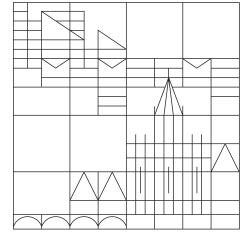


Universität Konstanz
Fachbereich Physik
Abteilung Photovoltaik



Diplomarbeit

Elektronenmikroskopische Analysen zur Rekombinationsaktivität in multikristallinem Silizium

verfasst von

Humphrey Morhenn

Erstgutachter: Prof. Dr. Giso Hahn

Zweitgutachter: Prof. Dr. Günter Schatz

Januar 2010

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Theoretische Grundlagen	3
1.1 Kristalldefekte und kristalline Grenzflächen	3
1.1.1 Punktdefekte	3
1.1.2 Liniendefekte	5
1.1.3 Flächendefekte	6
1.1.4 Volumendefekte	10
1.2 Die Solarzelle: Generation und Rekombination von Ladungsträgern	12
1.2.1 Generation	12
1.2.2 Rekombination	13
1.2.2.1 Band-Band Rekombination	15
Strahlende Rekombination	15
Auger-Rekombination	16
1.2.2.2 Störstellen Rekombination	17
Rekombination an Punktdefekten	17
Rekombination an Korngrenzen	22
Rekombination an Versetzungen	25
Oberflächenrekombination	25
1.3 Vermindern der Auswirkung von Defekten	28
1.3.1 Gettern	28
1.3.2 Wasserstoffpassivierung	30
2 Geräte und Messmethoden	33
2.1 Das Rasterelektronenmikroskop	33
2.1.1 Aufbau des Rasterelektronenmikroskops	33
2.1.2 Strahlerzeugung und Fokussierung	35
2.1.3 Bilderzeugung und Detektion	38
2.1.3.1 Signale im Rasterelektronenmikroskop	39
2.1.3.2 Der Inlens-Detektor	41
2.1.3.3 Der SE2-Detektor	42
2.2 EBSD	44
2.2.1 Entstehung von Beugungsbildern	45
2.2.2 EBSD-Datenanalyse	48
2.2.3 Orientierungskartographie	49
2.2.4 Probenpräparation und Messmethode für EBSD-Untersuchungen	50
2.3 EBIC	53
2.3.1 EBIC-Messprinzip	53
2.3.2 EBIC-Linienmessungen	55
2.3.3 Tieftemperatur-EBIC	57
2.3.4 EBIC-Probenpräparation und Messbedingungen	59

3 Experimente	61
3.1 Charakterisierung von kontaminiertem multikristallinem Silizium	61
3.1.1 Analyse der Einflüsse von Wasserstoffpassivierung und verlängertem Gettern auf prozessierte Solarzellen	61
3.1.2 Bestimmung des Einflusses verschiedener Prozessschritte	63
3.2 Untersuchung der Verteilungen von Korngrößen und Orientierungen von Korn- grenzen in Abhängigkeit von der Blockhöhe	64
4 Ergebnisse	67
4.1 Passivierbarkeit von Korngrenzen	67
4.1.1 Passivierbarkeit von Koinzidenzkorngrenzen	68
4.1.2 Passivierbarkeit von ungeordneten Korngrenzen	71
4.2 Einfluss verschiedener Prozessschritte auf die Materialqualität	74
4.2.1 Auswirkung einer Siliziumnitrid-Abscheidung	77
4.2.2 Auswirkung einer Phosphoroxychlorid-Diffusion	78
4.2.3 Effekt eines Temperaturschritts bzw. einer Siliziumnitrid-Abscheidung mit anschließender Phosphoroxychlorid-Diffusion	80
4.2.4 Effekt einer Phosphoroxychlorid-Diffusion mit anschließender Silizium- nitrid-Abscheidung	82
4.2.5 Betrachtung des Einflusses von Eisen bzw. Kupfer	84
4.3 Korn- und Korngrenzenstatistik in Abhängigkeit von der Blockhöhe	85
Zusammenfassung	89
Anhang A	91
Anhang B	97
Anhang C	99
Abkürzungsverzeichnis	101
Tabellenverzeichnis	103
Abbildungsverzeichnis	105
Literaturverzeichnis	107

Einleitung

Die Bereitstellung von Energie beruht hauptsächlich auf fossilen, und in geringem Maße auf nuklearen Brennstoffen. Die Reserven der nicht-erneuerbaren Energierohstoffe Erdöl, Erdgas, Kohle, Uran und Thorium betragen 2008 weltweit 38946 EJ [Rem09]. 2007 wurden weltweit 456,5 EJ Energie durch nicht-erneuerbare Rohstoffe verbraucht [Rem09]. Da der Energieverbrauch weiterhin steigen wird, ist es notwendig, alternative Energiequellen zu etablieren, die eine unabhängige und nachhaltige Energieversorgung garantieren.

Durch den photoelektrischen Effekt kann Sonnenenergie direkt in elektrische Energie umgewandelt werden. Auf diesem Prinzip basiert die Funktionsweise von Solarzellen. In Deutschland waren Ende 2008 etwa 5950 MW Solarleistung am Netz, knapp 2 GW mehr als im Vorjahr, wodurch 0,82% des Stromverbrauchs gedeckt wurden [Kno09]. Dieser Ausbau beruht allerdings auf Subventionen, da der Solarstrom preislich noch nicht mit dem Netzstrom konkurrieren kann. In den kommenden Jahren wird der Solarstrom weiterhin günstiger, denn „die Produktionskosten sind bereits rasant gefallen. Wenn die Hersteller mit ihrer teilweise extrem günstigen Herstellungstechnologie ihre riesigen Gewinnspannen an die Verbraucher weitergeben würden, sind Haushaltsstrompreise von etwa 20 Cent pro Kilowattstunde eigentlich schon heute möglich“ (Bernd Schüssler, Photon Europe) [Kun09].

Um günstigere Solarzellen zu produzieren, wird qualitativ minderwertigeres Ausgangsmaterial verwendet. Dazu gehört multikristallines Silizium, dieses ist preiswerter als monokristallines Silizium, was zu einem Kostenersparnis bei den fertigen Solarmodulen führt. Jedoch hat multikristallines Silizium charakteristische Nachteile, wodurch der Wirkungsgrad der Solarzelle reduziert wird. Es enthält Korngrenzen und andere Kristallfehler, vor allem jedoch Verunreinigungen in hohen Konzentrationen. An diesen Defekten kann ein großer Teil der durch Sonnenlicht generierten Überschussladungsträger rekombinieren und so für die Energiegewinnung verloren gehen.

2008 wurden 47,7% der produzierten Solarzellen aus blockgeggossenem multikristallinem Silizium hergestellt, die weltweite Zellenproduktion lag bei 7910 MW [Hir09]. Die Effizienz dieser Zellen ist dabei geringer als der Wirkungsgrad von monokristallinen Solarzellen, bedingt durch den schädlichen Einfluss der charakteristischen Defekte. Bei der Standard-Solarzellenprozessierung wird dieser Einfluss bereits durch verschiedene Prozessschritte verringert. Dabei wird ein Getterschritt und eine Wasserstoffpassivierung durchgeführt. Es ist bekannt, dass einerseits Korngrenzen unterschiedlich auf passivierende Prozesse reagieren, und andererseits die Reihenfolge dieser Prozesse von Bedeutung ist [Jun09, Zus09]. Allerdings wurden bisher kaum die verschiedenen Typen von Korngrenzen in Siliziums mit ihrer Rekombinationsaktivität systematisch verknüpft [Ihl96, Che04, Che05, Buo06b]. Die separate Betrachtung der Auswirkungen verschiedener Prozessschritte auf die Materialqualität ist ebenfalls Gegenstand aktueller Forschung.

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Interaktion von Defekten untereinander und die Auswirkung verschiedener Prozessschritte auf ausgedehnte Gitterdefekte untersucht werden. Dabei werden hauptsächlich Korngrenzen analysiert. Die Kenntnis über die Wechselwirkung von

Einleitung

Verunreinigungen mit verschiedenen orientierten Korngrenzen in Silizium könnte es in Zukunft ermöglichen, gezielt Prozesse zu entwickeln, um die Rekombinationsaktivität bestimmter Defekte zu minimieren.

Zur Charakterisierung der Proben wurde ein Rasterelektronenmikroskop benötigt. Dessen Inbetriebnahme und die Installation von zwei Zusatzdetektoren, mit welchen Kristallorientierungen (EBSD-Detektor) und die elektrische Aktivität von Defekten untersucht werden können (EBIC-Detektor), standen am Beginn der Diplomarbeit. Anschließend mussten zuverlässige Messparameter und eine geeignete Probenpräparation ermittelt werden. In diesem Zug wurde eine funktionsunfähige thermische Aufdampfanlage wieder instand gesetzt.

Die Arbeit ist in vier Kapitel unterteilt. Das erste Kapitel behandelt theoretische Grundlagen. Dabei werden zu Beginn verschiedene Defekte kristallographisch beschrieben. Zudem befasst sich das Kapitel auch mit der Generation und Rekombination von Ladungsträgern in Silizium. Anschließend werden die zwei Methoden des Getterns und der Wasserstoffpassivierung vorgestellt, mit welchen die Aktivität der Defekte verringert werden kann.

Im zweiten Kapitel wird der Aufbau und das Prinzip des verwendeten Rasterelektronenmikroskop Neon40 EsB der Firma *Carl Zeiss NTS GmbH* beschrieben. Weiterhin wird in diesem Kapitel auch die Funktionsweise und Verwendung des zusätzlich installierten EBSD- und EBIC-Detektors dargelegt.

Im dritten Kapitel werden die durchgeführten Experimente erläutert, deren Ergebnisse im vierten Kapitel diskutiert werden.

Den Abschluss dieser Arbeit bildet eine kurze Zusammenfassung der durchgeführten Experimente und der gewonnenen Ergebnisse. Dabei wird auch ein Ausblick auf zukünftige Untersuchungen vorgestellt.

1 Theoretische Grundlagen

1.1 Kristalldefekte und kristalline Grenzflächen

Reale Kristalle sind niemals fehlerfrei. Während ein idealer Kristall ein dreidimensionales, periodisches und unendlich ausgedehntes Gitter darstellt, ist ein realer Kristall durch diverse Kristalldefekte und durch seine endlichen Ausmaße gekennzeichnet. Baufehler können durch verschiedene Ursachen entstanden sein. So können Ionenimplantation, Dotierung oder auch der unbeabsichtigte Einbau von Fremdatomen Kristallfehler hervorrufen. Durch mechanische Belastungen, wie zum Beispiel Spannungen, lassen sich ebenfalls Ablenkungen vom thermodynamischen Gleichgewicht hervorrufen. Aufgrund von fehlenden Mechanismen kann das System allerdings von sich aus nicht mehr zur ursprünglichen Konfiguration zurückkehren.

In Abbildung 1.1 sind verschiedene Kristalldefekte dargestellt. Die verschiedenen Defekte, wie Leerstellen, interstitielle und substitutionelle Atome sowie Korngrenzen, werden im Folgenden anhand ihrer Ausdehnung klassifiziert und beschrieben. Dabei werden insbesondere die für diese Arbeit wichtigen Korngrenzen erläutert. Weiterführende Erläuterungen zu den verschiedenen Defekten können auch in [Hul01, Sut95] nachgelesen werden.

1.1.1 Punktdefekte

Bei nulldimensionalen Kristallfehlern, sog. Punktdefekten, handelt es sich um atomare Baufehler. Hier können drei Arten unterschieden werden, nämlich die Leerstellen, interstitielle Atome oder Fremdatome. Bei ersterem handelt es sich um einen unbesetzten Gitterplatz, interstitielle Atome besetzen Zwischengitterplätze. Fremdatome können hingegen sowohl Zwischengitterplätze belegen als auch einen Gitterplatz substitutionell belegen. Zwar stellen die statistische Verteilung von Atomen in Mischkristallen auch Punktdefekte dar [BO02], allerdings ist diese Betrachtung bei Silizium irrelevant und wird hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

Verunreinigungen bzw. Fremdatome werden meist bei der Halbleiter-Herstellung in den Kristall mit eingebaut. Selbst bei einem hochreinen Kristall mit 99,99999% Reinheitsgrad sind in einem Volumen von 1 cm^3 immer noch 10^{16} Fremdatome statistisch auf den Kristallgitterplätzen verteilt. Dabei haben die Fremdbausteine meistens eine andere Größe und eine unterschiedliche Bindungsenergie als die Atome der Struktur. Dadurch geht eine Gitterverzerrung von den Punktdefekten aus, da sich die Bindungen zu den Nachbaratomen an den Punktdefekt anpassen. Diese Deformation des Gitters ist auch in Abbildung 1.1 dargestellt.

Genauso wie Verunreinigungen nicht zu vermeiden sind, enthält jeder Kristall auch Leerstellen. Diese können an der Oberfläche entstanden sein und daraufhin ihren Gitterplatz mit anderen Atomen getauscht haben. Auf diese Weise können sie weit in den Kristall wandern. Solche Leerstellen werden auch als Schottky-Fehlernungen bezeichnet. Weiterhin kann auch ein Atom von seinem Gitterplatz auf einen Zwischengitterplatz gerückt sein und dabei eine Leerstelle im periodischen Gitter zurückgelassen haben. Ein solches Paar aus Leerstelle

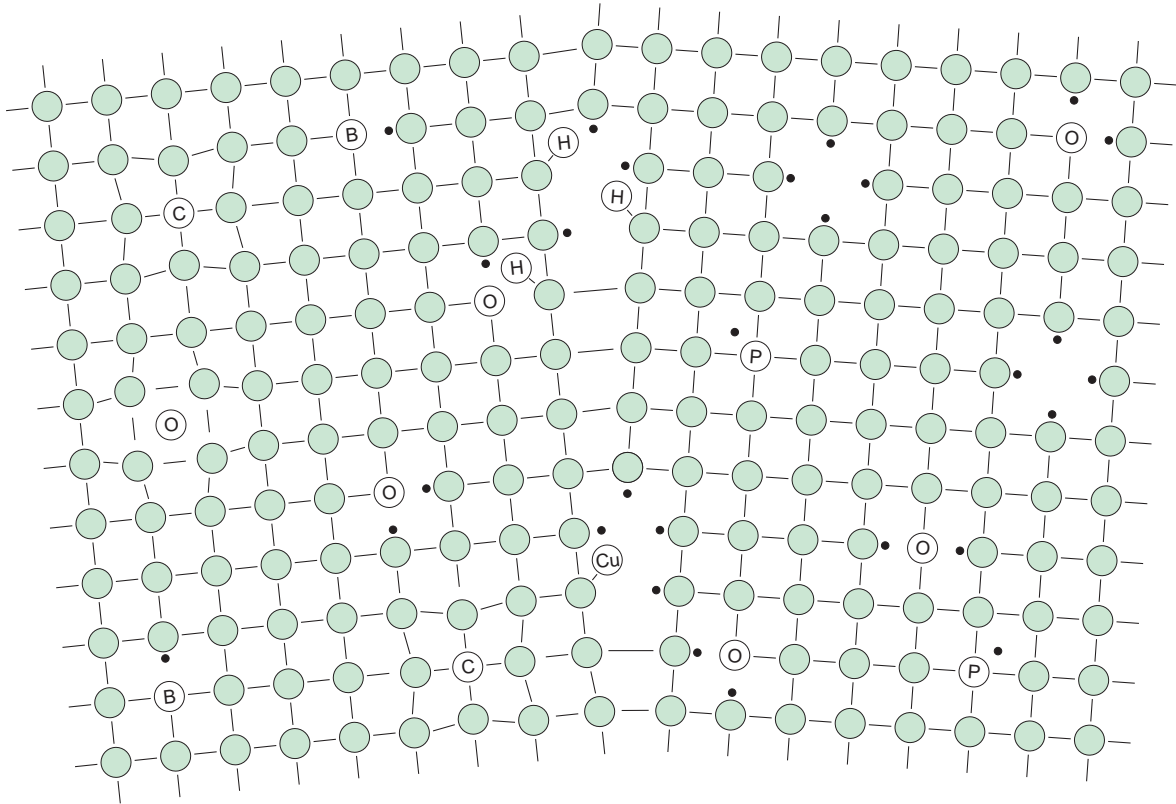


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung einer dekorierten Korngrenze. Zusätzlich sind in den Silizium-Atomen (grün) noch verschiedene Punktdefekte dargestellt. Ungesättigte Bindungen sind als Punkte dargestellt.

und Zwischengitteratom wird auch Frenkel-Fehlordnung genannt. Ob nun Schottky- oder Frenkel-Fehlordnungen auftreten, hängt von der Struktur, der Geometrie und den Bindungsverhältnissen des Kristalls, als auch von der Kristalltemperatur ab [BO02]. Für die Diffusion sind die Leerstellen wichtig, da der Fremdstoff über solche Plätze leicht in den Kristall eindringen und durch den Kristall wandern kann.

Aus der Grundrelation der Thermodynamik lässt sich berechnen, dass Punktdefekte, und dabei besonders Leerstellen, immer in nennenswerter Konzentration vorhanden sind [Got98]. Die Formierungsenergie E_B für Leerstellen liegt typischerweise unter 1 eV. Leerstellen können in einem homogenen Material im thermischen Gleichgewicht spontan gebildet werden, wobei die Gleichgewichtskonzentration c eines einzelnen Punktdefektes wie folgt von der Temperatur T abhängt [Bol82]:

$$c = \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{E_B}{k_B T}\right). \quad (1.1)$$

Mit c ist die Anzahl von Punktdefekten n pro N Atomen bezeichnet und k_B ist die Boltzmann-Konstante. Bei steigender Temperatur nimmt demnach die Zahl der Baufehler zu. Am absoluten Nullpunkt dürften sich zwar keine neuen Leerstellen mehr bilden, jedoch können bereits gebildete aufgrund mangelnder Beweglichkeit nicht mehr ausheilen.

Die Energie, die benötigt wird, um interstitielle Atome zu formieren, liegt im Bereich von 3–6 eV [Bol82]. Demnach sollten im thermischen Gleichgewicht keine interstitielle Atome

vorliegen. Sie entstehen vielmehr durch andere Prozesse, wie mechanische Verformung oder Bestrahlung.

Punktfehler sind in der Regel bewegliche Defekte. So bewegen sich Leerstellen, wenn ein Nachbaratom in die Leerstelle springt und dabei selbst eine Leerstelle zurücklässt. Interstitielle Atome können sich auf zwei Arten fortbewegen: Einerseits können die Atome selbstständig durch den Kristall laufen, andererseits können sie durch ständigen Platzwechsel mit anderen Atomen fortschreiten. Obwohl Leerstellen leichter gebildet werden, sind sie weniger beweglich als interstitielle Atome. Wenn sich ein Punktdefekt von einer stabilen, festen Position im Gitter zu einer anderen bewegt, so muss dabei ein Potentialberg überquert werden. Die Höhe dieses Potentials kann demnach ein Maß für die Aktivierungsenergie der Bewegung des Atoms sein.

1.1.2 Liniendefekte

Wenn der perfekte Kristall in einer Dimension gestört ist, der Baufehler also entlang einer Linie verläuft, so liegt eine Versetzung vor. Die Versetzungslinien lassen sich durch den Burgers-Vektor \vec{b} , welcher als Versetzungsvektor durch Vergleich des gestörten und ungestörten Gitters bestimmt werden kann [Wee92], in Stufen- und Schraubenversetzungen unterteilen. Bei ersteren steht der Burgers-Vektor senkrecht auf der Versetzungslinie. Bei einer Schraubenversetzung stehen Burgers-Vektor und Versetzungslinie parallel zueinander. Die Versetzung hat hierbei die Form einer Wendeltreppe. Zudem gibt es noch gemischte Versetzungen, die aus Stufen- und Schraubenversetzungen zusammengesetzt sind. Bei diesen stehen der Burgers-Vektor und die Versetzungslinie weder parallel noch senkrecht zueinander.

Durch den Einbau einer Versetzung kommt es zu einer Änderung der Kristallordnung. Dadurch wird auch eine elastische Verspannung des Gitters hervorgerufen, welche als elastische Verformung eines Hohlzylinders beschrieben werden kann. Mit dieser Spannung ist zugleich eine Energie E_{Vers} verbunden, welche sich durch das Hook'sche Gesetz mit dem Schubmodul G folgendermaßen berechnen lässt [Got98]:

$$E_{Vers} \cong \frac{1}{2} G \vec{b}^2. \quad (1.2)$$

Versetzungen können sich willkürlich im Kristall fortbewegen, es können jedoch zwei Grenzfälle unterschieden werden. Beim Gleiten bewegt sich die Versetzungslinie in die Richtung des Burgers-Vektors. Dabei bewegen sich die einzelnen Atome nur minimal – ein tatsächlicher Transport bzw. Diffusion liegt allerdings nicht vor. Prinzipiell kann eine Schraubenversetzung auf jeder Fläche durch die Versetzungslinie gleiten, da diese hier parallel zum Burgers-Vektor liegt.

Beim Klettern bewegt sich die Versetzung senkrecht zur Gleitebene. Dabei wird die zusätzliche Gitterebene, welche Grund für die Versetzung ist, verlängert oder verkürzt. Voraussetzung für diesen Prozess ist eine hinreichend hohe Temperatur oder starke Spannung, um die Diffusion der Atome zu ermöglichen. Demnach bewegen sich Versetzungen bei niedrigen Temperaturen ausschließlich durch Gleiten.

Für die Photovoltaik wird möglichst versetzungsarmes Silizium benötigt, da sonst die elektronischen Eigenschaften des Halbleiters gestört werden. Versetzungen entstehen meist durch thermische Spannungen bei Abkühlprozessen. Durch Glühen sollte der Kristall in den thermodynamischen günstigeren versetzungsfreien Zustand übergehen [Got98]. Allerdings wer-

den selbst in sorgfältig gezüchteten Kristallen Versetzungsdichten von 10^{10} cm^{-2} gemessen [Got98]. Der Grund hierfür ist, dass sich die bei der Kristallisation erzeugten Versetzungen in einem mechanischen Gleichgewicht befinden und sich kaum beseitigen lassen, da die hohen Temperaturen nicht mehr erreicht werden.

1.1.3 Flächendefekte

Flächenfehler beschreiben zweidimensionale Gitterfehler. Der „einfachste“ dieser Art ist die Oberfläche eines realen Kristalls. An dieser Fläche wird die Translationssymmetrie des Kristallgitters unterbrochen. Weitere Flächendefekte sind die Korngrenzen, Stapelfehler und Zwillingsgrenzen. Diese drei werden im Folgenden in Kürze beschrieben, dabei werden besonders die Korngrenzen näher betrachtet werden.

- *Korngrenzen:* Korngrenzen trennen Bereiche gleicher Kristallstruktur, die jedoch eine unterschiedliche Orientierung haben. Sie sind zwar die am längsten bekannten, jedoch auch die am wenigsten verstandenen Gitterfehler [Got98]. In Abbildung 1.2 ist eine (Kleinwinkel-)Korngrenze dargestellt, welche aus Stufenversetzungen besteht.

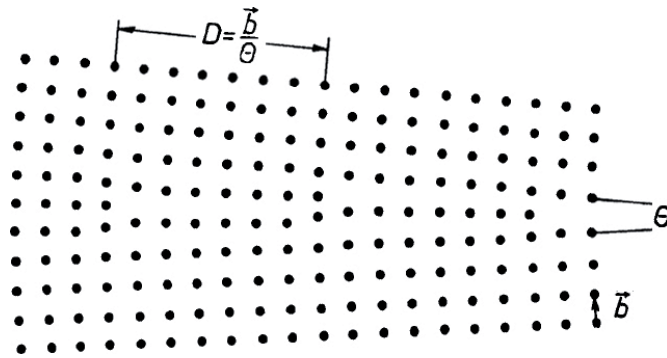


Abbildung 1.2: Korngrenze mit Neigungswinkel Θ , Burgers-Vektor \vec{b} und Abstand der Versetzungen D [BO02].

Um eine Korngrenze im zweidimensionalen Raum zu definieren, werden zwei Winkel und ein zweidimensionaler Translationsvektor, also vier Parameter, benötigt. Die Winkel beschreiben dabei die Orientierungsbeziehung der angrenzenden Körner zueinander sowie die Korngrenzenlage selbst. Im Dreidimensionalen sind bereits acht Parameter erforderlich: Dazu gehören zunächst drei Winkel für die Orientierungsbeziehung. Diese drei Eulerwinkel (ϕ_1, Φ, ϕ_2) beschreiben jeweils eine Drehung um bestimmte Achsen. In dieser Arbeit wird mit der sog. x-Konvention zur Beschreibung von Körnern gearbeitet. Dabei beschreibt der erste Eulerwinkel ϕ_1 eine Drehung um die z-Achse. Daraufhin folgt eine Rotation um die neue x-Achse, definiert durch den Winkel Φ . Die letzte Rotation erfolgt durch den Winkel ϕ_2 um die neue z-Achse. Mit dieser Transformation ist es möglich, jede Lage zu beschreiben. In diesem Fall kennzeichnen die drei Euler-Winkel eine Transformation, mit der die angrenzenden Kristallgitter ineinander überführt werden können. Zur Festlegung einer Korngrenze werden zudem noch zwei weitere Winkel benötigt, welche die räumliche Lage der Korngrenzebene bezüglich eines der angrenzenden Kristallgitter festlegen. Schließlich wird auch hier ein dreidimensionaler Translationsvektor benötigt, der die Verschiebung der beiden angrenzenden Kristallgitter zueinander beschreibt.

Anschaulich lässt sich die Orientierungsbeziehung zwischen zwei Körnern durch eine Drehachse und einen Drehwinkel vorstellen. Eine einfache Klassifizierung der Korngrenzen ist dabei durch die Abhängigkeit der Korngrenzebene vom Drehwinkel gegeben. Wenn diese senkrecht zueinander stehen, so wird von einer Drehkorngrenze gesprochen, liegen sie parallel zueinander, handelt es sich um eine Kippkorngrenze. Diese Unterteilung ist schematisch in Abbildung 1.3 dargestellt.

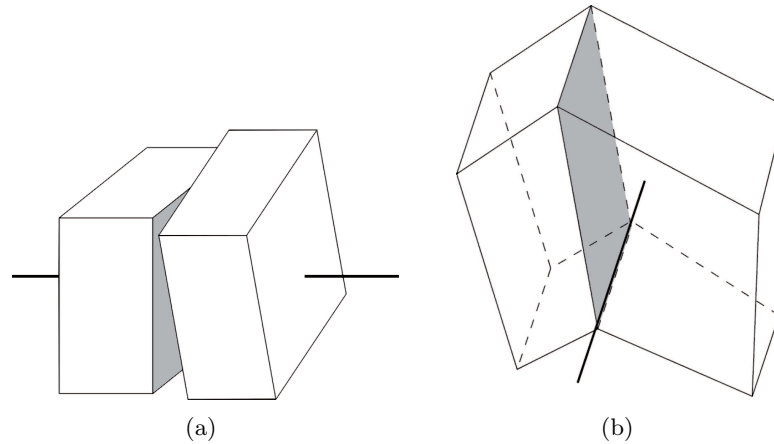


Abbildung 1.3: (a) Drehkorngrenze mit Korngrenzebene (grau) senkrecht zur Drehachse. (b) Kippkorngrenze mit Korngrenzebene (grau) parallel zur Kippachse.

In Abbildung 1.2 ist eine Kleinwinkelkippkorngrenze zu sehen. Als solche werden Korngrenzen bezeichnet, die komplett aus Versetzungen aufgebaut sind und somit nur einen kleinen Orientierungsunterschied zwischen den Körnern aufweisen. Wenn die Korngrenze nur durch eine Reihe von Versetzungen mit gleichem Burgers-Vektor \vec{b} gebildet wird, so ist diese symmetrisch. Hingegen ist eine Kleinwinkelkippkorngrenze unsymmetrisch, wenn sie aus mehreren Scharen von Versetzungen generiert wird. Dabei müssen die Burgers-Vektoren der Versetzungen allerdings senkrecht zueinander stehen. Ebenso werden Kleinwinkeldrehkorngrenzen aus mindestens zwei Scharen von Schraubenversetzungen aufgebaut [Got98].

Da bei Kleinwinkelkorngrenzen der Abstand der Versetzungen D viel größer als der Burgers-Vektor ist, gilt für den Drehwinkel Θ näherungsweise: $\vec{b}/D \approx \Theta$ (vergleiche Abbildung 1.2). Somit verändert sich der Winkel quasi-kontinuierlich. Für größere Winkel ist dies nicht mehr zutreffend. Wenn sich beispielsweise eine Versetzung nach vier Atomabständen wiederholt ($D = 4\vec{b}$), so beträgt der Orientierungsunterschied $\Theta = 14,3^\circ$. Für $D = 3\vec{b}$ beträgt dieser Winkel bereits $19,2^\circ$. Korngrenzen mit einem Orientierungswinkel von über 15° werden als Großwinkelkorngrenzen bezeichnet [Got98]. Diese können nicht mehr ausschließlich aus Versetzungen aufgebaut sein.

Theoretisch sind beliebige Winkel zwischen den angrenzenden Körnern möglich, allerdings gibt es energetisch günstige Lagen, welche das System bevorzugt. In einem Kristallgitter sind die Atome auf bestimmten Positionen angeordnet, wodurch ein Minimum der Energie vorliegt. An einer Korngrenze ist es demnach besonders günstig, wenn einige Atomebenen der angrenzenden Gitter stetig und unverzerrt in die Korngrenze fortgesetzt werden können [Got98]. Dies ist nur bei bestimmten Orientierungsbeziehungen der beteiligten Kristallgitter möglich. Die Atome, die beiden Gittern gleichzeitig angehören, werden Koinzidenzgitterpunkte genannt. Aufgrund der Periodizität der Körner

wird durch die Koinzidenzgitterpunkte ein neues periodisches Gitter aufgespannt (siehe Abbildung 1.4). Dieses Gitter wird als Koinzidenzgitter (CSL: coincidence site lattice) bezeichnet. Die Elementarzelle (EZ) dieses Gitters ist größer als die des Kristallgitters. Somit kann die Größe bzw. Dichte des CSL wie folgt definiert werden [Got98]:

$$\Sigma = \frac{\text{Volumen der EZ des CSL}}{\text{Volumen der EZ des Kristallgitters}} \quad (1.3)$$

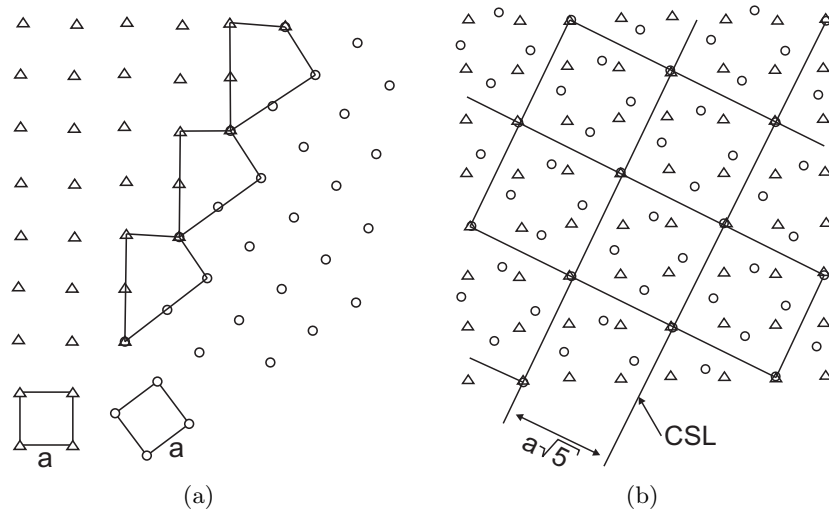


Abbildung 1.4: (a) Grenzfläche von zwei unterschiedlich orientierten Kristallgittern und (b) deren Überlagerung, wodurch ein Koinzidenzgitter formiert wird.

In Abbildung 1.4 sind die beiden Kristallgitter um $36,86^\circ$ zueinander verdreht, sodass das Volumen des Koinzidenzgitters $a(a\sqrt{5})^2$ beträgt. Daraus folgt $\Sigma = 5$, dass heißt jeder fünfte Gitterplatz ist ein Koinzidenzgitterpunkt. Somit liegt als Grenzfläche zwischen den beiden Kristallgittern eine $\Sigma 5$ -Korngrenze vor. Im Folgenden werden alle Korngrenzen, die viele Koinzidenzgitterpunkte zulassen, als Koinzidenzkorngrenzen bezeichnet und durch ihren Σ -Wert beschrieben.

Aus der Definition 1.3 folgt, dass Σ immer ganzzahlig und ungerade sein muss. Je kleiner der Wert ist, desto besser ist die Koinzidenzkorngrenze geordnet. So können Kleinwinkelkorngrenzen annähernd als $\Sigma 1$ -Korngrenzen bezeichnet werden, da bei dem geringen Orientierungsunterschied zwischen den angrenzenden Körnern jedes Atom einen Koinzidenzpunkt darstellt.

Eine Korngrenze ist bemüht, durch möglichst viele Koinzidenzgitterpunkte zu verlaufen. Wie in Tabelle 1.1 zu sehen ist, treten Koinzidenzgitter nur bei bestimmten Orientierungsbeziehungen auf, sodass sich Σ nicht kontinuierlich mit dem Drehwinkel Θ ändert. Bei einer Abweichung von diesen Rotationsbeziehungen geht die Koinzidenz sofort verloren. Um das Koinzidenzgitter dennoch bei solchen Abweichungen aufrecht zu erhalten, können Versetzungen in die Großwinkelkorngrenzen eingebaut werden. Um die Energie der Versetzung minimal zu halten, sollte der Burgers-Vektor klein sein (vergleiche Formel 1.2). Da nur die Dichte der Koinzidenzpunkte erhalten bleiben muss, ist es nicht nötig, diese Punkte an ihren Orten zu halten. Somit sind sehr kleine Burgers-Vektoren realisierbar, die weitaus kleiner sind als die Gittervektoren des Koinzidenz- oder Kristallgitters.

Tabelle 1.1: Winkel (Θ), Rotationsachsen (uvw) und Eulerwinkel (ϕ_1, Φ, ϕ_2) einiger CSL-Korngrenzen.

Σ	Θ	uvw	ϕ_1	Φ	ϕ_2
3	60°	111	45°	70,53°	45°
5	36,86°	100	0°	90°	36,86°
7	38,21°	111	26,56°	73,4°	63,44°
9	38,94°	110	26,56°	83,62°	26,56°
11	50,47°	110	33,68°	79,53°	33,68°
13a	22,62°	100	0°	90°	22,62°
13b	27,79°	111	19,43°	76,66°	71,57°
15	48,19°	210	19,65°	82,33°	42,27°
17a	28,07°	100	0°	90°	28,07°
17b	61,9°	221	45°	86,63°	45°
19a	26,53°	110	18,44°	89,68°	18,44°
19b	46,8°	111	33,69°	71,59°	56,31°
21a	21,78°	111	14,03°	79,02°	75,97°
21b	44,41°	211	22,83°	79,02°	50,91°
23	40,45°	311	15,25°	82,51°	52,13°
25a	16,26°	100	0°	90°	16,26°
25b	51,68°	331	36,87°	90°	53,13°
27a	31,59°	110	21,8°	85,75°	21,8°
27b	35,43°	210	15,07°	85,75°	31,33°

Korngrenzen in Silizium entstehen generell beim Kristallwachstum aus der Schmelze. Multikristallines Silizium wird durch das Blockgussverfahren mit gerichteter Erstarrung gewonnen [Lew95]. Dabei bilden sich Keime an mehreren Stellen und wachsen fortlaufend zu Kristalliten heran, bis diese irgendwann aneinanderstoßen. Wenn die Körner eine unterschiedliche Orientierung haben und zudem keine Energie zur Rekristallisation aufgebracht wird, ist die Kristallstruktur an der Grenzfläche gestört. Diese Fläche wird als Korngrenze bezeichnet. Das weitere Kristallwachstum findet nun nur noch in eine Richtung statt, wodurch das Silizium faserförmig kristallisiert. Der Durchmesser der Körner liegt in etwa zwischen 0,1 und 1 cm. Im günstigsten Fall sind die Fasern so hoch wie der fertige Block. Wenn dieser senkrecht zur Kristallisationsrichtung in Scheiben (Wafeln) geschnitten wird, befinden sich Korngrenzen in den Wafeln, die nahezu senkrecht zur Oberfläche verlaufen (kolumnares Kristallwachstum).

Grundsätzlich besteht eine Korngrenze aus vielen gedehnten oder nicht abgesättigten Bindungen. An letzteren können sich leicht Fremdstoffe anlagern, wie auch in Abbildung 1.1 dargestellt ist. In diesem Fall bezeichnet man diese Korngrenze als dekoriert. In Abbildung 1.1 ist ebenso zu erkennen, wie Wasserstoff gedehnte Bindungen aufbricht und sich an die nicht abgesättigten Bindungen anlagern kann. Diese sogenannte Wasserstoffpassivierung wird in Abschnitt 1.3.2 näher beschrieben.

- *Zwillingsgrenzen:* Mit einem Zwilling werden zwei miteinander verwachsene Kristallbereiche beschrieben, die symmetrisch zueinander liegen. Symmetrieelemente für die beiden Zwillingsbereiche sind entweder die Spiegelebene oder eine 2-zählige Drehachse [BO02]. Wenn die Körner durch eine Spiegelebene getrennt sind, handelt es sich bei

dieser Ebene um eine symmetrische Kippkorngrenze. Die Spiegelebenen sind in der Regel dichtgepackt, sodass für bestimmte Orientierungen die Korngrenzenenergie ein sehr tiefes Minimum einnehmen kann. Eine Zwillingsgrenze entsteht, wenn die Stapelfolge ...ABCABC... zu ...ABCBA... geändert wird. An dieser Grenze müssen sich bei der Kristallisation nur zwei Atome richtig anpassen, deshalb entstehen entlang von Zwillingsgrenzen bevorzugte Wachstumsrichtungen [Kah01]. Bei einer $\Sigma 3$ -Korngrenze mit $\{111\}$ -Grenzfläche handelt es sich um eine Zwillingskorngrenze.

- *Stapelfehler*: Stapelfehler bezeichnen Unregelmäßigkeiten im Aufbau der Atomschichten, die besonders bei der kubisch und hexagonal dichtesten Kugelpackung auftreten können. Ein Beispiel für einen solchen Fehler ist, wenn die Schichtenfolge ...ABCABC... folgendermaßen unterbrochen wird: ...ABCBCABC... (intrinsisch) oder ...ABCBABC... (extrinsisch). Beim intrinsischen Stapelfehler fehlt eine Gitterebene, beim extrinsischen ist eine zusätzliche Ebene eingefügt. Stapelfehler können häufig auftreten und sind meist nur schwer zu vermeiden. Bei der Oxidation von Silizium können zudem sogenannte oxidationsinduzierte Stapelfehler entstehen.

Derartige Gitterfehler lassen sich durch die sorgfältige Zucht von Einkristallen vermeiden. Zur Herstellung von monokristallinem Silizium existieren verschiedene Methoden. Meistens wird das Czochralski (CZ)-Verfahren eingesetzt, bei dem einkristallines Silizium an einem Impfkristall langsam aus einer Schmelze gezogen wird [Gre98]. Eine weitere Methode ist das sogenannte Zonenziehverfahren. Hierbei wird ein polykristalliner Stab an einem Ende ebenfalls an einem monokristallinen Impfkristall angeschmolzen und anschließend diese Schmelzone mehrmals durch das Material gezogen. Beim Abkühlen rekristallisiert das Silizium in einkristalliner Form [Goe97]. Beide Methoden sind sehr aufwendig und somit relativ teuer. Um in der Photovoltaik Kosten einzusparen, werden überwiegend günstigere Technologien zur Silizium-Herstellung angewendet, wie zum Beispiel das Blockgussverfahren, wodurch allerdings qualitativ weniger hochwertiges Material gewonnen wird. Eine weitere Methode besteht darin, Wafer direkt aus der Schmelze zu ziehen, wodurch sogenanntes Foliensilizium gewonnen wird.

1.1.4 Volumendefekte

Volumendefekte sind dreidimensionale Gitterfehler im Inneren des Kristalls. Diese stellen vollständige Fremdphasen in einem Kristall dar. Dazu zählen zunächst Poren, womit Hohlräume bezeichnet werden, die mit Gas oder Flüssigkeit gefüllt sein können. Wenn feste Fremdphasen in einem Kristall eingebaut sind, werden diese als Einschlüsse charakterisiert. Ein weiterer Volumendefekt sind Ausscheidungen, bei welcher die Fremdphase aus dem Kristall ausgeschieden wird. Dies kann auftreten, wenn beim Abkühlen einer festen Lösung die Minderheitenkomponente eine eigene Phase im Inneren des Kristalls bildet. Direkt nach dem Erstarren einer Schmelze sind somit noch keine Ausscheidungen vorhanden. Je nachdem, ob die Fremdatome zur Ausscheidung hin- oder von ihr wegdiffundieren, können diese wachsen oder schrumpfen.

Da Volumenfehler meistens das angrenzende Kristallgitter verzerren, treten häufig niederdimensionale Gitterfehler wie Korngrenzen oder Versetzungen zusammen mit Volumendefekten auf. In Silizium werden vor allem Ausscheidungen von Fremdatomen beobachtet. Dabei sind unter anderem Sauerstoffausscheidungen im Volumen von besonderem Interesse, da diese als Getterzentren für metallische Verunreinigungen wirken [Hut02]. Der Gettermechanismus, welcher verwendet wird, um die Materialqualität zu steigern, wird in Abschnitt 1.3.1 näher

1.1 Kristalldefekte und kristalline Grenzflächen

beschrieben.

1.2 Die Solarzelle: Generation und Rekombination von Ladungsträgern

Die Solarzelle dient dem Zweck, Strahlungsenergie in elektrische Energie zu konvertieren. Die Funktionsweise dieses Bauelements kann in gängigen Büchern wie [Wür00, Goe97] nachgelesen werden. Grundvoraussetzung für die Erzeugung von Energie aus Solarzellen ist dabei die Generation von freien Ladungsträgern. Allerdings rekombinieren die Ladungsträger teilweise und gehen damit für die Energiegewinnung verloren, wodurch der Wirkungsgrad der Zelle begrenzt wird. Die Ladungsträgerlebensdauer ist ein entscheidender Parameter zur Beschreibung des Materials. In den folgenden Abschnitten werden die Aspekte der Generation und Rekombination näher erläutert.

1.2.1 Generation

Im Gegensatz zu Metallen weisen Halbleiter ein Absorptionsverhalten auf, welches durch eine Absorptionskante gekennzeichnet ist. Es können nur Lichtquanten absorbiert werden, deren Energie größer ist als die Bandlücke des Materials. Dagegen hat langwelligeres Licht zu wenig Energie, um in Silizium absorbiert zu werden, dessen Absorptionskante bei etwa $\lambda \simeq 1,11 \mu\text{m}$.

Bei der sogenannten Gittergrundabsorption, welche die Absorption in Halbleitern definiert, wird das Photon vernichtet und ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben. Im Zuge dessen wird ein Loch im Valenzband zurückgelassen. Von besonderer Bedeutung bei solch einem Übergang ist sowohl die Energieerhaltung als auch die Impulserhaltung, wobei das Photon einen vernachlässigbaren kleinen Impuls hat.

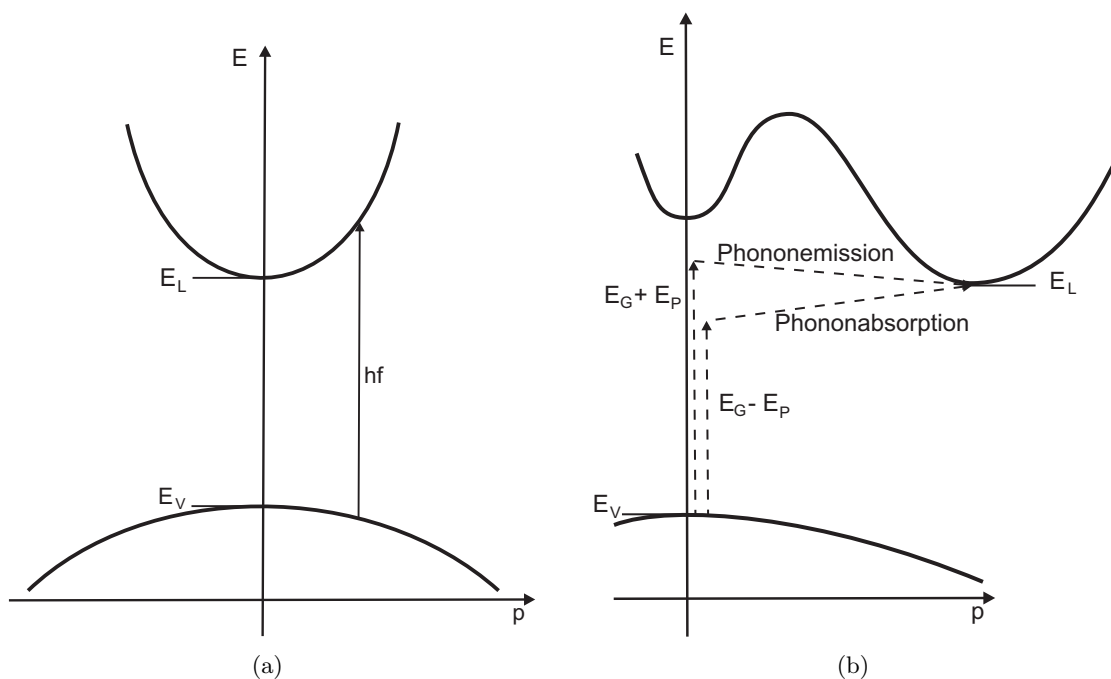


Abbildung 1.5: Energie-Kristallimpuls-Diagramm eines (a) direkten und (b) indirekten Halbleiters mit möglichen optischen Übergängen. E_L : Leitungsbandenergieminimum, E_V : Valenzbandenergiemaximum, $E_G = E_L - E_V$: Bandlückenenergie, E_P : Phononenergie.

1.2 Die Solarzelle: Generation und Rekombination von Ladungsträgern

Im Falle der direkten Halbleitern, wie beispielsweise Galliumarsenid (GaAs) liegt das Energieminimum des Leitungsbandes in seiner Abhängigkeit vom Kristallimpuls direkt über dem Maximum des Valenzbandes. Somit kommt es hier zu direkten optischen Übergängen, bei denen der Kristallimpuls nahezu gleich bleibt (siehe Abbildung 1.5).

Stattdessen befinden sich bei indirekten Halbleitern, zu denen u.a. auch Silizium (Si) zählt, die Valenz- und Leitungsbandkante bei verschiedenen Kristallimpulsen. Ein direkter optischer Übergang erfordert deshalb eine Photonenenergie, die deutlich größer als der Bandabstand ist. Ein Übergang vom Maximum des Valenzbandes zum Minimum des Leitungsbandes ist allerdings möglich, und zwar mit einem Dreiteilchenprozess. Dabei ist neben dem Photon und Elektron ein Phonon involviert, welches als quantisierte Mode der Gitterschwingung wenig Energie hat. Dieses führt jedoch einen großen Impuls mit sich. Demnach ist es durch Emission oder Absorption von Phononen möglich, mit Photonen optische Übergänge zu verrichten – von nahezu jedem Zustand des Valenzbandes zu jedem Zustand des Leitungsbandes (siehe Abbildung 1.5). Allerdings ist die Absorptionswahrscheinlichkeit wegen der Beteiligung eines weiteren Partners viel geringer als bei einem direkten Übergang.

