773–778
- [51] D. N. R. Payne u. a. *Acceleration and mitigation of carrier-induced degradation in p-type multi-crystalline silicon*. In: *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 10.3 (2016), S. 237–241
- [52] A. E. Morishige u. a. *Lifetime Spectroscopy Investigation of Light-Induced Degradation in p-type Multicrystalline Silicon PERC*. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 6.6 (2016), S. 1466–1472
- [53] J. Lindroos und H. Savin. *Review of light-induced degradation in crystalline silicon solar cells*. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 147 (2016), S. 115–126
- [54] D. Bredemeier u. a. *Lifetime degradation and regeneration in multicrystalline silicon under illumination at elevated temperature*. In: *AIP Advances* 6.3 (2016), S. 035119

- [55] J. H. v. Hoff. *Etudes de dynamique chimique*. Amsterdam: Frederik Muller, 1884, S. 114–118
- [56] S. Arrhenius. *Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren*. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 4 (1889), S. 226–248
- [57] J. G. Calvert. *Glossary of atmospheric chemistry terms (Recommendations 1990)*. In: *Pure and Applied Chemistry* 62.11 (1990), S. 2167–2219
- [58] J. Fichtner. *Funktionsweise der PECVD-Anlagen*. Persönliche Mitteilung. 2017
- [59] T. Lüder. *Passivierung von kristallinem Silizium mit Aluminiumoxid-Dünnschichten für Solarzellenanwendungen*. Dissertation. Konstanz: Universität Konstanz, 2014
- [60] T. Dullweber u. a. *19.4% -efficient Large Area Rear-passivated Screen-printed Silicon Solar Cells*. In: *26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*. 2011
- [61] Harry Gestigkeit GmbH. *PRÄZITHERM Präzisions-Heizplatten für Dauerbetrieb*.
- [62] A. Herguth und S. Wilking. *CASSANDRA – a tool for analysis and prediction of time resolved BO defect dynamic on lifetime and cell level*. In: *7th International Conference on Silicon Photovoltaics*. 2017
- [63] G. D. Evangelidis und E. Z. Psarakis. *Parametric Image Alignment Using Enhanced Correlation Coefficient Maximization*. In: *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence* 30.10 (2008), S. 1858–1865
- [64] D. Sperber u. a. *Temperature and Light-Induced Changes in Bulk and Passivation Quality of Boron-Doped Float-Zone Silicon Coated With SiNx:H*. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 7.2 (2017), S. 463–470
- [65] K. L. Pollock u. a. *Detailed Investigation of Surface Passivation Methods for Lifetime Measurements on P-Type Silicon Wafers*. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 2.1 (2012), S. 1–6
- [66] D. Sperber u. a. *Temperature and Light-Induced Changes in Bulk and Passivation Quality of Boron-Doped Float-Zone Silicon Coated With SiNx:H*. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 7.2 (2017), S. 463–470
- [67] D. Sperber u. a. *Bulk and surface instabilities in boron doped float-zone samples during light induced degradation treatments*. In: *7th International Conference on Silicon Photovoltaics*. 2017

Danksagung

Ich danke allen, die mich während meiner Zeit in der Photovoltaik-Gruppe so tatkräftig unterstützt haben.

Besonderer Dank geht an:

- **Prof. Dr. Giso Hahn** für die Vergabe dieses interessanten Themas, konstruktive Gespräche sowie das offene Ohr wenn ich Fragen hatte.
- **Prof. Dr. Johannes Boneberg** für die unkomplizierte Übernahme des Zweitgutachtens.
- **Annika Zuschlag** und **Daniel Skorka** für die freundliche Betreuung, die Hilfe im Verlauf des Experiments und bei der Auswertung der Daten sowie für das Korrekturlesen der Arbeit.
- **Sabine Stöcks** für die Unterstützung in allen organisatorischen Fragen.
- meine Bürokollegen **Johannes Fichtner** und **Martin Fleck** für die Siliziumnitridabscheidungen, sowie **Hermann Kromer** für die gute Arbeitsatmosphäre.
- **Lisa Mahlstädt** für die große Unterstützung bei der Herstellung der Proben.
- **Bärbel Rettenmaier** für den Aufbau der Degradations-/ Regenerationsplätze.
- meine Kollegen **Andreas Schmid** und **Christian Fischer** für die gute Zusammenarbeit und die gegenseitige Unterstützung.
- **Johannes Fichtner** und die Hiwis **Susanne Koch**, **Noemi Mundhaas** und **Clemens Winter** für die Unterstützung bei den Messungen.
- das Projekt **SolarLIFE**, aus dessen Rahmen das Probenmaterial stammt, und dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie für die finanzielle Unterstützung des Projekts (FKZ 0325763B).
- **Tobias Kemmer**, **Laura Link**, **Annabel Schöllhorn** und **Sabine Fritz** für das Korrekturlesen der Arbeit.
- meine **Eltern** für die finanzielle und sonstige Unterstützung, ohne die mein Studium nicht möglich wäre.
- meine Verlobte **Annabel Schöllhorn**, die immer ein offenes Ohr für mich hat.