Durch Absorption wird die Intensität der Strahlung geschwächt, wobei die Absorptionsrate proportional zum Photonenstrom ist. Dadurch kommt es zu einer exponentiellen Abnahme der Intensität I , die auf dem Lambert-Beerschen Gesetz basiert:

$$I(x) = I_{x=0} e^{-\alpha(\lambda)x}. \quad (1.4)$$

$I(x)$ beschreibt die Intensität nach zurückgelegtem Weg x im Material, wobei $I_{x=0}$ die Intensität der eindringenden Strahlung an der Oberfläche ist und $\alpha(\lambda)$ den wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten darstellt. Mit diesem Koeffizienten kann die Eindringtiefe in das Material bestimmt werden. Die Absorptionslänge $x_L = 1/\alpha$ gibt an, nach welcher Strecke die Intensität auf $1/e$ ihres ursprünglichen Wertes $I_{x=0}$ gesunken ist. Der Absorptionskoeffizient selbst ist nicht nur von der Wellenlänge λ der einfallenden Strahlung abhängig, sondern auch vom Extinktionskoeffizienten k und demnach auch vom Brechungsindex des Absorbers:

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi k}{\lambda}. \quad (1.5)$$

Die Generationsrate von Elektronen G_e sowie Löchern G_p ist abhängig von Wellenlänge und Eindringtiefe der Strahlung im Material:

$$G_e = G_p = \beta(\lambda)\alpha(\lambda)I(x). \quad (1.6)$$

An dieser Stelle steht $\beta(\lambda)$ für die Quanteneffizienz. Mit ihr wird berücksichtigt, dass nicht jedes Photon zur Generation von Elektron-Loch-Paaren beiträgt. Im Falle von Silizium beträgt die Quanteneffizienz allerdings $\beta(\lambda) \approx 1$ [Möl93].

1.2.2 Rekombination

Durch die Absorption von elektromagnetischer Strahlung werden im Halbleiter zusätzliche Ladungsträger generiert, wodurch das thermische Gleichgewicht gestört wird. Setzt die Bestrahlung aus, relaxieren die Ladungsträgerkonzentrationen zu ihren Gleichgewichtswerten zurück. Dabei wird zwischen zwei Arten von Rekombinationsprozessen unterschieden: Zum

1 Theoretische Grundlagen

einen die Band-Band Rekombination (intrinsisch) und zum anderen die Rekombination an Störstellen (extrinsisch). Bei Störstellen handelt es sich entweder um einzelne Punktdefekte, die statistisch über den ganzen Halbleiter verteilt sind, oder um Ansammlungen von Punktdefekten wie etwa Korngrenzen, Versetzungen oder Oberflächen. Die gesamte Rekombinationsrate ergibt sich aus der Summe aller Einzelprozesse. Intrinsische Rekombinationsprozesse finden, im Gegensatz zu den extrinsischen, auch in völlig defektfreien Halbleitern statt. Somit sind sie unvermeidbar. Die Rekombinationsprozesse lassen sich am leichtesten durch die Ladungsträgerlebensdauer τ beschreiben, da diese durch die Rekombination erheblich beeinflusst wird. Sie ist dabei wie folgt für Elektronen und Löcher definiert:

$$\tau_n = \frac{\Delta n}{R_n} \quad (\text{Elektronen}), \quad \tau_p = \frac{\Delta p}{R_p} \quad (\text{Löcher}). \quad (1.7)$$

Hier stellt $\Delta n = n - n_0$ und $\Delta p = p - p_0$ die überschüssigen Ladungsträgerkonzentrationen der Elektronen bzw. Löcher dar, wobei n_0, p_0 und n, p die Ladungsträgerkonzentrationen im thermischen Gleichgewicht bzw. bei Störung des Gleichgewichtes sind. Die Rekombinationsrate R lässt sich für einen p-dotierten Halbleiter, in dem Elektronen Minoritätsladungsträger sind, näherungsweise wie folgt angeben [Sch98b]:

$$R = A(n - n_0) + B(pn - p_0n_0) + C_p(p^2n - p_0^2n_0) + C_n(pn^2 - p_0n_0^2). \quad (1.8)$$

Die verschiedenen Terme können drei Hauptrekombinationsmechanismen zugeordnet werden, welche durch verschiedene Proportionalitätskoeffizienten gekennzeichnet sind: Die Störstellenrekombination (A), die strahlende Rekombination (B) und die Auger-Rekombination (C_p und C_n) für Löcher bzw. Elektronen. Diese Rekombinationsprozesse sind in Abbildung 1.6 veranschaulicht. Es resultiert eine vereinfachte Darstellung der Ladungsträgerlebensdauer:

$$\tau = \frac{1}{\tau_{\text{Störstellen}}^{-1} + \tau_{\text{Strahlend}}^{-1} + \tau_{\text{Auger}}^{-1}}. \quad (1.9)$$

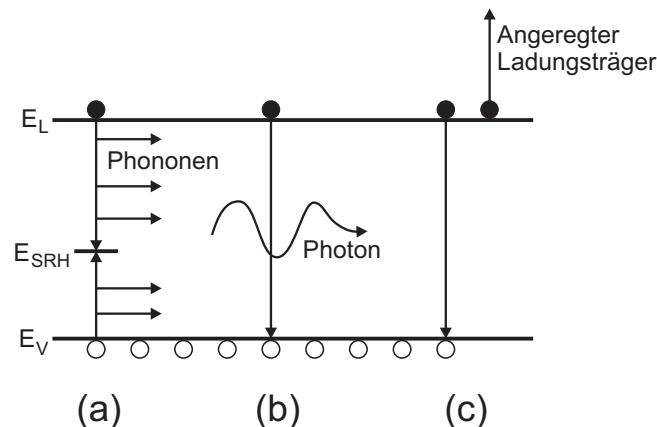


Abbildung 1.6: (a) Störstellenrekombination mit Störstellenniveau E_{SRH} , (b) strahlende Rekombination, (c) Auger-Rekombination.

In den kommenden Abschnitten werden die wichtigsten Rekombinationsprozesse in Kürze vorgestellt.

1.2.2.1 Band-Band Rekombination

Strahlende Rekombination: In diesem Zusammenhang fällt ein Elektron aus dem Leitungsband zurück ins Valenzband und vernichtet dabei ein Loch (siehe Abbildung 1.6(b)). Die strahlende Rekombination stellt demnach den inversen Absorptionsprozess dar. Die freiwerdende Energie wird in Form eines Photons emittiert. Da auch der Impulserhaltungssatz gilt, muss bei indirekten Halbleitern wie Silizium ein Phonon emittiert oder absorbiert werden, welches die Impulsdifferenz aufnimmt. Somit ist ersichtlich, dass die Rate der strahlenden Rekombination in direkten Halbleitern deutlich größer ist als in indirekten Halbleitern. Die Lebensdauer der Ladungsträger lässt sich für diesen Rekombinationsprozess folgendermaßen berechnen [Sch98b]:

$$\tau_{Strahlend} = \frac{1}{B(p_0 + n_0 + \Delta n)}. \quad (1.10)$$

B kennzeichnet hier den Rekombinationskoeffizienten für die strahlende Rekombination. Die inverse Abhängigkeit von den Ladungsträgerkonzentrationen zeigt, dass bei solchen Band-Band-Übergängen sowohl Elektronen als auch Löcher vorhanden sein müssen, damit der Rekombinationsprozess stattfinden kann. Die durch strahlende Rekombination beschränkte Lebensdauer der Minoritätsladungsträger ist für indirekte Halbleiter wesentlich größer als für direkte, da bei ersterem Phononen benötigt werden, um die Impulserhaltung aufrecht zu halten. Beim direkten Halbleiter Indiumantimonid (InSb) ist diese Lebensdauer nicht größer als maximal 10^{-7} s [Möl93]. Für den indirekten Halbleiter Silizium beträgt sie mit etwa 0,75 s [Gre98] einen sehr großen Wert, woraus resultiert, dass hier der Beitrag der strahlenden Rekombination sehr gering ist.

Im Anschluss werden zwei wichtige Grenzfälle diskutiert:

1. Niedriginjektion: $\Delta n \ll n_0 + p_0$

In diesem Fall ist die Störung des thermischen Gleichgewichts durch Lichteinfall sehr gering. Formel 1.10 kann nun vereinfacht werden, da der letzte Summand im Nenner vernachlässigt werden kann. Somit ist die Lebensdauer nun unabhängig von zusätzlich generierten Ladungsträgern:

$$\tau_{Strahlend} \approx \frac{1}{B N_{dot}}. \quad (1.11)$$

Die Lebensdauer hängt invers proportional von der Dotierkonzentration N_{dot} ab, welche gleich n_0 bzw. p_0 für n- bzw. p-dotierte Halbleiter ist.

2. Hochinjektion: $\Delta n \gg n_0 + p_0$

Hier werden durch Lichteinfall deutlich mehr Ladungsträger generiert als im thermischen Gleichgewicht vorhanden sind. In diesem Fall ist die Lebensdauer abhängig vom Injektionsniveau, allerdings unabhängig von der Dotierung:

$$\tau_{Strahlend} \approx \frac{1}{B \Delta n}. \quad (1.12)$$

Die Lebensdauer ist auch hier umgekehrt proportional zur Konzentration der freien Ladungsträger. Wenn die Injektionsdichte die Dotierkonzentration übersteigt, nimmt die Lebensdauer der Ladungsträger mit $1/\Delta n$ ab.

Mit diesen Formeln lässt sich der Rekombinationskoeffizient B leicht durch Lebensdauermessungen bestimmen, jedoch nur, wenn die strahlende Rekombination der dominante Prozess ist. In indirekten Halbleitern ist dieser Rekombinationsprozess nahezu unbedeutend. Untersuchungen mit Elektrolumineszenz [Sch74] und Photolumineszenz [Tru03] haben gezeigt, dass B mit steigender Temperatur kleiner wird. Bei niedrigen Temperaturen ist die Elektronendichte in der Nähe eines Lochs aufgrund der Coulomb-Anziehung höher, wodurch die strahlende Rekombination verstärkt wird [Nag02].

Auger-Rekombination: Auch beim Auger-Effekt rekombinieren ein Elektron und ein Loch direkt, dabei wird nun die bei der Rekombination freiwerdende Energie als kinetische Energie von einem weiteren Ladungsträger übernommen. Dieses angeregte Elektron oder Loch gibt diese überschüssige Energie anschließend durch Stöße mit Phononen an das Gitter wieder ab. Somit ist die Auger-Rekombinationsrate umso wahrscheinlicher, je höher die Konzentration von Ladungsträgern ist. Da drei Ladungsträger in dem Prozess involviert sind, ist die Rekombinationsrate im Grenzfall der Boltzmann-Statistik für einen Elektron-Loch-Loch-Prozess proportional zu p^2n und für einen Elektron-Elektron-Loch-Prozess proportional zu n^2p (vergleiche Formel 1.8). Die Lebensdauer unter dem Einfluss der Auger-Rekombination ergibt sich nach [Sch98b] zu:

$$\tau_{Auger} = \frac{1}{C_p(p_0^2 + 2p_0 \Delta n + \Delta n^2) + C_n(n_0^2 + 2n_0 \Delta n + \Delta n^2)}. \quad (1.13)$$

An dieser Stelle beschreiben C_p und C_n die Auger-Rekombinationskoeffizienten für Löcher bzw. Elektronen. Die quadratische Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentrationen ist hier deutlich erkennbar. Im Emitterbereich einer Silizium-Solarzelle sind starke Dotierungen ($N \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) notwendig, sodass die Auger-Rekombination klar die Lebensdauer der Ladungsträger beeinflusst.

Bei erneuter Betrachtung von Niedrig- und Hochinjektion vereinfacht sich Formel 1.13:

1. Niedriginjektion:

Die Lebensdauer ist für diesen Grenzfall injektionsunabhängig. Für n- bzw. p-dotierte Halbleiter gilt:

$$\tau_{Auger} \approx \frac{1}{C_n n_0^2}, \quad \tau_{Auger} \approx \frac{1}{C_p p_0^2}. \quad (1.14)$$

2. Hochinjektion:

In Formel 1.13 überwiegen nun die letzten Summanden, sodass für die Lebensdauer eine Unabhängigkeit von der Dotierkonzentration folgt:

$$\tau_{Auger} \approx \frac{1}{(C_n + C_p) \Delta n^2}. \quad (1.15)$$

Die invers quadratischen Abhängigkeiten von der Dotierkonzentration in den Formeln 1.14 wurden 1977 durch Photolumineszenz nachgewiesen [Dzi77] und dabei die Auger-Koeffizienten ($C_p = 9,9 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6/\text{s}$, $C_n = 2,8 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6/\text{s}$) bestimmt. Für Dotierkonzentrationen $< 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ weichen die Lebensdauern hingegen von den Abhängigkeiten aus den Formeln

1.14 und 1.15 ab, und es werden kleinere Lebensdauern gemessen. Um die Abhängigkeit der Lebensdauer von der Konzentration der freien Ladungsträger zu begründen, existieren viele Erklärungsvorschläge [Nag02]. Bei der Coulomb-verstärkten Auger-Rekombination wird die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Elektronen und Löchern berücksichtigt [Han90, Häs94]. Neben der anziehenden Wirkung, die bereits im vorangegangenen Abschnitt beschrieben wurde, liegt nun auch ein abstoßendes Potential vor, da es sich um einen Prozess mit drei Ladungsträgern handelt.

1.2.2.2 Störstellen Rekombination

Rekombination an Punktdefekten: Bei der Standard-Solarzellenprozessierung werden mit Stoffen aus der III. und V. Hauptgruppe des Periodensystems (wie Bor und Phosphor) Energieniveaus in der Bandlücke von Silizium erzeugt. Silizium bildet vier kovalente Bindungen in tetraedischer Anordnung aus (sp^3 -Hybridisierung). Da Bor und Phosphor in ihrer Außenschale drei bzw. fünf Elektronen besitzen, bleibt beim Einbau ins Siliziumgitter eine offene Bindung bzw. ein Elektron übrig. Diese zusätzlichen Ladungsträger sind in Akzeptor- und Donatorniveaus nahe der Leitungsband- bzw. Valenzbandkante gebunden. Genauso können auch andere Fremdstoffe Störstellenniveaus zur Verfügung stellen, deren Energieniveau im Gegensatz zu denen der Dotierstoffe jedoch nicht nahe der Bandkante platziert sind, sondern tief im verbotenen Band liegen können (siehe Abbildung 1.7). Dabei können manche Fremdatome auch mehrere Störniveaus ausbilden.

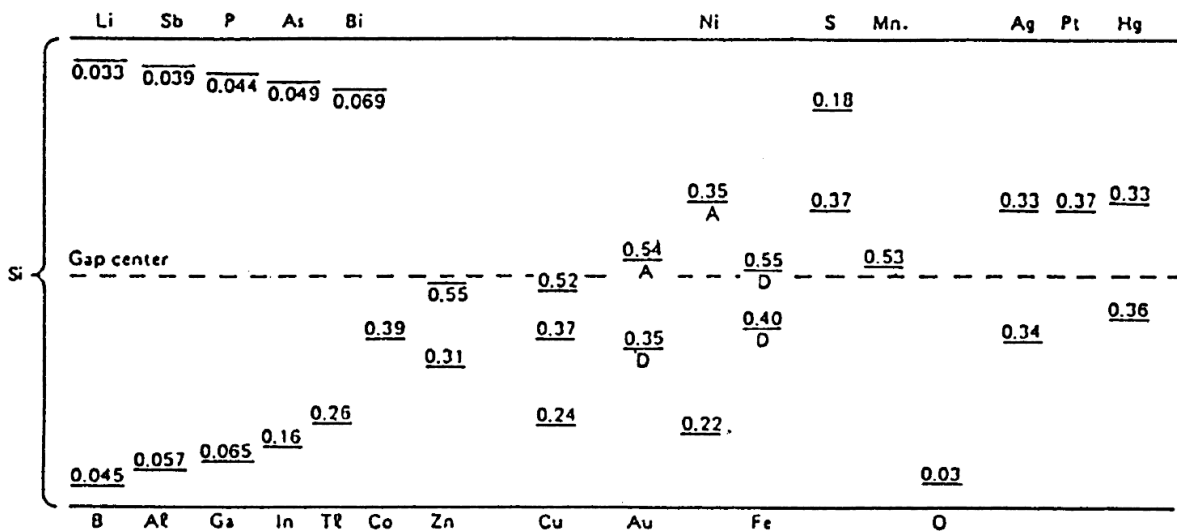


Abbildung 1.7: Störstellenniveaus einiger Elemente in der Bandlücke von Silizium [Goe97].

Störstellen mit Zuständen in der Mitte der Bandlücke werden als tiefe Störstellen bezeichnet [Goe97]. Aus den folgenden Berechnungen wird ersichtlich, dass diese eine hohe Rekombinationsrate verursachen. Wichtige Elemente, welche tiefe Störstellen hervorrufen, sind Übergangsmetalle wie etwa Eisen, Kupfer und Gold. Akzeptor- und Donatorniveaus, die nahe an den Bandkanten liegen, werden hingegen als flache Störstellen definiert. Besonders intensiv wurde die Rekombinationsaktivität der 3d Übergangselemente (von Ti bis Cu), mancher 4d (Mo, Pd, Ag) und 5d Elemente (z.B. Pt, Au), in Silizium untersucht [Möl93]. Aufgrund ihrer hohen Mobilität gelangen sie während der Siliziumherstellung problemlos ins Material und beeinträchtigen die Qualität der Solarzelle signifikant, indem sie beispielsweise höhere

1 Theoretische Grundlagen

Kriechströme hervorrufen, einen direkten Kurzschluss in der Solarzelle verursachen oder die Rekombination von Ladungsträgern verstärken. Neutronenaktivierungsanalysen (NAA) haben ergeben, dass in multikristallinem Silizium Metallkonzentrationen von etwa 10^{13} bis 10^{16} cm^{-3} vorliegen. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse mehrerer Publikationen hierzu ist in Abbildung 1.8 dargestellt. Eine genaue Betrachtung der Rekombinationsaktivität dieser Störstellen ist somit bedeutend.

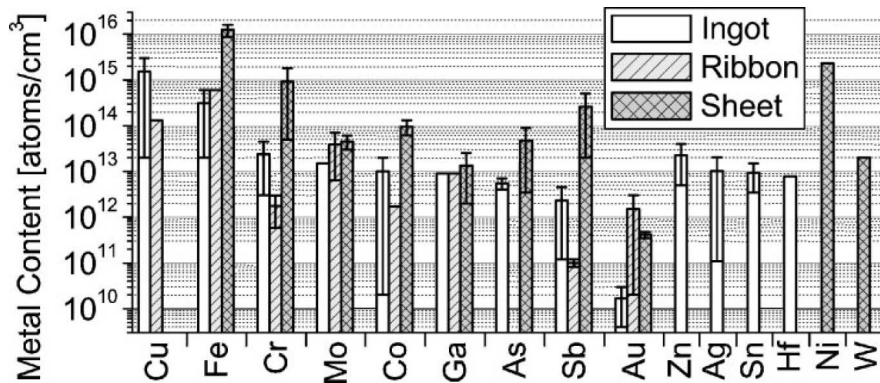


Abbildung 1.8: NAA-Daten zum Metallgehalt in verschiedenen Typen von multikristallinem Silizium [Buo06a].

Shockley und Read beschrieben bereits 1952 die Rekombinationsrate für Störstellen anhand eines Modells, in dem das Störstellenniveau negativ oder neutral geladen sein kann (siehe Abbildung 1.9) [Sho52]. Wenn die Störstelle neutral geladen ist, kann sie ein Elektron aus dem Leitungsband einfangen. Die freiwerdende Energie wird dabei entweder über Multiphononprozesse an Phononen abgegeben oder als Photonen emittiert. Sie kann auch an ein Elektron oder Loch als eine Art Störstellen-Auger-Prozess übertragen werden. Ebenso kann die Störstelle ein Elektron aus dem Valenzband einfangen, wodurch ein Loch zurückgelassen wird. Die eingefangenen Ladungsträger können dem entsprechend auch wieder in das Valenz- bzw. Leitungsband emittiert werden.

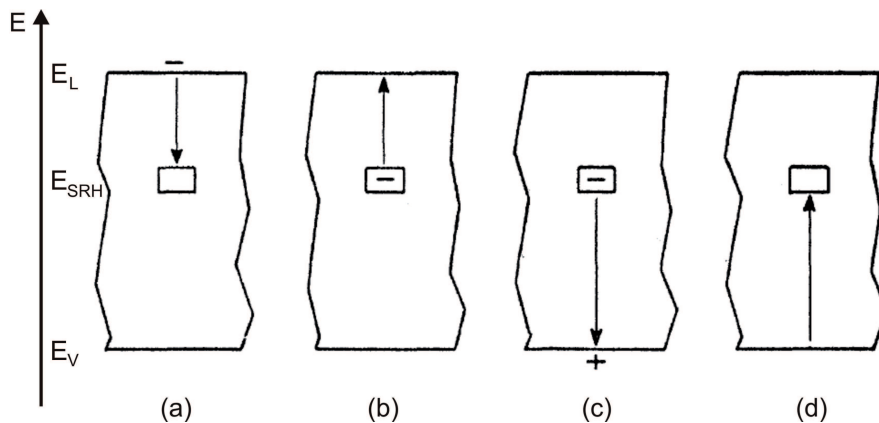


Abbildung 1.9: Die grundlegenden Prozesse, die bei der Störstellenrekombination stattfinden: (a) Elektroneneinfang, (b) Elektronenemission, (c) Locheinfang, (d) Lochemission [Sho52]

Die Shockley-Read-Hall (SRH)-Rekombination ist maßgeblich abhängig von den Eigenschaften der Störstellen. Dazu gehören die Konzentration N_{SRH} , die energetische Lage in der Bandlücke E_{SRH} und die Einfangsquerschnitte σ_n und σ_p für die Elektronen und für die

1.2 Die Solarzelle: Generation und Rekombination von Ladungsträgern

Löcher. Um die gesamte Rekombinationsrate zu erhalten, stellten Shockley und Read zunächst die Raten für die einzelnen, in Abbildung 1.9 dargestellten, Prozesse auf:

$$R_{SRH,a} = \sigma_n v_{n,th} n N_{SRH} (1 - f(E_{SRH})), \quad (1.16)$$

$$R_{SRH,b} = \Omega_n N_{SRH} f(E_{SRH}), \quad (1.17)$$

$$R_{SRH,c} = \sigma_p v_{p,th} p N_{SRH} f(E_{SRH}), \quad (1.18)$$

$$R_{SRH,d} = \Omega_p N_{SRH} (1 - f(E_{SRH})). \quad (1.19)$$

In diesen Gleichungen beschreiben $f(E_{SRH})$ und $(1 - f(E_{SRH}))$ die Wahrscheinlichkeit, dass die Störstelle mit einem Elektron besetzt bzw. nicht besetzt ist. Mit $v_{i,th}$ wird die thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger berücksichtigt und Ω_i ist eine Proportionalitätskonstante. Diese kann durch Gleichsetzen von 1.16 und 1.17 bzw. 1.18 und 1.19 bestimmt werden. Im stationären Gleichgewicht lassen sich die Nettorekombinationsraten der Elektronen und der Löcher gleichsetzen:

$$R_{SRH,a} - R_{SRH,b} = R_{SRH,c} - R_{SRH,d}. \quad (1.20)$$

Durch geschicktes Umformen lässt sich ein Ausdruck gewinnen, welcher die Besetzungswahrscheinlichkeit der Störstelle beschreibt:

$$f(E_{SRH}) = \frac{\sigma_n v_{n,th} n + \sigma_p v_{p,th} p_1}{(n + n_1) \sigma_n v_{n,th} + (p + p_1) \sigma_p v_{p,th}}. \quad (1.21)$$

Hier stehen n_1 und p_1 für die Anzahl der Elektronen bzw. der Löcher im Leitungs- bzw. Valenzband für den Fall, dass das Fermilevel bei dem Störstellenniveau E_{SRH} liegt:

$$n_1 = N_L \exp\left(\frac{(E_{SRH} - E_L)}{k_B T}\right), \quad p_1 = N_V \exp\left(-\frac{(E_{SRH} - E_V)}{k_B T}\right). \quad (1.22)$$

N_L und N_V sind die Zustandsdichten im Leitungsband bzw. im Valenzband. Einsetzen der Besetzungswahrscheinlichkeit aus Formel 1.21 in eine Gleichung zur Bestimmung der Rekombinationsrate liefert die Shockley-Read-Hall-Rekombinationsrate:

$$R_{SRH} = \frac{n p - n_1 p_1}{\tau_{n0} (n + n_1) + \tau_{p0} (p + p_1)}. \quad (1.23)$$

τ_{n0} und τ_{p0} sind die Lebensdauern der Minoritätsladungsträger, die thermisch über Störstellen generiert wurden. Sie sind in der Weise definiert:

$$\tau_{p0} = \frac{1}{\sigma_p v_{p,th} N_{SRH}}, \quad \tau_{n0} = \frac{1}{\sigma_n v_{n,th} N_{SRH}}. \quad (1.24)$$

Mit Formel 1.9 folgt, dass die durch SRH-Punktdefekte begrenzte Lebensdauer umgekehrt

1 Theoretische Grundlagen

proportional zur Anzahl der Störniveaus ist. Diese Konzentration lässt sich demnach aus Lebensdauerermessungen abschätzen. Die Ladungsträgerlebensdauer für die SRH-Rekombination lässt sich nach [Sch98b] folgendermaßen darstellen:

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{p0}(n_0 + n_1 + \Delta n) + \tau_{n0}(p_0 + p_1 + \Delta p)}{p_0 + n_0 + \Delta n}. \quad (1.25)$$

Aus dieser Formel wird ersichtlich, dass die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger in der SRH-Theorie neben der Dotierkonzentration, dem Injektionsniveau und der Art der Störstelle auch über die thermische Geschwindigkeit von der Temperatur abhängt. Im Kommenden werden die beiden Grenzfälle von Hoch- und Niedriginjektion getrennt voneinander betrachtet:

1. Niedriginjektion: $p_0 \gg n_0, n_1, p_1, \Delta p, \Delta n$ bzw. $n_0 \gg p_0, p_1, n_1, \Delta p, \Delta n$
Bei Betrachtung einer tiefen Störstelle ($E_L - E_{SRH}, E_{SRH} - E_V \gg k_B T$) folgt für die SRH-Lebensdauer in p- bzw. n-dotiertem Material:

$$\tau_{SRH(p)} \approx \tau_{n0}, \quad \tau_{SRH(n)} \approx \tau_{p0}. \quad (1.26)$$

Die Minoritätsladungsträgerlebensdauer ist nun ausschließlich durch den Einfang der Minoritätsladungsträger begrenzt. Dabei ist die Lebensdauer umgekehrt proportional zu der Anzahl der Störstellen, zudem gehen die Einfangsquerschnitte und die thermischen Geschwindigkeiten der Minoritätsladungsträger in die Formel mit ein. Die Lebensdauer ist hingegen unabhängig von der Dotierkonzentration und dem Injektionsniveau. Werden darüber hinaus noch flache Störstellen berücksichtigt, so gilt für den Fall der Niedriginjektion bei p- bzw. n-Dotierung [Nag02]:

$$\tau_{(p)} \approx \left(\frac{n_1}{p_0}\right) \tau_{n0} + \left(1 + \frac{p_1}{p_0}\right) \tau_{p0}, \quad \tau_{(n)} \approx \left(1 + \frac{n_1}{n_0}\right) \tau_{n0} + \left(\frac{p_1}{n_0}\right) \tau_{p0}. \quad (1.27)$$

Schließlich hängen die Lebensdauern auch vom Störstellenniveau und der Dotierkonzentration ab. Das Injektionsniveau bleibt weiterhin unbedeutend. Die Abhängigkeit der relativen Lebensdauer von der energetischen Lage der Störstelle ist in Abbildung 1.10 zu sehen. Dabei wird deutlich, dass Störstellenniveaus in der Mitte der Bandlücken am effektivsten sind. Weiterhin wird ersichtlich, dass ein Störniveau je nach Dotierkonzentration wie eine flache oder tiefe Störstelle wirken kann. Ein Störniveau, welches 0,4 eV unter dem Leitungsband liegt, verhält sich bei einer Dotierkonzentration von 10^{17} cm^{-3} wie eine tiefe Störstelle. Hinsichtlich einer Dotierkonzentration von 10^{16} cm^{-3} gleicht ihr Verhalten dem einer Flächen.

2. Hochinjektion: $\Delta p \approx \Delta n \gg n_0, p_0, n_1, p_1$
Jetzt existieren deutlich mehr Ladungsträger als im thermischen Gleichgewicht. Somit sind in den Energiebändern genügend Ladungsträger vorhanden und die Lebensdauer ist unabhängig von den Konzentrationen der Elektronen und der Löcher. Für die Lebensdauer ergibt sich ein dotierungs- und injektionsunabhängiger Ausdruck:

$$\tau_{SRH} = \tau_{n0} + \tau_{p0}. \quad (1.28)$$

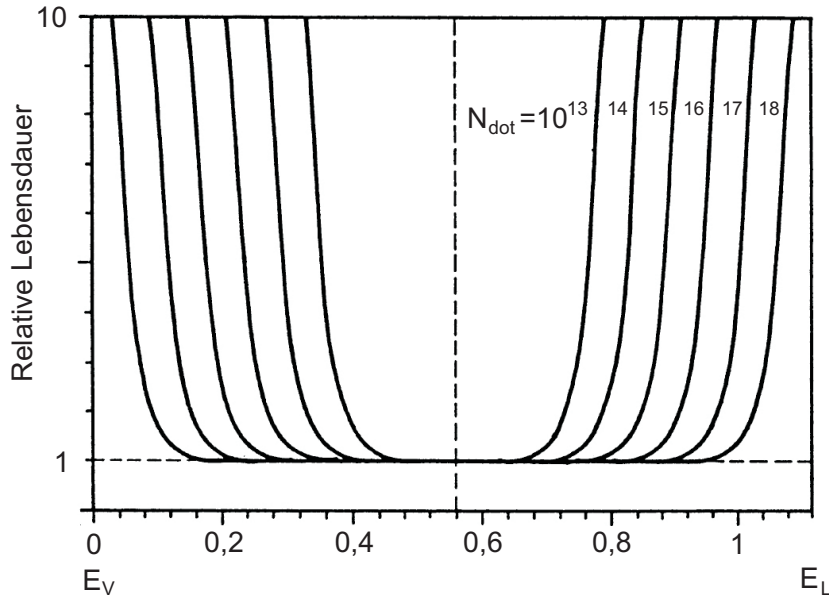


Abbildung 1.10: Abhängigkeit der relativen Ladungsträgerlebensdauer in Abhängigkeit vom Störstellenniveau für verschiedene Grunddotierungen (vergleiche [Goe97]).

Die Rekombinationsrate ist für $n_1 \approx p_1$ maximal, wenn das Störstellenniveau E_{SRH} genau in der Mitte der Bandlücke liegt. Wenn Störstellenniveaus in der Nähe des Leitungsbandes vorliegen, sind diese kaum mit Elektronen besetzt, da diese viel häufiger ins Leitungsband zurückemittiert werden, als durch Einfang eines Lochs aus dem energetisch weit entfernten Valenzbandes vernichtet zu werden. Dies führt zu dem Effekt des „trappings“. Dabei besetzen Elektronen die Niveaus von den flachen Störstellen und tragen nicht zur Leitfähigkeit bei. Die Löcher haben nun eine erhöhte Lebensdauer, da die für die Rekombination benötigten Elektronen nicht zur Verfügung stehen. Entsprechendes gilt für energetische Niveaus nahe am Valenzband. Liegt ein Störstellenniveau allerdings in der Mitte der Bandlücke, so ist die Besetzung dieses Niveaus mit Elektronen und Löchern gleich wahrscheinlich [Wür00]. Dies belegt, dass tiefe Störstellen die gesamte Rekombinationsaktivität stark beeinträchtigen. Jedoch lässt sich die Qualität von kontaminiertem Silizium durch einen Getterschritt oder durch eine Wasserstoffpassivierung auch wieder verbessern (siehe Abschnitte 1.3.1 und 1.3.2).

Aus Abbildung 1.7 wird ersichtlich, dass viele Fremdatome mehrere Störstellenniveaus bilden. Die Beschreibung dieser Störstellen wird dadurch erschwert, dass die gewöhnliche Fermi-Statistik nicht mehr verwendet werden kann. Wenn allerdings der energetische Abstand zwischen den Niveaus größer als $k_B T$ ist, lässt sich die Rekombination erneut durch ein einziges Störstellenniveau beschreiben. Nun wird lediglich das Niveau berücksichtigt, welches am nächsten beim Fermi-Niveau liegt. Somit ist die Rekombination an solchen Störstellen mit mehreren Energieniveaus auch abhängig von der Fermienergie, welche ihrerseits von der Dotierkonzentration und der Temperatur abhängt.

In Tabelle 1.2 sind die Eigenschaften von drei Rekombinationszentren in Silizium aufgelistet. Für die berechneten Niedriginjektions-Lebensdauer wurde p-dotiertes Silizium mit einem spezifischen Widerstand von $1,5 \Omega\text{cm}$ angenommen. Dabei fällt auf, dass Eisen-Bor (FeB)-Paare, die sich in bordotiertem Silizium bilden können, eine viel schwächere Rekombinationsaktivität aufweisen als ein reiner Eisen (Fe)-Defekt.

Tabelle 1.2: Energieniveaus $E_{SRH} - E_V$, Einfangsquerschnitte σ_i und die berechneten Niedriginjektions-SRH-Lebensdauern in Silizium mit der Dotierkonzentration $N_{dot} = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und Störstellenkonzentration $N_{SRH} = 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ bei $T = 25^\circ\text{C}$ in Silizium. Der Subskript „i“ steht für die Belegung eines interstitiellen Gitterplatzes, „s“ für einen substitutionellen. Die Daten stammen aus [Rot96], [Bul96], [Wal96].

Störstelle	$E_{SRH} - E_V$ [eV]	σ_n [cm^2]	σ_p [cm^2]	τ_{SRH} [μs]
Fe _i (Donator)	0,40	$3,7 \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{-16}$	1,4
Fe _i B _s (Donator)	0,10	$4,5 \cdot 10^{-13}$	$4 \cdot 10^{-14}$	6
Fe _i B _s (Akzeptor)	0,82	$2,5 \cdot 10^{-15}$	$3 \cdot 10^{-14}$	20

Rekombination an Korngrenzen: Wie bereits in Abschnitt 1.1.3 erläutert, handelt es sich bei Korngrenzen um zweidimensionale lokalisierte Gitterfehler. Sie definieren eine Grenzfläche an der die Kristallstruktur unterbrochen ist und ungesättigte Bindungen vorliegen. Diese sogenannten „dangling bonds“ bieten zusätzliche Energieniveaus, sodass ein zweidimensionales Band in der Bandlücke hinzukommt. Die Position und Verteilung der Niveaus ist dabei abhängig von der Verzerrung und von der Rekonstruktion von kovalenten Bindungen. Je besser die Bindungen über die Korngrenze hinweg bestehen, desto geringer ist die Korngrenzenenergie. Des Weiteren ist auch das Vorhandensein von Fremdatomen entscheidend, da diese sich bevorzugt an Korngrenzen anlagern und zusätzliche Niveaus erzeugen. Durch ungesättigte Bindungen hervorgerufene Störniveaus können häufig durch eine konstante Zustandsdichte beschrieben werden. Wie in Abbildung 1.11 zu sehen, sind sie bis zur Fermienergie E_F besetzt. Somit entscheidet die Lage der Fermienergie über die Nettoladung der Störzustände. Wenn E_F durch die energetische Mitte der Störzustände E_{B0} verläuft, ist die Nettoladung gleich Null. Der Subskript B bezieht sich im Folgenden auf Korngrenzen (engl: grain boundary).

Da die Korngrenze Trap-Niveaus anbietet, werden Elektronen bzw. Löcher eingefangen und so dem Kornvolumen entzogen. Dadurch lädt sich die Korngrenze elektrostatisch auf. Um diese Ladung zu kompensieren, bildet sich entlang der Grenze eine Ladungsträger-Verarmungszone aus, wodurch ein ortsabhängiges elektrostatisches Potential $\varphi_B(x)$ hervorgerufen wird. Auf diese Weise erhalten die Bandkanten ein neues ortsabhängiges Profil, sodass der höchste besetzte Zustand zur Fermienergie gehoben bzw. gesenkt wird (siehe Abbildung 1.11). Diese Bandverbiegung entsteht demnach durch die Debye-Abschirmung der geladenen Störzustände.

Die mittlere Rekombinationsrate ist lokal um die Korngrenze herum beeinflusst. Die Rate ist aus diesem Grund als Anzahl von Übergängen pro Zeit und Fläche definiert. Somit wird die Rekombination an ausgedehnten Defekten nicht mehr durch eine Ladungsträgerlebensdauer beschrieben, sondern vielmehr durch eine Rekombinationsgeschwindigkeit. Um die Rekombinationsrate aufzustellen, wird angenommen, dass das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts für jedes Trap-Niveau separat gilt. Nach diesem Prinzip muss im stationären Zustand jeder Prozess im Gleichgewicht mit dem inversen Prozess stehen [Her08]. Somit kann über alle Zustände des Leitungs- und Valenzbandes integriert werden und man erhält nach [Möl93] für

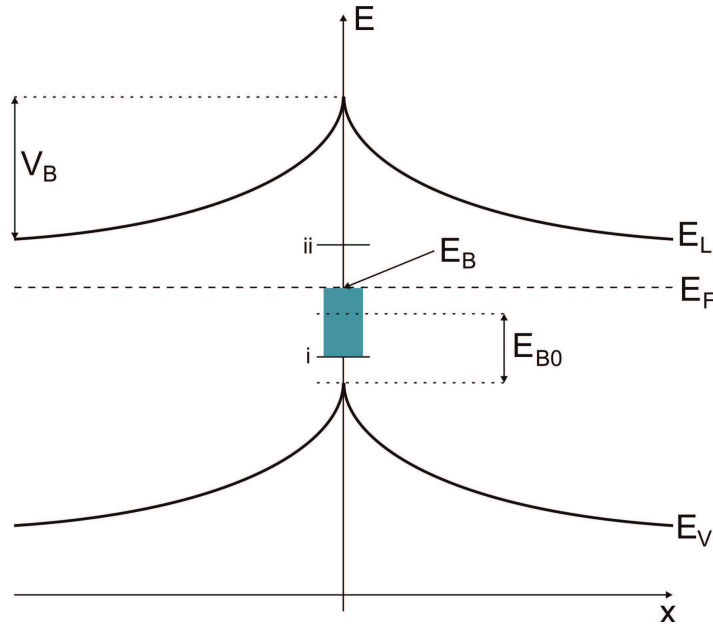


Abbildung 1.11: Banddiagramm mit symmetrischer Potentialbarriere mit Höhe V_B an einer geladenen Korngrenze. Die kontinuierlichen Energieniveaus zwischen den beiden Strichen i und ii sind bis zu E_B gefüllt. Im neutralen Fall wären sie nur bis E_{B0} gefüllt.

die Rekombinationsraten der Elektronen bzw. der Löcher:

$$\begin{aligned}
 R_{Bn} &= \int \{s_n(E) n_B N_B(E) (1 - f_B(E + V_B)) - g_n(E) N_B(E) f_B(E + V_B)\} dE, \\
 R_{Bp} &= \int \{s_p(E) p_B N_B(E) f_B(E + V_B) - g_p(E) N_B(E) f_B(E + V_B)\} dE.
 \end{aligned} \tag{1.29}$$

Hier sind $s_n(E)$ und $s_p(E)$ die Einfangkoeffizienten, die wie bereits beschrieben, die Dimension einer Geschwindigkeit haben. Mit n_B und p_B werden die Konzentrationen der Elektronen bzw. Löcher im Leitungs- bzw. Valenzband an der Korngrenze dargestellt. Die Zustandsdichte an der Korngrenze wird durch N_B berücksichtigt. In den Formeln für die Rekombinationsrate sind bereits die thermische Emission von Elektronen und Löchern aus dem Störniveau in das Leitungs- bzw. Valenzband berücksichtigt und subtrahiert. Mit $g_n(E)$ und $g_p(E)$ sind die thermischen Emissionsraten für diesen Prozess gekennzeichnet. Letztendlich steht f_B für die Besetzungsfunktion, welche im thermischen Gleichgewicht mit der Funktion f_0 der Fermi-Dirac-Statistik übereinstimmt.

Um den Ausdruck für den Rekombinationsprozess an Korngrenzen zu vereinfachen, wird eine gleichmäßige Generation von Elektron-Loch-Paaren durch Lichteinfall angenommen. Damit sind die Rekombinationsraten für Elektronen und Löcher an der Korngrenze gleich und werden nun als R_B beschrieben. Nach [Möl93] ergibt sich dadurch analog zu Formel 1.21 folgende Besetzungsfunktion:

$$f_B = \frac{s_n n_B + s_p p_1}{s_n (n_B + n_1) + s_p (p_B + p_1)}. \tag{1.30}$$

1 Theoretische Grundlagen

Die Parameter n_1 und p_1 sind, wie durch Formel 1.22 definiert, für den Fall, dass das Fermi-level gleich dem Störniveau ist. Die Rekombinationsrate ergibt sich analog zu Formel 1.23. Allerdings wird nun über alle möglichen Zustände in der Bandlücke integriert:

$$R_B = \int \left\{ s_n(E) s_p(E) N_B(E) \frac{n_B p_B - n_1 p_1}{s_n(n_B + n_1) + s_p(p_B + p_1)} \right\} dE. \quad (1.31)$$

Um die Rekombinationsrate zu bestimmen, werden neben den spezifischen Materialeigenschaften nur noch die Konzentrationen n_B und p_B an der Korngrenze benötigt. Schließlich wird von einem n-dotierten Halbleiter ausgegangen, für den die Näherung $n_B + n_1 \gg (p_B + p_1) s_p/s_n$ angenommen werden kann. Somit folgt für die Besetzungswahrscheinlichkeit eine vereinfachte Form:

$$f_B(E) = \frac{n_B}{n_B + n_1}. \quad (1.32)$$

Mit $n_1 p_1 = n_i^2$ ergibt sich ein einfacher Ausdruck für die Rekombinationsrate:

$$R_B = \frac{n_B p_B - n_i^2}{n_B} \int s_p(E) N_B(E) f_B(E) dE. \quad (1.33)$$

Für p-dotiertes Material resultieren analoge Zusammenhänge, nur sind hier die Elektronen die Minoritäten. Im Kommenden wird die Rekombinationsgeschwindigkeit $S_p = R/\Delta p$ bzw. $S_n = R/\Delta n$ betrachtet, um die Rekombination bei Lichteinfall zu untersuchen. Für den ersten Grenzfall einer niedrigen Rekombinationsrate der Löcher bzw. Elektronen erhält man nach [Möl93] folgende Rekombinationsgeschwindigkeiten:

$$S_{p1} = \frac{2 \sigma_p v_{th} N_{B1}}{1 + \exp\left(\frac{eU}{k_B T}\right)} \exp\left(\frac{V_B}{k_B T}\right) \quad (\text{n-dotiert}), \quad (1.34)$$

$$S_{n1} = \frac{2 \sigma_n v_{th} N_{B2}}{1 + \exp\left(-\frac{eU}{k_B T}\right)} \exp\left(-\frac{V_B}{k_B T}\right) \quad (\text{p-dotiert}).$$

Die Werte N_{B1} und N_{B2} stehen für die Anzahl besetzter bzw. leerer Korngrenzenzustände, σ_p und σ_n beschreiben die Einfangsquerschnitte. Für den Fall, dass keine Spannung angelegt ist ($U = 0$), erhält man eine Rekombinationsgeschwindigkeit proportional zu $\exp(V_B/k_B T)$ bzw. $\exp(-V_B/k_B T)$. Diese ist somit überwiegend von der Potentialhöhe V_B abhängig. Theoretische Werte für V_B liegen bei etwa 0,29 eV. Mit zunehmender Beleuchtungsleistung nimmt dieser Wert deutlich ab und erreicht Werte von unter 0,1 eV [Jos86]. Dabei wurde davon ausgegangen, dass sich keine tiefen Störstellen in der Nähe der Korngrenze befinden. Experimentelle Werte liegen etwa 0,12 eV höher, zeigen aber denselben Verlauf. Die Rekombinationsgeschwindigkeit nimmt ebenfalls mit zunehmender Bestrahlungsleistung ab und erreicht ab einer bestimmten Lichtintensität einen konstanten Wert. Denn für einen zweiten Grenzfall

mit hoher Rekombinationsrate gilt:

$$S_{p2} = \frac{2 v_{th} D_p}{v_{th} L_p + D_p} \quad (\text{n-dotiert}), \quad S_{n2} = \frac{2 v_{th} D_n}{v_{th} L_n + D_n} \quad (\text{p-dotiert}). \quad (1.35)$$

Hierbei bezeichnen D_p bzw. D_n die Diffusionskoeffizienten und L_p bzw. L_n die Diffusionslängen der Minoritätsladungsträger. Somit erreichen die Rekombinationsgeschwindigkeiten konstante Werte, welche nur noch davon abhängen, wie schnell die entsprechenden Ladungsträger aus dem Volumen zur Korngrenze diffundieren. Bei einer Charakterisierung ausgedehnter Defekte mit EBIC (electron beam induced current) wird oftmals von einer hohen Rekombinationsrate ausgegangen, sodass mit derartigen Messungen die Diffusionslängen an der Korngrenze bestimmt werden können.

Die Rekombination an Korngrenzen ist in multikristallinen Solarzellen dominant, wenn die Körner genügend klein sind. Bei großen Körnern und niedriger Fremdstoffkonzentration an den Korngrenzen überwiegt die Rekombination im Volumen. Das Rekombinationsverhalten einer multikristallinen Solarzelle ist dann vergleichbar mit dem einer monokristallinen. Als kritische Korngröße wurde die vierfache Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger berechnet [AO96].

Rekombination an Versetzungen: Versetzungen zeichnen sich wie Korngrenzen durch offene Bindungen aus, somit erfolgt die Berechnung der Rekombinationsrate analog zu der im vorangegangenen Abschnitt. Der einzige Unterschied ist, dass die Versetzungen linienartige Gitterfehler sind. Die durch eine Versetzung erzeugten Energieniveaus bilden somit ein ein-dimensionales Band in der Bandlücke. Als Rekombinationsrate folgt der gleiche Ausdruck wie Formel 1.33. Die Rekombinationsgeschwindigkeiten müssen jetzt für die Oberfläche eines Zylinders berechnet werden, welche die Störung umgibt. Nach [Möl93] ergeben sich bei niedrigen Einfangsrate erneut Rekombinationsgeschwindigkeiten proportional zu $\exp(V_B/k_B T)$ (n-dotiert) bzw. $\exp(-V_B/k_B T)$ (p-dotiert). Somit sind die Werte weiterhin abhängig von der Potentialhöhe V_B . Bei größerem Potential erhöht sich die Rekombinationsgeschwindigkeit. Für den Fall hoher Einfangsrate folgen dieselben Ergebnisse wie in den Formeln 1.35.

Oberflächenrekombination: An einer Oberfläche ist die Kristallsymmetrie großflächig unterbrochen. Die ungebundenen Zustände haben auch hier meist Energien mit einer kontinuierlichen Verteilung innerhalb der Bandlücke des Halbleiters, über welche die Elektronen und Löcher rekombinieren können [Wür00]. Die Zustände liegen gleichmäßig über die Bandlücke verteilt und weisen effektive Einfangsquerschnitte von 10^{-16} bis 10^{-15} cm^{-3} auf [Fit68]. Bei einer sauberen Oberfläche hängt die Position und Verteilung der Energieniveaus von der Gitterstruktur und der Rekombination der ungebundenen Zustände ab. Typischerweise ist die Oberfläche von Silizium mit einer Oxidschicht oder anderen Fremdatomen belegt. Diese können entweder positiv oder negativ geladen sein, je nachdem ob sie energetisch als Donatoren oder Akzeptoren vorliegen. Somit entsteht ein Potential wie in Abbildung 1.11, das für Oberflächen im Kommenden als V_S betitelt wird. Dementsprechend werden Parameter, welche die Oberfläche betreffen, mit dem Subskript S (engl: surface) gekennzeichnet. Die geladene Oberfläche wird ausschließlich einseitig durch die Debye-Abschirmung kompensiert. Da die Zustandsdichte der Störstellen weitaus höher ist als an Korngrenzen, kommt es zu einer stärkeren Oberflächenladung und so zu einer stärkeren Bandverbiegung.

Somit kann die Berechnung der Rekombinationsgeschwindigkeit für Korngrenzen einfach für

Oberflächen erweitert werden. Die Rekombinationsrate ergibt sich erneut, indem in Formel 1.23 über alle Zustände in der Bandlücke integriert wird. Daraus resultiert analog zu Formel 1.31 nach [Sch98a]:

$$R_S = (n_s p_s - n_i^2) \int \frac{v_{th} N_S(E)}{\sigma_p^{-1} (n_S + n_1) + \sigma_n^{-1} (p_S + p_1)} dE. \quad (1.36)$$

An dieser Stelle stehen n_S und p_S für die Ladungsträgerkonzentrationen an der Oberfläche, n_1 und p_1 entsprechen den Parametern aus Formeln 1.22 und mit v_{th} wird die thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger berücksichtigt. Durch die Annahme einer kontinuierlichen Zustandsdichte N_S lässt sich die Formel gleichermaßen wie Formel 1.23 nach [Sch98b] vereinfachen:

$$R_S = \frac{s_n s_p (p_S n_S - n_i^2)}{s_n (n_S + n_1) + s_p (p_S + p_1)}. \quad (1.37)$$

Für niedrige Rekombinationsraten folgt unter Berücksichtigung einer Bandverbiegung für den Fall, dass keine Spannung angelegt ist, entsprechend der Ergebnisse aus Formel 1.34:

$$S_{p1} = \sigma_{pS} v_{p,th} N_{S1} \exp\left(\frac{V_S}{k_B T}\right) \quad (\text{n-dotiert}), \quad (1.38)$$

$$S_{n1} = \sigma_{nS} v_{n,th} N_{S2} \exp\left(-\frac{V_S}{k_B T}\right) \quad (\text{p-dotiert}).$$

Hierbei bezeichnen N_{S1} und N_{S2} die Dichte besetzter bzw. unbesetzter Oberflächenzustände. Zudem bleibt die Rekombinationsgeschwindigkeit abhängig von dem Oberflächenpotential. Im Falle hoher Rekombinationsraten ergeben sich die gleichen Ergebnisse wie in Formel 1.35, sodass die Rekombinationsgeschwindigkeit nur noch von der Diffusion der Ladungsträger aus dem Volumen zur Oberfläche abhängt.

Die in Formel 1.38 definierten Parameter sind charakteristisch für die Oberflächenqualität. Wie bei den SRH-Punktdefekten liefern auch hier Energieniveaus, die in der Mitte der Bandlücke liegen, die höchsten Rekombinationsraten. Da bei einer Solarzelle das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis groß ist, ist eine Oberflächenpassivierung von großer Bedeutung. Zwei prinzipielle Möglichkeiten zur Reduzierung der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit werden im Nachstehenden kurz beschrieben:

1. Veränderung der Oberflächeneigenschaften:

Aus Formel 1.36 wird erkennbar, dass die Störstellenzustandsdichte N_S direkt die Rekombinationsrate beeinflusst. Somit kann durch Verringerung dieser Dichte die Rekombinationsgeschwindigkeit reduziert werden. Dies kann durch das Aufwachsen eines thermischen Oxids erreicht werden, welches die offenen Bindungen an der Oberfläche absättigt. Dadurch wird die Zustandsdichte der Grenzflächenzustände um mehrere Größenordnungen verringert [Sch98a]. Die Oberfläche kann auch durch Eintauchen in konzentrierte Flusssäure oder in eine Iod-Ethanol-Lösung passiviert werden. Diese Methode ist allerdings nicht so langzeitstabil wie das Aufwachsen einer passivierenden Schicht, jedoch lassen sich so sehr niedrige Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten

von bis zu 0,25 cm/s erreichen [Yab86].

2. Reduktion der Ladungsträgerkonzentration an der Oberfläche:

Das zweite Prinzip zur Verringerung der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit besteht darin, die Konzentrationen der Elektronen n_S oder Löcher p_S an der Oberfläche zu reduzieren. Aus Formel 1.36 lässt sich entnehmen, dass die Rekombinationsrate maximal ist, wenn die beiden Konzentrationen gleich groß sind. Dies ist ersichtlich, da dann jeder Ladungsträger einen Partner zur Rekombination hat. Durch eine Reduktion einer Ladungsträgersorte fehlen demzufolge Rekombinationspartner. Technologisch stehen hierfür mehrere Arten zur Verfügung:

- Durch den Einbau eines zusätzlichen Dotierprofils (p^+p oder n^+n) wird die Konzentration der Minoritätsladungsträger an der Oberfläche abgesenkt. Diese Methode wird häufig verwendet, um Solarzellenrückseiten zu passivieren. Dabei wird ein Aluminium-BSF (engl: back surface field) eingebaut, das aufgrund des p^+p -Übergangs ein elektrisches Feld erzeugt, das die Elektronen von der Oberfläche fernhält. Als Folge ist die Elektronenkonzentration an der Rückseite stark verringert.
- Letztendlich können auch feste Ladungen auf der Oberfläche aufgebracht werden, die eine der beiden Trägersorten durch Coulomb-Abstoßung fernhält. Dieser Effekt wird z.B. durch eine in einem Plasmareaktor abgeschiedene Siliziumnitridschicht erzielt. Diese SiN_x -Beschichtung ist bei Solarzellen besonders praktisch, da sie zusätzlich als Antireflexschicht wirkt. Durch Variation der Zusammensetzung der Vorläufergase Silan und Ammoniak kann der Brechungsindex der Passivierungsschicht zwischen 1,9 und 2,3 beliebig verändert werden [Pet05]. Zudem wird bei einer SiN_x -Beschichtung viel Wasserstoff in die Schicht eingebaut, welcher bei späteren Hochtemperaturschritten leicht in den Wafer diffundieren kann. Der Effekt der Wasserstoffpassivierung wird im Abschnitt 1.3.2 ausführlich behandelt.

1.3 Vermindern der Auswirkung von Defekten

In Kapitel 1.2.2 wurden verschiedene Effekte beschrieben, welche die Minoritätsladungsträgerlebensdauer verringern und somit die Effizienz von Solarzellen verschlechtern. Um diese Rekombination zu verhindern, ist man bemüht, möglichst defektfreies Silizium herzustellen.

Übergangsmetalle, welche tiefe Störstellen in Silizium hervorrufen, sind immer im Silizium enthalten. Sie werden entweder während des Kristallwachstums oder bei späteren Prozessen in das Material eingebaut [Gra95]. Eine wichtige Eigenschaft der Übergangsmetalle ist ihre geringe Löslichkeit in Silizium. Des Weiteren weisen sie sich durch eine hohe Diffusion in Silizium aus, so beträgt beispielsweise die Diffusionsbarriere von Kupfer in Silizium lediglich $0,18 \pm 0,01$ eV [Ist98]. Somit kann Kupfer bei Raumtemperatur innerhalb einer Stunde durch mehrere Zehntel Millimeter Silizium transportiert werden. Beim sogenannten Phosphor-Gettern werden beide Effekte ausgenutzt, um die Verunreinigungen im Material zu verringern [Mye00].

Lokalisierte Defekte wie Korngrenzen entstehen größtenteils bei kostengünstigen Verfahren zur Silizium-Herstellung. Sie sind aus zwei Gründen schädlich für die Solarzelle: Einmal erzeugen die ungesättigten Bindungen zusätzliche Energieniveaus in der Bandlücke und erhöhen die Rekombinationsrate. Andererseits können sich Fremdatome an diese Bindungen anlagern und tiefe Störstellenniveaus hervorrufen. Die Passivierung der „dangling bonds“ spielt somit ebenfalls eine wichtige Rolle im Standard-Solarzellenprozess.

Im Folgenden werden die zwei Methoden des Getterns und der Wasserstoffpassivierung vorgestellt. Dabei wird aufgrund der Relevanz für diese Arbeit insbesondere die Passivierung von Korngrenzen im Vordergrund stehen.

1.3.1 Gettern

Das Grundprinzip des Getterns besteht darin, die Diffusion von Fremdatomen zu ermöglichen und diese an elektrisch inaktive Bereiche im Wafervolumen (intrinsisch) oder in Schichten nahe der Oberfläche (extrinsisch) zu konzentrieren. Die kontaminierten Schichten werden häufig anschließend entfernt. Die Unterscheidung zwischen extrinsischem und intrinsischem Gettern besteht darin, ob die getternden Bereiche extern auf das Material aufgebracht werden oder ob sie in dem Volumen durch thermische Prozesse hervorgerufen werden.

Der Getterprozess besteht, wie in Abbildung 1.12 dargestellt, aus drei Schritten [Kan89]. Als erstes werden die Defekte, insbesondere metallische Verunreinigungen, von ihren Plätzen in der Siliziummatrix gelöst. Dazu muss ausreichend viel Energie, meistens in Form von Wärme, hinzugefügt werden, um die Bindungsenergie der chemischen Bindungen aufzubrechen. In einem zweiten Schritt diffundieren die Fremdatome zur Getterzone. Um die Diffusion zu unterstützen, findet auch dieser Schritt bei hohen Temperaturen statt. Zuletzt reichern sich die Fremdatome im getternden Bereich an.

Bei der Standard-Solarzellenprozessierung findet während der Bildung des Emitters ein Getterprozess statt. Der Emitter wird durch eine POCl_3 (Phosphoroxychlorid)-Diffusion in den Wafer eindiffundiert. Dabei bildet sich an der Oberfläche eine hochdotierte $\text{SiO}_2\text{:P}$ -Schicht, welche als Phosphorquelle für die Diffusion und als getternder Bereich dient.

Die Wafer werden in Quarzboote geladen und in ein Prozessrohr aus Quarzglas gefahren. Das POCl_3 liegt bei Raumtemperatur als Flüssigkeit vor und wird deshalb über ein Trägergas,

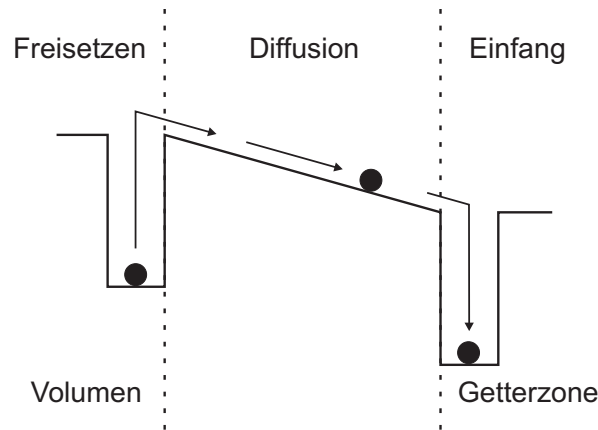
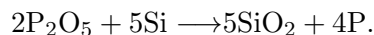


Abbildung 1.12: Schematische Darstellung eines extrinsischen Getter-Prozesses nach [Kan89].

meist Stickstoff, ins Prozessrohr geleitet. Mit Sauerstoff reagiert es sofort wie folgt:



Das gebildete P_2O_5 (Phosphorpentoxid) wird nun auf der Oberfläche des Siliziums zu Phosphorsilikatglas ($\text{SiO}_2\text{:P}$) reduziert:



Aus dem Phosphorsilikatglas diffundiert der Phosphor unter Temperaturen von 800°C bis 900°C in den Wafer ein. Das Konzentrationsprofil von Phosphor im Wafer kann durch Anpassen des Temperaturprofils und Variation der Dicke des Phosphorsilikatglases eingestellt werden [Hau05]. Der Gettervorgang mittels POCl_3 -Diffusion wird nun im Folgenden dargestellt.

An der Grenzfläche zwischen Phosphorsilikatglas und dem Silizium werden viele Phosphoratomene in den Wafer injiziert. Diese Atome verdrängen dabei ihrerseits viele Siliziumatome von ihren Gitterplätzen. Somit werden an der Grenzfläche verstärkt interstitielle Siliziumatome gebildet, welche zusammen mit dem Phosphor in den Wafer eindiffundieren. Hier können diese Siliziumatome wiederum substitutionelle Fremdatome auf interstitielle Gitterplätze drängen. Dies geschieht durch den sogenannten „kick-out“-Mechanismus [Sch90]. Die Mobilität der Fremdatome ist auf Zwischengitterplätzen deutlich größer, sodass die Diffusivität der Fremdatome im Wafervolumen ansteigt. Verunreinigungen wie Fe, Cu oder Ni diffundieren nun durch mehrere Hundert μm innerhalb weniger Minuten [Luq96] und lagern sich an der Waferoberfläche an, wo die Löslichkeit der Verunreinigungen aufgrund des Phosphorsilikatglases größer ist als im Volumen. Durch dieses injektionsinduzierte P-Gettern wird die Konzentration von Metallatomen im Wafervolumen deutlich verringert. Die Phosphorsilikatglasschicht kann anschließend in einer HF-Lösung abgeätzt werden.

In multikristallinem Silizium dienen auch die Korngrenzen als Getterzonen. Die Gettereffizienz ist dabei abhängig vom Charakter der Korngrenze. Ihlal et al. untersuchten die Gettereffizienz von $\Sigma 9$ -, $\Sigma 13$ - und $\Sigma 25$ -Korngrenzen und beobachteten dabei Effizienzen in der Reihenfolge $\Sigma 9 \ll \Sigma 13 < \Sigma 25$ [Ihl96]. Molekulardynamische Simulationen unterstützten dabei das Ergebnis. Jüngere Untersuchungen haben gezeigt, dass bei gleichem Verunreinigungs-

grad die Rekombinationsaktivität von Korngrenzen mit großen Σ -Werten und von zufällig orientierten Korngrenzen stärker ist als die von Korngrenzen mit kleinem Σ -Wert [Che04]. Chen et al. interpretieren dies mit der Annahme, dass ungeordnete Korngrenzen die stärksten Getterfähigkeiten aufweisen, während $\Sigma 3$ -Korngrenzen nur geringe Getterfähigkeiten besitzen [Che07]. Die Idee, dass Korngrenzen mit großen Σ -Werten mehr Getterplätze bieten als Korngrenzen mit kleinem Σ -Wert, wird auch durch das geometrische Korngrenzenmodell unterstützt [Cha76]. Im Rahmen dieser Diplomarbeit kann bestätigt werden, dass willkürlich orientierte Korngrenzen bessere Getterfähigkeiten besitzen, als CSL-Korngrenzen. Dies wird in den Ergebnissen in Abschnitt 4.1 ab Seite 67 weiter diskutiert.

Die Rekombinationsaktivität der $\Sigma 3$ -Korngrenzen ist nebenbei auch abhängig von der Lage der Grenzfläche. $\Sigma 3\{111\}$ -Korngrenzen weisen eine geringere Rekombinationsaktivität auf als $\Sigma 3\{110\}$ - und $\Sigma 3\{112\}$ -Korngrenzen [Che05]. Chen et al. deuten daraus, dass Eisen an $\Sigma 3\{111\}$ -Korngrenzen in Form von FeB-Paaren gebunden ist, welche nur flache Störstellen hervorrufen, während an den übrigen $\Sigma 3$ -Korngrenzen Eisen auf interstitiellen Gitterplätzen oder Eisenpräzipitate vorliegen und gefährlichere Rekombinationszentren darstellen (vergleiche Tabelle 1.2 auf Seite 22) [Che05]. Zudem handelt es sich bei $\{111\}$ -Flächen um die am dichtesten gepackten Flächen im kubischen Kristall, sodass die $\Sigma 3\{111\}$ -Korngrenze eine niedrige Korngrenzenenergie aufweist und demnach die schwächsten Getterfähigkeiten haben sollte.

Die Gettereffizienz von Versetzungen scheint vom Typ der Versetzung abzuhängen. Es ist davon auszugehen, dass die Rekombinationsaktivität von Versetzungen im Wesentlichen durch deren Dekoration mit Fremdatomen beeinträchtigt wird. Bestimmte Versetzungen sind von einem Bereich mit sehr geringer Rekombinationsaktivität umgeben, woraus zu schließen ist, dass Fremdatome von der angrenzenden Versetzung gegettert wurden [Blu79].

1.3.2 Wasserstoffpassivierung

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Methode des Getterns vorgestellt, bei der rekombinationsaktive Defekte aus dem aktiven Material entfernt werden. Mit der Wasserstoffpassivierung ist es möglich, auch unbewegliche Defekte unschädlich zu machen. Wasserstoff wechselwirkt mit Punktdefekten, Versetzungen und Korngrenzen und passiviert ungesättigte Bindungen.

Bei Temperaturen unter 500°C kann Wasserstoff drei verschiedene Zustände in Silizium einnehmen [Pea87]:

1. Wasserstoffatome können an „dangling bonds“ gebunden sein. Solche Si-H-Bindungen haben die niedrigste potentielle Energie von den möglichen Zuständen.
2. Wenn keine Defekte vorhanden sind, ist molekularer Wasserstoff die stabilste Konfiguration. H_2 ist elektrisch und optisch inaktiv. Zudem ist molekularer Wasserstoff nahezu unbeweglich, da die Aktivierungsenergie zur Diffusion $2,7\text{ eV}$ beträgt.
3. Atomarer Wasserstoff besitzt die größte potentielle Energie der möglichen Konfigurationen. Die Diffusivität ist auch schon bei Raumtemperatur hoch, da zur Diffusion nur ein Potential von etwa $0,32\text{ eV}$ überwunden werden muss.

Bei niedrigen Temperaturen befindet sich der Wasserstoff größtenteils in den unbeweglichen Zuständen Si-H und H_2 . Bei höheren Temperaturen brechen die Wasserstoffbindungen auf und es befindet sich hauptsächlich nur noch atomarer Wasserstoff im Silizium. Da mit Wasserstoff

sowohl flache als auch tiefe Störstellen passiviert werden können, gilt er als ein Allzweck-Passivierstoff.

Zur Beschreibung der Wasserstoffpassivierung flacher Störstellen wird angenommen, dass Wasserstoff ein Donatorlevel etwa 0,16 eV unterhalb der Leitungsbandkante von Silizium besitzt. In p-dotiertem Silizium ist dieses Level nicht besetzt, sodass der Wasserstoff hauptsächlich als einfach geladenes Ion H^+ vorliegt [Pea91]. Akzeptoratome (A) können somit kompensiert werden, indem ein Komplex mit Wasserstoff gebildet wird [Möl93]:



Auf diese Weise können über 99% der Akzeptoratome passiviert werden [Pea87]. Donatoratome lassen sich hingegen nicht in dem Umfang passivieren. In n-dotiertem Material liegen Wasserstoffatome größtenteils neutral vor. Für die Deaktivierung von Donatoratomen (D) wird vermutet, dass folgender Prozess stattfindet [Möl93]:



Genaugodoch können sich die neutralen Wasserstoffatome zu molekularem Wasserstoff verbinden. Diese Reaktion kann bei tiefen Temperaturen dominieren. Als Folge wird die Passivierung der Donatoren gehemmt [Pea87]. Die Passivierung der Dotierstoffe (typischerweise Bor und Phosphor) ist für die Solarzellenprozessierung unerwünscht, da als Folge der Widerstand des Wafers erhöht wird. Allerdings liegt die Dissoziationsenergie der Dotand-Wasserstoff-Komplexe bei unter 2 eV, sodass die Passivierung der Dotanden bei einer Temperatur von 300°C bis 450°C aufgehoben wird [Pea92].

Die Passivierung tiefer Störstellen spielt eine wichtige Rolle in der Solarzellenprozessierung, da hierdurch die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger deutlich erhöht wird und die Materialqualität steigt. Wie bereits in Abschnitt 1.2.2.2 beschrieben, erzeugen vor allem Übergangsmetalle Energiezustände in der Mitte der Bandlücke von Silizium. Obwohl die Passivierung vieler Verunreinigungen bereits gezeigt werden konnte, ist der Mechanismus, durch den die Defekte passiviert werden, nicht vollständig geklärt [Pea92]. Einige Verunreinigungen, wie Platin oder Palladium, verzerren das Siliziumgitter. Hierdurch entstehen wahrscheinlich offene Bindungen, welche durch den Wasserstoff abgesättigt werden können [Möl93]. Wichtig ist, dass passivierte tiefe Störstellen thermisch stabiler sind als Donator-Wasserstoff-Komplexe. Somit ist es möglich, Akzeptoren und Donatoren zu reaktivieren, und gleichzeitig die Passivierung der tiefen Störstellen beizubehalten.

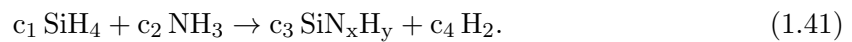
Die Passivierung von Defekten, deren Rekombinationsaktivität durch offene Bindungen der Siliziumatome hervorgerufen wird, basiert auf der Absättigung dieser Bindungen. Indem sich ein Wasserstoffatom an eine solche Stelle bindet, bilden die Bindungselektronen einen bindenden und antibindenden Zustand. Die Energieniveaus dieser Niveaus verschieben sich in das Valenzband beziehungsweise Leitungsband, sodass sie elektrisch inaktiv werden. Auf diese Weise lassen sich Gitterfehler wie Versetzungen oder Korngrenzen passivieren. Die Bindungsenergien des Wasserstoffs an Korngrenzen (2,5 eV) und Versetzungen (3,1 eV) sind zudem groß genug, um die Passivierungswirkung auch bei höheren Temperaturen aufrecht zu halten [Möl93]. Für eine detailliertere Analyse der Bindungsenergien von Wasserstoff an Defekten siehe [Kar08].

Bei der Prozessierung von Solarzellen wird nach dem Diffundieren des Emitters eine Silizium-

1 Theoretische Grundlagen

nitrid (SiN_x)-Schicht auf der Oberfläche des Wafers abgeschieden. Diese dient als Antireflexschicht und garantiert zudem eine Emitterpassivierung, da durch die SiN_x -Schicht ungebundene Oberflächenzustände abgesättigt werden. Somit kann die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit der Ladungsträger eingeschränkt werden [Per03]. Zur Abscheidung wird vorwiegend eine plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (engl.: plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) angewendet, bei der viel Wasserstoff in die SiN_x -Schicht eingebracht wird. Bei späteren Temperaturschritten löst sich der Wasserstoff aus der SiN_x -Schicht und diffundiert als atomarer Wasserstoff in den Wafer und lagert sich an die Defekte an.

Um die Siliziumnitridschicht aufzubringen, werden hauptsächlich die Gase Monosilan (SiH_4) und Ammoniak (NH_3) verwendet. Diese werden in einen Reaktor geleitet, in welchem das Plasma mit einem Radiofrequenzgenerator angeregt wird. Daraufhin finden mehrere Prozesse statt, dabei läuft der Wichtigste wie folgt ab:



Die Wasserstoffkonzentration in der SiN_x -Schicht wird durch das Verhältnis c_1/c_2 von Monosilan zu Ammoniak bestimmt. Bei Temperaturschritten, wie etwa dem Feuern der Kontakte, dringt der Wasserstoff in den Wafer ein. Die Eindringtiefe und somit die Passiviertiefe hängt von der Defektdichte, der Temperatur und der Dauer des Temperaturschritts ab [Möl93]. In multikristallinem Silizium beeinträchtigen möglicherweise Korngrenzen die Wasserstoffdiffusion. Hierüber gibt es unterschiedliche Meinungen, nach [Möl93] ist die Diffusion entlang Korngrenzen erhöht, während Dubé et al. eine Verringerung des Diffusionskoeffizienten in multikristallinem Silizium feststellten [Dub84]. Krüger et al. haben ihrerseits keinen Einfluss der Korngrenzen auf die Wasserstoffdiffusion finden können [Kru00].

2 Geräte und Messmethoden

2.1 Das Rasterelektronenmikroskop

Im Jahre 1963, zwei Jahre vor der Einführung des Rasterelektronenmikroskops (REM), wurde dieser Schritt aufgrund zu gering prognostizierten Verkaufszahlen von höchstens zehn Geräten brisant diskutiert. Mittlerweile zählt das REM zu den wichtigsten Instrumenten in der Naturwissenschaft. Neben seiner einfachen Handhabung bietet es gegenüber konventionellen Mikroskopen detailliertere und präzisere Ergebnisse. Insbesondere der Aspekt, dass das REM eine deutlich höhere Auflösung als das Lichtmikroskop besitzt, bringt für die naturwissenschaftliche Forschung entscheidende Vorteile. Da die Wellenlänge des sichtbaren Lichts ein unteres Limit von etwa 380 nm hat, liegt die Auflösungsgrenze bei etwa 0,2 μm . Elektronen die auf 20 keV beschleunigt wurden, haben hingegen eine Wellenlänge von 0,062 nm. Somit können kleinere Details genauer betrachtet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit steht das Rasterelektronenmikroskop des Modelltyps Neon40 EsB der Firma *Carl Zeiss NTS GmbH* zur Verfügung. Dieses ermöglicht eine Auflösung von nahezu 1,1 nm bei 20 kV Beschleunigungsspannung und eine Vergrößerung von bis zu 900000fach (Referenzgröße ist das Polaroid 545 Format). Zusätzlich ist das Gerät mit einem fokussiertem Ionenstrahl (engl.: focussed ion beam, FIB) ausgestattet, um Strukturen in Proben einfräsen zu können. Die FIB-Apparatur ist dabei um 54° gegenüber der senkrechten Elektronensäule gekippt.

An dieses Gerät wurden nachträglich weitere Detektoren installiert. Dazu gehören ein EDX-Detektor (energy dispersive X-ray) zur Elementbestimmung und ein EBSD-Detektor (electron backscatter diffraction) der Firma *Oxford Instruments*, mit welchem Rückschlüsse auf Gitterorientierungen geschlossen werden können. Des Weiteren ist ein EBIC-Detektor (electron beam induced current) der Firma *Gatan* integriert, mit welchem Defekte untersucht werden können. Das REM und seine Detektoren sind auch auf Abbildung 2.1 zu sehen.

Das REM ist für die Charakterisierung der Siliziumwafer in der vorliegenden Arbeit entscheidend. Zu diesem Zweck werden die einzelnen Bestandteile eines solchen Mikroskops umfassend erläutert. Die exakte Theorie zur Funktionsweise von Elektronenmikroskopen kann in Büchern wie [Ale97, Fle95, Goo90] nachgelesen werden.

2.1.1 Aufbau des Rasterelektronenmikroskops

In seiner einfachsten Form besteht das REM aus drei Komponenten. Zu diesen zählen: die Elektronenkanone als Elektronenquelle, die Elektronenoptik und schließlich das Detektorsystem. Dabei werden zunächst die in der Kathode erzeugten Elektronen beschleunigt, dann durch die Elektronenoptik zu einem Elektronenstrahl gebündelt und anschließend auf die Probe fokussiert. Durch Abrastern der Probe entstehen durch verschiedene Prozesse unterschiedlich viele Sekundärprodukte, wie Elektronen oder Röntgenquanten, welche von Detektoren gesammelt und ausgewertet werden können.

2 Geräte und Messmethoden

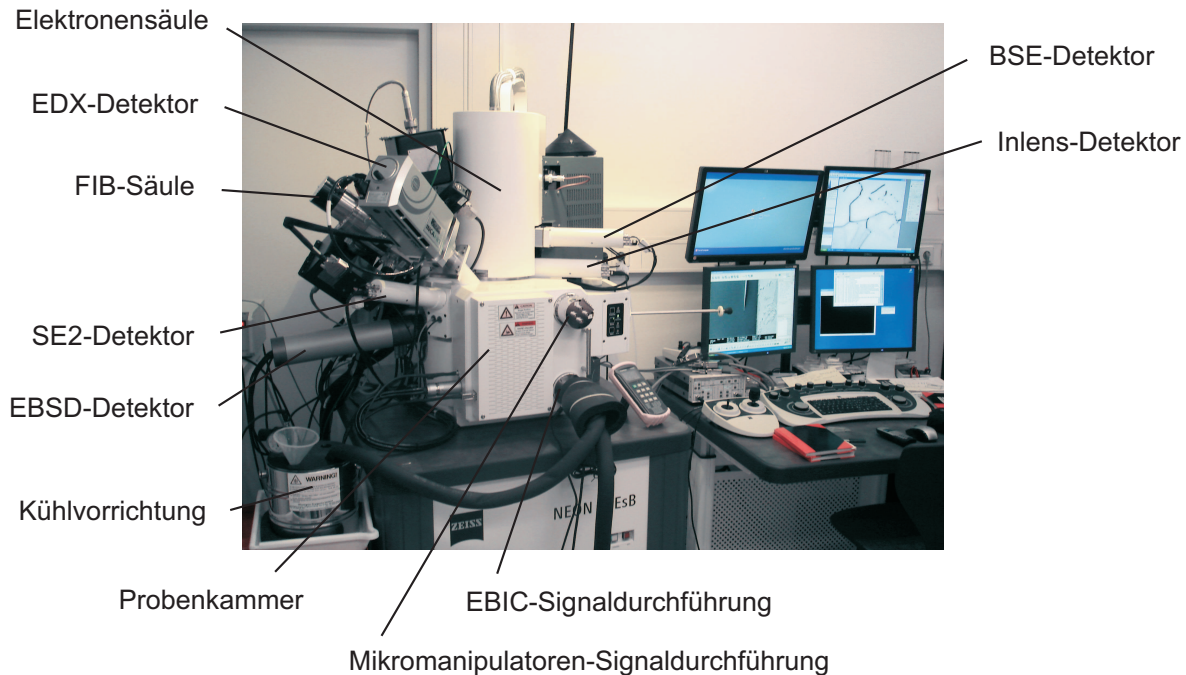


Abbildung 2.1: Frontalansicht des Zeiss Neon40 EsB.

Dem REM-Modell Neon40 EsB dient als Kathode eine thermische Feldemissionskathode, die auch als Schottky-Emitter (Schottky field emission gun, S-FEG) bezeichnet wird. Diese besteht aus einer feingeätzten $<100>$ orientierten dünnen Wolframspitze, welche mit einem Zirkoniumoxid (ZrO)-Reservoir verbunden ist (siehe Abbildung 2.3). Die Funktionsweise dieser Kathode und deren Vorteile gegenüber konventionellen Emittern wird in Abschnitt 2.1.2 über die Strahlerzeugung beschrieben. Damit die Kathode einen konstanten Elektronenstrom liefert, wird ein hohes Vakuum benötigt.

Daher wird der Kathodenraum ständig von einer Ionengetterpumpe abgepumpt, um ein Vakuum von $< 9 \cdot 10^{-9}$ mbar aufrecht zu halten. Die Kathode befindet sich am oberen Ende der Elektronensäule, in welcher sich auch ein Teil der Elektronenoptik befindet. Unterhalb der Elektronensäule befindet sich die Probenkammer. Das Ultrahochvakuum des Kathodenraums ist durch ein Trennventil (column separation valve, CSV) von der Probenkammer separiert (siehe Abbildung 2.2). Dieses wird bei jeder Belüftung der Probenkammer automatisch geschlossen. Wenn die Kammer geschlossen ist, kann der Pumpprozess gestartet werden. Dabei läuft zunächst eine Vorvakuumpumpe an, welche am Ausgang der Turbomolekularpumpe ein Vorvakuum erzeugt. Daraufhin wird mit der Turbomolekularpumpe ein Vakuum von 10^{-6} mbar bis 10^{-7} mbar in der Probenkammer eingestellt. Der Druck wird dabei mittels einer Penning-Messröhre gemessen. Sobald ein Vakuum von $< 1 \cdot 10^{-4}$ mbar vorherrscht, wird das Trennventil zum Kathodenraum geöffnet, und das REM ist betriebsbereit. Das Ultrahochvakuum des Kathodenraums wird dabei nicht durch das geringere Vakuum in der Probenkammer beeinträchtigt, da die mittlere freie Weglänge der Teilchen zu groß ist, um durch das sehr kleine Trennventil zu streuen.

Die Endlinse der Elektronenoptik endet in der Probenkammer. Die Probe ist hier auf einem Probentisch befestigt, der durch sechs motorisierte Achsen sowohl in die drei Raumachsen (x,y,z) verfahrbar ist, als auch gedreht und gekippt werden kann. Zusätzlich lässt er sich noch entlang seiner Flächensenkrechten bewegen. Mithilfe von zwei CCD (charged coupled

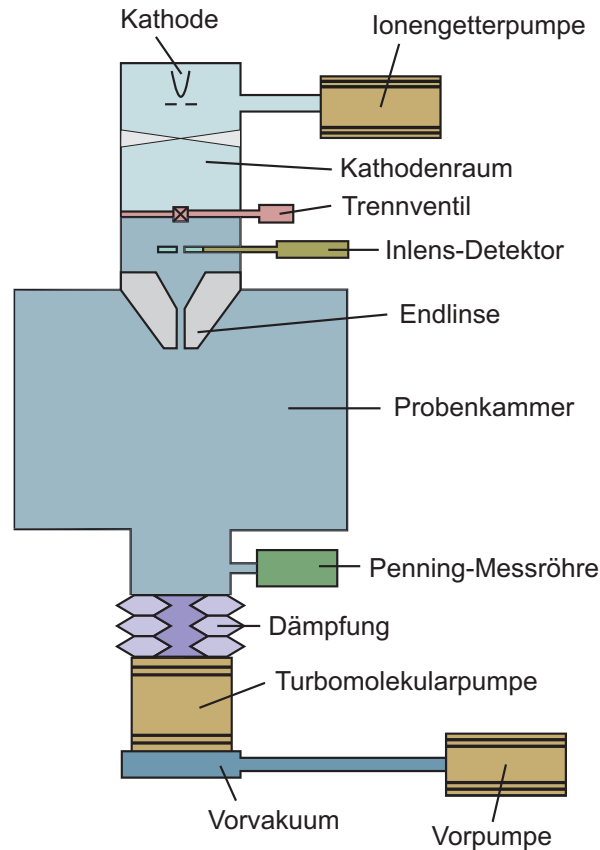


Abbildung 2.2: Schematische Zeichnung des Vakuumsystems. Zur besseren Übersicht wird auf die Darstellung mehrerer Detektoren verzichtet.

device)-Kameras können die Bewegungen kontrolliert werden. Des Weiteren befinden sich in der Probenkammer verschiedene Detektoren (siehe Abschnitt 2.1.3) und ein Gasinjektionssystem (engl.: gas injection system, GIS), mit welchem Platin, Wolfram, Wasser, Fluor oder ein Isolator zur Verfügung stehen. Bei Bedarf ist es möglich, bis zu drei Mikromanipulatoren in die Probenkammer einzubauen. Aus der Kombination der Manipulatoren und dem FIB-System können beispielsweise Lamellen aus Proben geschnitten werden, welche in einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) betrachtet werden können.

2.1.2 Strahlerzeugung und Fokussierung

Um freie Elektronen aus einem Festkörper zu extrahieren, gibt es zwei prinzipielle Möglichkeiten [Rei98]. Bei thermischen Emittoren, wie etwa einer Wolfram Glühkathode, werden die Elektronen durch Glühemission freigesetzt. Dabei sind Temperaturen von 2500 bis 3000 Grad Kelvin erforderlich, wodurch ohne Vakuum das Wolfram oxidieren und der Glühdraht durchbrennen würde. Durch diese hohe Temperatur werden die Elektronen emittiert und durch ein elektrisches Feld abgesaugt. Dieses elektrische Feld ist dabei allerdings nicht stark genug, um die Potentialbarriere wesentlich zu senken (siehe Abbildung 2.4). Auf diese Weise lässt sich ein relativ starker Elektronenstrom erzeugen.

Die zweite Möglichkeit besteht darin, die Elektronen durch ein starkes elektrisches Feld von etwa 5 kV aus beispielsweise einer dünnen Wolframspitze zu extrahieren. Der Durchmesser

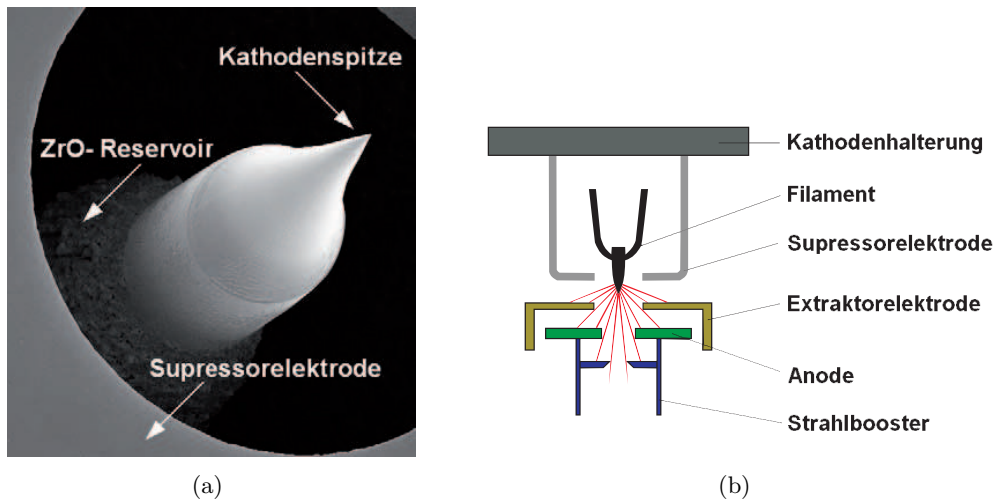


Abbildung 2.3: (a) Abbild und (b) schematische Zeichnung einer Schottky-Feldemissionskathode [Ack04].

der Spitze muss dabei in der Größenordnung von etwa $0,2 \mu\text{m}$ sein, damit das Potential an der Spitze Werte von über 10^7 V/cm erreicht. Bei dieser sogenannten kalten Emission wird die Potentialbarriere an der Kathode durch das Feld deutlich verkleinert, sodass die Elektronen die Barriere der Breite w durchtunneln können (siehe Abbildung 2.4). Der Vorteil dieser Methode ist, dass auf diese Weise ein sehr dünner und in Bezug auf die Wellenlänge sehr gleichmäßiger Strahl erzeugt wird. Allerdings ist der Strahlstrom deutlich geringer als bei thermischen Emittoren und es wird ein sehr hohes Vakuum benötigt.

Eine Schottky-Feldemissionskathode verbindet beide Prinzipien. Somit stellt sie einen Kompromiss zwischen hoher Elektronenausbeute und Feinheit des emittierten Strahls dar. Wie bei der kalten Emission muss die Kathode eine dünne Spitze mit einem Radius von maximal $1 \mu\text{m}$ haben, damit sich das elektrische Feld an der Kathode verstärkt. Eine Feldstärke von

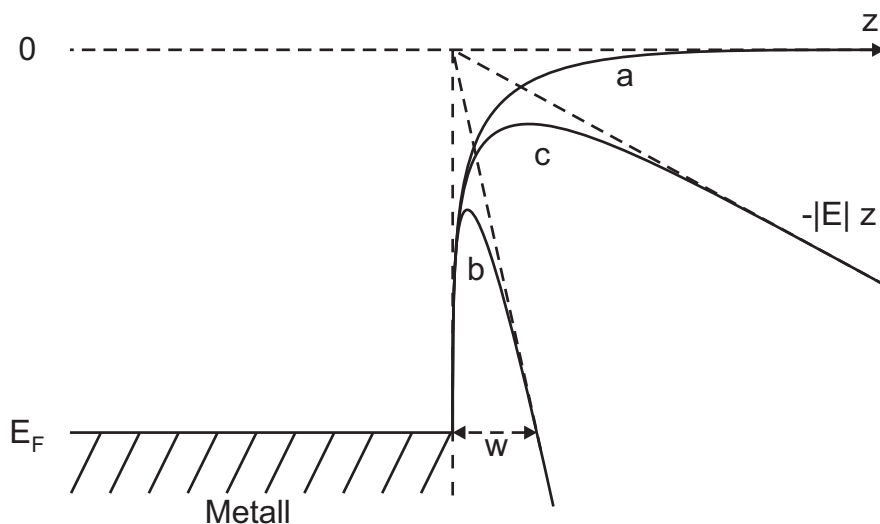


Abbildung 2.4: Verlauf der Potentialbarriere bei thermischer Emission (a), elektrischer Feldemission (b) und einer Schottky-Feldemission (c). Die Potentialbarriere an der Grenzfläche zwischen Metall und Vakuum verringert sich mit zunehmendem elektrischen Feld E .

10^6 V/cm resultiert in einem Herabsetzen der Potentialhöhe um etwa 0,4 eV. Im Gegensatz zur elektrischen Feldemission überwinden die Elektronen das Potential durch ihre thermische Energie. Dadurch lässt sich sowohl ein konstant hoher Strahlstrom für beispielsweise EBSD-Analysen erzeugen, als auch eine hohe Auflösung bei der Bildgebung realisieren. Die Funktionsweise dieses Emitters wird nun näher erklärt.

Zunächst wird das Filament durch einen angelegten Heizstrom auf 1800°C erhitzt. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes von 1 kV bis 7 kV an die Extraktorelektrode diffundiert das ZrO an die Wolframspitze und bildet dort eine sehr dünne Spitze, an der die Austrittsarbeit der Elektronen nun nur noch 2,7 eV statt 4,5 eV beträgt [Rei98]. Diese Spitze dient schließlich als Elektronenquelle. Dabei verhindert eine Supressorkathode, dass thermisch aktivierte Elektronen, etwa aus dem Wolframdraht, die Kathode verlassen und zu einer Energieverbreiterung führen würden. Genau genommen handelt es sich bei der Schottky-Feldemissionskathode um einen feldunterstützten thermischen Emitter. Die einzige Gemeinsamkeit mit einer Feldemissionskathode besteht darin, dass beide Emitter eine Punktquelle haben. Die Energieverteilung beträgt in etwa 0,5 eV und die Emissionsstromdichte hat Werte von ungefähr 500 A/cm^2 . Somit wird in der S-FEG ein stabiler Emissionsstrom erzeugt, welcher zudem noch auf eine kleine Fläche begrenzt ist [Ack04].

In einem weiteren Schritt werden die Elektronen durch eine Anode auf die gewünschte Spannung beschleunigt (siehe Abbildung 2.3(b)). Da die Probe mit einem möglichst homogenen feinen Elektronenstrahl untersucht werden soll, müssen die Elektronen zu einem Strahl gebündelt werden. Das Neon40 EsB ist hierfür mit einer neuartigen Elektronenoptik, dem GEMINI-Linsensystem, ausgestattet. Die Hauptmerkmale dieses Systems sind ein sogenannter „crossoverfreier Strahlengang“ und „Strahlbooster“ sowie eine spezielle Objektivlinse aus einem kombinierten elektrostatischen und elektromagnetischen Linsenduplett. Der Aufbau der Optik ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

Die Elektronen werden, wie bereits beschrieben, durch die Anode auf die vom Benutzer definierte Spannung beschleunigt. Daraufhin gelangt der Elektronenstrahl in das Feld von einem Strahlbooster. An diesem liegt ein Potential von 8 kV an, wenn die primäre Beschleunigung weniger als 20 kV beträgt. Damit wird die kinetische Energie von niederenergetischen Elektronen um 8 keV erhöht. Dadurch wird sichergestellt, dass vor allem bei Untersuchungen im niedrigen Hochspannungsbereich der Elektronenstrahl unempfindlicher gegenüber magnetischen Streufeldern in der Optik ist. Vor der Endlinse wird der Strahl mit einem elektrischen Gegenfeld um 8 kV auf die gewünschte Energie gebremst. Auf diese Weise können stabile Elektronenstrahlen mit Energien zwischen 0,1 keV und 30 keV erzeugt werden. Durch die Kombination der elektrostatischen und elektromagnetischen Linsen wird zudem der chromatische Fehler der Elektronenoptik deutlich reduziert.

In der Elektronensäule steht eine Sechslöcherblende zur Verfügung, um den gewünschten Strahlstrom zu erhalten. Die Auswahl der Blenden erfolgt rein elektromagnetisch. Dabei wird der Elektronenstrahl abgelenkt, und durch die gewünschte Blende geführt, anstatt die Blende mechanisch in den Strahlengang zu fahren. Der Probenstrom kann auf diese Weise zwischen 4 pA und 20 nA eingestellt werden. Bei Nutzung des sog. „high current“-Modus wird der Elektronenstrahl fast parallel durch die Blendenöffnung geführt, und als Folge der Sondenstrom etwa verdoppelt.

Die Fokussierung des Strahls erfolgt durch Variation des Stroms in der letzten magnetischen Linse. Ist dabei der Fokus optimal eingestellt, erscheint das detektierte Bild scharf. So werden die Elektronen schließlich als kleiner Strahl mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern

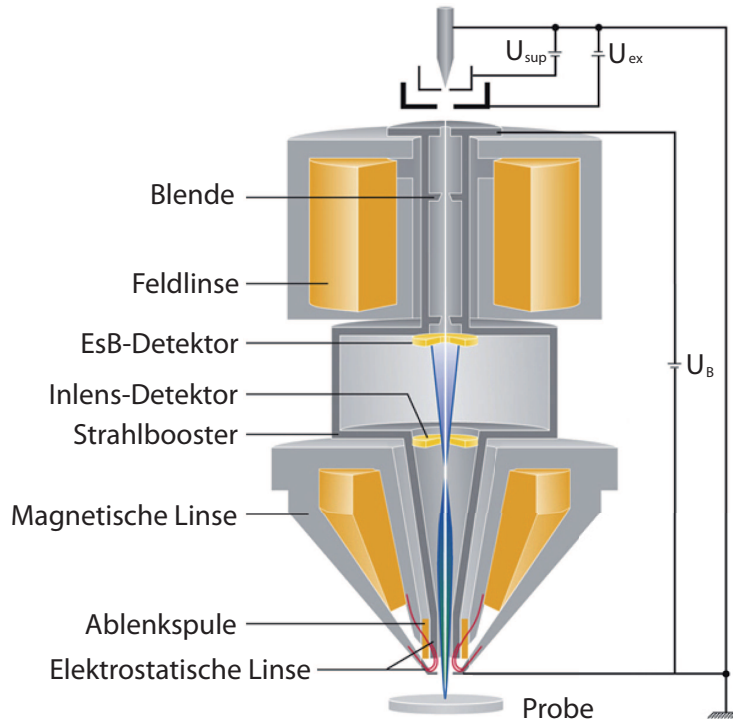


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der GEMINI-Elektronenoptik. U_{sup} : Supressorspannung; U_{ex} : Extraktorspannung; U_{B} : Boosterspannung [Ack04].

auf die Probenoberfläche fokussiert. Die Schärfentiefe ist dabei abhängig vom Öffnungswinkel δ des fokussierten Elektronenstrahls. Die Tiefe T , in welcher Probendetails scharf dargestellt werden können, ist nach [Rei98] durch $T = \delta \sqrt{\delta^2 / \lambda^2 - 1}$ gegeben. Durch die Abhängigkeit von der Wellenlänge wird ersichtlich, dass ein REM eine deutlich bessere Schärfentiefe als konventionelle Lichtmikroskope bietet.

Innerhalb der Objektivlinse befinden sich zudem Ablenkspulen. Mit diesen kann der Elektronenstrahl kontrolliert abgelenkt werden und so über die Probe rastern. Des Weiteren befindet sich in der Optik noch ein Stigmator, mit dem der Benutzer den Abbildungsfehler korrigieren kann.

2.1.3 Bilderzeugung und Detektion

Wenn der Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche fällt, kommt es zu verschiedenen Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und den Atomen der Probe. Die als Folge dieser Prozesse entstehenden Sekundärprodukte liefern sowohl Information für die Bildgebung als auch die Möglichkeit, zusätzliche Informationen über die Probe zu sammeln. Die einfallenden Elektronen können elastisch oder inelastisch streuen. Als Folge der Streuprozesse entstehen Sekundärelektronen, rückgestreute Elektronen oder Quanten vom Zerfall angeregter Atomzustände. Für die Bilderzeugung wird am häufigsten das Signal der Sekundär- und rückgestreuten Elektronen verwendet. Die Röntgenstrahlung wird vom energiedispersiven Detektor, dem EDX-Detektor, analysiert, wodurch die chemische Zusammensetzung der Probe bestimmt werden kann. Mit dem zusätzlich installierten EBIC-Detektor kann auch der über die Probe abfließende Strom detektiert werden, der durch Erzeugung von freien Ladungsträgern generiert wird.

Im Folgenden wird die Wechselwirkung der Elektronen mit der Materie beschrieben und anschließend die Funktionsweise des sogenannten „Inlens-“ und „SE2-Detektors“ skizziert, welche hauptsächlich zur Bilderzeugung eingesetzt werden. Desweiteren steht ein Vier-Quadranten-Rückstreu-Detektor (engl.: 4-quadrant-backscatter-detector, 4QBSD), ein Rückstreudektor (engl.: backscattered electron, BSE) und ein energieselektiver Rückstreu-Detektor (engl.: energy selected backscattered, EsB) zur Verfügung, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet wurden und deshalb nicht näher beschrieben werden.

2.1.3.1 Signale im Rasterelektronenmikroskop

Die elastische Streuung eines Elektrons an einem Atom erfolgt durch die Coulombsche Wechselwirkung, wobei sich die Energie des einfallenden Elektrons kaum ändert. Bei dieser Rutherford-Streuung gilt für die Wahrscheinlichkeit $p(\Theta)$ einer Ablenkung um den Winkel Θ : $p(\Theta) \propto [E_0^2 \sin^4 \Theta]^{-1}$. Demnach ist die Streuung um kleine Streuwinkel sehr wahrscheinlich. Außerdem nimmt die Streuwahrscheinlichkeit bei zunehmender Elektronenenergie E_0 ab.

Bei der inelastischen Streuung verlieren die Primärelektronen hingegen einen Großteil ihrer Energie bis sie schließlich vollständig abgebremst werden. Dabei wird fast die gesamte Primärenergie in Wärme umgewandelt. Ein kleiner Teil wird in Form von Gammaquanten oder Sekundärelektronen weitergetragen. Die Streuung kann durch unterschiedliche Mechanismen erfolgen, von denen vier kurz vorgestellt werden [Goo90].

1. Bei der Phononenstreuung geben die einfallenden Elektronen Energie in Form von Gitterschwingungen ab. Die dabei emittierten Phononen können jedoch nur einige meV an Energie aufnehmen, sodass der Energieverlust der Elektronen sehr gering ist. Dieser Prozess ist dennoch nicht unbedeutend, da alle Elektronen in der Probe nahezu unabhängig von ihrer Energie Phononen anregen.
2. Durch die Plasmonenstreuung verliert der Elektronenstrahl 5 bis 30 eV durch Anregung einer quantisierten Dichteschwankung der Elektronen im Leitungsband. Da die mittlere freie Weglänge bei diesem Streuprozess sehr klein ist, kommt es relativ häufig zu dieser Streuung.
3. Bei der Plasmonenstreuung werden sehr viele Elektronen angeregt. Allerdings ist es auch möglich, dass das Primärelektron seine Energie an ein einzelnes Valenzelektron überträgt. Dieser Prozess ist allerdings sehr unwahrscheinlich. Zudem beträgt der Energieverlust durch diese Streuung etwa 1 eV.
4. Ein sehr wichtiger Streumechanismus ist das Herausschlagen von Elektronen aus den inneren Schalen der Streuatome. Da die Bindungsenergien dieser Elektronen sehr groß sind (die Bindungsenergie der Silizium K-Schale beträgt in etwa 1,839 keV), verliert das Primärelektron bei dieser Streuung viel Energie. Auch dieser Prozess ist unwahrscheinlicher als die Plasmonenstreuung. Als Folgeprodukt werden durch den Zerfall der angeregten Atomzustände Röntgenquanten ausgesendet, welche charakteristische Energien für das Element haben. Mit dem EDX-Detektor hat man die Möglichkeit, diese Quanten zu detektieren und so Informationen über die Probe zu erhalten.

Ein einfallendes Elektron erfährt nun solange Streuprozesse bis es zur Ruhe kommt oder die Probe verlässt. Abbildung 2.6 zeigt die Trajektorien vieler Elektronen, die mit einer Monte-Carlo-Simulation berechnet wurden. Hier ist deutlich zu sehen, dass nur ein kleiner Anteil der Elektronen die Probe wieder verlässt. Das Wechselwirkungsvolumen, auch Anregungsbir-

2 Geräte und Messmethoden

ne genannt, bezeichnet nun das Volumen, in dem rund 95% der Elektronen bleiben (siehe Abbildung 2.7).

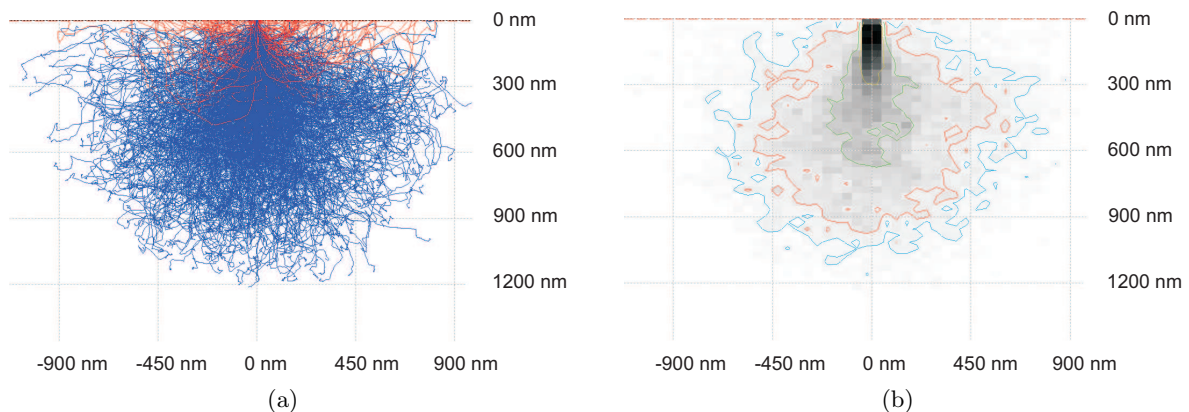


Abbildung 2.6: Monte-Carlo-Simulation mit *casino 2.42* von 1000 Elektronen mit der Primärenergie $E_0 = 10$ keV in Silizium. (a) Trajektorien der Elektronen, rückgestreute Elektronen, welche die Probe verlassen, sind rot markiert. (b) Energieverteilung der Elektronen in der Probe (Gelb: 50%, Grün: 25%, Rot: 10%, Blau: 5% der Primärenergie).

Aufgrund der Streuung der Primärelektronen im Material entstehen nun Folgeprodukte, welche die Probe verlassen können. Dabei handelt es sich im wesentlichen um Elektronen oder elektromagnetische Strahlung. Die Elektronen haben verschieden große Energien und lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Dabei handelt es sich entweder um Sekundärelektronen oder um rückgestreute Elektronen, welche im Folgenden beschrieben werden.

- Mit Sekundärelektronen (SE) werden niederenergetische Elektronen mit einer Energie von maximal 50 eV bezeichnet. Dies sind größtenteils Elektronen, auf die ein kleiner Energiebetrag vom Primärelektron durch inelastische Streuung übertragen wurde. Allerdings kann es sich auch um Primärelektronen handeln, die einen Großteil ihrer Energie abgegeben haben und an der Probenoberfläche wieder austreten. Durchschnittlich liegt die Energie der Sekundärelektronen nur zwischen 3 eV und 5 eV. Sie werden im gesamten Wechselwirkungsvolumen erzeugt, jedoch wird ein Großteil aufgrund ihrer niedrigen Energie von der Probe absorbiert. Sie können der Probe nur entweichen, wenn sie nahe an der Oberfläche erzeugt wurden. Dies führt dazu, dass etwa nur 1% aller erzeugten Sekundärelektronen die Probe verlassen [Fle95]. Je nach Entstehungsprozess können die Sekundärelektronen, welche die Probe verlassen, verschiedenen Gruppen zugeordnet werden:
 - **SE1** entstehen unmittelbar im Spotzentrum und verlassen dort auch die Probe. Somit haben sie das höchste Auflösungsvermögen.
 - **SE2** entstehen durch Streuung rückgestreuter Primärelektronen, wenn diese die Probe wieder verlassen. Dies geschieht typischerweise in einem Abstand von einigen Nanometern vom Spotzentrum, weshalb das Auflösungsvermögen dieser Sekundärelektronen geringer ist. Da jedoch nur ein kleiner Bruchteil der einfallenden Primärelektronen rückgestreut wird, stammt das Sekundärelektronensignal im wesentlichen aus der nahen Umgebung des Spotzentrums.
 - **SE3** entstehen durch rückgestreute Primärelektronen, welche die Probe verlassen und auf die Endlinse oder andere Teile in der Probenkammer treffen. Sie liefern da-

bei keine Information zur eigentlichen Bildgebung und erzeugen ein Hintergrundrauschen des Bildes.

- **SE4** entstehen, wenn die Primärelektronen aus der Endlinse treten. Diese Elektronen tragen ebenfalls zum Hintergrundrauschen bei und begrenzen so die Auflösung.
- Elektronen, welche die Probe mit einer Energie von > 50 eV verlassen, werden als Rückstreuelektronen (BSE: back-scattered-electrons) bezeichnet. Hierbei handelt es sich um Primärelektronen, die nicht den Großteil ihrer Energie durch inelastische Streuung abgegeben haben, sondern in einem tieferen Bereich des Anregungsvolumens elastisch rückgestreut werden und an der Oberfläche der Probe austreten (siehe Abbildung 2.7).

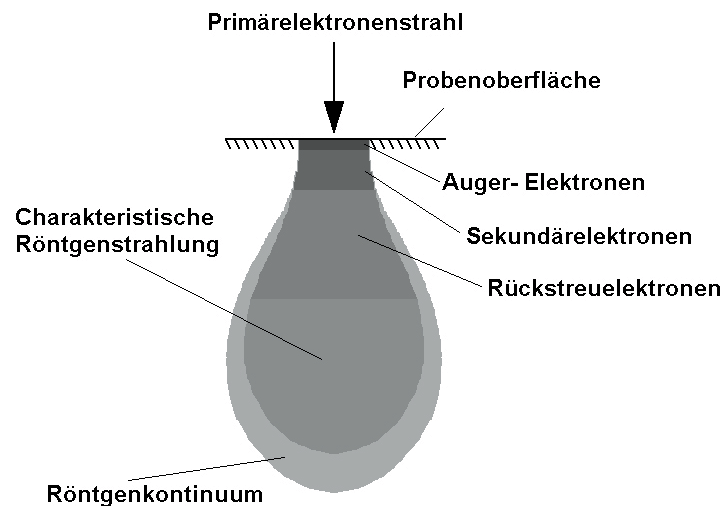


Abbildung 2.7: Anregungsbirne und Bereiche, aus denen die nachweisbaren Folgeprodukte der Streumechanismen stammen [Ack04].

2.1.3.2 Der Inlens-Detektor

Der Inlens-Detektor befindet sich, wie auch in Abbildung 2.8 zu sehen, direkt in der Elektronensäule oberhalb der Objektivlinse. Wenn mit einer Beschleunigungsspannung von unter 20 kV gearbeitet wird, werden die Elektronen innerhalb der Elektronenoptik durch den Strahlbooster beschleunigt. Damit die Primärelektronen mit der eingestellten Energie auf die Probe treffen, werden sie durch ein elektrisches Gegenfeld am Ende der Objektivlinse abgebremst. Dieses Feld hat zudem den Vorteil, dass es die Sekundärelektronen, die in der Probe entstehen, in Richtung des Inlens-Detektors beschleunigt. Dadurch wird eine hohe Detektionseffizienz speziell bei einer niedrigen primären Beschleunigungsspannung gewährleistet. Wird hingegen mit Beschleunigungsspannungen größer als 20 kV gearbeitet, ist der Strahlbooster deaktiviert und die Sekundärelektronen werden nicht mehr durch die elektrostatische Linse abgesaugt. Die Energie der Sekundärelektronen beträgt höchstens 50 eV, welche zu niedrig ist um den Szintillator direkt anzuregen. Demnach sinkt die Detektionseffizienz bei Beschleunigungsspannungen größer als 20 kV. Im Inlens-Detektor treffen die Elektronen auf einen Szintillator und erzeugen Lichtblitze. Diese werden mit einem Lichtleiter aus dem Strahlengang geleitet und anschließend in einen nachgeschalteten Photomultiplier geleitet. Dieser wandelt die Photonen in Elektronenimpulse um und verstärkt das Signal.

Mit dem Inlens-Detektor werden nahezu nur Sekundärelektronen des Typs SE1 und SE2

nachgewiesen, welche im Spotzentrum oder in dessen unmittelbarer Nähe erzeugt werden. Zudem entstehen diese Elektronen sehr nah an der Probenoberfläche (siehe Abbildung 2.7), sodass Bilder des Inlens-Detektors viele Oberflächeninformationen beinhalten. Jedoch enthalten sie keine topographischen Kontraste, da der Inlens-Detektor direkt über der Probe installiert ist.

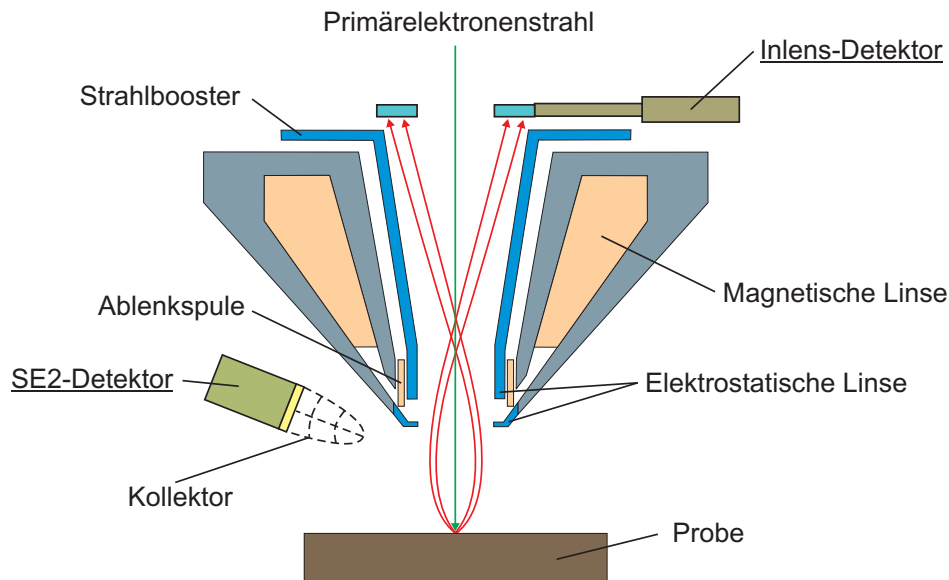


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Anordnung des Inlens- und SE2-Detektors.

2.1.3.3 Der SE2-Detektor

Der SE2-Detektor, oder auch Everhart-Thornley-Detektor, befindet sich im Gegensatz zum Inlens-Detektor an der Probenkammerwand. Somit betrachtet er die Probe seitlich, wie auch in Abbildung 2.8 dargestellt. Der vordere Teil des Detektors besteht aus einer Art Faradayschen Käfig, oder Kollektorgrid, an welchen eine Spannung von -250 V bis 450 V angelegt werden kann. Durch Anlegen einer positiven Spannung werden die aus der Probe austretenden Sekundärelektronen niedriger Energie, die nicht in Richtung des Detektors fliegen, durch den Kollektor abgesaugt und zum Szintillator hin beschleunigt. Innerhalb des Faradayschen Käfigs werden sie durch das Potential der Szintillatorspannung von 10 kV nachbeschleunigt, um bei Auftreffen auf die Szintillatorschicht einen Lichtblitz zu erzeugen. Diese Lichtimpulse werden nun durch einen Lichtleiter zu einem Photomultiplier übertragen, der sich außerhalb des Vakuumsystems befindet. Hier werden die Lichtblitze wie beim Inlens-Detektor in ein verwertbares Signal umgewandelt.

Der SE2-Detektor weist bei entsprechend großer Kollektorspannung nahezu alle Sekundärelektronen nach, da diese nur geringe Energie haben und so leicht zum Detektor hin abgelenkt werden können. Somit erfolgt die Detektion über einen großen Raumwinkel. Zudem wird auch eine geringe Anzahl von rückgestreuten Elektronen nachgewiesen, welche die Probe bereits in Richtung des Detektors verlassen. Wegen ihrer hohen Energie lassen sich die übrigen rückgestreuten Elektronen nicht leicht zum Szintillator hin ablenken (siehe Abbildung 2.9).

Durch Anlegen einer negativen Spannung kann verhindert werden, dass die niederenergetischen Sekundärelektronen detektiert werden. Nun werden nur noch die hochenergetischen Rückstreuelektronen nachgewiesen, deren Bahn zum Detektor durch das geringe Potential des

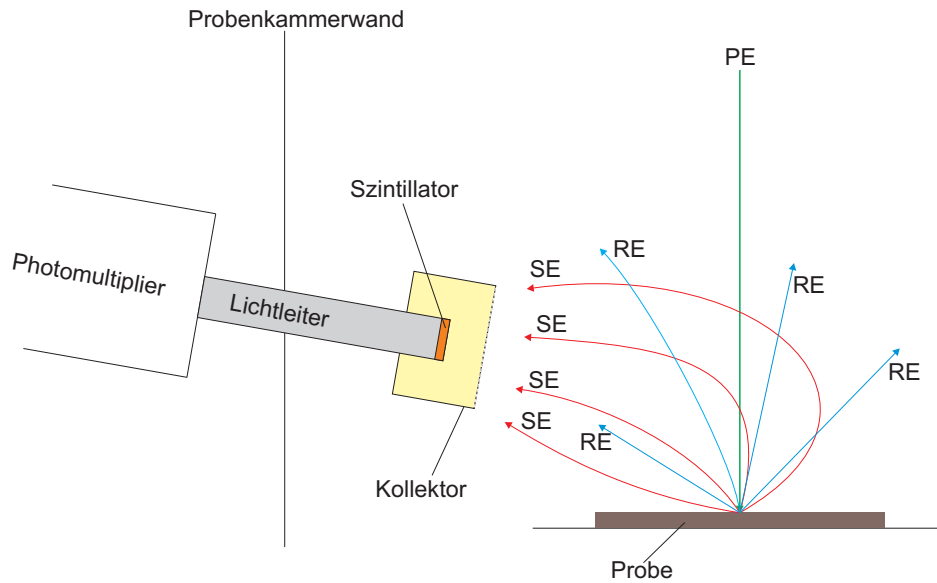


Abbildung 2.9: Schematischer Aufbau des Everhart-Thornley-Detektors. PE: Primärelektronenstrahl, SE: Sekundärelektronen, RE: rückgestreute Elektronen.

Kollektors kaum beeinflusst wird. So entsteht ein sogenanntes Pseudo-Rückstreubild, welches sehr starke Topographie aufweist, allerdings kaum Information über Oberflächeneigenschaften oder Materialkontraste birgt.

2.2 EBSD

Um kristallografische Daten bestimmen zu können, wird die Beugung von rückgestreuten Elektronen untersucht. Hierfür kommt ein EBSD-System NordlysS der Firma *Oxford Instruments* zum Einsatz. Im Folgenden wird die Methode mit EBSD (engl.: electron backscatter diffraction) abgekürzt, während die Beugungsbilder (engl.: electron backscatter patterns) mit EBSDP bezeichnet werden. Bei einer EBSD-Analyse wird der Elektronenstrahl auf eine um 70° gekippte Probe gelenkt. Das resultierende Beugungsbild ist nun charakteristisch sowohl für die Kristallstruktur als auch für die Kristallorientierung an der Probenstelle, an der die Beugung erfolgte. Je nach Aufgabenstellung der Analyse können beispielsweise die Kristallorientierung, die Missorientierung an Korngrenzen sowie weitere Daten bestimmt werden [Hum01]. Zudem kann das System genutzt werden, um verschiedene Materialien oder Phasen zu unterscheiden.

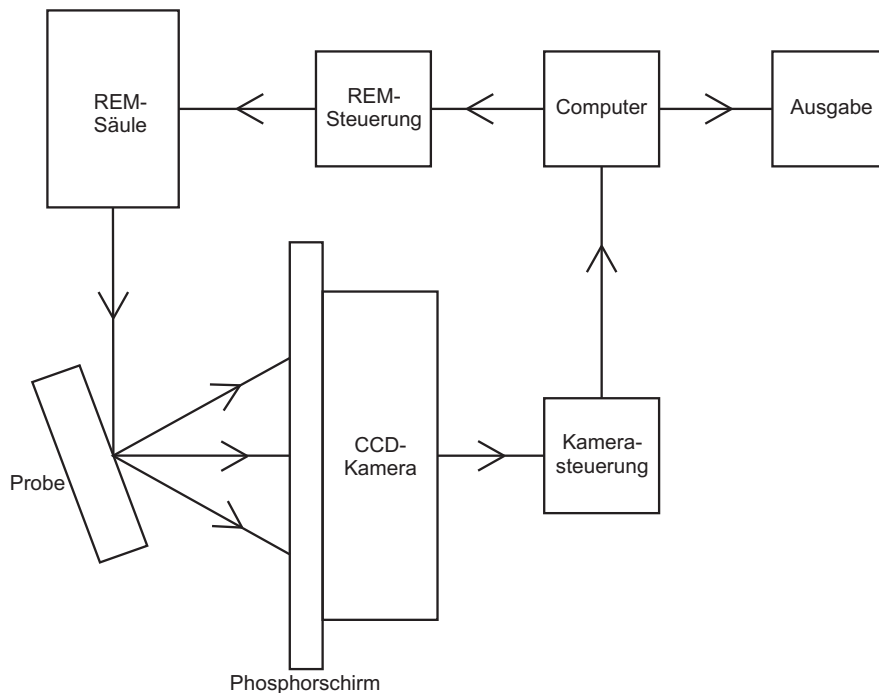


Abbildung 2.10: Schematische Skizze der Komponenten eines typischen EBSD-Systems.

Ein vollständiges System zur EBSD-Analyse besteht aus mehreren Komponenten, hauptsächlich aus einem REM und einem fluoreszierenden Phosphorschirm, welcher das EBSDP einfängt und daraufhin an eine sensitive Kamera weiterleitet. Letztendlich ist ein Computer mit entsprechender Software nötig, um die Analyse zu steuern, die Beugungsbilder auszuwerten und Ergebnisse zu erhalten. Die Steuerung der Messung und Auswertung der Beugungsbilder erfolgt in dieser Arbeit mit der Software *HKL CHANNEL5 Flamenco*. Zur nachträglichen Verarbeitung der Messdaten stehen mehrere Programme zur Verfügung, wie beispielsweise *HKL CHANNEL5 Tango* (Orientierungskarten) oder *HKL CHANNEL5 Mambo* (Polfiguren). Die grundlegende Voraussetzung für die Untersuchung ist die Neigung der Probe. Der einfallende Elektronenstrahl sollte in einem möglichst kleinen Winkel zur Probenoberfläche einfallen, da so mehr Elektronen rückgestreut werden, anstatt in der Probe absorbiert zu werden. In dieser Untersuchung wird mit einem Verkippungswinkel von 70° gearbeitet, was bedeutet, dass der Elektronenstrahl in einem Winkel von 20° zur Probenoberfläche auftritt (siehe Abbildung 2.11).

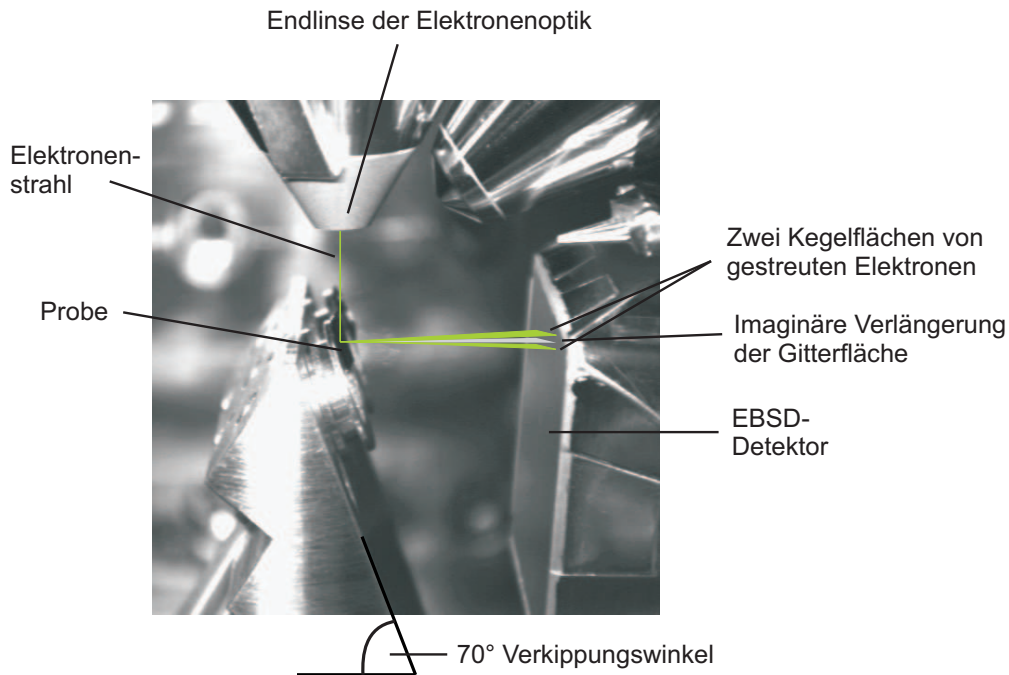


Abbildung 2.11: Bild vom Inneren der Probenkammer bei einer EBSD-Analyse. Zusätzlich ist die Entstehung eines EBSP bei der Streuung an einer Gitterfläche eingezeichnet.

Die Qualität des Beugungsbildes wird durch mehrere Faktoren begrenzt. So leidet die Schärfe des Bildes unter evtl. vorliegenden Gitterdefekten und Oberflächenzuständen. Da nur Elektronen die Probe wieder verlassen, die in den obersten Nanometern rückgestreut werden, sollte die Oberflächenverunreinigung so gering wie möglich gehalten werden. Die Grundbedingung für Beugungsbilder mit hoher Bildqualität ist eine saubere und spannungsfreie Probenoberfläche.

2.2.1 Entstehung von Beugungsbildern

Ein typisches EBSP ist in Abbildung 2.12(a) zu sehen. Es spiegelt die Geometrie des Kristallgitters aus einem kleinen Volumen der Probe wider. Das Beugungsbild besteht aus hellen sich kreuzenden Bändern, den sogenannten Kikuchi-Bändern. Jedes Band repräsentiert eine Gitterfläche im Kristall. Die Breite des Bandes ist dabei invers proportional zum interplanaren Abstand im Gitter. Im Nachstehenden wird zunächst die Entstehung dieser Kikuchi-Bänder beschrieben, um diese dann zu interpretieren.

Die Atome der Probe streuen einen Teil der einfallenden Elektronen inelastisch. Dadurch entsteht eine divergente Elektronenquelle in der Probe nahe der Oberfläche. Manche Elektronen treffen daraufhin in Winkeln auf Gitterflächen, welche die Bragg-Bedingung erfüllen:

$$n \lambda = 2 d \sin \Theta_B. \quad (2.1)$$

In dieser Gleichung ist λ die Wellenlänge der Elektronen, d der Gitterebenenabstand und Θ_B der Braggwinkel. Durch die konstruktive Interferenz wird ein intensiver Strahl erzeugt. Die Beugung erfolgt dreidimensional, sodass sich der abgelenkte Elektronenstrahl auf der Oberfläche eines Kegels befindet. Dieser erstreckt sich über der Normalen der Gitterflächen

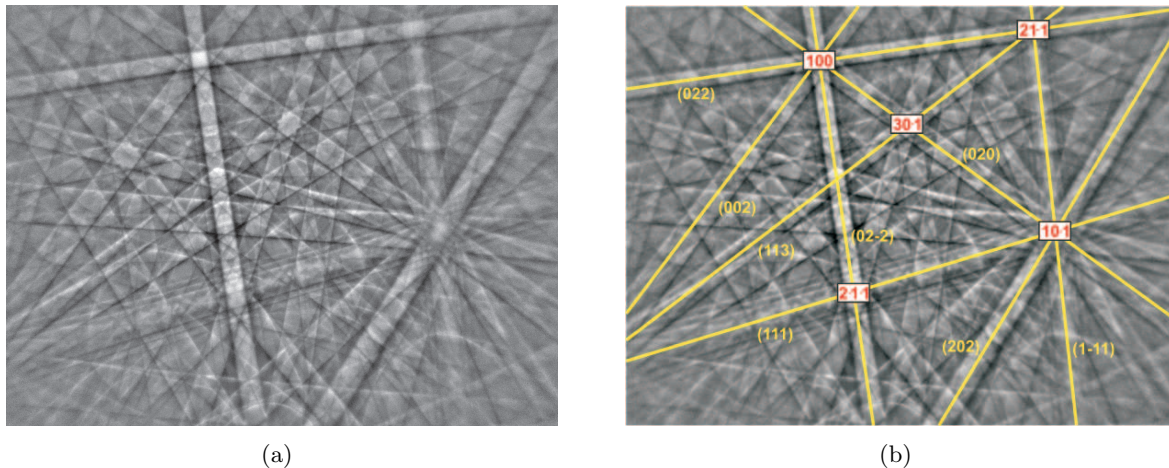


Abbildung 2.12: (a) EBSP. (b) EBSP mit fünf indizierten Richtungen (rot) und acht indizierten Gitterflächen (gelb).

mit halbem Öffnungswinkel $90^\circ - \Theta_B$. Da der Braggwinkel ziemlich klein ist, in etwa $\Theta_B \simeq 0,5^\circ$, entspricht dies einem Öffnungswinkel von etwa 180° , sodass die Kegel als flach angesehen werden können. Zu jeder Gitterfläche werden zwei dieser Kegel erzeugt, von jeder Seite der divergenten Quelle einer. Auf dem Phosphorschirm entsteht aufgrund der höheren Intensität zwischen den beiden Kegelflächen das charakteristische Kikuchi-Band.

Diese Beugung geschieht gleichzeitig für alle Gitterflächen in der Probe. Die Überlagerung der Kikuchi-Bänder erzeugt das EBSP. Somit beinhaltet das EBSP alle Winkelbeziehungen im Kristall und somit die Kristallsymmetrie. Allerdings liefert das EBSP nur Informationen über einen sehr kleinen Bereich der Probe. Bei Silizium bildet ein EBSP großteils nur die oberen ~ 20 nm ab, obwohl das Volumen, aus dem rückgestreute Elektronen stammen, viel größer ist (vergleiche Abbildung 2.6). Bei Atomen mit höherer Atomzahl kommt die Information aus tieferen Bereichen, bei Eisen beispielsweise aus den oberen ~ 40 nm. Die Beschränkung auf die oberflächennahe Schicht folgt aus der Bedingung, dass die rückgestreuten Elektronen in der Probe keine weitere Streuung mehr erfahren dürfen, um ihre Information für die EBSD-Analyse nicht zu verlieren.

Generell weisen die Beugungsbilder einen diffusen Hintergrund auf. Dieser kommt durch Elektronen zustande, welche durch verschiedene Streuprozesse die Probe wieder verlassen haben und daraufhin auf den Phosphorschirm treffen. Dadurch wird der Kontrast der Kikuchi-Bänder deutlich verringert. Aus diesem Grund wird vor jeder EBSD-Analyse dieses Hintergrundleuchten aufgenommen, wobei der Primärelektronenstrahl schnell über einen sehr großen Bereich der Probe fährt. Dadurch wird sichergestellt, dass kaum Beugungsinformationen in dieses Hintergrundbild einfließen. Anschließend können die Beugungsbilder durch Entfernen des Hintergrundes korrigiert werden.

Da ein EBSP näherungsweise von einer Punktquelle in der Probe stammt, lässt sich das Beugungsbild durch eine sphärische Projektion auf eine Kugelfläche darstellen (siehe Abbildung 2.13). Dabei liegt die Quelle im Zentrum der Projektionskugel. Die Projektion auf eine Fläche, welche die Projektionskugel tangiert, wird als gnomische Projektion bezeichnet. Die Position der Abbildung des Punktes S in Abbildung 2.13(a) auf die Projektionsfläche ist durch $\overline{ON} \cdot \tan \omega$ gegeben. Bei einer EBSD-Analyse ist die Projektion vollständig durch den Punkt N bzw. BZ und den Abstand dieses Punktes zur Quelle der Beugung bestimmt. Um

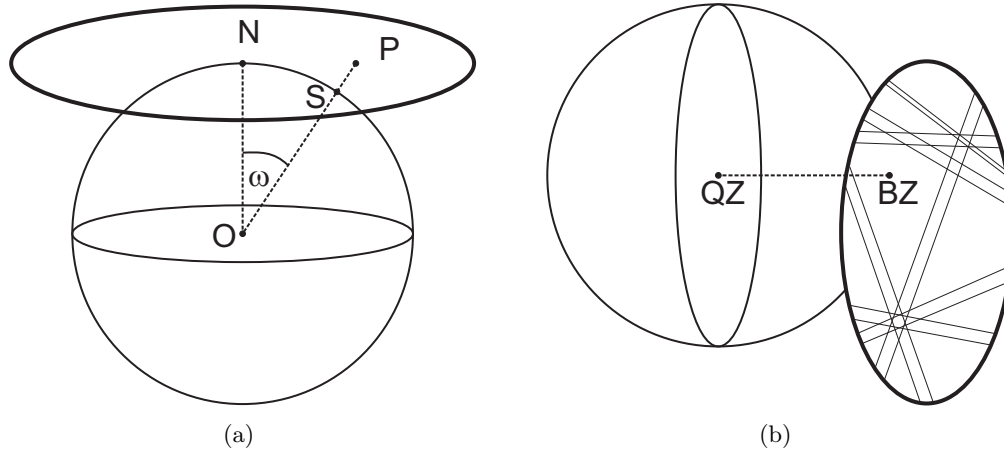


Abbildung 2.13: (a) Geometrie einer gnomischen Projektion. O: Zentrum der Kugel, N: Stelle an der die Projektionsfläche die Kugel tangiert, der Punkt S wird am Punkt P abgebildet. (b) Gnomische Projektion bei einer EBSD-Analyse. QZ: Quellenzentrum (anstelle O), BZ: Zentrum des Beugungsmusters (anstelle N).

diese beiden Werte zu bestimmen, ist eine Kalibrierung notwendig. Diese kann durch den Vergleich zweier Beugungsbilder, die bei unterschiedlichen Abständen aufgenommen wurden, vorgenommen werden. Dabei bleibt das Zentrum des Beugungsmusters, welches am nächsten zur Quelle liegt, bei verschiedenen Entfernungen gleich und lässt sich so leicht bestimmen. Der Abstand des Phosphorschirms zur Quelle lässt sich hier durch den Vergleich unterschiedlicher Positionen von Kikuchi-Schnittpunkten bestimmen. Die gnomische Projektion ist durch eine Tangensfunktion von ω gegeben. Dadurch verzerrt sich das Beugungsbild für große Einfallswinkel. Die Winkel werden kleiner, je weiter der Phosphorschirm von der Probe entfernt ist. Dabei wird allerdings das Beugungsbild vergrößert, sodass weniger Kikuchi-Bänder abgebildet werden. Für kürzere Abstände hingegen erhält man eine große Übersicht über das Beugungsmuster.

Mithilfe von Computersimulationen können die Projektionen für verschiedene Kristallorientierungen betrachtet werden und beispielsweise mit aufgenommenen Beugungsbildern verglichen werden. In Abbildung 2.14 sind zwei solcher Projektionen von unterschiedlich orientierten Kristallen dargestellt. Jedes Kikuchi-Band repräsentiert eine Gitterfläche und so können den Bändern die entsprechenden Miller-Indizes zugeordnet werden. Besonders interessant sind die Schnittpunkte der Kikuchi-Bänder. Diese entsprechen bestimmten Richtungen im Kristall und können dementsprechend, wie in Abbildung 2.12(b), indiziert werden.

Neben der Lage der Bänder liefert deren Breite Informationen über den Abstand der jeweiligen parallelen Ebenen. Dabei gilt näherungsweise für die Breite w mit der Distanz l zwischen Probe und Phosphorschirm [Ins09]:

$$w \approx 2l\Theta_B \approx \frac{nl\lambda}{d}. \quad (2.2)$$

Demnach entspricht ein breites Kikuchi-Band einem kleinen Abstand der parallelen Gitterebenen. Die Wahl der Beschleunigungsspannung hat auch einen Effekt auf das Beugungsbild. Eine höhere kinetische Energie resultiert in schmaleren Kikuchi-Bändern. Zudem wird das EBSP heller und zeigt bessere Kontraste.

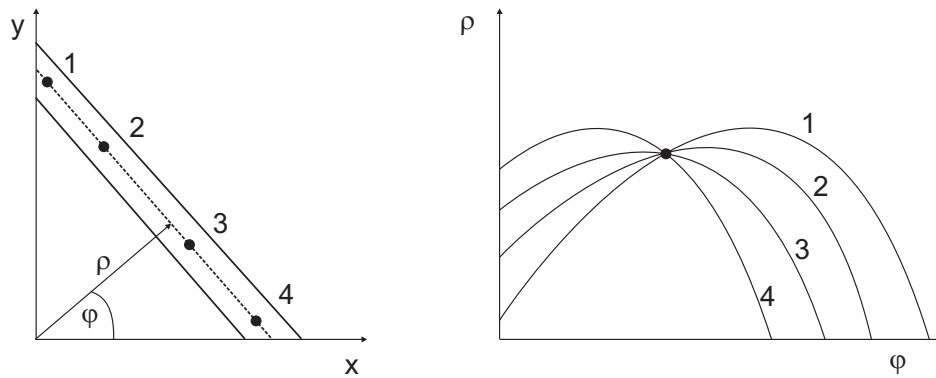


Abbildung 2.15: Prinzip einer Hough-Transformation. Im linken Bild sind vier Punkte auf einem Kikuchi-Band gekennzeichnet. Diese sind im rechten Bild im Hough-Raum dargestellt. Das Kikuchi-Band ist nun durch den Kreuzungspunkt als Punkt definiert.

einer Datenbank, in welcher alle Winkelbeziehungen zwischen den Gitterflächen des Kristalls hinterlegt sind. Dafür ist es notwendig, dass der Benutzer die vorliegenden Phasen identifiziert. Daraufhin werden jedem Kikuchi-Band die entsprechenden Miller-Indizes zugeordnet (siehe Abbildung 2.12). In einem letzten Schritt wird noch die Orientierung des Kristallgitters berechnet. Um die Kristallorientierung zu erhalten, verknüpft die Software automatisch die indizierten Beugungsbilder mit den realen Flächen und Richtungen in der Probe.

Die Messzeit hängt von mehreren Faktoren ab. Für ein EBSP ergibt sich diese aus der eingestellten Belichtungszeit und der Anzahl von Bildern, über welche gemittelt wird. In dieser Arbeit wurde über zwei Beugungsbilder gemittelt, welche jeweils 80 ms lang beleuchtet wurden. Die Verarbeitungszeit des Computers ist abhängig von den eingestellten Parametern zur Bänderkennung. Die wichtigen Parameter sind dabei die minimale und maximale Anzahl zu detektierender Bänder und die Auflösung des Hough-Raumes.

2.2.3 Orientierungskartographie

Um Orientierungskarten zu erhalten, wird ein Datensatz von Einzelorientierungen benötigt. Diese können vollautomatisch aufgenommen werden, indem der Elektronenstrahl über den zu untersuchenden Bereich der Probe gefahren wird. Gleichzeitig sammelt die EBSD-Mess-technik die Beugungsbilder für jeden Punkt und verarbeitet sie innerhalb von wenigen Millisekunden. Jeder Messpunkt enthält eine Reihe von Informationen, wie beispielsweise den Messort und die Kristallorientierung. Mit Hilfe der Nachbearbeitungssoftware können die verschiedenen Informationen auf Karten dargestellt und analysiert werden. So kann beispielsweise durch den Vergleich benachbarter Messpunkte der Orientierungsunterschied bestimmt werden. Wenn dieser Winkel größer ist als vorher definierte Werte (z.B. 5°), wird diese Stelle als Korngrenze erkannt. Auf diese Weise können die Korngrenzen rekonstruiert werden. Das Programm bietet die Möglichkeit, Statistiken anzufertigen, um beispielsweise Aussagen über die Durchmesser der Körner machen zu können.

Weiterhin kann durch simple Matrizenrechnungen die Orientierungsbeziehung zwischen zwei Körnern auch in Form von Drehachse und Drehwinkel berechnet werden, um evtl. vorliegende Koinzidenzkorngrenzen zu identifizieren. Bei der Bestimmung der Koinzidenzkorngrenzen wird eine bestimmte Abweichung vom Drehwinkel zum zugehörigen Σ -Wert toleriert. In Tabelle 2.1 sind mehrere Toleranz-Kriterien aufgelistet. Es hat sich herausgestellt, dass die Größe

der tolerierten Abweichung nur geringe Auswirkungen auf die CSL-Verteilung hat [Wri02]. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Abweichung durch das Brandon-Kriterium festgelegt.

Das Ergebnis kann anschließend als Orientierungskarte dargestellt werden, wie beispielsweise in Abbildung 2.16 zu sehen ist. Zur Darstellung werden in dieser Arbeit die Orientierungskarten als inverse Polfiguren (engl.: inverse pole figures, IPF) in Richtung normal zur Probenoberfläche dargestellt. Solche Karten enthalten viele Informationen über die Mikrostruktur der Probe.

Tabelle 2.1: Toleranz-Kriterien zur Bestimmung von Koinzidenzkorngrenzen und die resultierende maximale Abweichung für vier Koinzidenzkorngrenzen.

Kriterium	$\Delta\omega(\Sigma)$	$\Delta\omega(\Sigma = 3)$	$\Delta\omega(\Sigma = 9)$	$\Delta\omega(\Sigma = 27)$
Brandon [Bra66]	$15^\circ \Sigma^{-1/2}$	$8,7^\circ$	5°	$2,9^\circ$
Pumphrey [Cha76]	$15^\circ \Sigma^{-2/3}$	$7,2^\circ$	$3,5^\circ$	$1,7^\circ$
Palumbo [Pal90]	$15^\circ \Sigma^{-5/6}$	6°	$2,4^\circ$	1°
Ishida [Ish73]	$15^\circ \Sigma^{-1}$	5°	$1,7^\circ$	$0,6^\circ$
Khalfallah [Kha81]	$8^\circ \Sigma^{-1/2}$	$4,6^\circ$	$2,7^\circ$	$1,5^\circ$
Ishida [Ish73]	$8^\circ \Sigma^{-1}$	$2,7^\circ$	$0,9^\circ$	$0,3^\circ$

2.2.4 Probenpräparation und Messmethode für EBSD-Untersuchungen

Die Probenpräparation dient dem Zweck, eine möglichst glatte Probenoberfläche zu erhalten. Hierfür können verschiedene Techniken eingesetzt werden, unter anderem kann die Oberfläche zeitaufwändig mit der FIB poliert werden [Ran03].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Siliziumproben mechanisch oder chemisch poliert. Nach kurzem mechanischen Schleifen mit Karborund und anschließendem Polieren ließen sich qualitativ hochwertige EBSD-Analysen durchführen. Bei der Analyse von multikristallinem Silizium genügt bereits eine chemische Glanzätze, um gute Ergebnisse zu erhalten. So wurden die Proben vor EBSD-Untersuchungen mit einer CP6 ähnlichen Lösung (Chemische Politurätze aus Flusssäure, Essigsäure und Salpetersäure) behandelt.

Die in dieser Arbeit durchgeführten EBSD-Messungen wurden bei 20 kV Beschleunigungsspannung, 8 - 15 mm Arbeitsabstand und hohem Strahlstrom (60 μm Blende, „high current“-Modus) durchgeführt. Diese Parameter garantieren eine hohe Rückstreuelektronenausbeute und somit eine optimale Anregung des Leuchtschirms. An jedem Messpunkt wurde über zwei Beugungsbilder gemittelt, welche jeweils 80 ms lang beleuchtet wurden. Daraus ergibt sich eine ungefähre Messzeit von rund 0,2 s pro Datenpunkt.

Bei der Aufnahme von Orientierungskarten werden von der Software zwei optionale Strategien angeboten: Wenn die Option „Smart Sampling“ aktiviert ist, scannt das Programm in einem groben Raster über den zu untersuchenden Bereich. Daraufhin wird berechnet, ob zwischen zwei Punkten des Rasters weitere Beugungsbilder aufzunehmen sind. Für den Fall, dass der Orientierungsunterschied zwischen den beiden Punkten größer ist als ein vorher definierter Wert (in der Regel 5°), wird zwischen den Punkten ein weiterer Punkt analysiert und die Berechnung wiederholt. Als Folge konzentriert sich die Analyse hauptsächlich auf Korngrenzen, wodurch sich die Messzeit deutlich verringert. Kleinere Körner oder kleine Unterschiede der Kornorientierung können hingegen mit dieser Methode nicht detektiert werden.

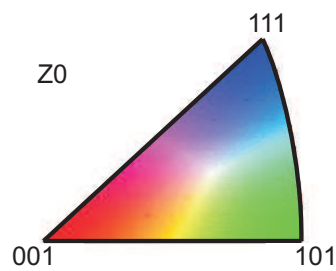
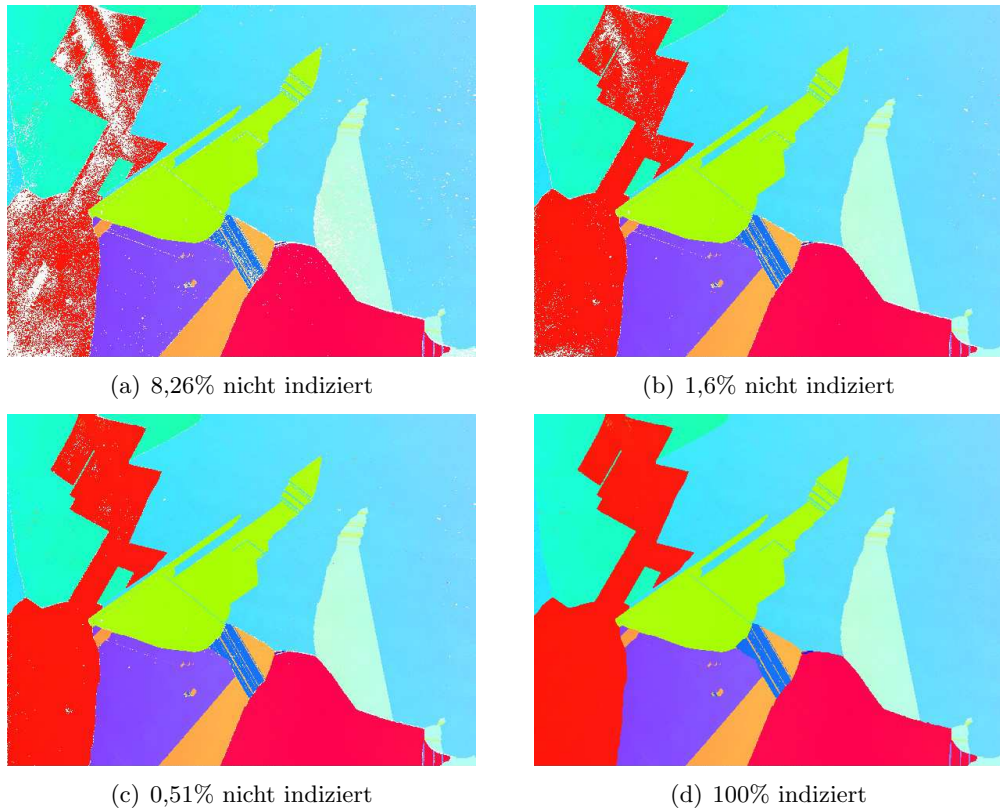
Die zweite Option „Safe Sampling“ bietet sich an, wenn Proben mit einer schlecht präparierten Oberfläche analysiert werden müssen. Dabei misst das System drei EBSPs anstatt einem pro Datenpunkt. Die Messpunkte liegen dabei auf den Ecken eines Dreiecks, welches auf dem ursprünglichen Messpunkt liegt. Wenn die Orientierung von zwei der Messpunkte nicht weiter voneinander abweicht, als ein vorher definierter Wert (in der Regel 2°), so wird diese Orientierung für den ursprünglichen Messpunkt gespeichert. Durch diese Methode verlängert sich folglich die Messzeit um das dreifache.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Methode des Smart Sampling eingesetzt, wenn nur eine Korngrenze erwartet wurde und die Orientierung dieser bestimmt werden sollte. Für den Fall, dass ein kleiner Bereich besonders sorgfältig indiziert werden sollte, wurde auf die Methode des Safe Sampling zurückgegriffen.

Für die Detektion der Kikuchi-Bänder wurden die in Tabelle 2.2 aufgelisteten Parametersätze verwendet. Alle EBSD-Messungen wurden zunächst mit Parametersatz A gemessen. Nicht indizierte Beugungsbilder wurden dabei gespeichert und anschließend sukzessive mit dem Parametersatz B und C nachindiziert. In Abbildung 2.16 ist klar erkennbar, wie sich dieses Verfahren auf die Qualität der Orientierungskarten auswirkt. Dabei kann es vorkommen, dass bei der Nachindizierung vermehrt falsche Orientierungen gemessen werden können. Diese heben sich deutlich von der umliegenden Kornorientierung ab und können leicht im Nachhinein entfernt werden. Die Zahl der Fehlindizierungen ist in der Regel sehr klein und kann bei Untersuchungen an großkörnigen Proben vernachlässigt werden. Bei der Untersuchung von Proben mit kleinen Körnern sollten hingegen andere Parametersätze verwendet werden. Vor allem nach einer schlechten Probenpräparation kann es sonst möglich sein, dass nur sehr wenige Beugungsbilder ausgewertet werden können oder vermehrt Fehlorientierungen gespeichert werden. Nicht indizierte Beugungsbilder, also weiße Pixel in den Orientierungskarten können mit der Nachbearbeitungssoftware ausgebessert werden. Mithilfe eines Rauschfilters werden diese Pixel mit den Werten der benachbarten Pixel gefüllt. Das Ergebnis einer solchen Nachbearbeitung ist in Abbildung 2.16(d) zu sehen.

Tabelle 2.2: Verschiedene Parametersätze für EBSD-Analysen. Minimale (Min.) und maximale (Max.) Anzahl der zu detektierenden Kikuchi-Bänder und Hough-Auflösung (Hough).

Parametersatz	Min.	Max.	Hough
A	6	8	70
B	6	7	60
C	6	6	50



(e) Legende der IPF-Farben

Abbildung 2.16: IPF-Karten ($3,6 \times 2,7 \text{ cm}^2$) einer EBSD-Analyse an multikristallinem Silizium, aufgenommen mit 20 kV Beschleunigungsspannung mit Parametersatz A (a), nachindiziert mit Parametersatz B (b) und C (c), und ausge bessert mittels eines Rauschfilters (d).

2.3 EBIC

Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt darauf, die Aktivität verschiedener Rekombinationszentren zu bestimmen. Hierfür wird der orts aufgelöste Kurzschlussstrom der Proben mit dem EBIC-System SmartEBIC der Firma *Gatan* gemessen. Bei einer EBIC-Messung trifft der Primärelektronenstrahl auf den zu untersuchenden Halbleiter und generiert, wie in Abschnitt 1.2.1 beschrieben, Elektron-Loch-Paare. Liegt im Halbleiter ein inneres elektrisches Feld vor, werden die Elektronen und Löcher getrennt. Durch Kurzschließen ($R = 0$) der Probe über ein Amperemeter kann ein Strom gemessen werden (siehe Abbildung 2.17). Dieser Strom wird im Folgenden als EBIC-Signal, als EBIC-Strom oder einfach nur als EBIC bezeichnet. Ist der Stromkreis offen ($R = \infty$), liegt an den Kontakten der Probe eine Spannung an, welche als EBIV (electron beam induced voltage) bezeichnet wird. Bei hohen Parallelwiderständen der Probe ist der EBIC-Kontrast einer Korngrenze ausgeprägter als der EBIV-Kontrast [Rom85]. Aus diesem Grund wird die EBIV-Messmethode in dieser Arbeit nicht verwendet und auch nicht weiter beschrieben.

Mit der EBIC-Methode können verschiedene Untersuchungen durchgeführt werden. So ist es unter anderem möglich, rekombinationsaktive Stellen zu finden, Transporteigenschaften wie die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger zu messen, Lebensdauern zu bestimmen oder die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit zu erhalten.

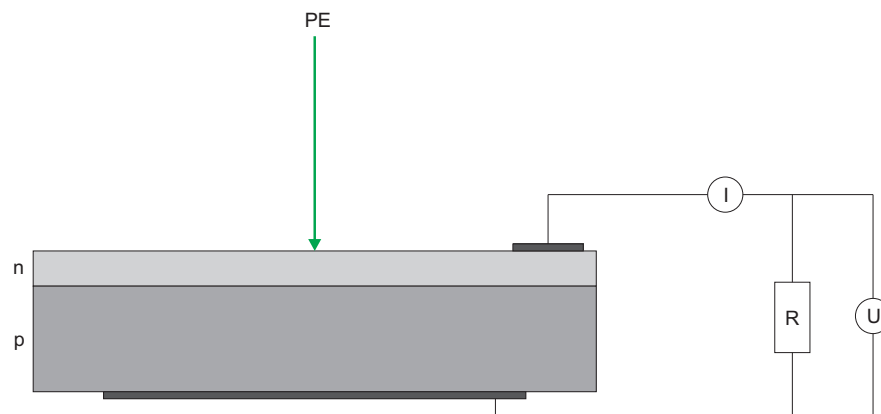


Abbildung 2.17: Schematische Skizze der Signale an einem mit Primärelektronen (PE) beschossenen pn-Übergang.

Mithilfe einer EBIC-Messung können verschiedene Defekte charakterisiert werden. Die Stärke des EBIC-Signals ist abhängig von der Rekombinationsaktivität der untersuchten Stelle im Material. So wird an einem Defekt, wie etwa einer Korngrenze, ein geringeres EBIC-Signal gemessen, als an einer defektfreien Stelle [Stü86]. Die wesentliche Voraussetzung an die Probe ist das Vorhandensein einer Raumladungszone im Material, wodurch die generierten Ladungsträger getrennt werden. Bei Solarzellen ist dies durch den pn-Übergang gegeben, bei unprozessierten Wafern kann durch das Aufbringen eines Metalls ein Schottky-Kontakt erzeugt werden, welcher ebenfalls eine Raumladungszone hervorruft.

2.3.1 EBIC-Messprinzip

Treffen Elektronen auf die Probe, kommt es zu verschiedenen Wechselwirkungen, wie bereits in Abschnitt 2.1.3.1 beschrieben. Die Energie der Primärelektronen ist mit bis zu 30 keV

deutlich höher als die benötigte Energie zur Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares, die in der Größenordnung von 1 eV liegt. Somit werden durch ein einfallendes hochenergetisches Elektron in etwa 10^3 bis 10^4 Elektron-Loch-Paare generiert [Han81]. Das EBIC-Anregungsvolumen, im Kommenden Generationsvolumen genannt, ist dabei größer als die Anregungsbirne aus Abbildung 2.7, da die benötigte Energie zur Erzeugung von Röntgenstrahlung viel größer ist als die zur Generation eines Elektron-Loch-Paares. In Abbildung 2.18 ist zu sehen, wie die Generationsrate in verschiedenen Tiefen von der Energie der einfallenden Elektronen abhängt. Das Generationsvolumen ist somit abhängig von der Energie der Primärelektronen. Mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und einem Probenstrom von 100 pA werden etwa 10^{23} Elektron-Loch-Paare pro Sekunde erzeugt [Lea82].

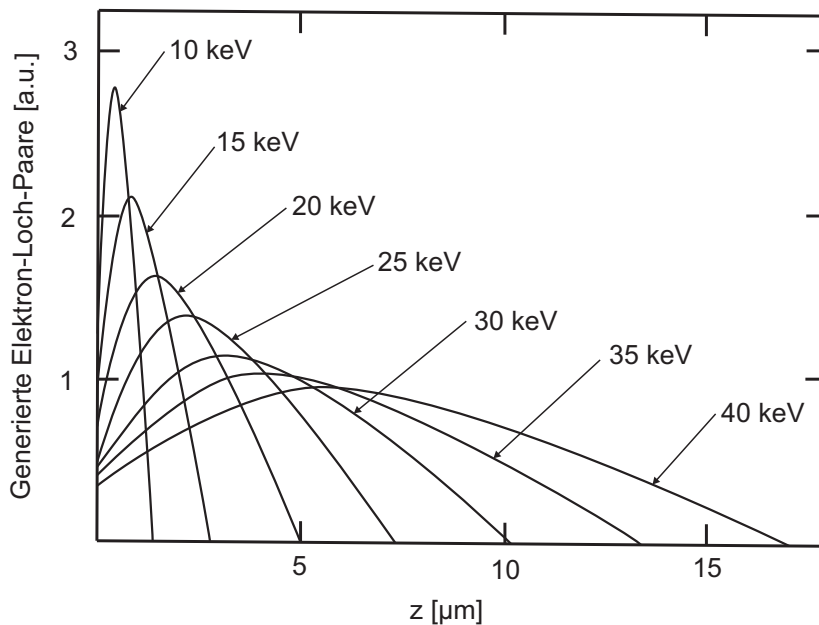


Abbildung 2.18: Im Abstand zur Oberfläche generierte Elektron-Loch-Paare pro einfallendes Elektron für verschiedene Energien des Primärelektronenstrahls nach [Lea82].

Bei einer EBIC-Analyse gilt für die Dichten der Majoritätsladungsträger n und Minoritätsladungsträger p in n-dotiertem Material näherungsweise:

$$\begin{aligned} n &= n_0 + \Delta n \approx n_0, \\ p &= p_0 + \Delta p \approx \Delta p. \end{aligned} \tag{2.4}$$

Hieraus wird ersichtlich, dass die Dichte der Majoritätsladungsträger nahezu unverändert bleibt. Zudem kann die im thermischen Gleichgewicht vorhandene Dichte der Minoritätsladungsträger gegenüber den zusätzlich generierten vernachlässigt werden. Somit kann man das Volumen, in dem die Generation der Minoritätsladungsträger stattfindet, als Sonde auffassen, mit welcher die Defekte abgetastet werden [Web90].

In Abwesenheit eines elektrischen Feldes diffundieren die Ladungsträger aufgrund des Konzentrationsgradienten. Da durch die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren hauptsächlich die Konzentration der Minoritätsladungsträger verändert wird, entsteht nur ein Konzentrationsgradient für die Minoritätsladungsträger. Die Diffusion wird generell durch die Diffusionslänge L beschrieben. Diese ist durch die Diffusionskonstante D mit der Lebensdauer τ verbunden:

$L = \sqrt{D\tau}$. Wenn die Diffusionslänge der Ladungsträger lang genug ist, dass sie in die Raumladungszone gelangen, werden die Ladungsträger getrennt. Da die Elektronen und Löcher unter Einfluss des starken elektrischen Feldes in unterschiedliche Richtungen driften, entsteht ein Strom. Jedes Primärelektron ruft eine Vielzahl an Ladungsträgern hervor, sodass der entstehende Strom bzw. das EBIC-Signal in der Regel größer ist als der einfallende Probenstrom.

Der erzeugte Strom wird aus der Probenkammer des REM geleitet und an einem Verstärker SR570 der Firma *Stanford Research Systems* verstärkt, bevor er gemessen wird. Durch Abrastern der Probe mit dem Elektronenstrahl ist es möglich, ein EBIC-Übersichtsbild aufzunehmen. Das Ergebnis solch einer Messung ist in Abbildung 2.19 zu sehen. Hier ist deutlich erkennbar, wie das EBIC-Signal von Störstellen beeinträchtigt wird. Wenn innerhalb der Diffusionslänge der generierten Ladungsträger ein Defekt, wie beispielsweise eine Korngrenze, vorliegt, wird aufgrund der erhöhten Rekombinationsrate ein geringerer Strom generiert. Diese Stelle wird somit als ein dunkler Bereich im EBIC-Bild dargestellt.

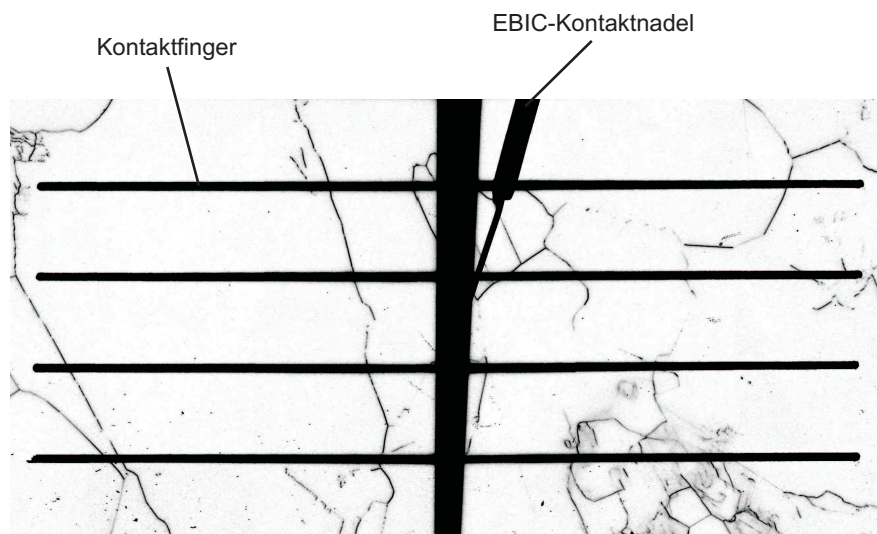


Abbildung 2.19: EBIC-Bild ($2 \times 1 \text{ cm}^2$) einer Silizium-Solarzelle. Die Kontaktfinger und die EBIC-Kontaktnadel sind im EBIC-Bild dunkel, weil diese nicht aus Halbleitermaterialien bestehen und hier keine zusätzlichen Ladungsträger generiert werden können.

Neben Übersichtsbildern können auch Punkt- oder Linienmessungen durchgeführt werden. Mit Punktmessungen wird nur eine Stelle auf der Probe untersucht. Durch Variation der Beschleunigungsspannung ist es so beispielsweise möglich, die Diffusionslänge zu bestimmen oder Informationen über die Breite der Raumladungszone zu erhalten [Bum89].

2.3.2 EBIC-Linienmessungen

In dieser Arbeit wird hauptsächlich mit EBIC-Linienmessungen gearbeitet, mit welchen die Korngrenzen charakterisiert werden. Die Linienmessungen lassen sich direkt messen, können aber auch aus bereits aufgenommenen EBIC-Bildern extrahiert werden. Aus einer Linienmessung über eine Korngrenze hinweg erhält man ein Profilbild, das Informationen über die Rekombinationsaktivität der Korngrenze enthält.

Donolato veröffentlichte 1983 eine Theorie, mit welcher aus Linienmessungen über eine Korngrenze die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger und die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit an der Korngrenze bestimmt werden kann [Don83]. Diese Werte werden da-

bei aus der Fläche und der Varianz des Profilbildes gezogen. Hierfür muss allerdings die Linienmessung weit entfernt von der Korngrenze angesetzt werden, um die Varianz akkurat bestimmen zu können. Corkish et al. entwickelten eine Möglichkeit, mit der eine Ausgleichskurve direkt an das Profilbild angepasst wird, um auch bei kürzeren Linienmessungen genaue Ergebnisse zu erhalten [Cor98]. Micard erweiterte Donolatos Theorie um die Annahme, dass auf den beiden Seiten der Korngrenze unterschiedliche Diffusionslängen der Minoritätsladungsträger vorliegen [Mic09]. Diese Annahme wird vor allem dann relevant, wenn die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit an der Korngrenze klein wird, wie etwa nach einer Wasserstoffpassivierung. Allerdings wird die Theorie in [Mic09] nur für LBIC-Analysen (laser beam induced current) angewendet, da das Anregungsprofil in dem Fall keine Anregungsbirne ist, sondern ein Gauß-Profil aufweist. Praktisch lässt sich das Modell auf EBIC-Analysen übertragen, jedoch ist dies mathematisch aufwendiger, analytisch aber unproblematisch.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Profilbilder durch mehrere Werte charakterisiert. Der Kontrast $C(x)$ wird folgendermaßen definiert:

$$C(x) = \frac{(I_0 - I(x))}{I_0}. \quad (2.5)$$

Hier sind I_0 und $I(x)$ die EBIC-Signale vom Hintergrund bzw. von der Korngrenze. Dieser Wert liefert eine vollständige Beschreibung des induzierten Stromes an der Korngrenze unabhängig vom Strahlstrom [Don83]. Die Korngrenze selbst befindet sich an der Stelle $x = 0$. Der Maximalwert des Kontrast $C(x = 0) =: C_0$ wird häufig bestimmt, um die elektrischen Eigenschaften des Defekts quantitativ zu beschreiben. Mit den Werten $C(x)$, $I(x)$ und I_0 lassen sich die Fläche A des Kontrastprofils und mit dieser die Varianz σ^2 des Profils berechnen [Don83]:

$$A = \int (I_0 - I(x)) dx, \quad (2.6)$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{A} \int x^2 C(x) dx. \quad (2.7)$$

Die Fläche A beschreibt somit den Einfluss der Korngrenze auf das EBIC-Signal. Durch die Varianz wird ausgedrückt, wie breit das Kontrastprofil ist. Aus diesen beiden Werten lässt sich die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger und die Rekombinationsgeschwindigkeit an der Korngrenze berechnen. Für eine genaue Darlegung dieses Zusammenhanges sei auf [Don83] verwiesen. In Abbildung 2.20 ist die Verknüpfung graphisch dargestellt. Mit R wird die Reichweite der Primärelektronen beschrieben, welche nach [Cor98] für Silizium durch $R [\mu\text{m}] = 0,0171 \cdot E^{1,75}$ genähert werden kann, mit der Primärelektronenenergie E in keV.

Allerdings ist es mit diesem Modell nicht möglich, genaue Werte für die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit an Korngrenzen zu erhalten. In der Berechnung von Donolato werden störungstheoretische Näherungen durchgeführt, die nur in wenigen Fällen zulässig sind. Des Weiteren beschränken Unebenheiten im Profil, welche beispielsweise infolge von Inhomogenitäten auftreten können, die Verwendbarkeit der Methode. Zudem wird in dem Modell vorausgesetzt, dass die untersuchten Korngrenzen senkrecht zur Oberfläche verlaufen, was in der Regel nur selten der Fall ist. Allerdings scheint eine grobe Abschätzung der Rekombinationsgeschwindigkeit und Diffusionslänge an der Korngrenze mit der Methode von Donolato sinnvoller zu sein als die Berechnung einer effektiven Diffusionslänge, bei welcher auch

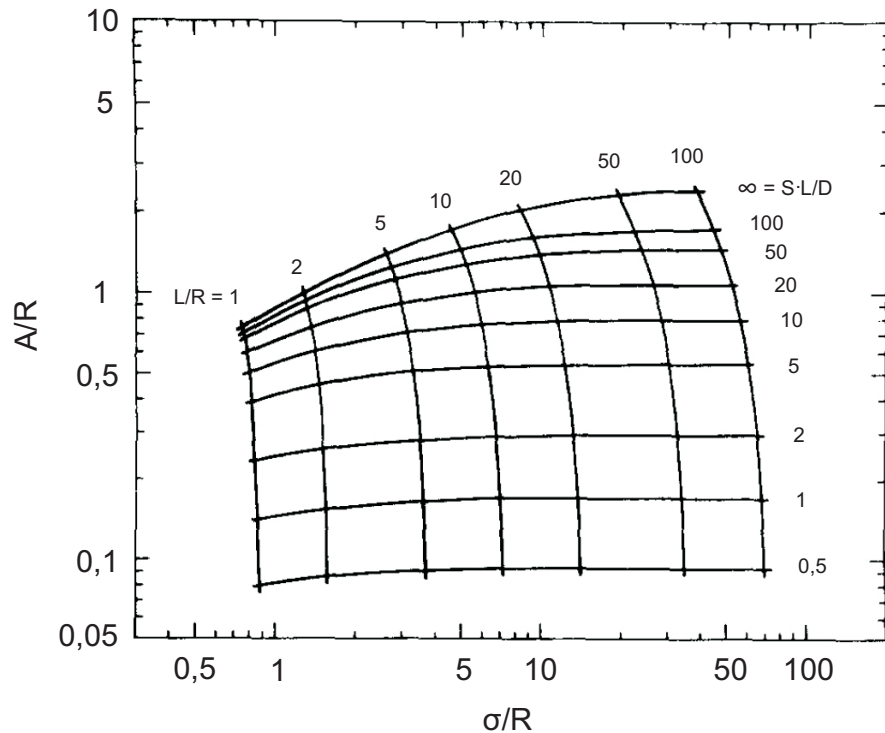


Abbildung 2.20: Zusammenhang zwischen der Fläche A und Standardabweichung σ eines Kontrastprofils über eine Korngrenze mit der Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger L und der Rekombinationsgeschwindigkeit S . R beschreibt die Reichweite der Primärelektronen und D steht für die Diffusionskonstante der Minoritätsladungsträger [Don83].

die Rekombination im Siliziumvolumen berücksichtigt werden muss. Zudem wird in Donolatos Modell die Generation von freien Ladungsträgern innerhalb der Raumladungszone nicht berücksichtigt, sodass die Werte für die Rekombinationsgeschwindigkeit an der Korngrenze eher zu klein sind. Jedoch genügen im Rahmen dieser Arbeit zur Bewertung von Korngrenzen relative Werte, welche mit den einfachen Annahmen des Modells gewonnen werden können.

2.3.3 Tieftemperatur-EBIC

Mit einer speziellen Vorrichtung ist es möglich, den Probenstisch an einen Kühlkreislauf anzuschließen. Als Kühlmittel steht flüssiger Stickstoff zur Verfügung, sodass Untersuchungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden können. Die Siedetemperatur von Stickstoff beträgt 77,36 K. Durch Regeln des Durchlaufdrucks des Kühlmittels und durch Heizen des Probenstisches können gewünschte Temperaturen eingestellt und gehalten werden. Die Temperatur des Probenstisches kann so auf etwa -194°C abgekühlt werden. Die Temperatur der Probe lässt sich mit einem Temperatursensor abschätzen, welcher neben der Probe mit Leitsilber auf dem Probenstisch befestigt ist.

Wie bereits in Abschnitt 1.2.2.2 beschrieben, verursachen tiefe Störstellen eine hohe Rekombinationsrate. Damit an diesen Zuständen Elektronen und Löcher rekombinieren können, müssen die Störstellen ionisiert sein. Bei niedrigen Temperaturen ist ein Großteil der Störstellen nicht ionisiert, sodass sie nicht als Rekombinationszentren im EBIC-Bild sichtbar sind. Somit wird der Einfluss von flachen Störstellen hervorgehoben.

Kittler und Seifert haben 1993 festgestellt, dass zwei Typen des Kontrastverhaltens unterschieden werden können, welche einen positiven bzw. negativen Anstieg der $C_0(T)$ -Kurve aufweisen (vergleiche Abbildung 2.21) [Kit93]. Ein positiver Anstieg der Kurve lässt auf das Vorliegen von geladenen Defekten (tiefen Zuständen) schließen. Die negative Steigung der $C_0(T)$ -Kurve haben Kittler und Seifert als Zusammenspiel zwischen flachen Störstellen und eventuell vorhandenen ausgedehnten Defekten interpretiert. Dies wird durch die Shockley-Read-Hall-Theorie unterstützt, da nach dieser die Lebensdauer von Minoritätsladungsträgern bei Vorliegen von flachen Störstellen zunimmt, wenn bei gleichem Injektionsniveau die Temperatur steigt. Der Kontrast C_0 ist invers proportional zur Lebensdauer am Defekt [Lea82], sodass das beobachtete Verhalten im Einklang mit der SRH-Theorie ist.

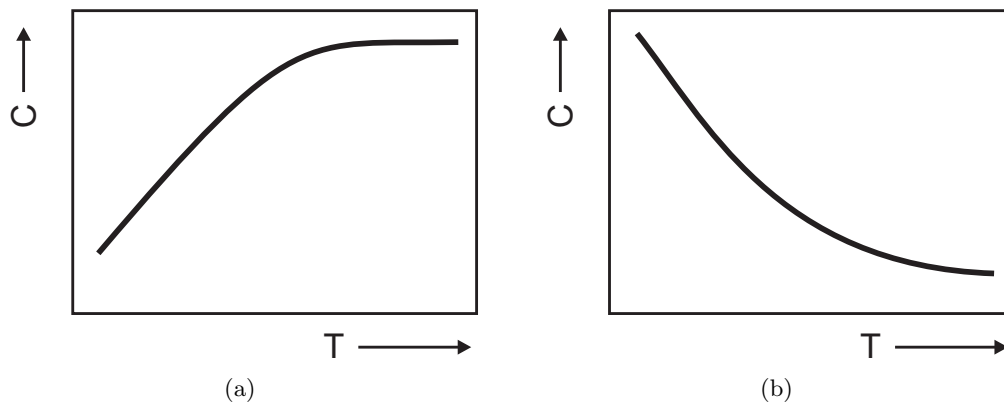


Abbildung 2.21: Darstellung der zwei verschiedenen Typen des Kontrastverhaltens in Abhängigkeit von der Temperatur. Nach [Kit93].

Das unterschiedliche Kontrastverhalten wurde 2001 von Kveder et al. ausführlicher analysiert [Kve01]. Dabei nahmen sie an, dass flache Störstellen, welche durch Versetzungen hervorgerufen werden, mit tiefen Störstellen Elektronen und Löcher austauschen können. Dadurch wird die Rekombination von Ladungsträgern, welche von den flachen Besetzungszuständen der Versetzung eingefangen wurden, durch Vorhandensein einer minimalen Konzentration von Fremdatomen an der Versetzung, drastisch erhöht. Ein auf diese Annahme gestütztes Modell beschreibt sehr gut experimentelle Ergebnisse, wie in Abbildung 2.22 dargestellt.

In dieser Darstellung sind drei verschiedene Arten von Kontrastverläufen zu sehen. Die Kurven L1 und L2 weisen einen geringen Kontrastwert bei Raumtemperatur auf. Allerdings weisen die Kurven eine negative Steigung auf, bis sie ihr Maximum bei Temperaturen zwischen 50 und 90 K erreichen, tiefere Temperaturen können mit der verwendeten Kühlvorrichtung auch nicht erreicht werden. Der Maximalwert des Kontrasts ist abhängig von der Dekorierung der Versetzung, die Werte zu L1 wurden an einer saubereren Versetzung aufgenommen als L2. Die Kurven H1 und H2 sind durch eine positive Steigung gekennzeichnet. Letztendlich ist noch ein Verlauf dargestellt, welcher als eine Mischung aus den Kontrastverhalten der Kurven L und H zu interpretieren ist.

Kveder et al. haben festgestellt, dass der Verlauf von $C_0(T)$ abhängig vom Verunreinigungsgrad der Versetzung ist. Mit zunehmender Kontaminierung verändert sich der Kontrastverlauf in folgender Art: L1 \rightarrow L2 \rightarrow gemischt \rightarrow H1 \rightarrow H2 [Kve01]. Durch einen Getterschritt oder eine Wasserstoffpassivierung verbessert sich die Qualität der Probe und der Verlauf des Kontrast verschiebt sich entsprechend von H2 zu L1 [Sei97, Hig94].

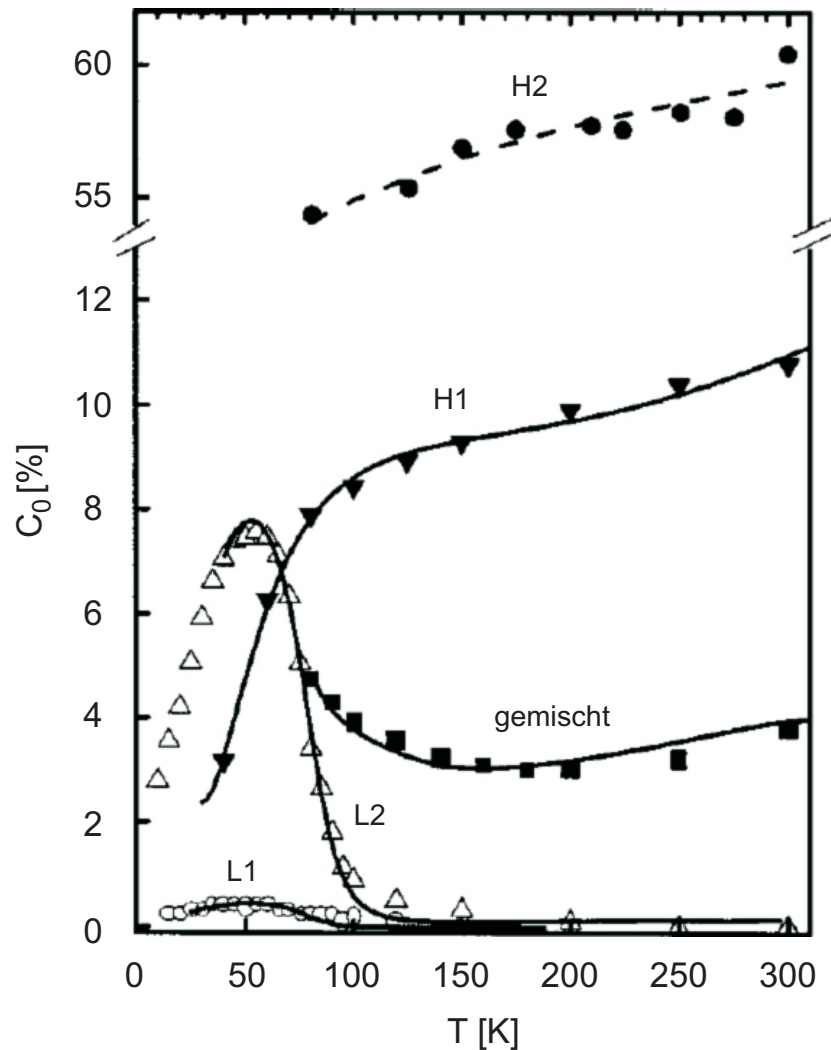


Abbildung 2.22: Temperaturabhängigkeit des EBIC-Kontrast $C_0(T)$ von Versetzungen in Silizium. Experimentelle Ergebnisse sind durch Symbole gekennzeichnet, die durchgezogenen Linien wurden von Kveder et al. durch ein theoretisches Modell berechnet [Kve01].

2.3.4 EBIC-Probenpräparation und Messbedingungen

Um das EBIC-Signal von p-dotierten Siliziumproben abgreifen zu können, müssen elektrische Kontakte auf den Wafer aufgebracht werden. Für fertig prozessierte Zellen ist diese Vorbereitung überflüssig, an ihnen können direkt EBIC-Analysen durchgeführt werden. Für alle anderen Proben wurde folgende Probenpräparation durchgeführt:

Zu Beginn wurden die Proben mit einer CP6 ähnlichen Glanzätze gesäubert. Anschließend wurden durch eine zehnmütige Reinigung in einer 3%igen Salzsäure-Lösung metallische Verunreinigungen entfernt und die natürliche Oxidschicht mit einer 2%igen Flußsäure-Lösung entfernt. Bevor der Schottky-Kontakt aufgebracht wird, sollte sich eine genügend dicke Oxidschicht auf der Probe gebildet haben. Proben, an denen direkt nach dem Flußsäurebad der Schottky-Kontakt aufgebracht wurde, lieferten keine EBIC-Kontraste. Aus diesem Grund wurden die Proben für 15 Minuten einem Gemisch aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid ausgesetzt. Während dieser Behandlung gelangt die Lösung aufgrund von Kapillarkräften

2 Geräte und Messmethoden

zwischen Fremdpartikel und Waferoberfläche, auf welcher dabei eine Oxidschicht aufwächst. Die Schottky-Kontakte wurden durch thermisches Aufdampfen einer $1 \times 1 \text{ cm}^2$ großen und 27 nm dicken Aluminiumschicht aufgebracht. Durch Aufstreichen von Indium-Gallium wurde ein ohmscher Rückkontakt geformt. Diese Kontakte lassen sich nach der Untersuchung problemlos durch Aceton und Salzsäure wieder entfernen. Für n-dotiertes Material müsste Gold aufgedampft werden, um den Vorderseitenkontakt zu formieren. Hierbei sollte sich allerdings keine Oxidschicht zwischen dem Wafer und der Goldschicht befinden.

Alle EBIC-Analysen wurden standardmäßig mit folgenden Parametern durchgeführt: 30 kV Beschleunigungsspannung bei der 30 μm Blende im „high current“-Modus und etwa 25 mm Arbeitsabstand. Jeder Messpunkt wurde 50 μs beleuchtet und der Verstärker wurde mit einer Sensitivität von 2 $\mu\text{A/V}$ im „Low Noise“-Modus betrieben.

3 Experimente

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführten Experimente beschrieben. Die entsprechenden Ergebnisse werden im folgenden Kapitel 4 ab Seite 67 diskutiert. Den Experimenten gingen mehrere Untersuchungen voraus, um eine optimale Probenpräparation für die EBSD- und EBIC-Analysen zu ermitteln. Die sich daraus ergebenden Messbedingungen sind in den Abschnitten 2.2.4 und 2.3.4 beschrieben und wurden in den Experimenten verwendet.

3.1 Charakterisierung von kontaminiertem multikristallinem Silizium

Bei der Untersuchung der Rekombinationsaktivität in multikristallinem Silizium müssen verschiedene Defektarten berücksichtigt werden. So tragen sowohl Gitterfehler und damit verbundene ungesättigte Bindungen zu erhöhter Rekombinationsrate bei, als auch Fremdatome, welche energetische Zustände in der Bandlücke von Silizium hervorrufen. Zusätzlich können diese beiden Typen von Defekten miteinander interagieren. Korngrenzen oder Versetzungen können als interne Getterzonen fungieren und Fremdatome binden. Dadurch kann die Rekombinationsaktivität an ausgedehnten Kristallfehlern zusätzlich erhöht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit stand absichtlich kontaminiertes Silizium zur Verfügung, bei dem eine definierte Menge an Eisen oder Eisen und Kupfer zur Schmelze hinzugefügt wurde [Rie08]. Eine genaue Beschreibung des Materials ist in [Rei09] dargelegt.

Eisen und Kupfer erzeugen beide tiefe Störstellen mit Energieniveaus in der Mitte der Bandlücke von Silizium, wie in den theoretischen Grundlagen zur Rekombination 1.2.2.2 und Abbildung 1.7 gezeigt wurde. Somit ist es von besonderem Interesse, die Passivierungswirkung dieser Defekte näher zu untersuchen.

In den folgenden Abschnitten werden Experimente beschrieben, in denen speziell der Einfluss einer Siliziumnitrid-Abscheidung, einer Phosphoroxychlorid-Diffusion und eines verlängerten Getterschritts auf die Rekombinationsaktivität verschiedener Defekte untersucht werden. Hier beinhaltet das Aufbringen der SiN_x -Schicht grundsätzlich ein anschließendes Feuern, mit dem die eigentliche Volumenpassivierung durchgeführt wird.

3.1.1 Analyse der Einflüsse von Wasserstoffpassivierung und verlängertem Gettern auf prozessierte Solarzellen

Ziel dieser Versuchsreihe war es, den Einfluss einer Wasserstoffpassivierung und weiterhin die Wirkung eines verlängerten Getterschritts (700°C , 1 h) nach der Emitterdiffusion auf Korngrenzen in multikristallinem Silizium zu charakterisieren. Das Ausgangsmaterial war im geschmolzenem Zustand vor der Kristallisation absichtlich mit 20 ppma Eisen kontaminiert worden.

3 Experimente

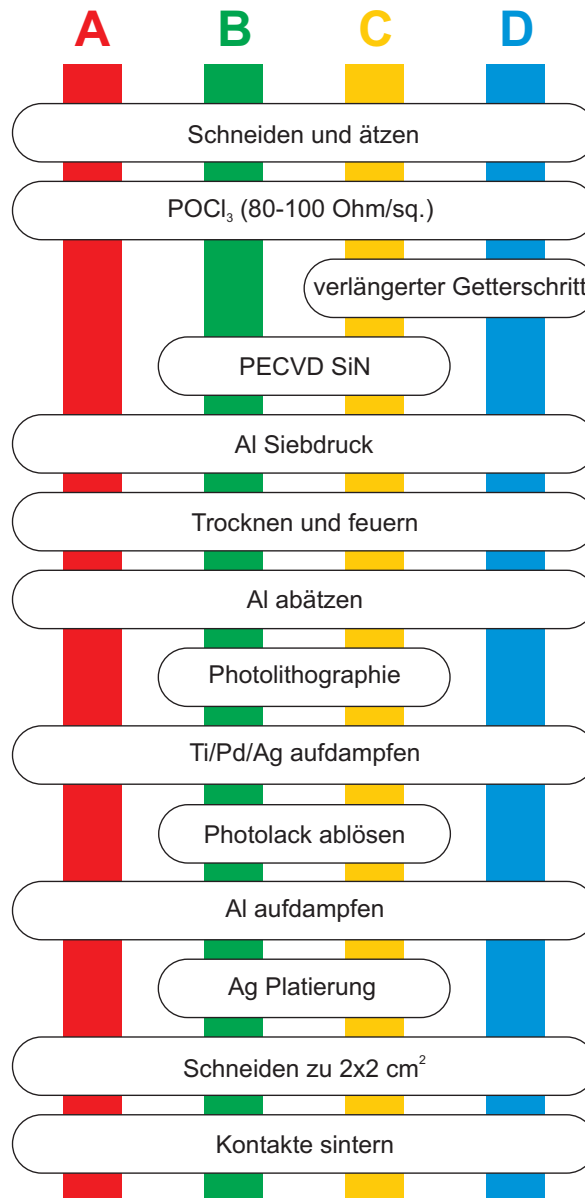


Abbildung 3.1: Ablauf der vier Prozesse A, B, C und D (vergleiche [Jun09]).

Um Rückschlüsse auf die Wirkung der beiden Prozessschritte ziehen zu können, wurden aus dem unteren Bereich der Säule vier benachbarte Wafer unterschiedlich prozessiert. Abbildung 3.1 zeigt die Probenpräparation, die wie in [Jun09] beschrieben, durchgeführt wurde. Bei Prozess A wurde im Vergleich zu Prozess B keine Nitridschicht abgeschieden und somit keine Wasserstoffpassivierung durchgeführt. Bei den Prozessen C und D wurden die Proben zusätzlich nach der Emitterdiffusion eine Stunde lang einer Temperatur von 700°C ausgesetzt. Dabei kann ein verlängerter Getterschritt stattfinden. Bei Prozess D wurde zudem ebenfalls auf eine Siliziumnitrid-Abscheidung verzichtet.

Nach der Prozessierung wurden die IV-Parameter unter Beleuchtung bestimmt, um Aufschlüsse über den Ausgang der Prozesse zu erhalten. In einem nächsten Schritt wurden von den Zellen LBIC- und EBIC-Übersichtsbilder aufgenommen. Die Ergebnisse der IV- und LBIC-Messungen sind in [Jun09] zu finden. Von besonders interessanten Bereichen wurden

detailliertere EBIC-Aufnahmen mit Schrittweiten $< 1 \mu\text{m}$ gemacht. Daraufhin wurden die Zellen rückgeätzt, dabei wurde mit Hilfe von Königswasser und Salzsäure die Metallschicht entfernt und die Nitridschicht mit Flusssäure abgeätzt. Der Emitter und das Al-BSF wurden mit einer CP6 ähnlichen Lösung (Chemische Politurätze aus Flusssäure, Essigsäure und Salpetersäure) abgetragen, wodurch gleichzeitig die Oberfläche für die EBSD-Analyse präpariert wurde. Anschließend wurde die Mikrostruktur der Probe mittels EBSD bestimmt. Die Ergebnisse zu den EBIC- und EBSD-Untersuchungen werden in Abschnitt 4.1 erörtert.

3.1.2 Bestimmung des Einflusses verschiedener Prozessschritte

Im vorangegangenen Experiment wurden die Proben mehreren Prozessen unterzogen, um die Wirkung einer SiN_x -Abscheidung und eines verlängerten Getterschritts auf prozessierte Solarzellen zu analysieren. Dabei ist es nicht möglich, Rückschlüsse auf den Einfluss einzelner Prozesse zu ziehen. Aus diesem Grund wird in diesem Versuch die Auswirkung einzelner Prozesse auf die Rekombinationsaktivität betrachtet.

Diese Untersuchung wurde durchgeführt, um den Einfluss von verschiedenen Prozessschritten auf die Qualität des multikristallinen Siliziums zu charakterisieren. Dazu wurden Proben untersucht, welche während der Schmelze absichtlich kontaminiert wurden. Die Proben aus der Versuchsreihe *Fe* stammen aus dem Bodenbereich der Siliziumssäule und wurden während der Schmelze mit 2 ppma Eisen kontaminiert. Bei den Proben aus Versuchsreihe *Fe+Cu* handelt es sich ebenfalls um Proben aus dem Bodenbereich, die Kontamination in der Schmelze beträgt hier neben den 2 ppma Eisen zusätzlich 20 ppma Kupfer. Somit ist es eventuell möglich, durch Vergleich der beiden Versuchsreihen speziell den Einfluss von verschiedenen Prozessen auf Kupferverunreinigungen zu betrachten. Die untersuchten Prozesse lassen sich aus Tabelle 3.1 entnehmen, dabei wurden die unterschiedlich kontaminierten Proben gleichzeitig prozessiert. Wie bereits beschrieben beinhaltet das Aufbringen der SiN_x -Schicht (bei einer maximalen Temperatur von etwa 430°C) auch ein kurzes anschließendes Feuern bei bis zu 830°C . Nach einer SiN_x -Abscheidung oder POCl_3 -Diffusion wurden die SiN_x -Schicht bzw. $\text{SiO}_2\text{:P}$ -Schicht und Emitter abgeätzt. Der Temperaturschritt (Probe 5) entspricht dem Feuerschritt bei Temperaturen von über 700°C . Die genaue Probenpräparation lässt sich in [Zus09] nachlesen.

Nach abgeschlossener Probenpräparation wurden von den einzelnen Proben EBIC-Übersichtsbilder mit einer Schrittweite von $\sim 1,2 \mu\text{m}$ aufgenommen. Anschließend wurde von manchen

Tabelle 3.1: Durchgeführte Prozesse an den benachbarten Proben 1-7. Die Kontaminationen der Versuchsreihe *Fe* und *Fe+Cu* betrug 2 ppma Eisen bzw. 2 ppma und 20 ppma Kupfer in der Schmelze. Die Proben 3 und 6 aus der Versuchsreihe *Fe+Cu* standen nicht zur Charakterisierung zur Verfügung.

Probe	Prozess	Versuchsreihe
1	as grown	<i>Fe, Fe+Cu</i>
2	SiN_x	<i>Fe, Fe+Cu</i>
3	$\text{SiN}_x + \text{POCl}_3 + \text{SiN}_x$	<i>Fe</i>
4	$\text{SiN}_x + \text{POCl}_3$	<i>Fe, Fe+Cu</i>
5	Temperaturschritt + POCl_3	<i>Fe, Fe+Cu</i>
6	$\text{POCl}_3 + \text{SiN}_x$	<i>Fe</i>
7	POCl_3	<i>Fe, Fe+Cu</i>

3 Experimente

Bereichen mittels EBSD-Analysen die Kristallstruktur bestimmt. An Probe 1 aus Versuchsreihe *Fe* wurde zudem eine Untersuchung mit Tieftemperatur-EBIC durchgeführt. Der Proben-tisch wurde hierfür auf -193°C abgekühlt. Während der Abkühl- und Aufwärmphase wurden regelmäßig EBIC-Übersichtsbilder mit großer Schrittweite aufgenommen, um das Temperaturverhalten verschiedener Defekte auswerten zu können.

An Probe 7 aus Versuchsreihe *Fe* wurden EBSD-Analysen durchgeführt, um verschiedene Korngrenzen kristallographisch charakterisieren zu können. Für die Untersuchung wurde Probe 7 gewählt, da an den Korngrenzen dieser Probe sehr unterschiedliche EBIC-Kontraste gemessen wurden und die Mikrostruktur hierfür ausschlaggebend sein könnte. Die Ergebnisse dieser Studie wird in Abschnitt 4.2 dargelegt.

3.2 Untersuchung der Verteilungen von Korngrößen und Orientierungen von Korngrenzen in Abhängigkeit von der Blockhöhe

Die Zielsetzung dieses Versuchs war es, Aussagen über die Größenverteilung der Körner in Abhängigkeit der Blockhöhe treffen zu können und eine Statistik über die Orientierung von Korngrenzen anzufertigen. Wie bereits in Abschnitt 1.1.3 beschrieben, werden bei der gerichteten Erstarrung von Silizium zweidimensionale Gitterfehler in den Kristall eingebaut. Durch Korngrenzen werden benachbarte Körner getrennt, welche in die Kristallisationsrichtung wachsen. Da die Rekombinationsaktivität in multikristallinem Silizium maßgeblich durch Korngrenzen beeinflusst wird, wäre es besonders erwünscht, wenn sich Körner während der Kristallisation zusammenschließen würden.

Aus einer multikristallinen Siliziumsäule wurden sechs Wafer aus unterschiedlichen Höhen gewählt (siehe Tabelle 3.2). Diese Proben wurden auf eine Größe von $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ mit einem Laser zugeschnitten. Durch eine Glanzätze mit einer CP6 ähnlichen Lösung wurde die Oberfläche poliert. Die Charakterisierung erfolgte ausschließlich durch EBSD-Analysen, dabei wurden von jeder Probe Orientierungskarten an drei verschiedenen Bereichen mit einer Schrittweite von $6\text{ }\mu\text{m}$ aufgenommen. Bei der Auswahl der Bereiche wurde darauf geachtet, dass diese nicht am Rand, sondern Nahe dem Zentrum des Blocks liegen. Die Größe der aufgenommenen EBSD-Orientierungskarten liegt bei $3,6 \times 2,7\text{ mm}^2$ für die ersten zwei Bereiche, vom dritten Bereich wurde eine Größe von $3,9 \times 3,0\text{ mm}^2$ untersucht. Diese Bereiche sind zwar zu klein, um verlässliche Statistiken über Korngrößen aufzustellen, allerdings reicht die Fläche aus, um Aussagen über die Verteilung von Korngrenzen treffen zu können. Um genaue Statistiken über Kornstrukturen aufzustellen, müssen Untersuchungen mit optischen Mikroskopen durchgeführt werden.

Zur Detektion der Korngrenzen wurde die minimale Winkelabweichung auf 5° festgesetzt. Anschließend wurden von den detektierten Körnern Statistiken bezüglich der Fläche und des Durchmessers angefertigt. Diese Statistiken sind, wie bereits beschrieben, stark fehlerbehaftet, da die untersuchten Flächen zu klein sind. Um auch Körner zu berücksichtigen, die nur teilweise auf den EBSD-Übersichtskarten liegen, wurden Fläche und Durchmesser dieser Körner gewichtet. Der Gewichtungsfaktor beträgt dabei 2 oder 4, wenn das Korn durch eine bzw. zwei Kanten der Orientierungskarte geschnitten wird.

Zudem wurden Statistiken über die Häufigkeit verschieden orientierter Korngrenzen aufgenommen. Da in den Proben viele Korngrenzen vorliegen, sind diese Statistiken aussage-

3.2 Untersuchung der Verteilungen von Korngrößen und Orientierungen von Korngrenzen

kräftiger als die zuvor beschriebenen. Es wird erwartet, dass die energieminimierende $\Sigma 3$ -Korngrenze häufig vorliegt, sodass in der Statistik eine klare Tendenz erkennbar sein sollte. In Abschnitt 4.3 werden die Ergebnisse zu diesem Experiment vorgestellt.

Tabelle 3.2: Position der Proben in der Siliziumsäule.

Probe	Blockhöhe [mm]
1	14,2
2	36
3	76,5
4	103,2
5	112,1
6	183,8

4 Ergebnisse

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse zu den in Kapitel 3 beschriebenen Experimenten vorgestellt. Bei der Auswertung wurde ein Teil der Korngrenzen mit dem Modell von Donolato analysiert, wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben. Dabei wurden verschiedene Annahmen diskutiert, welche erfüllt sein müssen, um aus EBIC-Linienmessungen die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit einer Korngrenze zu erhalten. Dies schränkt die Auswahl der untersuchbaren Korngrenzen ein. Zudem wurde in dieser Arbeit die Wirkung verschiedener Prozesse an benachbarten Wafern untersucht, allerdings ändert sich die Kornstruktur über die Blockhöhe. Aus diesem Grund eignen sich zur Analyse nur Korngrenzen, welche in den benachbarten Proben die gleichen kristallographischen Eigenschaften aufweisen. Obwohl der Theorie von Donolato nur ein grobes Modell zugrunde liegt, erlaubt es eine Quantifizierung der Defekte, sodass die untersuchten Korngrenzen und die Auswirkung der angewandten Prozessschritte auf diese verglichen werden können. Weiterhin variiert der EBIC-Kontrast, bedingt durch die rasterförmige Auflösung der EBIC-Messungen oder aufgrund möglicher Unterschiede der Dekoration, entlang der Korngrenzen. Deshalb wurde bei der Aufnahme von Profilbildern über mehrere Linienmessungen gemittelt.

4.1 Passivierbarkeit von Korngrenzen

Dieser Abschnitt beschreibt die Auswirkung einer SiN_x -Abscheidung und eines verlängerten Getterschritts auf Korngrenzen, entsprechend der Experimentbeschreibung von Abschnitt 3.1.1. Dabei wurden Solarzellen aus Silizium untersucht, dem in der Schmelze 20 ppm Eisen hinzugefügt wurde.

Durch den zusätzlichen Schritt der SiN_x -Abscheidung in Prozess B und C gegenüber Prozess A und D wird die Effizienz der Solarzelle deutlich gesteigert. Dies wird bei Betrachtung der IV-Daten in [Jun09] deutlich. In den EBIC-Aufnahmen aus Abbildung 4.1 ist zu sehen, dass dabei ein Teil der Korngrenzen effektiver passiviert werden kann als ein anderer. In den sechs untersuchten Bereichen (vergleiche Abbildung 4.1) wurden sowohl Koinzidenzkorngrenzen als auch ungeordnete Großwinkelkorngrenzen gemessen. Detaillierte Ansichten der EBIC-Aufnahmen und der entsprechenden EBSD-Orientierungskarten sind im Anhang A ab Seite 91 hinterlegt. Bei den Proben aus Prozess B verlief die Photolithographie nicht optimal, als Folge ist die Struktur der Kontaktfinger unregelmäßig. In den dargestellten EBIC-Aufnahmen stimmen die Ober- und Untergrenzen der Kontrastwerte nicht überein. An den Proben mit SiN_x -Abscheidung konnte aufgrund der Oberflächenpassivierung ein knapp dreifach stärkeres EBIC-Signal gemessen werden. In den Darstellungen in Abbildung 4.1 und im Anhang A wurden die Kontrastwertgrenzen der EBIC-Bilder so verändert, dass die Kontraste deutlicher sind. Für die Analyse von Korngrenzen ist das stärkere EBIC-Signal unerheblich, da hauptsächlich, wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben, normierte EBIC-Kontrastprofile ausgewertet werden.

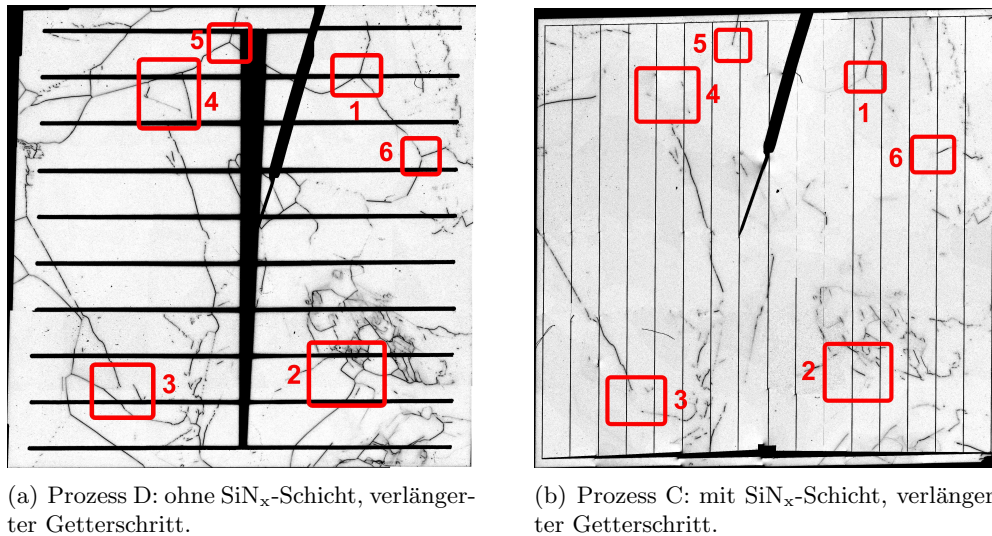


Abbildung 4.1: EBIC-Übersichtsbilder ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) zweier benachbarter, unterschiedlich prozessierter Proben, zusammengesetzt aus jeweils 36 Einzelmessungen. (a) Hergestellt nach Prozess D, (b) nach Prozess C. Die Kontrastwerte stimmen für die beiden Bilder nicht überein, die passivierte Probe liefert ein wesentlich stärkeres EBIC-Signal als die nicht passivierte Probe. Detaillierte EBIC-Übersichtsbilder der markierten Bereiche sind im Anhang A ab Seite 91 zu finden.

4.1.1 Passivierbarkeit von Koinzidenzkorngrenzen

In diesen Betrachtungen werden die Resultate für verschieden orientierte Koinzidenzkorngrenzen separat diskutiert. Die Korngrenzen werden dabei durch ihre Koinzidenz-Konfiguration benannt.

$\Sigma 3$: Bei der Analyse der Koinzidenzkorngrenzen fiel auf, dass $\Sigma 3$ -Korngrenzen größtenteils keinen EBIC-Kontrast aufweisen, unabhängig vom Grad der Passivierung. Dies wird auch sichtbar bei direktem Vergleich der EBIC- und EBSD-Aufnahmen im Anhang A.3 auf Seite 93. Hier sind in den EBIC-Bildern keine der $\Sigma 3$ -Korngrenzen zu erkennen. Hingegen sind manche $\Sigma 3$ -Korngrenzen klar im EBIC-Bild sichtbar, die untersuchten $\Sigma 3$ -Korngrenzen sind in den EBSD-Übersichtskarten im Anhang A.1 auf Seite 91 und A.2 auf Seite 92 gekennzeichnet. Es ist anzunehmen, dass an diesen rekombinationsaktiven Korngrenzen Versetzungen anliegen, da die elektrische Aktivität von Korngrenzen durch eine Anhäufung von Versetzungen erhöht wird [Sei93]. Durch hohe Versetzungsdichten an Korngrenzen kann eventuell eine große Anzahl von möglicherweise 10 bis 100 Fremdatomen zusammengebracht werden und der Grad der Dekoration von der Korngrenze erhöht werden [Buo06b]. Die beiden untersuchten $\Sigma 3$ -Korngrenzen, welche im EBIC-Bild sichtbar waren, lieferten unterschiedliche Ergebnisse. Ohne Wasserstoffpassivierung weisen beide Korngrenzen relativ hohe Kontrastwerte auf, mit einem maximalen Kontrast von 15,9% bzw. 25% (siehe Abbildung 4.2). Durch eine SiN_x-Abscheidung kann der Kontrast beider Korngrenzen gesenkt werden, allerdings sinkt der Wert nur für die $\Sigma 3(i)$ -Korngrenze auf einen niedrigen Wert von 4,2%. Dieses Verhalten lässt sich auch bei Betrachtung der Rekombinationsgeschwindigkeiten an den Korngrenzen beobachten (siehe Abbildung 4.3). Hier zeichnet sich die $\Sigma 3(ii)$ -Korngrenze vor der Wasserstoffpassivierung durch eine unendlich große Rekombinationsgeschwindigkeit aus, welche durch eine Nitridabscheidung drastisch gesenkt werden kann, aber immer noch relativ groß bleibt. Ein verlängerter Getterschritt vermindert die Rekombinationsaktivität der nicht passivier-

ten als auch der passivierten Σ 3-Korngrenzen. Die Ursache hierfür liegt in der Struktur der Σ 3-Korngrenzen. Bei diesen Gitterfehlern handelt es sich um gut geordnete Koinzidenzkorngrenzen niedriger Energie, die nur wenige ungesättigte oder verzerrte Bindungen aufweisen. Es ist anzunehmen, dass sie Fremdatomen wenig Platz bieten, sodass diese hier selten gegettert werden und nur schwerlich Präzipitate gebildet werden können. Vielmehr können sich eventuell während des verlängerten Getterschritts mehr Verunreinigungen von den betrachteten Σ 3-Korngrenzen lösen, da diese hier wahrscheinlich nur schwach gebunden sind. Die Wirkung einer Wasserstoffpassivierung auf die Korngrenzen bleibt ähnlich dem bereits beschriebenen Verhalten einer Wasserstoffpassivierung ohne verlängertem Getterschritt. Die Passiviereffizienz einer SiN_x -Abscheidung ist demnach für Σ 3-Korngrenzen, falls sie überhaupt rekombinationsaktiv sind, sehr variabel.

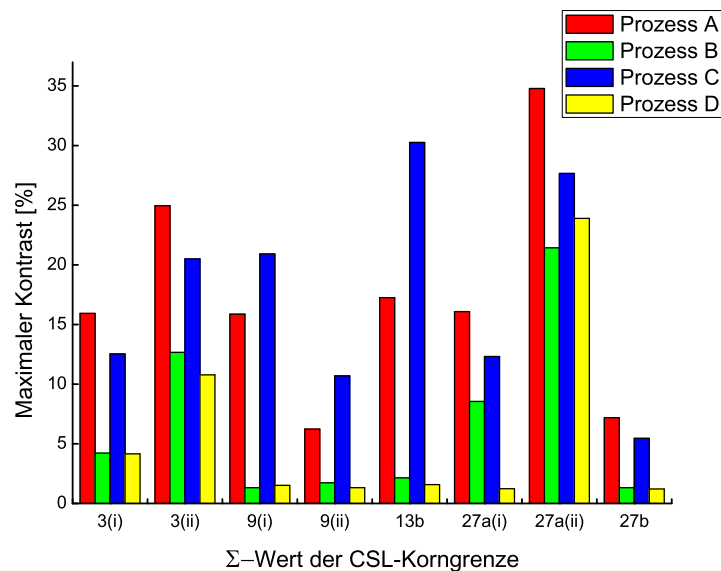


Abbildung 4.2: Maximale Kontrastwerte C_0 der untersuchten Koinzidenzkorngrenzen, erhalten nach dem in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Modell. Die Prozesse entsprechen Abbildung 3.1 auf Seite 62.

Σ 9: Die untersuchten Σ 9-Korngrenzen ließen sich sehr gut passivieren. Der maximale Kontrast unterschied sich für die zwei betrachteten unpassivierten Korngrenzen deutlich (15,7% bzw. 6,3%), an den passivierten Korngrenzen betragen diese Werte allerdings nur noch 1,3% bzw. 1,7% (siehe Abbildung 4.2). Auch die Rekombinationsgeschwindigkeit verringerte sich unabhängig vom Ausgangswert auf 2600 cm/s bzw. 3600 cm/s (siehe Abbildung 4.3). Durch einen zusätzlichen Getterschritt ohne folgender SiN_x -Abscheidung erhöht sich der maximale Kontrast der Σ 9-Korngrenzen, und auch die Rekombinationsgeschwindigkeit an der Grenzfläche nimmt zu. Σ 9-Korngrenzen scheinen somit als leichte Gettersenken zu fungieren und während des Getterschritts Fremdatome zu binden. Allerdings lassen sich Gettereigenschaften besser durch die Betrachtung der unmittelbaren Umgebung der Korngrenzen untersuchen. An den prozessierten Solarzellen kann an diesen Stellen jedoch keine erhöhte Materialqualität festgestellt werden. Diese sogenannten Höfe werden auch im Zusammenhang mit der Auswertung des Einflusses einer alleinigen SiN_x -Abscheidung mit anschließendem Feuerschritt diskutiert. Durch eine Wasserstoffpassivierung wird auch die zusätzlich kontaminierte Korngrenze sehr gut passiviert, sodass sowohl der maximale EBIC-Kontrast als auch die Rekombinationsgeschwindigkeit dieselben Werte erreichen wie ohne einen verlängerten Get-

4 Ergebnisse

terschritt. Somit scheint es, als können unterschiedlich dekorierte Σ 9-Korngrenzen durch eine SiN_x -Abscheidung nahezu vollständig passiviert werden.

Σ 13b: Die Passivierbarkeit der untersuchten Σ 13b-Korngrenze unterscheidet sich gering von der vorangegangenen Beschreibung der Σ 9-Korngrenzen. Die nicht passivierte Σ 13b-Korngrenze weist maximale Kontrastwerte von 17,3% bzw. 30,3% nach dem zusätzlichen Getterschritt auf (siehe Abbildung 4.2). Ebenso steigt die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit bedeutend durch den Getterschritt (siehe Abbildung 4.3), sodass anzunehmen ist, dass auch die Σ 13b-Korngrenze eine Gettersenke darstellt. Durch eine SiN_x -Abscheidung wird die Rekombinationsaktivität der untersuchten Σ 13b-Korngrenze auf ein Minimum reduziert. Der maximale Kontrast fällt auf Werte von 2,1% bzw. 1,6%, und die Rekombinationsgeschwindigkeit ist mit Werten von 3500 cm/s bzw. 2500 cm/s kaum noch vorhanden. Die Σ 13b-Korngrenze lässt sich somit, unabhängig vom Grad ihrer Kontamination, hervorragend passivieren.

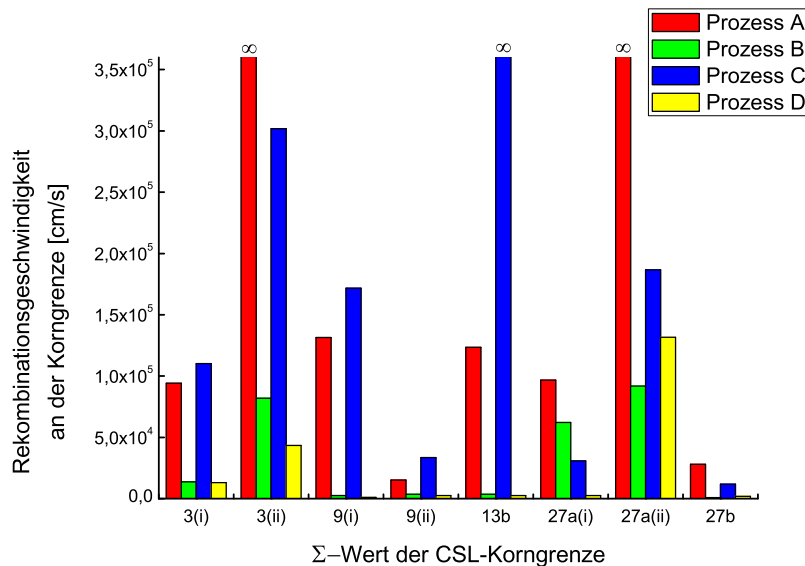


Abbildung 4.3: Rekombinationsgeschwindigkeit S an den untersuchten Koinzidenzkorngrenzen, erhalten nach dem in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Modell. Unendliche Rekombinationsgeschwindigkeiten sind mit dem Symbol ∞ gekennzeichnet. Die Prozesse entsprechen Abbildung 3.1 auf Seite 62.

Σ 27a: Bei Betrachtung der Ergebnisse für Σ 27a-Korngrenzen fiel auf, dass diese variieren. Dabei wirken sie nicht als Gettersenken, der maximale Kontrast der Σ 27a-Korngrenzen sinkt durch den verlängerten Getterschritt von 16% auf 12,3% bzw. von 34,8% auf 27,7% (siehe Abbildung 4.2). Auf die Wasserstoffpassivierung reagiert dieser Korngrenzentyp inhomogen. So ließ sich die Σ 27a(i)-Korngrenzen durch eine SiN_x -Abscheidung nach dem zusätzlichen Getterschritt gut passivieren (maximaler Kontrast sinkt auf 1,2%, Rekombinationsgeschwindigkeit nimmt um etwa 92% ab), während sich die Σ 27a(ii)-Korngrenzen, ohne vorangegangenen Getterschritt, besser passivieren ließ. Allerdings bleiben für diese Korngrenze der maximale Kontrast (21,4%) und die Rekombinationsgeschwindigkeit (ca. 92000 cm/s) sehr hoch (siehe Abbildung 4.3). In den EBIC-Bildern im Anhang A.4 auf Seite 94 lässt sich exemplarisch das inhomogene Kontrastverhalten entlang einer Σ 27a-Korngrenze beobachten. Hier lässt sich erkennen, dass entlang der Korngrenze Punkte mit erhöhter Rekombinations-

aktivität liegen. Hierbei kann es sich möglicherweise um Ansammlungen von Fremdatomen handeln, die sich schlecht passivieren lassen. An dieser Korngrenze würde es sich anbieten, eine Lamelle herauszuschneiden und an einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) eine Elementanalyse durchzuführen. Diese Untersuchungen sind bereits geplant, allerdings sind sie, aufgrund der damit verbundenen Komplexität der Probenpräparation nicht mehr Bestandteil dieser Arbeit.

$\Sigma 27b$: Die untersuchte $\Sigma 27b$ -Korngrenze zeigt generell niedrige Kontrastwerte und kleine Rekombinationsgeschwindigkeiten (siehe Abbildung 4.2 und 4.3). Durch den zusätzlichen Getterschritt vermindert sich der maximale Kontrast nur wenig, er sinkt von 7,1% auf 5,5%, und die Rekombinationsgeschwindigkeit an der Grenzfläche nimmt um rund 58% ab auf etwa 12000 cm/s. Folglich lagern sich bei dem Getterschritt keine zusätzlichen Fremdatome an die Korngrenze an, vielmehr werden diese entfernt. Nach einer SiN_x -Abscheidung ist die $\Sigma 27a$ -Korngrenze praktisch nicht mehr rekombinationsaktiv. Der maximale Kontrast erreicht Werte von 1,3% bzw. 1,2% mit zusätzlichem Getterschritt, und auch für die Rekombinationsgeschwindigkeit wurden Werte von etwa 900 cm/s bzw. 2000 cm/s berechnet.

Aus den vorangegangenen Betrachtungen wird ersichtlich, dass die Rekombinationsaktivität von Koinzidenzkorngrenzen unterschiedlich von einem verlängerten Getterschritt oder einer Wasserstoffpassivierung beeinflusst werden. Dabei wurde festgestellt, dass der EBIC-Kontrast die berechnete Rekombinationsgeschwindigkeit an der Grenzfläche von $\Sigma 9$ - und $\Sigma 13b$ -Korngrenzen durch einen Getterschritt erhöht, jedoch durch eine Wasserstoffpassivierung auf ein Minimum reduziert werden konnten. Die $\Sigma 3$ - und $\Sigma 27a$ -Korngrenzen zeigten einen sehr inhomogenen Charakter, sodass für diese Korngrenzen kein einheitliches Verhalten erkannt werden konnte. Es wurde festgestellt, dass die untersuchten $\Sigma 3$ - und $\Sigma 27a$ -Korngrenzen nur zu einem gewissen Grad passiviert werden konnten. Demnach ist die Rekombinationsaktivität dieser Korngrenzen nach einer Wasserstoffpassivierung abhängig von der ursprünglichen Dekoration. Weiterhin ist ein Großteil der $\Sigma 3$ -Korngrenzen überhaupt nicht rekombinationsaktiv. Somit ist grob die Tendenz erkennbar, dass mit steigendem Σ -Wert der EBIC-Kontrast zunimmt. Dieser Trend wurde auch durch andere Gruppen gemessen [Ihl96, Che04, Che05].

4.1.2 Passivierbarkeit von ungeordneten Korngrenzen

Auf den untersuchten Proben ließen sich mehrere Korngrenzen finden, die nicht als Koinzidenzkorngrenzen klassifiziert werden konnten. Sie stellen somit willkürlich orientierte Korngrenzen dar. Die Missorientierung der untersuchten Korngrenzen erstreckt sich von $12,43^\circ$ bis $55,43^\circ$, die einzelnen Charakteristika sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Beim Vergleich der maximalen Kontrastwerte lassen sich tendenzielle Aussagen über die Rekombinationsaktivität von den verschiedenen orientierten Korngrenzen treffen (siehe Abbildung 4.4). Ohne einen zusätzlichen Getterschritt und ohne SiN_x -Abscheidung lässt sich bei Missorientierungen $< 20^\circ$ ein starker EBIC-Kontrast messen, welcher Werte zwischen 18,5% (RA2) und 40,4% (RA3) erreicht. Auch die berechnete Rekombinationsgeschwindigkeit reicht von etwa 157000 cm/s (RA2) bis unendlich (RA3) (siehe Abbildung 4.5). Für größere Fehlorientierungen ist der maximale Kontrast schwächer und variiert zwischen 5,2% (RA6) und 17,1% (RA7). Auch die Rekombinationsgeschwindigkeit ist niedrig, mit Werten zwischen ungefähr 21500 cm/s (RA6) und 114000 cm/s (RA7).

Durch einen zusätzlichen Getterschritt ohne anschließende SiN_x -Abscheidung steigt sowohl

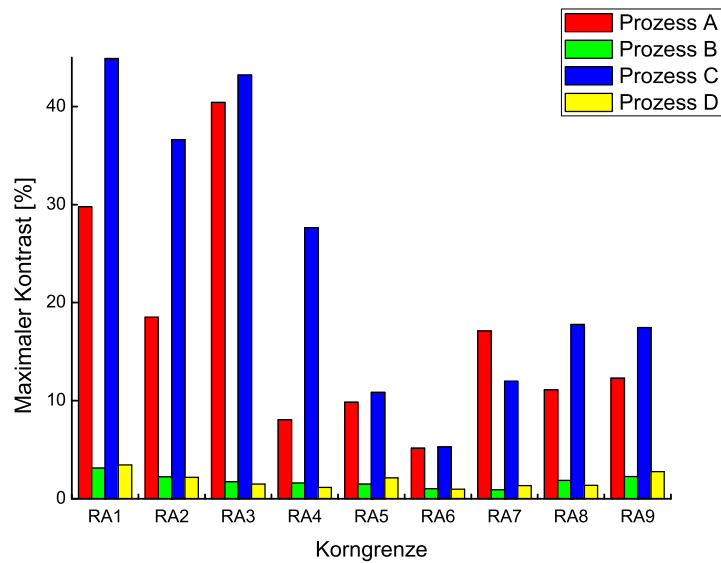


Abbildung 4.4: Maximale Kontrastwerte C_0 der untersuchten willkürlichen Korngrenzen, erhalten nach dem in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Modell. Die Prozesse entsprechen Abbildung 3.1 auf Seite 62.

der maximale Kontrast als auch die Rekombinationsgeschwindigkeit am Großteil der untersuchten ungeordneten Korngrenzen, lediglich die Korngrenzen RA5, RA6 und RA7 zeigen ein anderes Verhalten. An diesen Korngrenzen bleibt die Rekombinationsaktivität in etwa gleich stark, im Falle von RA7 nimmt der maximale Kontrast relativ um 30% ab, die Rekombinationsgeschwindigkeit sinkt sogar um 60%. Die anderen untersuchten Korngrenzen scheinen hingegen als Gettersenken zu wirken und werden durch den zusätzlichen Getterschritt stärker dekoriert.

Mittels einer SiN_x -Abscheidung werden alle untersuchten Korngrenzen, die keine Koinzidenzstruktur aufweisen, sehr gut passiviert. Der maximale Kontrast liegt nun nur noch bei maximal 3,4%. Korngrenzen mit einer Missorientierung zwischen etwa 30° und 50° scheinen

Tabelle 4.1: Kristallographische Daten der untersuchten Korngrenzen, die kein Koinzidenzkriterium erfüllen.

Korngrenze	Missorientierung	Grenzfläche
RA1	$12,43^\circ$	-3-1-1
RA2	$18,41^\circ$	-4-1-2
RA3	$18,82^\circ$	-4-1-2
RA4	38°	-1-24
RA5	$39,5^\circ$	3-1-1
RA6	$49,4^\circ$	414
RA7	$50,14^\circ$	0-3-4
RA8	$54,55^\circ$	22-3
RA9	$55,43^\circ$	22-3

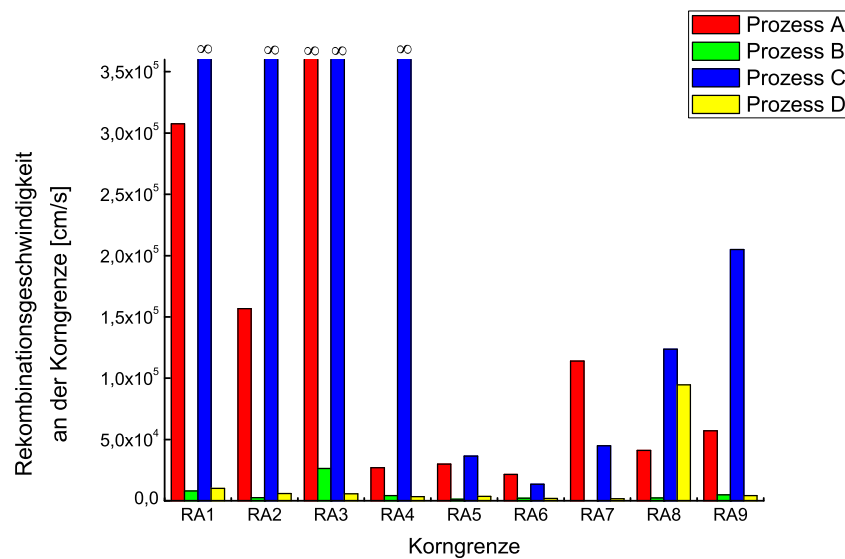


Abbildung 4.5: Rekombinationsgeschwindigkeit S an den untersuchten willkürlichen Korngrenzen, erhalten nach dem in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Modell. Unendliche Rekombinationsgeschwindigkeiten sind mit dem Symbol ∞ gekennzeichnet. Die Prozesse entsprechen Abbildung 3.1 auf Seite 62. Für Korngrenze RA7 konnte nach Prozess B kein Wert berechnet werden.

dabei kleinere EBIC-Kontraste zu liefern. Die Rekombinationsgeschwindigkeiten sind nach der Wasserstoffpassivierung ebenfalls sehr niedrig. Lediglich der Wert für Korngrenze RA8 nach Prozess D ist relativ groß, es ist anzunehmen, dass hier das verwendete Modell von Donolato scheitert. Die Anforderungen des Modells, die in Abschnitt 2.3.2 diskutiert wurden, sind relativ streng, und außerdem ist das Modell limitiert [Mic09]. Somit ist es nicht verwunderlich, dass einige Ergebnisse nicht der Tendenz entsprechen.

Mit diesen Ergebnissen bleibt festzuhalten, dass willkürlich orientierte Korngrenzen, die keine Koinzidenzbedingung erfüllen, sehr effektiv passiviert werden können. Bei Getterschritten scheinen Fremdatome bevorzugt an diese Kristalldefekte zu diffundieren und ohne eine SiN_x -Abscheidung sind vor allem Korngrenzen mit kleiner Fehlorientierung sehr rekombinationsaktiv. Nach einer Wasserstoffpassivierung sind die betrachteten ungeordneten Korngrenzen allerdings kaum noch rekombinationsaktiv.

Buonassisi et al. haben mit kombinierten Mikro-Röntgenfluoreszenz (engl.: micro X-ray fluorescence, μ -XRF)- und EBSD-Untersuchungen festgestellt, dass an ungeordneten Korngrenzen wesentlich mehr Metallverunreinigungen vorliegen als an Koinzidenzkorngrenzen [Buo06b]. Da anzunehmen ist, dass willkürlich orientierte Korngrenzen im Gegensatz zu Koinzidenzkorngrenzen einen hohen Grad von gedehnten und verzerrten Bindungen aufweisen, können sich an diesen vermehrt Fremdatome sammeln und eventuell auch leichter entlang der Grenzfläche diffundieren. Dadurch können größere Präzipitate entlang der ungeordneten Korngrenzen entstehen, wodurch eine erhöhte Rekombination der Ladungsträger folgt. Dieser Effekt scheint an willkürlichen Korngrenzen mit kleiner Missorientierung ausgeprägter zu sein, da an diesen eine stärkere Rekombinationsaktivität festgestellt werden kann.

4.2 Einfluss verschiedener Prozessschritte auf die Materialqualität

In Abbildung 4.6 sind $8,6 \times 8,6 \text{ mm}^2$ -Ausschnitte aus den aufgenommenen EBIC-Übersichtsbildern von dem in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Experiment dargestellt. Diese Bilder und alle folgenden haben dieselben Kontrastwertgrenzen und sind somit direkt vergleichbar. Es ist deutlich zu erkennen, dass die einzelnen Prozessschritte unterschiedlich die Materialqualität beeinflussen. Die einzelnen Vergleiche zwischen den Proben werden in den folgenden Abschnitten aufgestellt und diskutiert. Dabei werden nur die Ergebnisse der eisenkontaminierten Proben behandelt. Die EBIC-Übersichtsbilder zur Versuchsreihe *Fe+Cu* sind im Anhang C auf Seite 99 angefügt, da an diesen Proben die gleichen Tendenzen festgestellt wurden. Dies wird ausführlicher in Abschnitt 4.2.5 erläutert.

Um Aussagen über die Rekombinationsaktivität von Korngrenzen zu treffen, wird im Folgenden nur noch der maximale EBIC-Kontrast C_0 betrachtet. Bei Betrachtung der Ergebnisse aus den vorangegangenen Abschnitten wird ersichtlich, dass das Verhalten der Rekombinationsgeschwindigkeit S , erhalten nach dem in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Modell, tendenziell dem Verhalten des maximalen Kontrasts entspricht.

Bei Betrachtung des Ausgangsmaterials (Probe 1) fällt bereits auf, dass ein Teil der Korngrenzen eine erhöhte Rekombinationsaktivität aufweist. Unabhängig davon liegen um starke Rekombinationszentren Höfe, an denen ein stärkerer EBIC-Strom gemessen wird als in Abwesenheit von Kristalldefekten. Es ist anzunehmen, dass diese bereits während der Kristallisation entstehen, welche bei hohen Temperaturen stattfindet (Schmelzpunkt von Silizium liegt bei 1410°C) und von einer langen Abkühlphase begleitet wird. Chen et al. haben festgestellt, dass durch Abkühlen an Luft nach einem Hochtemperaturschritt breitere Höfe entstehen als durch abgeschrecktes Abkühlen [Che05]. Dabei scheinen die Fremdatome, welche sich an intragranularen Defekten in der direkten Umgebung von Korngrenzen befinden, an diese großflächigen Kristalldefekte zu diffundieren. Des Weiteren ist die Größe der Höfe nicht gleichmäßig. So sind manche größer, wenn sie in der näheren Umgebung von mehreren Kristalldefekten umgeben oder eingeschlossen sind.

Der Einfluss von Kristalldefekten auf das angrenzende Material wird deutlicher bei der Betrachtung des EBIC-Bildes bei tiefen Temperaturen. Dabei wird vermehrt die Wirkung von flachen Störstellen sichtbar, und tiefe Störstellen weisen einen geringeren EBIC-Kontrast auf (vergleiche Abschnitt 2.3.3). So lässt sich beobachten, dass an einigen Korngrenzen, die bei Raumtemperatur eine starke Rekombinationsaktivität aufwiesen, bei tiefen Temperaturen ein starker EBIC-Strom gemessen wird. Andere Defekte werden hingegen erst bei tiefen Temperaturen sichtbar, wie deutlich in der unteren Hälfte von Abbildung 4.6(b) zu sehen ist.

In Abbildung 4.7 sind exemplarisch zwei EBIC-Bilder dargestellt, welche bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen wurden. Die übrigen EBIC-Aufnahmen sind in Abbildung B.1 im Anhang B auf Seite 97 zu finden. An den vier markierten Defekten wurde exemplarisch der Kontrast für verschiedene Temperaturen aufgezeichnet, das Ergebnis ist in Abbildung 4.8 aufgetragen. Hier wird deutlich, dass zwei unterschiedliche Defekttypen vorliegen. Das Kontrastverhalten des Korngrenze B1 zeigt im Gegensatz zu dem der anderen Defekte eine positive Steigung auf. Hieraus lässt sich schließen, dass es sich bei den Defekten in der unteren Hälfte der EBIC-Aufnahmen größtenteils eher um flache, weniger kontaminierte Störstellen handelt (vergleiche Abschnitt 2.3.3).

Bei Vergleich der Abbildungen 4.7(a) und 4.7(b) wird weiterhin ersichtlich, dass das EBIC-Signal abseits von großflächigen Kristalldefekten bei tiefen Temperaturen viel schwächer ist

4.2 Einfluss verschiedener Prozessschritte auf die Materialqualität

als bei Raumtemperatur. Gleichzeitig bleibt der gemessene Strom an den Höfen neben den Korngrenzen hoch. Die Mobilität und damit die Diffusivität der zusätzlich generierten Ladungsträger nimmt für defektfreies Material mit sinkender Temperatur ab. Bei qualitativ schlechtem Material kann die Mobilität aber auch mit sinkender Temperatur abnehmen, vor allem wenn keine Wasserstoffpassivierung durchgeführt wurde [Ser02]. Dadurch kann ein schwächeres EBIC-Signal erklärt werden, der Hauptgrund hierfür liegt jedoch wahrscheinlich in der Aktivierung von Punktdefekten. Wie bereits in Abschnitt 2.3.3 beschrieben, werden Defekte mit geringem Grad an Verunreinigung erst bei tiefen Temperaturen als EBIC-Kontrast

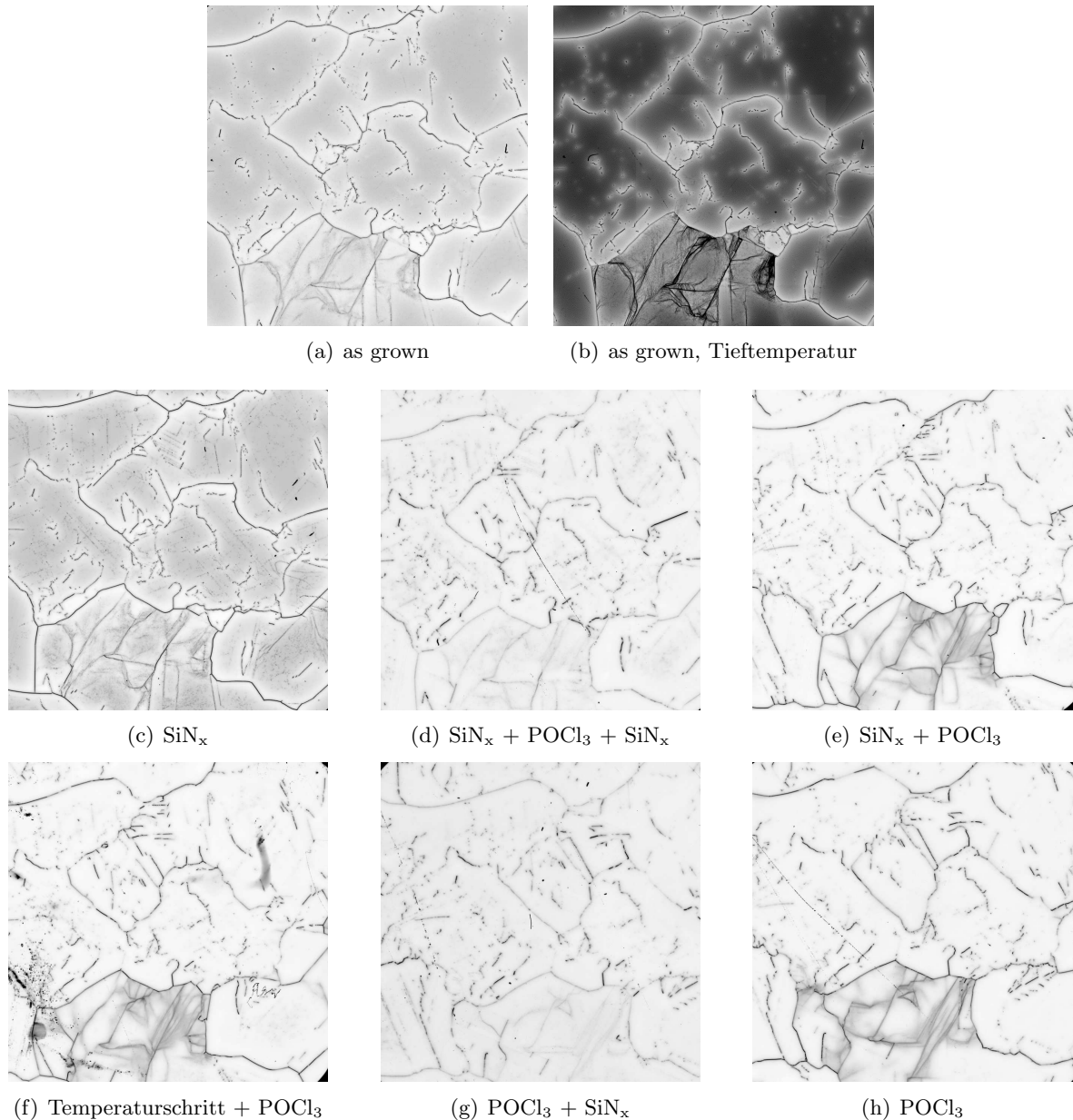


Abbildung 4.6: EBIC-Ausschnitte ($8,6 \times 8,6 \text{ mm}^2$) der benachbarten Proben 1 bis 7 (siehe Tabelle 3.1) aus Versuchsreihe *Fe* (Zugabe von 2 ppma Eisen zur Schmelze). Auf manchen Bildern befinden sich Kratzer oder Flecken, hierbei handelt es sich um Oberflächenverunreinigungen, welche keinen Einfluss auf die Probe haben.

4 Ergebnisse

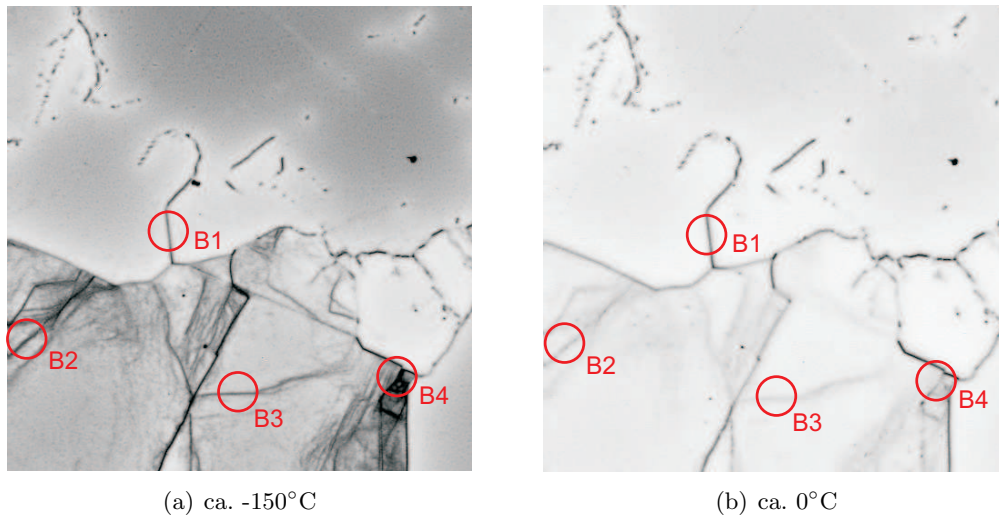


Abbildung 4.7: EBIC-Ausschnitte ($2,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$) von Probe 1 (as grown) aus Versuchsreihe Fe bei zwei verschiedenen Temperaturen. Gekennzeichnet sind vier Defekte, deren Temperaturverhalten untersucht wurde.

sichtbar. Somit scheinen die Bereiche abseits von Korngrenzen mit einer geringen Konzentration an Fremdstoffen kontaminiert zu sein, deren schwache Rekombinationsaktivität erst bei niedrigen Temperaturen sichtbar wird. Diese Annahme lässt sich mit der Beobachtung unterstützen, dass die Höfe an den Korngrenzen kaum Verunreinigungen enthalten, da hier der EBIC-Strom auch bei tiefen Temperaturen stark bleibt.

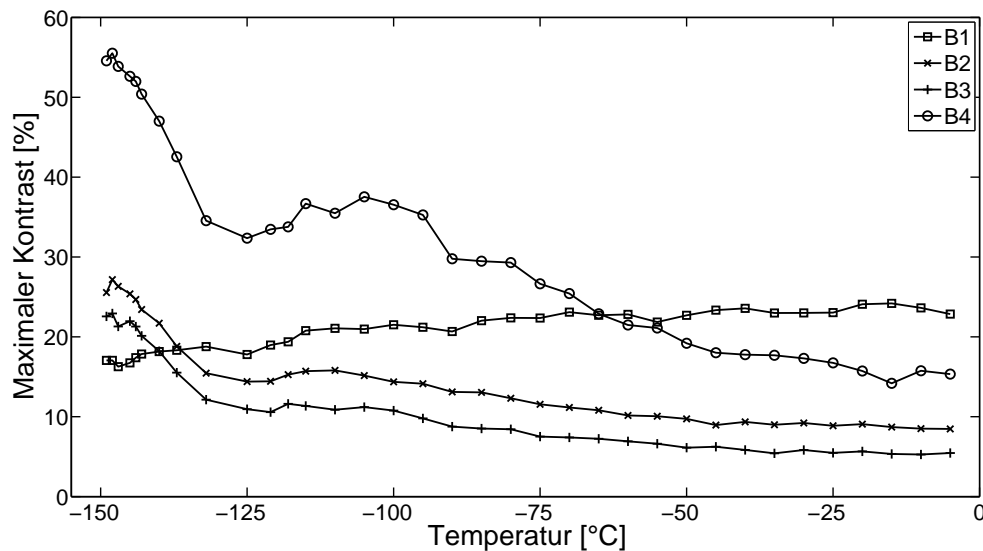


Abbildung 4.8: Temperaturverhalten des maximalen Kontrasts von vier Defekten (vergleiche Abbildung 4.7). Die durchgezogenen Linien dienen der besseren Übersicht, Messwerte sind durch Symbole gekennzeichnet. Die Kurve zu B1 zeigt eine positive Steigung auf.

4.2.1 Auswirkung einer Siliziumnitrid-Abscheidung

Bei der Betrachtung der EBIC-Bilder der Proben 1 (as grown) und 2 (SiN_x) aus Versuchsreihe *Fe* ist festzustellen, dass eine alleinige SiN_x -Abscheidung keine Verbesserung der Materialqualität bewirkt. Es gibt Bereiche, die nach der Abscheidung eine erhöhte Rekombinationsaktivität aufweisen als im vorherigen Zustand. Zudem weisen die Korngrenzen einen viel stärkeren Kontrast auf und der direkte Bereich um Korngrenzen herum liefert stärkere Stromwerte, wodurch eine bessere Materialqualität gekennzeichnet ist. Dies lässt sich auch aus der Darstellung 4.10 entnehmen, die hier gezeigte Linienmessung verläuft entlang der Kennzeichnung in Abbildung 4.9.

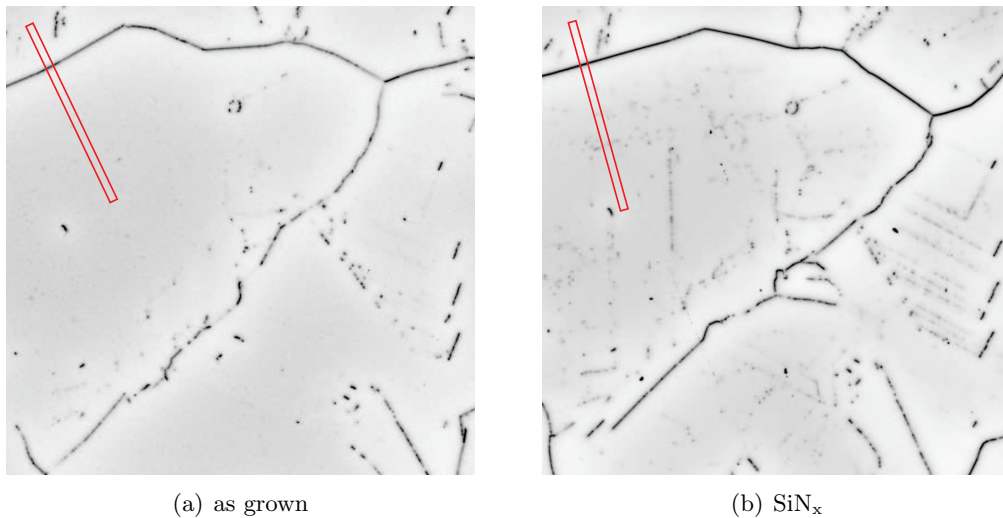


Abbildung 4.9: Ausschnitte ($3 \times 3 \text{ mm}^2$) aus den EBIC-Übersichtsbildern der Proben 1 (as grown) und 2 (SiN_x). Die rote Markierung zeigt den Bereich, aus welchem die Linienmessungen von Abbildung 4.10 extrahiert wurden.

Der maximale Kontrast C_0 des Profils von Probe 1 beträgt etwa 16,2%, wohingegen dieser Wert für die Probe 2 etwa 36,7% beträgt, woraus auf eine starke Zunahme der Rekombinationsaktivität geschlossen werden kann. Dies lässt sich auch durch Vergleichen der EBIC-Übersichtsbilder 4.6(a) und 4.6(b) erkennen. Nach einer SiN_x -Abscheidung weisen alle Korngrenzen eine erhöhte Rekombinationsaktivität auf. Diese Aktivierung der Korngrenzen legt die Vermutung nahe, dass während der 1,5-stündigen Abscheidung bei einer maximalen Temperatur von etwa 430°C ein Niedrigtemperatur-Getterschritt stattfindet und Fremdatome aus dem Volumen und der direkten Umgebung von Gitterfehlern zu diesen hindiffundieren. Genauso können Verunreinigungen auch während des kurzen Feuerschrittes nach der Nitridabscheidung an Korngrenzen getettert werden.

Neben der Aktivierung der Korngrenzen erscheinen in der EBIC-Übersicht nach einer SiN_x -Abscheidung auch Punkte mit erhöhter Rekombination an Stellen, welche im nicht behandelten Material keinen EBIC-Kontrast aufweisen. Diese Defekte werden auch in den Profilbildern in Abbildung 4.10 deutlich sichtbar. Da diese Rekombinationszentren linienförmig angeordnet zu sein scheinen, ist es wahrscheinlich, dass sich an diesen Stellen Gitterfehler befinden. Diese Defekte sind in Probe 1 auch bei tiefen Temperaturen nicht im EBIC-Bild sichtbar. Somit scheinen sich hier ursprünglich keine flachen Störstellen zu befinden, welche durch eine SiN_x -Abscheidung stärker kontaminiert werden. Es ist zu vermuten, dass durch die Siliziumnitrid-Abscheidung mit anschließendem Feuerschritt an diesen Stellen Präzipitate

4 Ergebnisse

gebildet werden.

Die Erhöhung des EBIC-Stroms um die Korngrenze herum deutet auf eine Materialverbesserung durch die Präsenz der Korngrenze hin. Wie bereits beschrieben, können durch den Prozess der SiN_x -Abscheidung Fremdatome in der Umgebung der Korngrenze zu dieser hinwandern. Zudem diffundiert beim Feuern Wasserstoff in das Material und kann die Siliziumbindungen, an denen ehemals die Fremdatome gebunden waren, absättigen. Die stärkere Erhöhung des EBIC-Signals auf der linken Seite im Profilbild 4.10 lässt sich durch das Vorhandensein weiterer Defekte erklären, welche neben der Korngrenze liegen (siehe Abbildung 4.9).

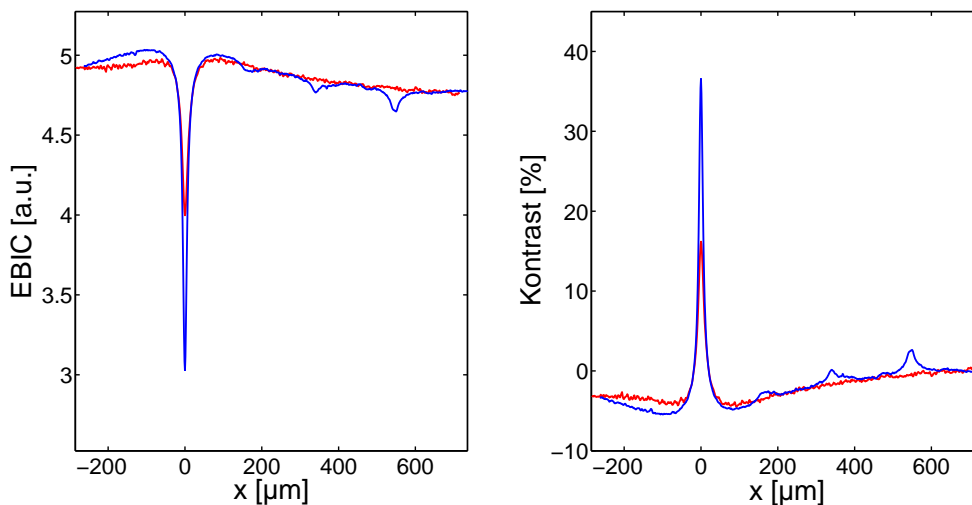


Abbildung 4.10: EBIC-Signal und Kontrast der Linienmessungen entlang der Markierungen aus Abbildung 4.9 (Versuchsreihe *Fe*). Die rote Kurve entspricht der Messung an Probe 1 (as grown) und die blaue Kurve ist die entsprechende Messung an Probe 2 (SiN_x).

4.2.2 Auswirkung einer Phosphoroxchlorid-Diffusion

Wie aus dem Vergleich der EBIC-Bilder der Proben 1 (as grown) und 7 (POCl_3) ersichtlich wird, vermindert eine POCl_3 -Diffusion signifikant die Rekombinationsaktivität abseits von Gitterfehlern. Es gibt hingegen auch Bereiche, die weniger gut durch die Diffusion verbessert wurden. In Abbildung 4.11 sind zwei Korngrenzen markiert, die unterschiedlich auf den Prozessschritt reagierten. Der Kontrast der Korngrenze K1 stieg relativ um knapp 24%, während der Kontrastwert der Korngrenze K2 nach der POCl_3 -Diffusion relativ rund 110% größer ist (vergleiche Tabelle 4.2). Somit ist davon auszugehen, dass die betrachteten Korngrenzen Gettersenken darstellen, an welchen sich Verunreinigungen sammeln. Zudem treten in der unteren Hälfte der Abbildung 4.11 Linien auf, die sich durch einen unscharfen EBIC-Kontrast kennzeichnen. Durch Vergleich mit der EBSD-Orientierungskarte 4.12, aufgenommen an Probe 7, lässt sich die Grenzfläche K1 als $\Sigma 27a$ -Korngrenze, und K2 als $\Sigma 9$ -Korngrenze identifizieren. Da die beiden Proben weit auseinander liegen, liegt bei Probe 1 eine andere Kornstruktur als bei Probe 7 vor. Die beiden untersuchten Korngrenzen K1 und K2 lassen sich auf allen Proben leicht an der selben Stelle wiederfinden, sodass davon auszugehen ist, dass sich die Orientierung der beiden Korngrenzen über die Blockhöhe kaum verändert.

Die Tatsache, dass die $\Sigma 27a$ -Korngrenze (K1) einen stärkeren EBIC-Kontrast aufweist als

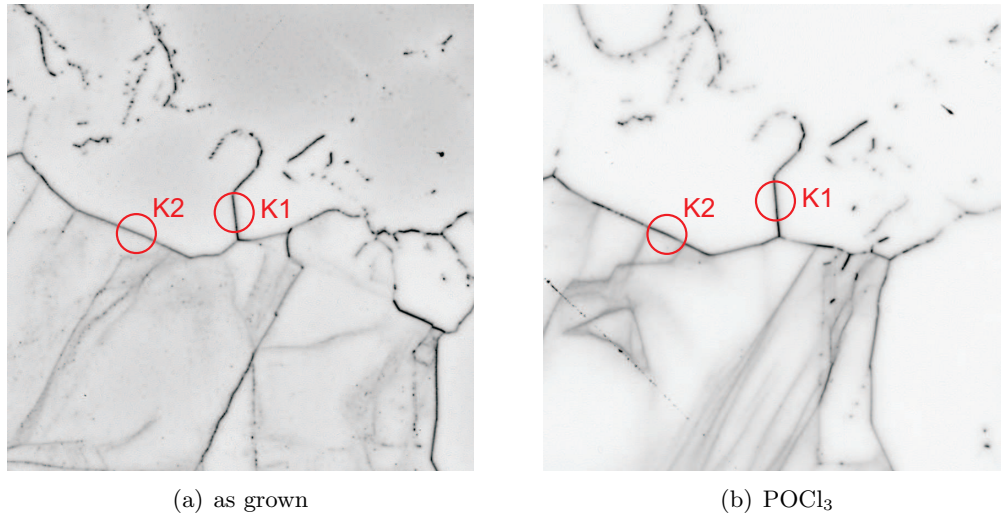


Abbildung 4.11: Ausschnitte ($3 \times 3 \text{ mm}^2$) aus den EBIC-Übersichtsbildern der Proben 1 (as grown) und 7 (POCl_3). Zusätzlich sind zwei Korngrenzen gekennzeichnet, deren maximaler Kontrast berechnet wurde (siehe Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2: Maximale Kontrastwerte C_0 der markierten Korngrenzen in Abbildung 4.11.

Korngrenze	as grown	POCl_3
K1: $\Sigma 27a$	23,20%	28,71%
K2: $\Sigma 9$	12,86%	27,04%

die $\Sigma 9$ -Korngrenze (K2), ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Abschnitt 4.1.1. Ebenso bestätigt sich, dass $\Sigma 3$ -Korngrenzen nur selten im EBIC-Bild sichtbar sind.

Ein Großteil der rekombinationsaktiven Bereiche in der unteren Hälfte der Abbildung 4.11 lässt sich nicht mit Korngrenzen verknüpfen. In der EBSD-Karte 4.12 wird sichtbar, dass hier hauptsächlich nur eine Kornorientierung vorliegt, dies haben auch detailliertere EBSD-Untersuchungen ergeben. Es ist anzunehmen, dass in diesem Gebiet Versetzungen vorliegen, deren Dekoration durch die POCl_3 -Diffusion verändert wird. Im Ausgangsmaterial waren diese Stellen nur wenig kontaminiert, dies ging aus der Diskussion der Tieftemperaturuntersuchung zu Beginn des Abschnitts 4.2 hervor. Zur Deutung des Einflusses eines Getterschritts auf diesen Bereich können verschiedene Gründe zutreffen. So können eventuell während der POCl_3 -Diffusion Präzipitate an diesen Versetzungen aufgelöst werden, und ein Teil der Fremdatome entfernt werden. Ebenso können womöglich die Atome auch gleichmäßig an den Versetzungen gegettert werden, wodurch der unscharfe EBIC-Kontrast erklärt werden könnte. Eine weitere Erklärung wäre, dass sich nach dem Getterschritt fast keine Verunreinigungen mehr an diesen Kristalldefekten befinden, und der EBIC-Kontrast nur durch die nicht abgesättigten Bindungen zustande kommen.

Es ist anzunehmen, dass während des Getterschritts bei der POCl_3 -Diffusion Präzipitate an diesen Versetzungen aufgelöst werden, und ein Teil der Fremdatome entfernt werden. Eventuell können die Atome auch gleichmäßig an den Versetzungen gegettert werden, wodurch der unscharfe EBIC-Kontrast erklärt werden könnte. Eventuell könnten sich nach dem Getterschritt auch keine Verunreinigungen mehr an diesen Kristalldefekte befinden, und der

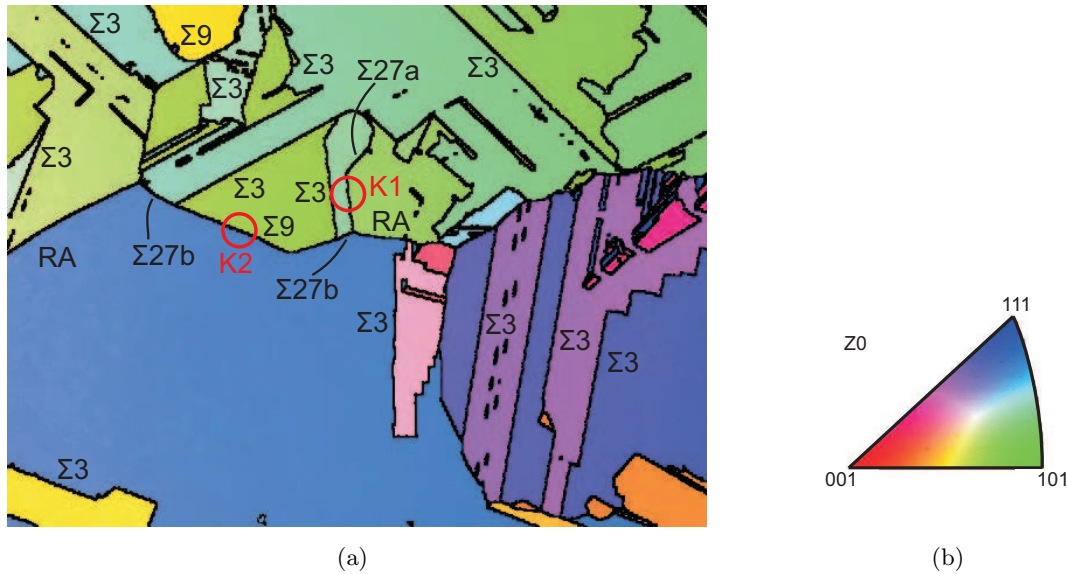


Abbildung 4.12: (a) IPF-Karte ($2,4 \times 1,8 \text{ mm}^2$), aufgenommen an Probe 7 (POCl_3) mit der Option „Smart Sampling“. Zusätzlich sind mehrere Koinzidenz- und ungeordnete Korngrenzen gekennzeichnet, die markierten Korngrenzen $K1$ und $K2$ entsprechen den entsprechenden Korngrenzen aus Abbildung 4.11. (b) Legende der IPF-Farben.

EBIC-Kontrast nur durch die nicht abgesättigten Bindungen zustande kommen.

Generell zeigt die Korngrenze $K2$ an Probe 1 einen leicht inhomogenen Verlauf auf. Da an dieser Korngrenze viele Versetzungen anzugrenzen scheinen, ist es möglich, dass hier viele Fremdatome zusammenkommen und lokal die Rekombinationsaktivität erhöhen. Durch die POCl_3 -Diffusion verstärkt sich dieser Effekt, da speziell an Schnittpunkten von Versetzungen mit der Korngrenze ein erhöhter EBIC-Kontrast sichtbar wird.

4.2.3 Effekt eines Temperaturschritts bzw. einer Siliziumnitrid-Abscheidung mit anschließender Phosphoroxchlorid-Diffusion

In diesem Abschnitt wird bewertet, inwiefern die Materialqualität durch eine POCl_3 -Diffusion mit vorangegangener SiN_x -Abscheidung gesteigert wird. Dabei wird weiterhin analysiert, ob dabei nur der Temperaturschritt bei der Abscheidung einen Einfluss hat, oder auch das Aufbringen der wasserstoffreichen Nitridschicht.

Bei der Betrachtung der EBIC-Ausschnitte in Abbildung 4.13 lässt sich nur eine leichte Verbesserung durch einen Temperaturschritt bzw. eine SiN_x -Abscheidung vor der POCl_3 -Diffusion ausmachen. Die Verbesserung wird deutlicher bei Betrachtung der orts aufgelösten Lebensdauern in [Zus09]. Anhand der EBIC-Bilder lässt sich feststellen, dass eine POCl_3 -Diffusion und der damit verbundene Getterschritt unabhängig von vorangegangenen Prozessen die möglichen Versetzungen in der unteren Hälfte der Ausschnitte in Abbildung 4.13(a) aktiviert.

Die Korngrenze $K1$ (vergleiche Beschriftung in Abbildung 4.13) zeigt einen stärkeren maximalen Kontrast, wenn vor der POCl_3 -Diffusion eine SiN_x -Abscheidung durchgeführt wurde. Durch einen Temperaturschritt ohne Nitridabscheidung vor der POCl_3 -Diffusion bleibt der Kontrast minimal kleiner (siehe Tabelle 4.3). Allerdings ist der Kontrast größer als bei allei-

4.2 Einfluss verschiedener Prozessschritte auf die Materialqualität

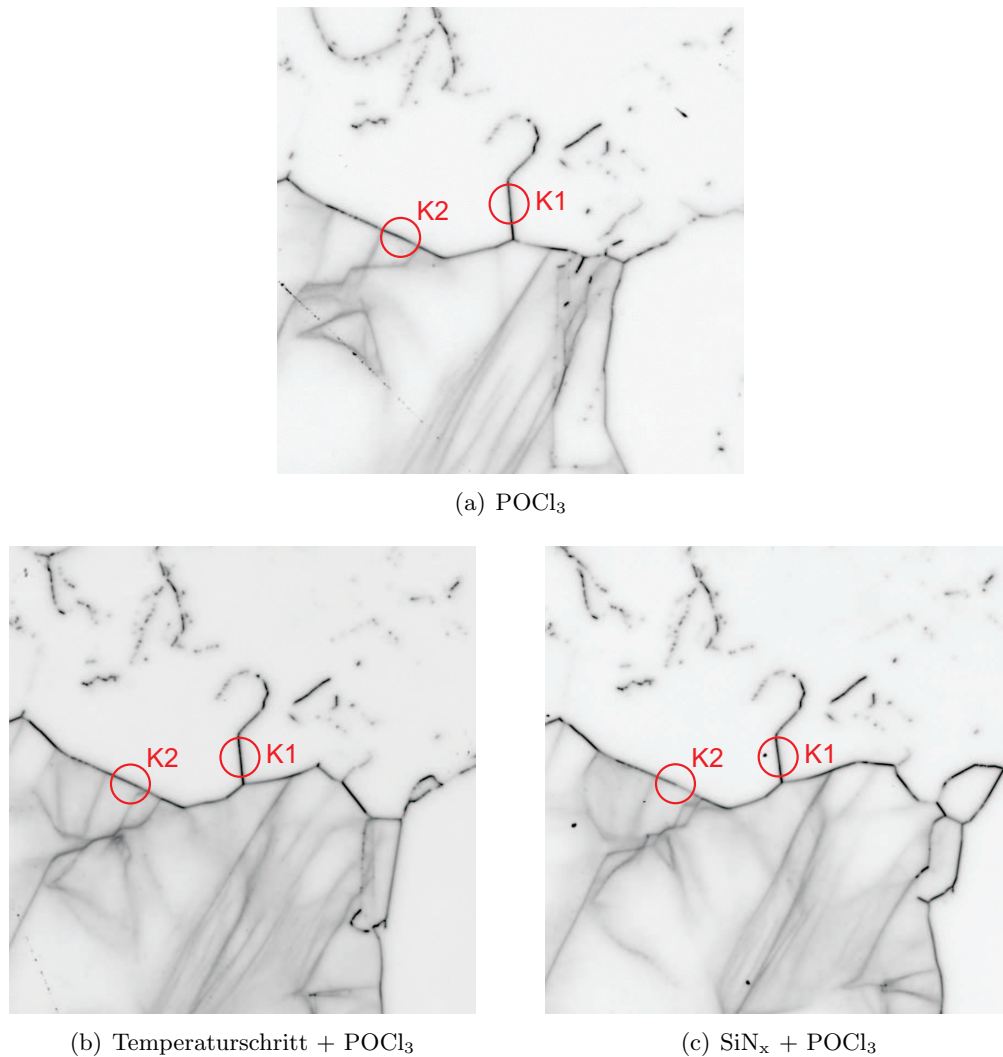


Abbildung 4.13: Ausschnitte ($3 \times 3 \text{ mm}^2$) aus den EBIC-Übersichtsbildern der Proben 7 (POCl₃), 5 (Temperaturschritt + POCl₃) und 4 (SiN_x + POCl₃).

niger POCl₃-Diffusion, sodass bei dem Temperaturschritt möglicherweise Präzipitate aufgelockert werden und diese beim folgenden Getterschritt mobiler sind. In Abschnitt 4.2.1 wurde analog festgestellt, dass durch den Temperaturschritt bei einer SiN_x-Abscheidung eventuell ein Niedrigtemperatur-Getterschritt stattfinden kann, bzw. durch den Feuerschritt Verunreinigungen an Korngrenzen getettert werden können.

Der maximale Kontrast an der Korngrenze K2 (vergleiche Beschriftung in Abbildung 4.13) variiert deutlich, wie bereits in Abschnitt 4.2.2 beschrieben. Aufgrund der unterschiedlichen

Tabelle 4.3: Maximale Kontrastwerte C_0 der markierten Korngrenzen in Abbildung 4.13.

Korngrenze	POCl ₃	Temperaturschritt + POCl ₃	SiN _x + POCl ₃
K1: $\Sigma 27a$	28,71%	33,08%	34,22%
K2: $\Sigma 9$	27,04%	25,45%	18,17%

4 Ergebnisse

Versetzungsdichten der drei Proben unterscheiden sich die Kontrastwerte zur Korngrenze K2 aus Tabelle 4.3 deutlich, sodass an dieser Korngrenze der Einfluss der verschiedenen Prozesse nicht abgeschätzt werden kann.

Da der Einfluss einer SiN_x -Abscheidung vor der POCl_3 -Diffusion sich kaum von dem Einfluss eines Temperaturschrittes vor der Diffusion unterscheidet, ist anzunehmen, dass nur der Temperaturschritt einen Einfluss auf eine anschließende Diffusion hat. Eine Wasserstoffpassivierung wird durch die hohen Temperaturen während der Diffusion aufgehoben, bei 600°C hat sich ein Großteil des Wasserstoffs von Defekten im Silizium gelöst [Kar08].

4.2.4 Effekt einer Phosphoroxchlorid-Diffusion mit anschließender Siliziumnitrid-Abscheidung

Beim Standard-Solarzellenprozess wird nach einer POCl_3 -Diffusion eine SiN_x -Abscheidung durchgeführt. Durch diese Kombination wird die Rekombinationsaktivität im Volumen als auch an Gitterfehlern sehr gut reduziert. Dies lässt sich auch durch einen Vergleich der EBIC-Ausschnitte in Abbildung 4.14 belegen. Hier zeigen nur vereinzelt Korngrenzen einen erhöhten EBIC-Kontrast auf, wie beispielsweise Korngrenze K1 (vergleiche Beschriftung in Abbildung 4.14). Relativ zum nicht behandelten Ausgangsmaterial ist ihr maximaler Kontrast um rund 9,7% gesunken, während der maximale Kontrast anderer Korngrenzen relativ um etwa 60,1% abnimmt (gemessen an Korngrenze K2, siehe Tabelle 4.4). Eine SiN_x -Abscheidung reduziert die Rekombinationsaktivität der beiden Korngrenzen erheblich, obwohl der maximale Kontrast direkt nach der POCl_3 -Diffusion mit 28,71% bzw. 27,04% noch relativ hoch war (vergleiche Tabelle 4.3).

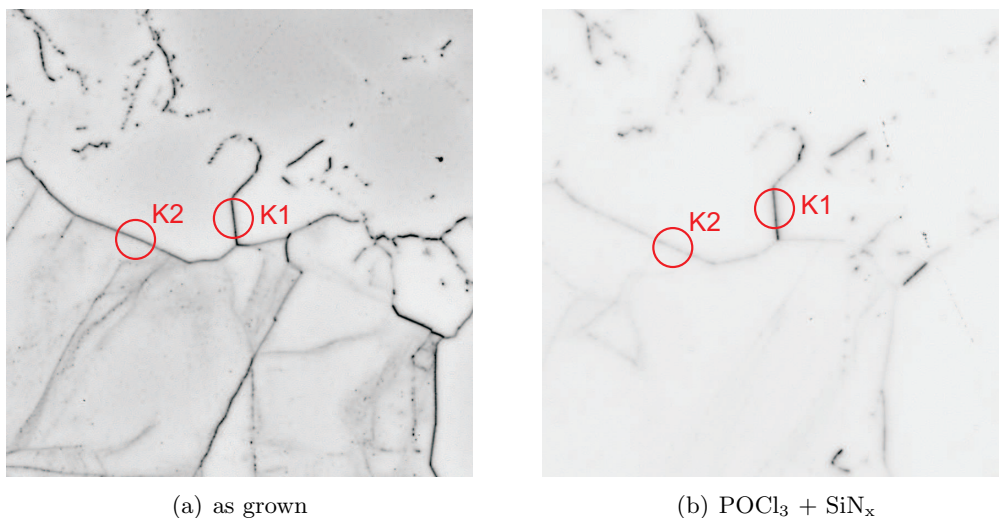


Abbildung 4.14: Ausschnitte ($3 \times 3 \text{ mm}^2$) aus den EBIC-Übersichtsbildern der Proben 1 (as grown) und 6 ($\text{POCl}_3 + \text{SiN}_x$).

Der Einfluss einer SiN_x -Abscheidung wird bei Betrachtung der EBIC-Ausschnitte in Abbildung 4.15 deutlich. Hier wird anschaulich, wie sich sukzessive die Materialqualität durch eine SiN_x -Abscheidung, anschließende POCl_3 -Diffusion und erneute SiN_x -Abscheidung verändert. Durch eine SiN_x -Abscheidung wird, wie bereits in Abschnitt 4.2.1 diskutiert, die Rekombinationsaktivität von Korngrenzen erhöht und aktive Punkte im Volumen gebildet. Durch Vergleich mit der EBSD-Orientierungskarte 4.12 wird die Vermutung nahegelegt, dass es sich

4.2 Einfluss verschiedener Prozessschritte auf die Materialqualität

Tabelle 4.4: Maximale Kontrastwerte C_0 der markierten Korngrenzen in Abbildung 4.14.

Korngrenze	as grown	$\text{POCl}_3 + \text{SiN}_x$
K1: $\Sigma 27a$	23,20%	20,96%
K2: $\Sigma 9$	12,86%	5,13%

bei diesen Punkten wahrscheinlich um Präzipitate handelt, welche sich an $\Sigma 3$ -Korngrenzen gebildet haben könnten. An den Höfen neben rekombinationsaktiven Korngrenzen kann ein stärkerer EBIC-Strom gemessen werden. Nach einer POCl_3 -Diffusion zeigen die zuvor noch aktiven Punkte keinen EBIC-Kontrast mehr auf, und im Volumen wird ein deutlich stärkeres EBIC-Signal generiert. Der EBIC-Kontrast an Korngrenzen verringert sich dabei nicht, sondern wird teilweise deutlich stärker (vergleiche Tabelle 4.5). Erst durch eine erneute SiN_x -Abscheidung wird auch ein Großteil der Gitterfehler passiviert, das EBIC-Signal im Volumen

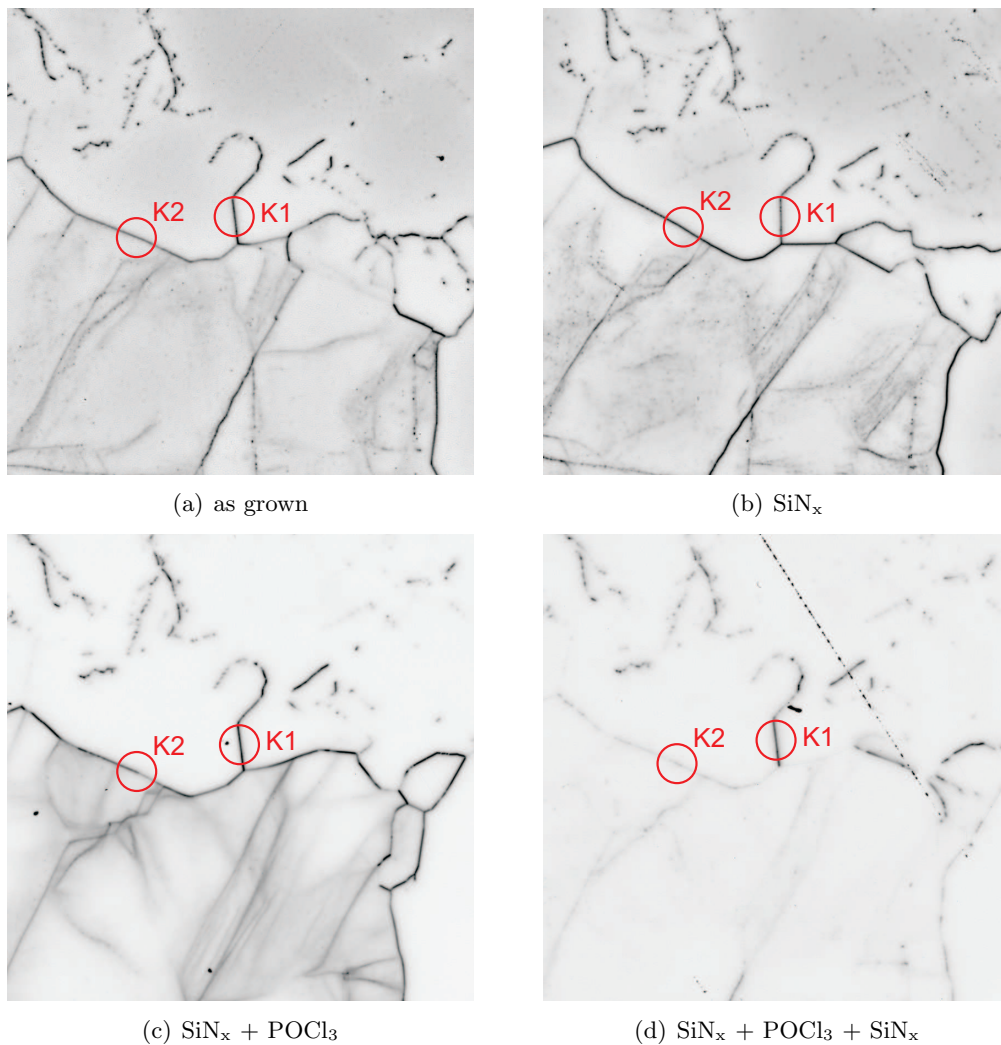


Abbildung 4.15: Ausschnitte ($3 \times 3 \text{ mm}^2$) aus den EBIC-Übersichtsbildern der Proben 1 (as grown), 2 (SiN_x), 4 ($\text{SiN}_x + \text{POCl}_3$), 3 ($\text{SiN}_x + \text{POCl}_3 + \text{SiN}_x$).

4 Ergebnisse

bleibt dabei hoch. Eine Wasserstoffpassivierung verbessert die Materialeigenschaften demnach nur effizient, wenn der Abscheidung eine POCl_3 -Diffusion voraus ging. Durch den Getterschritt während der Diffusion werden viele Verunreinigungen aus dem aktiven Volumen entfernt. Daraufhin können offene Bindungen, welche zuvor eventuell noch durch Fremdatome abgesättigt wurden, während der SiN_x -Abscheidung mit anschließendem Feuerschritt passiviert werden.

Tabelle 4.5: Maximale Kontrastwerte C_0 der markierten Korngrenzen in Abbildung 4.15.

Korngrenze	as grown	SiN_x	$\text{SiN}_x + \text{POCl}_3$	$\text{SiN}_x + \text{POCl}_3 + \text{SiN}_x$
K1: $\Sigma 27a$	23,20%	15,12%	34,22%	22,67%
K2: $\Sigma 9$	12,86%	19,79%	18,17%	2,91%

Für die Korngrenze K1 (vergleiche Beschriftung in Abbildung 4.11) ist diese Prozessreihenfolge jedoch nicht optimal. Nach der ersten SiN_x -Abscheidung zeigt sie einen maximalen EBIC-Kontrast von 15,12%. Durch die folgende POCl_3 -Diffusion nimmt die Rekombinationsaktivität an der Korngrenze, konsistent mit der Beobachtung aus Abschnitt 4.2.2 und 4.2.3, zu. Durch die finale SiN_x -Abscheidung kann der EBIC-Kontrast nur noch auf 22,67% gesenkt werden. Relativ wird durch diesen Prozessschritten in beiden Fällen der maximale EBIC-Kontrast einheitlich um ca. 34,5% gesenkt. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Verringerung des maximalen EBIC-Kontrasts der betrachteten $\Sigma 27a$ -Korngrenze durch eine SiN_x -Abscheidung abhängig vom Kontaminationsgrad ist. Diese Schlussfolgerung ist in Einklang mit den Beobachtungen aus dem Experiment zur Passivierbarkeit von Korngrenzen. Die in Abschnitt 4.1.1 diskutierten $\Sigma 27a$ -Korngrenzen ließ sich ebenfalls nur zu einem gewissen Grad durch eine SiN_x -Abscheidung passivieren.

4.2.5 Betrachtung des Einflusses von Eisen bzw. Kupfer

Im Rahmen des Experiments werden Proben untersucht, die absichtlich mit Eisen oder Eisen und Kupfer kontaminiert wurden. Dies soll es ermöglichen, die Wirkung verschiedener Prozessschritte auf den schädlichen Einfluss der beiden metallischen Verunreinigungen separat zu analysieren. NAA-Untersuchungen haben ergeben, dass dadurch die Konzentrationen der Fremdatome in den untersuchten Proben aus dem Bodenbereich aufgrund von Segregation kaum erhöht ist, vielmehr wird deutlich, dass nahezu die gleiche Konzentration von Eisen und Kupfer vorliegt [Rei09]. Somit ist es fraglich, inwiefern die folgenden Betrachtungen auf den Einfluss der Kupferverunreinigung zurückgeführt werden kann.

Bei Betrachtung der EBIC-Übersichtsbilder zu den eisen- und kupferkontaminierten Proben aus Versuchsreihe $Fe+Cu$ (Anhang C auf Seite 99) lässt sich prinzipiell das selbe Verhalten feststellen, welches bereits in den vorangegangenen Kapiteln für die eisenkontaminierten Proben diskutiert wurde. So zeigt sich auch an diesen EBIC-Bildern keine deutliche Materialverbesserung durch eine SiN_x -Abscheidung, vielmehr treten erneut zusätzlich linienförmig angeordnete rekombinationsaktive Punkte auf. Durch eine POCl_3 -Diffusion wird die Rekombinationsaktivität im Volumen gesenkt, die Proben mit einer anschließender SiN_x -Abscheidung konnten nicht vermessen werden.

Generell fällt auf, dass durch die Prozessschritte abseits von den schon im Ausgangsmaterial stark rekombinationsaktiven Gitterfehlern an vielen Stellen ein deutlicher EBIC-Kontrast sichtbar wird. Da diese Stellen dicht beieinander liegen, und der EBIC-Kontrast relativ stark

ist, könnten die Proben aus Versuchsreihe *Fe+Cu* möglicherweise eine erhöhte Versetzungsdichte aufweisen. An diesen könnten sich eventuell größere Präzipitate bilden. Zusätzlich sind diese Rekombinationszentren auch nach einer POCl_3 -Diffusion aktiv. Hier empfiehlt es sich, eine genaue Elementbestimmung der Defekte an einem TEM zu untersuchen, um festzustellen, ob hier speziell Kupfer durch die Diffusion unbeeinflusst bleibt.

4.3 Korn- und Korngrenzenstatistik in Abhängigkeit von der Blockhöhe

Um Aussagen über die Variation der Kornstruktur im Siliziumblock treffen zu können, wurden, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, an sechs Wafern aus unterschiedlichen Blockhöhen jeweils drei EBSD-Messungen durchgeführt. Die Messbereiche betragen $3,6 \times 2,7 \text{ mm}^2$ bzw. $3,9 \times 3,0 \text{ mm}^2$, die Position der Proben in der Siliziumsäule ist in Tabelle 3.2 auf Seite 65 zusammengefasst. Die Anzahl gemessener Körner variiert dabei deutlich von Messung zu Messung, wie aus dem Diagramm 4.16 hervorgeht. So wurden bei Messung 1 an Blockhöhe 4 nur 48 Körner detektiert, während bei Messung 1 an Blockhöhe 3 noch 101 Körner detektiert wurden. Hieraus wird ersichtlich, dass die Korngrößenstatistik stark variiert und viele Messungen nötig sind, um eine aussagekräftige Statistik zu erhalten. Bei dieser Untersuchung konnten aufgrund der zeitintensiven Messmethode relativ wenig Messungen durchgeführt werden, sodass die folgenden Betrachtungen eher spekulativer Natur sind.

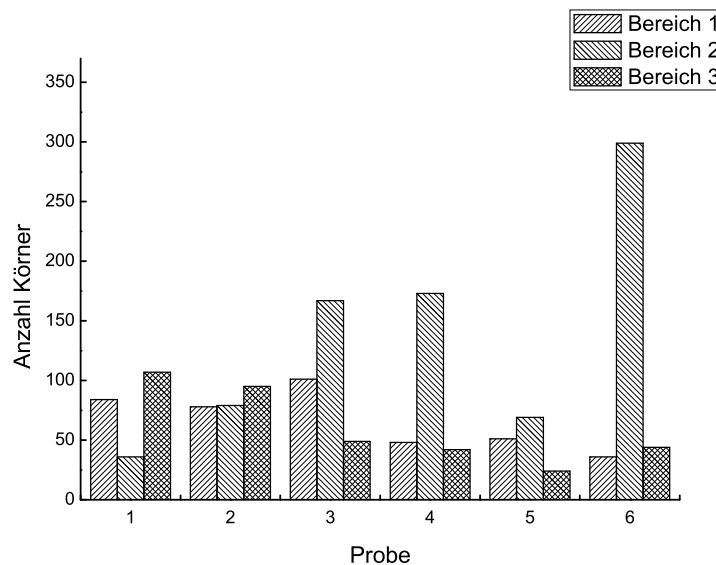


Abbildung 4.16: Anzahl gemessener Körner an den verschiedenen Messbereichen.

Im Diagramm 4.17 lässt sich die Entwicklung der Kornfläche über die Blockhöhe verfolgen. Hierbei fällt auf, dass die einzelnen Messungen bei gleicher Blockhöhe stark variieren, der Mittelwert aber tendenziell steigt und bei Probe 5 einen Maximalwert von knapp $760000 \mu\text{m}^2$ erreicht. Dies ist mit der Annahme zu erklären, dass sich einige Korngrenzen während der Kristallisation ausheilen, und so größere Körner entstehen. Dieses Verhalten würde auch die Steigung des Korndurchmessers in Abbildung 4.18 erklären. Hier erreicht der mittlere Durchmesser einen Maximalwert von etwa $400 \mu\text{m}$ bei Probe 5.

4 Ergebnisse

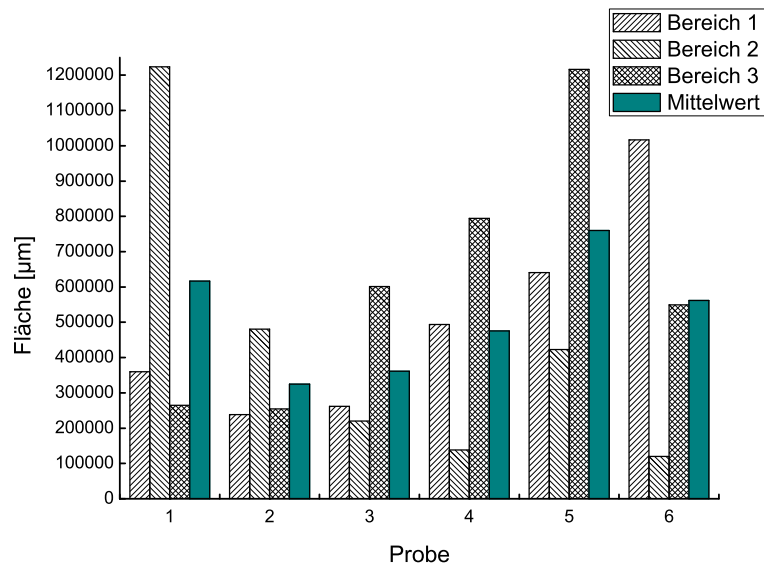


Abbildung 4.17: Durchschnittliche Korngröße in den verschiedenen Messbereichen. Der Mittelwert wird aus den Durchschnittswerten der jeweiligen Probe gebildet.

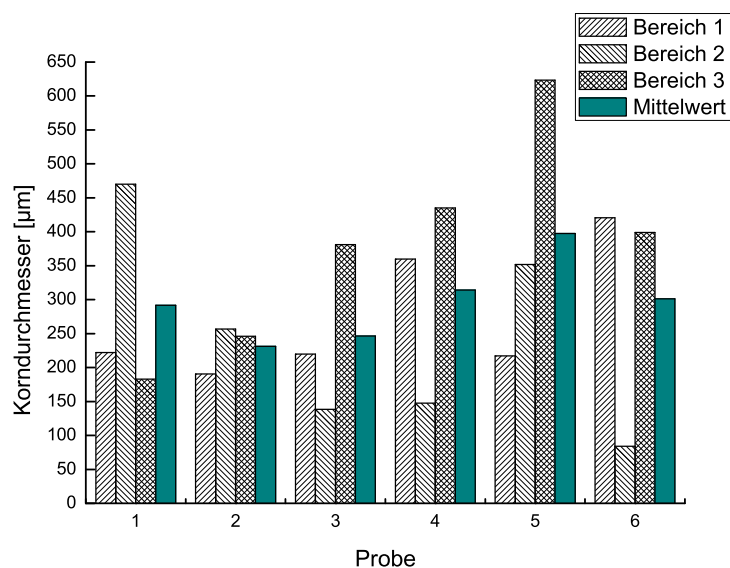


Abbildung 4.18: Durchschnittlicher Korndurchmesser an den verschiedenen Messbereichen. Der Mittelwert wird aus den Durchschnittswerten der jeweiligen Probe gebildet.

Um weitere Aussagen über das Kristallwachstum und die kristallographischen Eigenschaften multikristalliner Solarzellen treffen zu können, wurden neben Kornstrukturen auch Korngrenzen betrachtet. In Abbildung 4.19 ist die Häufigkeit einiger Koinzidenzkorngrenzen aufgetragen. Aus dieser Abbildung wird ersichtlich, dass über die gesamte Säule zwischen 60% und 80% aller betrachteten Korngrenzen als $\Sigma 3$ -Korngrenzen vorliegen. Zwischen 5% und 15% der Korngrenzen können weiterhin als $\Sigma 9$ -Korngrenzen identifiziert werden, und nur ein kleiner Bruchteil weist die Koinzidenzstruktur einer $\Sigma 27a$ -Korngrenze (1% bis 7,5%) oder

4.3 Korn- und Korngrenzenstatistik in Abhängigkeit von der Blockhöhe

Σ 27b-Korngrenze (0% bis 3%) auf.

Ein Ergebnis der Untersuchung aus 4.1 war, dass nur wenige Σ 3-Korngrenzen eine messbare Rekombinationsaktivität aufweisen und deren Passivierbarkeit variiert. Da ein Großteil der Korngrenzen als Σ 3-Korngrenzen vorliegen, kann angenommen werden, dass die Materialqualität nur gering durch diese Korngrenzen gemindert wird. Der kleine Anteil von Σ 9-Korngrenzen lässt sich gut passivieren.

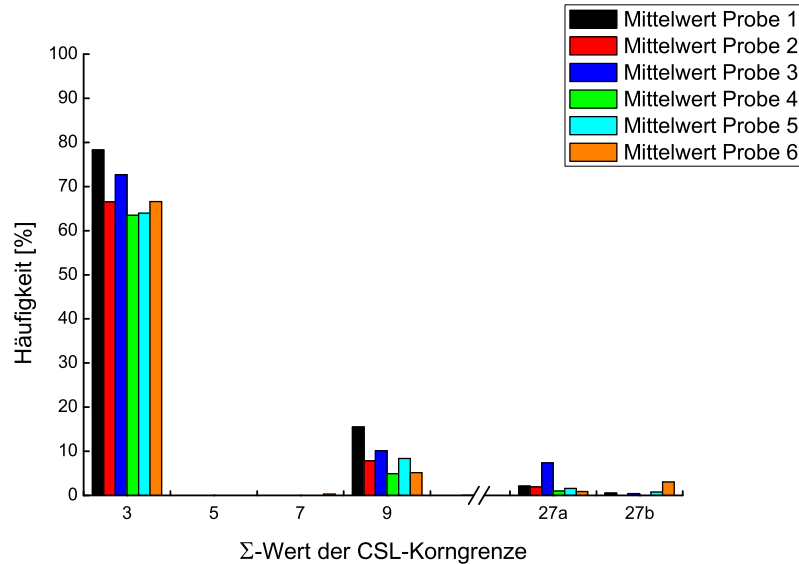


Abbildung 4.19: Häufigkeit von verschiedenen Koinzidenzkorngrenzen.

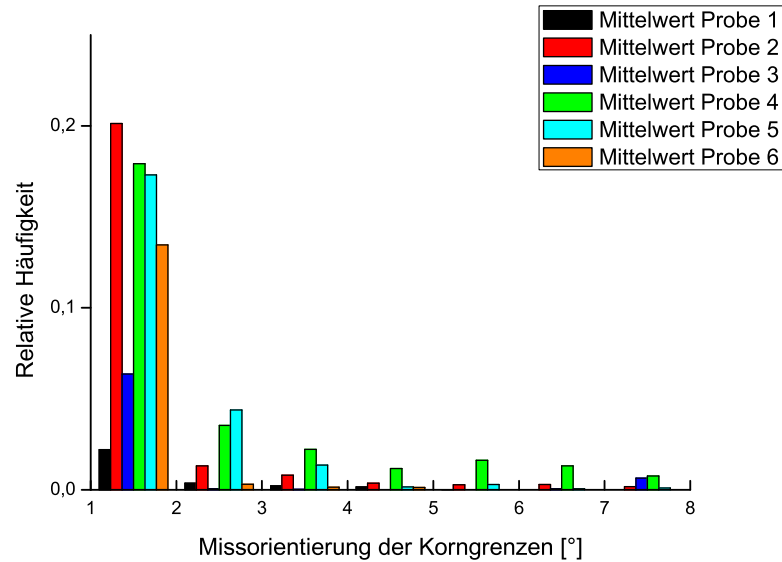


Abbildung 4.20: Relative Häufigkeit von Korngrenzen mit einer Missorientierung < 8°

Durch den großen Anteil an Σ 3-Korngrenzen kann eine Aussage über das Kristallwachstum getroffen werden. Diese Korngrenzen zeichnen sich durch eine besonders niedrige Energie

4 Ergebnisse

von etwa $0,03 \text{ J/m}^2$ aus [Voi98]. Demnach ist die Orientierung der einzelnen Körner nicht willkürlich, sondern durch die Koinzidenzstruktur eingeschränkt. Während des Kornwachstums entstehen $\Sigma 3$ -Korngrenzen wahrscheinlich zufällig, wobei an einem Korn ein Zwillingskorn gebildet wird. Die Struktur der $\Sigma 3$ -Korngrenzen ist zu dicht, als dass sie durch das Aneinanderwachsen zweier unabhängiger Körner entstehen könnten. Die Kristallstruktur der Siliziumsäule entsteht somit aus wenigen Anfangskristalliten, welche zu Beginn der Kristallisation gebildet werden.

Anhand von Abbildung 4.20 lässt sich ablesen, dass weiterhin ein Anteil von bis zu 30% der Korngrenzen in Form von Kleinwinkelkorngrenzen vorliegen kann. Inwiefern diese die Materialqualität mindern, wurde in dieser Arbeit nicht näher untersucht. In Abschnitt 4.1.2 wurde festgestellt, dass ungeordnete Korngrenzen mit Missorientierungen von etwa 10° bis 20° sehr rekombinationsaktiv sind, sich aber hervorragend durch eine SiN_x -Abscheidung mit anschließendem Feuerschritt passivieren lassen. Falls die Korngrenzen mit Winkeln $< 10^\circ$ ein ähnliches Verhalten aufweisen, sollten diese Gitterfehler in prozessierten Solarzellen kaum noch die Ladungsträgerrekombination beeinflussen.

Zusammenfassung

Die Verwendung eines Rasterelektronenmikroskops in Kombination mit einem EBIC- und EBSD-System ermöglicht es, Solarzellen oder deren Ausgangsmaterialien mit einer hohen Auflösung zu untersuchen. Damit besteht die Möglichkeit, die Mikrostruktur einer Probe zu bestimmen und ausgedehnte Kristalldefekte zu klassifizieren. Die orts aufgelöste Messung des induzierten Kurzschlussstroms kann schnell und detailliert durchgeführt werden und eröffnet mit der Kühl- und Heizvorrichtung weitere Möglichkeiten zur Defektcharakterisierung.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde der Fokus auf die elektronenmikroskopische Analyse von Defekten gelegt. Dabei wurde Silizium untersucht, welches während der Schmelzphase absichtlich mit Eisen oder Eisen und Kupfer kontaminiert wurde. Allerdings waren die Konzentrationen zu gering, um unterschiedliche Materialeigenschaften auf einen Unterschied der Eisen- oder Kupferkontamination zurückführen zu können. In weiteren Untersuchungen soll deshalb stärker kontaminiertes Material charakterisiert werden.

Zu Beginn dieser Arbeit wurde die Theorie über Kristalldefekte und die Generation sowie Rekombination von Ladungsträgern dargelegt. Weiterhin wurde das neue Rasterelektronenmikroskop vorgestellt und die Funktionsweise des zusätzlich installierten EBSD- und EBIC-Detektors beschrieben. Aufbauend auf diese theoretischen Grundlagen konnten Modelle eröffnet werden, mit denen die Rekombinationsaktivität von Korngrenzen bewertet werden kann.

Nach einer eingehenden Aufbauphase des Geräts konnten Messparameter für EBSD- und EBIC-Untersuchungen ermittelt werden, welche aussagekräftige Ergebnisse für multikristallines Silizium liefern. Anschließend wurden mehrere Untersuchungen durchgeführt, um Informationen über die Rekombinationsaktivität multikristalliner Solarzellen zu erhalten. Zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurden benachbarte Si-Wafer verwendet.

Die Untersuchung der SiN_x -Abscheidung zur Passivierung von Korngrenzen in Verbindung mit einem verlängertem Getterschritt ergab, dass ein Großteil willkürlich orientierter Korngrenzen als Getterzentren wirken und während eines Getterschritts Fremdatome binden und so die Materialqualität der angrenzenden Körner verbessern. Anhand der Rekombinationsaktivität wurde erkannt, dass besonders ungeordnete Korngrenzen mit Missorientierungen $< 30^\circ$ dann stark zur Ladungsträgerrekombination beitragen, wenn während der Solarzellenprozessierung auf eine SiN_x -Abscheidung verzichtet wird. Für geordnete Korngrenzen, den Koinzidenzkorngrenzen, weisen die Ergebnisse darauf hin, dass Korngrenzen mit einem höheren Ordnungsgrad und somit einer geringen Verzerrung der Bindungen eine niedrige Rekombinationsaktivität zeigen. Nur vereinzelt wird die Ladungsträgerrekombination durch Korngrenzen mit hoher Koinzidenz (niedrigem Σ -Wert) beeinflusst. Wenn während der Solarzellenprozessierung auch eine SiN_x -Abscheidung durchgeführt wird, wird die Ladungsträgerrekombination an willkürlich orientierte Korngrenzen bedeutend verringert. Diese Passivierung ist unabhängig vom Dekorationsgrad der Korngrenzen. Geordnete Korngrenzen lassen sich teilweise sogar besser passivieren, allerdings konnte an einigen Koinzidenzkorngrenzen die Rekombinationsaktivität lediglich zu einem gewissen Maß verringert werden. Die

Zusammenfassung

absolute Verbesserung des Materials ist somit an manchen Koinzidenzkorngrenzen abhängig vom Kontaminationsgrad.

Die Korngrenzorientierung in verschiedenen Blockhöhen besteht zum wesentlichen Anteil (60% bis 80%) aus Korngrenzen, die in der $\Sigma 3$ -Koinzidenzstruktur vorliegen. Da diese nur selten eine messbare Rekombinationsaktivität aufweisen, üben sie kaum negativen Einfluss auf die Effizienz einer Solarzelle aus.

Die Abhängigkeit der Defektpassivierung von verschiedenen Prozesssequenzen wurde anhand von POCl_3 -Diffusionen, SiN_x -Abscheidungen mit Feuerschritt und deren Kombination bestimmt. Durch eine alleinige SiN_x -Abscheidung konnte die Materialqualität nicht verbessert werden. In Kombination mit einer vorangegangenen POCl_3 -Diffusion wird hingegen ein Großteil der Defekte passiviert. Ob die passivierende Wirkung einer anschließenden SiN_x -Abscheidung durch den damit verbundenen Temperaturschritt zu erklären ist, oder ob wirklich die Diffusion des Wasserstoffs entscheidend ist, konnte nicht geklärt werden, da diese Untersuchung den Rahmen dieser Arbeit überschritten hätte.

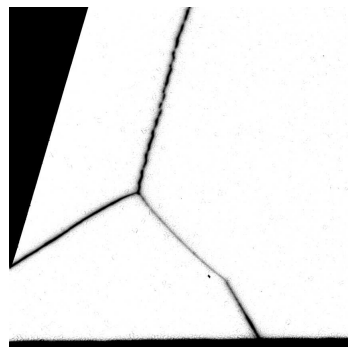
In weiterführenden Experimenten sollen Korngrenzen auf Präzipitatbildung hin untersucht werden. Hierfür können durch Verwendung des EBIC-Detektors, der Mikromanipulatoren und dem FIB-System Lamellen aus der Probe geschnitten, und an einem Transmissionselektronenmikroskop hochauflösende Elementanalysen durchgeführt werden.

Durch Kombination des FIB-Systems und des EBSD-Detektors können 3D-EBSD-Untersuchungen realisiert werden. Diese Methode kann verwendet werden, um kristallographische Eigenschaften über kleinkristalline Proben sammeln zu können.

Weiterhin steht das mikroskopische Verständnis der Wasserstoffpassivierung aus. Um tieferes Verständnis dafür zu erhalten, können elektronenmikroskopisch Korngrenzen charakterisiert und mit den entsprechenden Bindungsenergien von molekularem Wasserstoff verknüpft werden.

Aufbauend auf die eröffneten Untersuchungsmethoden dieser Diplomarbeit ist es möglich, ein besseres Verständnis über verschiedene Defekte zu gewinnen. Die erzielten wissenschaftlichen Erkenntnisse über multikristallines Silizium können jetzt in die Solarzellen-Prozessentwicklung einfließen, und so zum Erzielen höherer Wirkungsgrade beitragen.

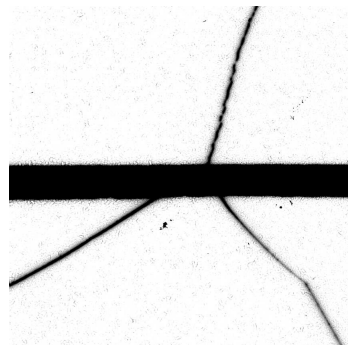
Anhang A



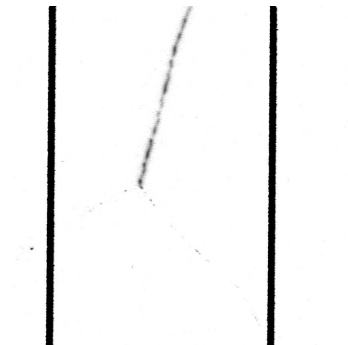
(a) Prozess A: ohne SiN_x-Schicht.



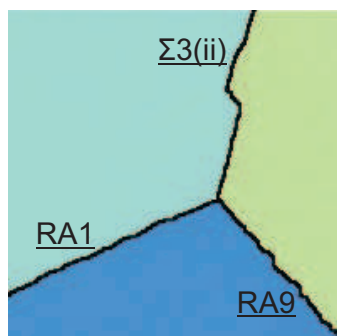
(b) Prozess B: mit SiN_x-Schicht.



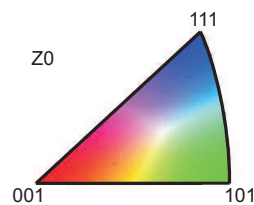
(c) Prozess D: ohne SiN_x-Schicht, verlängerter Getterschritt.



(d) Prozess C: mit SiN_x-Schicht, verlängerter Getterschritt.

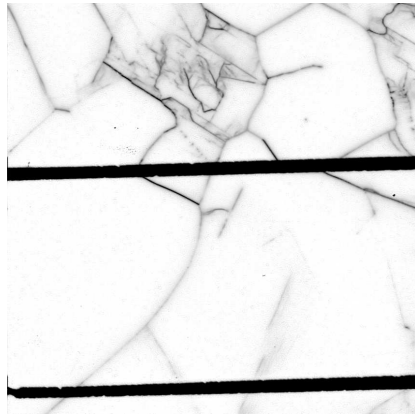


(e) EBSD-Orientierungskarte

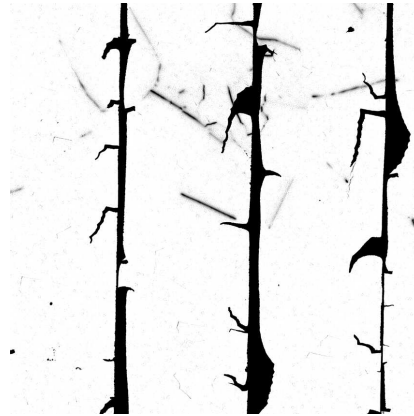


(f) Legende der IPF-Farben

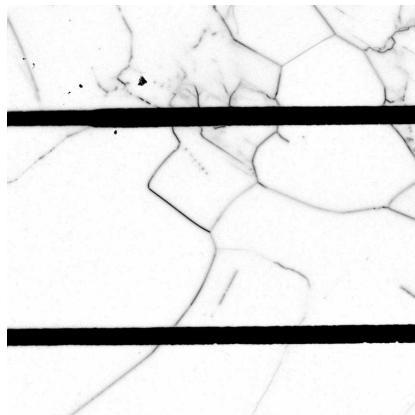
Abbildung A.1: Detaillierte EBIC-Bilder (1,9 x 1,9 mm²) von Bereich 1 aus Abbildung 4.1 auf Seite 68 mit unterschiedlichen Kontrastwerten und die entsprechende EBSD-Orientierungskarte (0,8 x 0,8 mm²), aufgenommen nach Prozess B. In dieser Karte sind Korngrenzen unterstrichen, welche im Ergebnisteil 4.1 auf Seite 67 ausgewertet wurden.



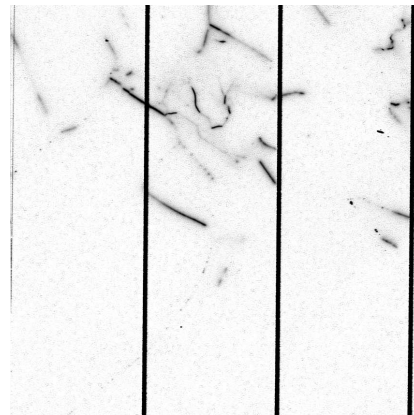
(a) Prozess A: ohne SiN_x-Schicht.



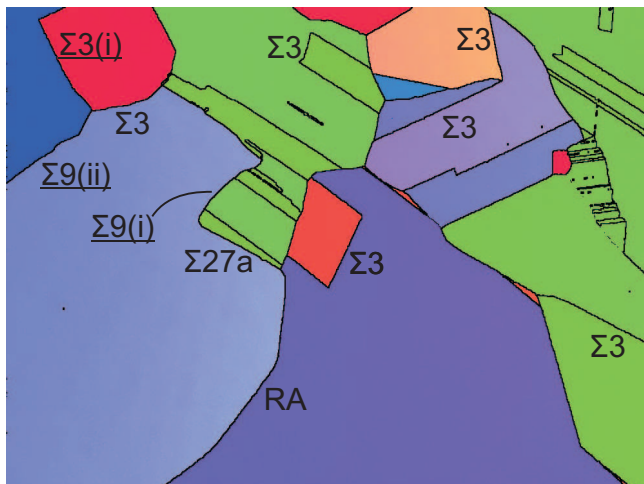
(b) Prozess B: mit SiN_x-Schicht.



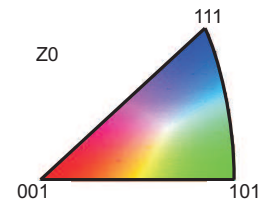
(c) Prozess D: ohne SiN_x-Schicht, verlängerter Getterschritt.



(d) Prozess C: mit SiN_x-Schicht, verlängerter Getterschritt.

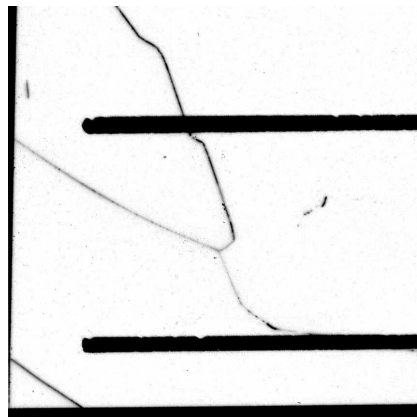


(e) EBSD-Orientierungskarte



(f) Legende der IPF-Farben

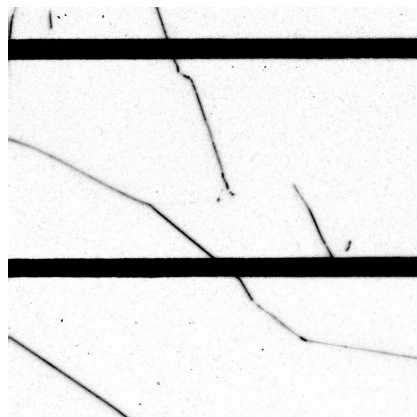
Abbildung A.2: Detaillierte EBIC-Bilder ($3,7 \times 3,7 \text{ mm}^2$) von Bereich 2 aus Abbildung 4.1 auf Seite 68 mit unterschiedlichen Kontrastwerten und die entsprechende EBSD-Orientierungskarte ($4 \times 3 \text{ mm}^2$), aufgenommen nach Prozess B. In dieser Karte sind Korngrenzen unterstrichen, welche im Ergebnisteil 4.1 auf Seite 67 ausgewertet wurden.



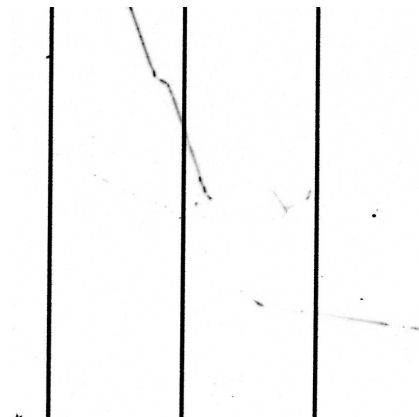
(a) Prozess A: ohne SiN_x-Schicht.



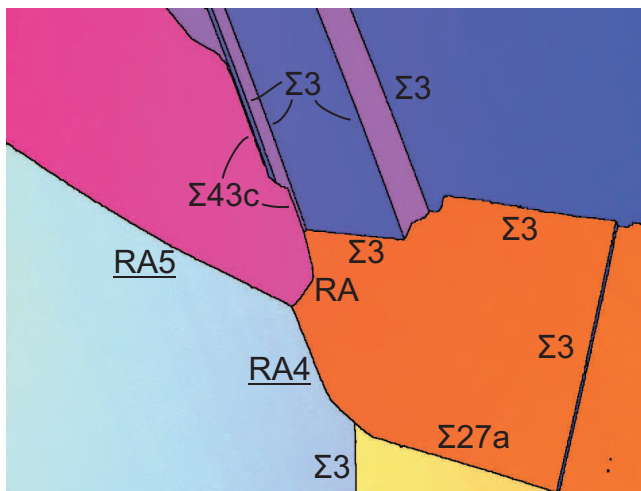
(b) Prozess B: mit SiN_x-Schicht.



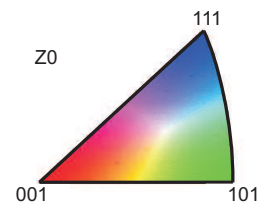
(c) Prozess D: ohne SiN_x-Schicht, verlängerter Getterschritt.



(d) Prozess C: mit SiN_x-Schicht, verlängerter Getterschritt.

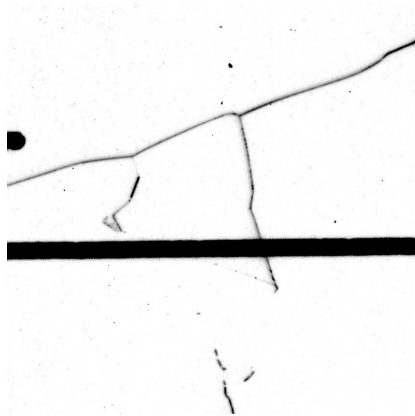


(e) EBSD-Orientierungskarte



(f) Legende der IPF-Farben

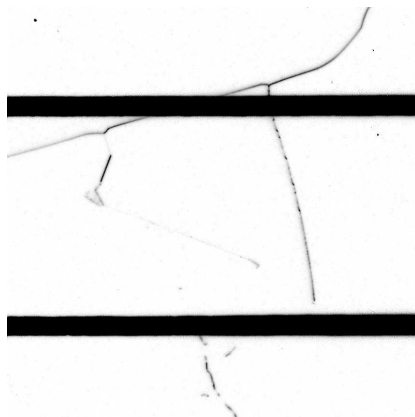
Abbildung A.3: Detaillierte EBIC-Bilder ($3,7 \times 3,7 \text{ mm}^2$) von Bereich 3 aus Abbildung 4.1 auf Seite 68 mit unterschiedlichen Kontrastwerten und die entsprechende EBSD-Orientierungskarte ($3,85 \times 2,9 \text{ mm}^2$), aufgenommen nach Prozess B. In dieser Karte sind Korngrenzen unterstrichen, welche im Ergebnisteil 4.1 auf Seite 67 ausgewertet wurden.



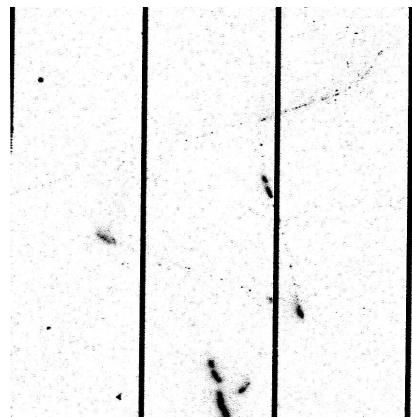
(a) Prozess A: ohne SiN_x-Schicht.



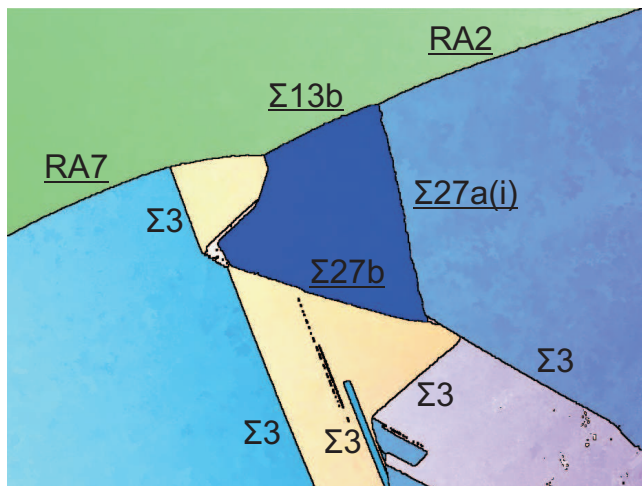
(b) Prozess B: mit SiN_x-Schicht.



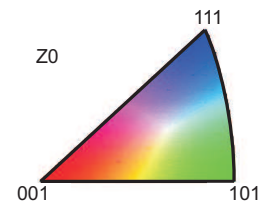
(c) Prozess D: ohne SiN_x-Schicht, verlängerter Getterschritt.



(d) Prozess C: mit SiN_x-Schicht, verlängerter Getterschritt.

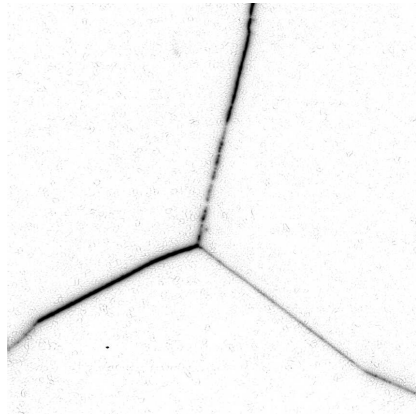


(e) EBSD-Orientierungskarte

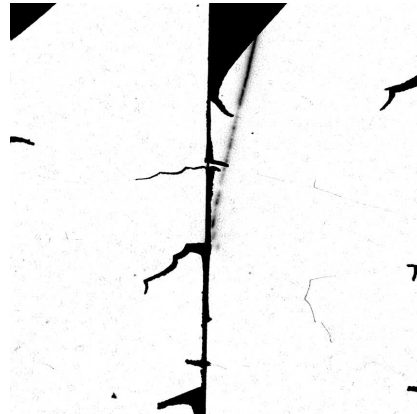


(f) Legende der IPF-Farben

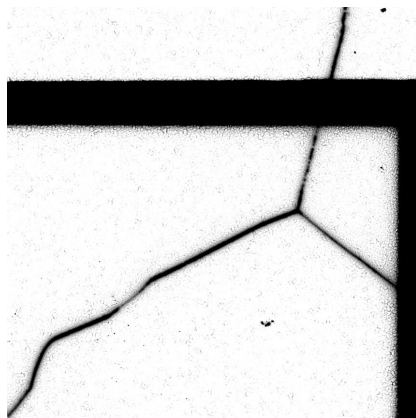
Abbildung A.4: Detaillierte EBIC-Bilder ($3,7 \times 3,7 \text{ mm}^2$) von Bereich 4 aus Abbildung 4.1 auf Seite 68 mit unterschiedlichen Kontrastwerten und die entsprechende EBSD-Orientierungskarte ($2,4 \times 2,4 \text{ mm}^2$), aufgenommen nach Prozess B. In dieser Karte sind Korngrenzen unterstrichen, welche im Ergebnisteil 4.1 auf Seite 67 ausgewertet wurden.



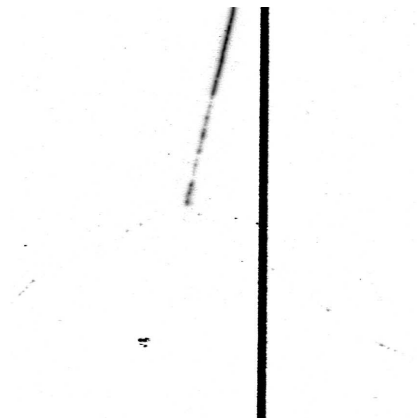
(a) Prozess A: ohne SiN_x-Schicht.



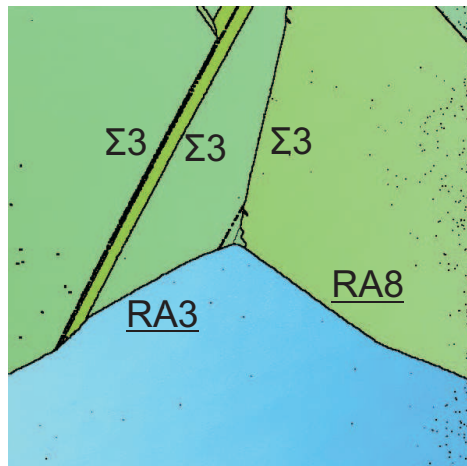
(b) Prozess B: mit SiN_x-Schicht.



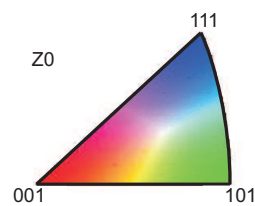
(c) Prozess D: ohne SiN_x-Schicht, verlängerter Getterschritt.



(d) Prozess C: mit SiN_x-Schicht, verlängerter Getterschritt.

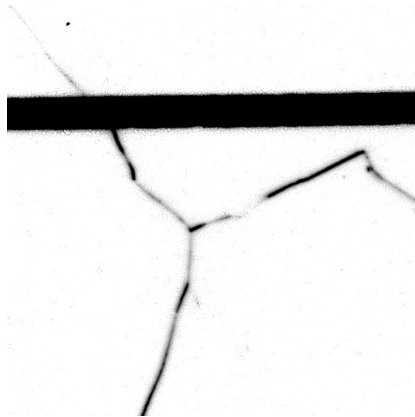


(e) EBSD-Orientierungskarte

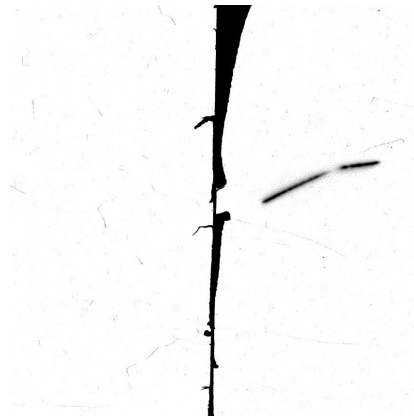


(f) Legende der IPF-Farben

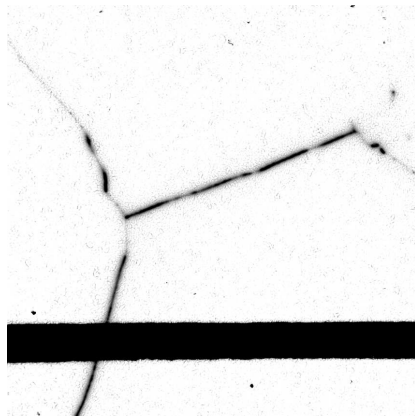
Abbildung A.5: Detaillierte EBIC-Bilder ($3,75 \times 2,8 \text{ mm}^2$) von Bereich 5 aus Abbildung 4.1 auf Seite 68 mit unterschiedlichen Kontrastwerten und die entsprechende EBSD-Orientierungskarte ($2,4 \times 2,4 \text{ mm}^2$), aufgenommen nach Prozess B. In dieser Karte sind Korngrenzen unterstrichen, welche im Ergebnisteil 4.1 auf Seite 67 ausgewertet wurden.



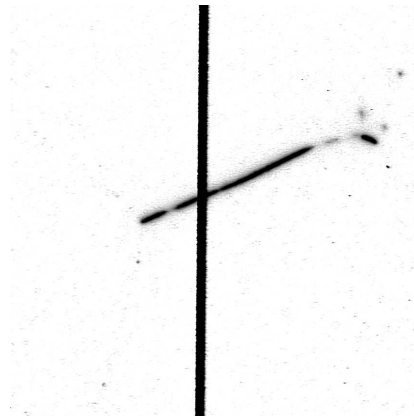
(a) Prozess A: ohne SiN_x-Schicht.



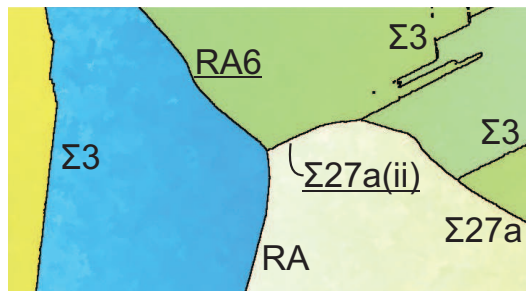
(b) Prozess B: mit SiN_x-Schicht.



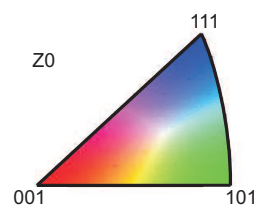
(c) Prozess D: ohne SiN_x-Schicht, verlängerter Getterschritt.



(d) Prozess C: mit SiN_x-Schicht, verlängerter Getterschritt.



(e) EBSD-Orientierungskarte



(f) Legende der IPF-Farben

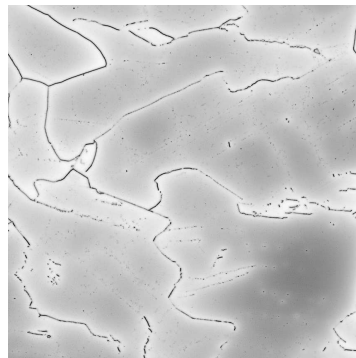
Abbildung A.6: Detaillierte EBIC-Bilder ($1,9 \times 1,9 \text{ mm}^2$) von Bereich 6 aus Abbildung 4.1 auf Seite 68 mit unterschiedlichen Kontrastwerten und die entsprechende EBSD-Orientierungskarte ($3,85 \times 1,6 \text{ mm}^2$), aufgenommen nach Prozess B. In dieser Karte sind Korngrenzen unterstrichen, welche im Ergebnisteil 4.1 auf Seite 67 ausgewertet wurden.

Anhang B

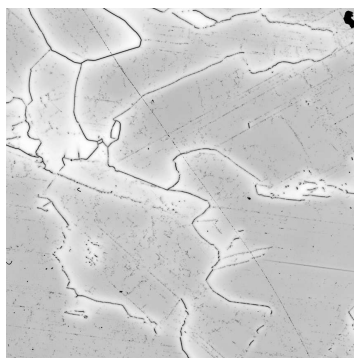


Abbildung B.1: EBIC-Bilder ($2,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$) von Probe 1 (as grown) entsprechend der Experimentbeschreibung aus Abschnitt 3.1.2. Die Bilder haben alle dieselben Kontrastwertgrenzen.

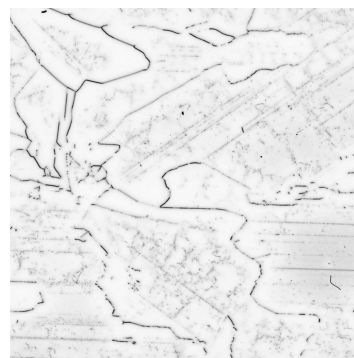
Anhang C



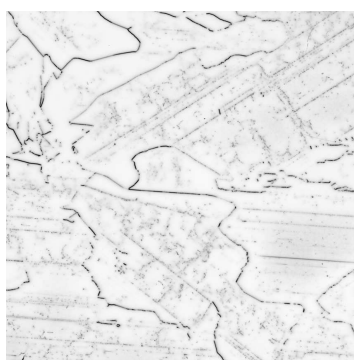
(a) as grown



(b) SiN_x



(c) SiN_x + POCl₃



(d) Temperaturschritt + POCl₃



(e) POCl₃

Abbildung C.1: EBIC-Ausschnitte ($8,6 \times 8,6 \text{ mm}^2$) der benachbarten Proben 1 bis 7 (siehe Tabelle 3.1 auf Seite 63) aus Versuchsreihe *Fe+Cu*, entsprechend der Experimentbeschreibung aus Abschnitt 3.1.2. Die Bilder haben alle dieselben Kontrastwertgrenzen.

Abkürzungsverzeichnis

POCl ₃	Phosphoroxchlorid
BSF	Zusätzliches elektrisches Feld auf der Solarzellenrückseite (engl.: back surface field).
bzw.	beziehungsweise
CP6	Chemische Politurätze aus Flusssäure, Essigsäure und Salpetersäure.
CSL	Koinzidenzgitter (engl.: coincidence site lattice)
EBIC	Ortsaufgelöste Messung des Kurzschlussstroms, induziert durch einen Elektronenstrahl (engl.: electron beam induced current).
EBSA	Methode zur Bestimmung von kristallographischen Orientierungen (engl.: electron backscatter diffraction).
EBSP	Beugungsbilder einer EBSA-Analyse (engl.: electron backscatter patterns).
EDX	Methode zur Elementbestimmung (engl.: energy dispersive X-ray).
EZ	Einheitszelle
FIB	Methode zur Oberflächenbearbeitung (engl.: focused ion beam).
IPF	Inverse Polfiguren
LBIC	Ortsaufgelöste Messung des Kurzschlussstroms, induziert durch Laserlicht (engl.: laser beam induced current).
NAA	Neutronenaktivierungsanalyse (engl.: neutron activation analysis)
PECVD	Plasmaunterstützte Gasphasenabscheidung: Verfahren zur SiN _x -Abscheidung (engl.: plasma enhanced chemical vapour deposition).
REM	Rasterelektronenmikroskop
SRH	Shockley Read Hall
TEM	Transmissionselektronenmikroskop

Tabellenverzeichnis

1.1	Kristallographische Eigenschaften einiger Koinzidenzkorngrenzen.	9
1.2	Einfluss von Eisen und Eisen-Bor-Paaren auf die Minoritätsladungsträgerrekombination.	22
2.1	Toleranz-Kriterien zur Bestimmung von Koinzidenzkorngrenzen bei EBSD-Analysen.	50
2.2	Verschiedene Parametersätze für EBSD-Analysen.	51
3.1	Durchgeführte Prozesse zur Bestimmung des Einflusses verschiedener Prozessschritte.	63
3.2	Position der Proben in der Siliziumsäule zur Untersuchung der Verteilungen von Korngrößen und Orientierungen von Korngrenzen.	65
4.1	Kristallographische Daten der untersuchten Korngrenzen, die kein Koinzidenzkriterium erfüllen.	72
4.2	Maximale Kontrastwerte C_0 der markierten Korngrenzen in Abbildung 4.11. .	79
4.3	Maximale Kontrastwerte C_0 der markierten Korngrenzen in Abbildung 4.13. .	81
4.4	Maximale Kontrastwerte C_0 der markierten Korngrenzen in Abbildung 4.14. .	83
4.5	Maximale Kontrastwerte C_0 der markierten Korngrenzen in Abbildung 4.15. .	84

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung einer dekorierten Korngrenze.	4
1.2	Schematische Darstellung einer Kleinwinkelkippkorngrenze.	6
1.3	Unterscheidung einer Dreh- und Kippkorngrenze.	7
1.4	Schematischer Aufbau eines Koinzidenzgitters.	8
1.5	Energie-Kristallimpuls-Diagramm eines direkten und indirekten Halbleiters. .	12
1.6	Darstellung verschiedener Rekombinationsprozesse.	14
1.7	Störstellenniveaus einiger Elemente in der Bandlücke von Silizium.	17
1.8	NAA-Daten zum Metallgehalt in verschiedenen Typen von multikristallinem Silizium.	18
1.9	Darstellung der Prozesse, die bei der SRH-Rekombination stattfinden.	18
1.10	Abhängigkeit der relativen Ladungsträgerlebensdauer in Abhängigkeit vom Störstellenniveau für verschiedene Grunddotierungen.	21
1.11	Schematische Darstellung des Potentialverlaufs an einer geladenen Korngrenze.	23
1.12	Schematische Darstellung eines extrinsischen Getter-Prozesses	29
2.1	Frontalansicht des Zeiss Neon40 EsB.	34
2.2	Schematische Zeichnung des Vakuumsystems.	35
2.3	Abbild und schematische Zeichnung einer Schottky-Feldemissionskathode. . .	36
2.4	Verlauf der Potentialbarriere verschiedener Emissionstechnologien.	36
2.5	Schematische Darstellung der GEMINI-Elektronenoptik.	38
2.6	Monte-Carlo-Simulation zur Bestimmung des Wechselwirkungsvolumens. . . .	40
2.7	Anregungsbirne in der Probe.	41
2.8	Schematische Darstellung der Anordnung des Inlens- und SE2-Detektors. . .	42
2.9	Schematischer Aufbau des Everhart-Thornley-Detektors.	43
2.10	Schematische Skizze der Komponenten eines typischen EBSD-Systems.	44
2.11	Bild vom Inneren der Probenkammer bei einer EBSD-Analyse.	45
2.12	EBSP mit und ohne indizierten Richtungen.	46
2.13	Geometrie einer gnomischen Projektion und bei einer EBSD-Analyse.	47
2.14	Simulation von EBSD-Projektionskugeln von zwei verschieden orientierten Einheitszellen.	48
2.15	Prinzip einer Hough-Transformation.	49
2.16	IPF-Karten einer EBSD-Analyse an multikristallinem Silizium, aufgenommen mit verschiedenen Parametersätzen.	52
2.17	Schematische Skizze einer EBIC-Messung.	53
2.18	Im Abstand zur Oberfläche generierte Elektron-Loch-Paare pro einfallendes Elektron für verschiedene Energien des Primärelektronenstrahls.	54
2.19	EBIC-Bild einer Silizium-Solarzelle.	55
2.20	Zusammenhang zwischen der Fläche A und Standardabweichung σ eines Kontrastprofils über eine Korngrenze mit der Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger L und der Rekombinationsgeschwindigkeit S , entsprechend dem Modell von Donolato.	57

2.21	Darstellung der zwei verschiedenen Typen des Kontrastverhaltens in Abhängigkeit von der Temperatur.	58
2.22	Temperaturabhängigkeit des EBIC-Kontrast $C_0(T)$ von Versetzungen in Silizium.	59
3.1	Ablauf der vier Prozesse A, B, C und D zur Analyse der Einflüsse von Wasserstoffpassivierung und verlängertem Gettern auf prozessierte Solarzellen. . .	62
4.1	EBIC-Übersichtsbilder zweier benachbarter, unterschiedlich prozessierter Proben, hergestellt nach Prozess C und D.	68
4.2	Maximale Kontrastwerte C_0 der untersuchten Koinzidenzkorngrenzen.	69
4.3	Rekombinationsgeschwindigkeit S an den untersuchten Koinzidenzkorngrenzen.	70
4.4	Maximale Kontrastwerte C_0 der untersuchten willkürlichen Korngrenzen.	72
4.5	Rekombinationsgeschwindigkeit S an den untersuchten willkürlichen Korngrenzen.	73
4.6	EBIC-Ausschnitte der benachbarten Proben 1 bis 7 aus Versuchsreihe <i>Fe</i>	75
4.7	EBIC-Ausschnitte von Probe 1 (as grown) aus Versuchsreihe <i>Fe</i> bei zwei verschiedenen Temperaturen.	76
4.8	Gemessenes Temperaturverhalten des maximalen Kontrasts von vier Defekten.	76
4.9	Ausschnitte aus den EBIC-Übersichtsbildern der Proben 1 (as grown) und 2 (SiN_x) aus Versuchsreihe <i>Fe</i>	77
4.10	EBIC-Signal und Kontrast der Linienmessungen aus Abbildung 4.9.	78
4.11	Ausschnitte aus den EBIC-Übersichtsbildern der Proben 1 (as grown) und 7 (POCl_3) aus Versuchsreihe <i>Fe</i>	79
4.12	IPF-Karte aufgenommen an Probe 7 aus Versuchsreihe <i>Fe</i>	80
4.13	Ausschnitte aus den EBIC-Übersichtsbildern der Proben 7 (POCl_3), 5 (Temperaturschritt + POCl_3) und 4 (SiN_x + POCl_3) aus Versuchsreihe <i>Fe</i>	81
4.14	Ausschnitte aus den EBIC-Übersichtsbildern der Proben 1 (as grown) und 6 (POCl_3 + SiN_x) aus Versuchsreihe <i>Fe</i>	82
4.15	Ausschnitte aus den EBIC-Übersichtsbildern der Proben 1 (as grown), 2 (SiN_x), 4 (SiN_x + POCl_3), 3 (SiN_x + POCl_3 + SiN_x) aus Versuchsreihe <i>Fe</i>	83
4.16	Anzahl gemessener Körner an den verschiedenen Messbereichen.	85
4.17	Durchschnittliche Korngröße an den verschiedenen Messbereichen.	86
4.18	Durchschnittlicher Korndurchmesser an den verschiedenen Messbereichen.	86
4.19	Häufigkeit von verschiedenen Koinzidenzkorngrenzen.	87
4.20	Relative Häufigkeit von Korngrenzen mit einer Misssorientierung $< 8^\circ$	87
A.1	Detaillierte EBIC-Bilder von Bereich 1 aus Abbildung 4.1.	91
A.2	Detaillierte EBIC-Bilder von Bereich 2 aus Abbildung 4.1.	92
A.3	Detaillierte EBIC-Bilder von Bereich 3 aus Abbildung 4.1.	93
A.4	Detaillierte EBIC-Bilder von Bereich 4 aus Abbildung 4.1.	94
A.5	Detaillierte EBIC-Bilder von Bereich 5 aus Abbildung 4.1.	95
A.6	Detaillierte EBIC-Bilder von Bereich 6 aus Abbildung 4.1.	96
B.1	EBIC-Bilder ($2,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$) von Probe 1 (as grown) entsprechend der Experimentbeschreibung aus Abschnitt 3.1.2. Die Bilder haben alle dieselben Kontrastwertgrenzen.	97
C.1	EBIC-Ausschnitte ($8,6 \times 8,6 \text{ mm}^2$) der benachbarten Proben 1 bis 7 (siehe Tabelle 3.1 auf Seite 63) aus Versuchsreihe <i>Fe+Cu</i> , entsprechend der Experimentbeschreibung aus Abschnitt 3.1.2. Die Bilder haben alle dieselben Kontrastwertgrenzen.	99

Literaturverzeichnis

- [Ack04] J. Ackermann, *Handbuch für die Rasterelektronenmikroskope SUPRA(VP) und ULTRA*, Carl Zeiss NTS GmbH, Oberkochen (2004).
- [Ale97] H. Alexander, *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*, Teubner (1997).
- [AO96] A. A. S. Al-Omar und M. Y. Ghannam, *Direct calculation of two-dimensional collection probability in pn junction solar cells, and study of grain-boundary recombination in polycrystalline silicon cells*, Journal of Applied Physics **79**, S. 2103 (1996).
- [Blu79] H. Blumtritt, R. Gleichmann, J. Heydenreich und H. Johansen, *Combined scanning (EBIC) and transmission electron microscopic investigations of dislocations in semiconductors*, Physica Status Solidi (a) **55**(2) (1979).
- [BO02] W. Borchardt-Ott, *Kristallographie - eine Einführung für Naturwissenschaftler; mit 44 Tabellen*, Springer-Lehrbuch, Springer, Berlin [u.a.], 6., überarb. und erw. auflage Auflage (2002).
- [Bol82] W. Bollmann, *Crystal Defects and Crystalline Interfaces, 1970*, Springer (1982).
- [Bra66] D. G. Brandon, *The structure of high-angle grain boundaries*, Acta metallurgica **14**(11), S. 1479 (1966).
- [Bul96] W. M. Bullis und H. R. Huff, *Interpretation of carrier recombination lifetime and diffusion length measurements in silicon*, Journal of the Electrochemical Society **143**, S. 1399 (1996).
- [Bum89] B. Bumüller, *EBIC-Untersuchungen an Solarzellen - mit Hilfe eines Raster-Elektronenmikroskops*, Diplomarbeit, Universität Konstanz (1989).
- [Buo06a] T. Buonassisi, A. A. Istratov, M. D. Pickett, M. Heuer, J. P. Kalejs, G. Hahn, M. A. Marcus, B. Lai, Z. Cai, S. M. Heald und et al., *Chemical natures and distributions of metal impurities in multicrystalline silicon materials*, Progress in Photovoltaics **14**(6), S. 513 (2006).
- [Buo06b] T. Buonassisi, A. A. Istratov, M. D. Pickett, M. A. Marcus, T. F. Ciszek und E. R. Weber, *Metal precipitation at grain boundaries in silicon: Dependence on grain boundary character and dislocation decoration*, Applied Physics Letters **89**, S. 042102 (2006).
- [Cha76] G. A. Chadwick und D. A. Smith, *Grain boundary structure and properties*, Materials science and technology, Academic Press, London [u.a.] (1976).
- [Che04] J. Chen, T. Sekiguchi, D. Yang, F. Yin, K. Kido und S. Tsurekawa, *Electron-beam-induced current study of grain boundaries in multicrystalline silicon*, Journal of Applied Physics **96**, S. 5490 (2004).
- [Che05] J. Chen, D. Yang, Z. Xi und T. Sekiguchi, *Recombination activity of $\Sigma 3$ boundaries*

- in boron-doped multicrystalline silicon: Influence of iron contamination*, Journal of Applied Physics **97**, S. 033701 (2005).
- [Che07] J. Chen, T. Sekiguchi und D. Yang, *Electron-beam-induced current study of grain boundaries in multicrystalline Si*, physica status solidi (c) **4**(8) (2007).
- [Cor98] R. Corkish, T. Puzzer, A. B. Sproul und K. L. Luke, *Quantitative interpretation of electron-beam-induced current grain boundary contrast profiles with application to silicon*, Journal of Applied Physics **84**, S. 5473 (1998).
- [Don83] C. Donolato, *Theory of beam induced current characterization of grain boundaries in polycrystalline solar cells*, Journal of Applied Physics **54**, S. 1314 (1983).
- [Dub84] C. Dube, J. I. Hanoka und D. B. Sandstrom, *Hydrogen diffusion along passivated grain boundaries in silicon ribbon*, Applied Physics Letters **44**, S. 425 (1984).
- [Dzi77] J. Dzierwior und W. Schmid, *Auger coefficients for highly doped and highly excited silicon*, Applied Physics Letters **31**, S. 346 (1977).
- [Fit68] D. J. Fitzgerald und A. S. Grove, *Surface recombination in semiconductors*, Surface Science **9**(2), S. 347 (1968).
- [Fle95] S. L. Flegler, J. W. Heckman und K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie*, Spektrum Akad. Verl. (1995).
- [Goe97] A. Goetzberger, B. Voß und J. Knobloch, *Sonnenenergie: Photovoltaik: Physik und Technologie der Solarzelle; mit 2 Tabellen*, Physik, Teubner, Stuttgart, 2 Auflage (1997).
- [Goo90] P. J. Goodhew und J. Humphreys, *Elektronenmikroskopie: Grundlagen und Anwendung*, McGraw-Hill (1990).
- [Got98] G. Gottstein, *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, Springer, Springer, Berlin [u.a.] (1998).
- [Gra95] K. Graff, *Metal impurities in silicon-device fabrication*, Springer (1995).
- [Gre98] M. A. Green, *Solar cells: operating principles, technology and system applications*, Univ. of New South Wales, Kensington, neugedruckte Auflage (1998).
- [Han81] J. I. Hanoka und R. O. Bell, *Electron-beam-induced currents in semiconductors*, Annual Review of Materials Science **11**(1), S. 353 (1981).
- [Han90] A. Hangleiter und R. Häcker, *Enhancement of band-to-band Auger recombination by electron-hole correlations*, Physical Review Letters **65**(2), S. 215 (1990).
- [Hau05] A. Hauser, *Die kristalline Siliziumsolarzelle - Untersuchung der Einzelprozesse und Entwicklung von Alternativen*, Dissertation, Universität Konstanz (2005).
- [Häc94] R. Häcker und A. Hangleiter, *Intrinsic upper limits of the carrier lifetime in silicon*, Journal of Applied Physics **75**, S. 7570 (1994).
- [Her08] I. V. Hertel und C. P. Schulz, *Atome, Moleküle und optische Physik 1*, Springer (2008).
- [Hig94] V. Higgs und M. Kittler, *Influence of hydrogen on the electrical and optical activity of misfit dislocations in Si/SiGe epilayers*, Applied Physics Letters **65**, S. 2804 (1994).
- [Hir09] W. Hirshman, M. Faidas, A.-L. Finis, Y. Jun und R. Li, *Verhaltenes Lächeln auf*

- langen Gesichtern, Photon S. 54–71 (4/2009).
- [Hul01] D. Hull und D. J. Bacon, *Introduction to dislocations*, Butterworth-Heinemann (2001).
- [Hum01] F. J. Humphreys, *Review Grain and subgrain characterisation by electron backscatter diffraction*, Journal of Materials Science **36**(16), S. 3833 (2001).
- [Hut02] S. Huth, *Durchbruchverhalten von Gateoxiden: Einfluss eingewachsener Defekte und metallischer Verunreinigungen*, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2002).
- [Ihl96] A. Ihlal, R. Rizk und O. B. M. H. Duparc, *Correlation between the gettering efficiencies and the energies of interfaces in silicon bicrystals*, Journal of Applied Physics **80**, S. 2665 (1996).
- [Ins09] O. Instruments, *Basics of EBSD* (online aufgerufen am 12.06.2009), <http://www.ebsd.com/ebsd-explained/basicsofebsd3.htm>.
- [Ish73] Y. Ishida und M. McLean, *Burgers vectors of boundary dislocations in ordered grain boundaries of cubic metals*, Philosophical Magazine **27**, S. 1125 (1973).
- [Ist98] A. A. Istratov, C. Flink, H. Hieslmair, E. R. Weber und T. Heiser, *Intrinsic diffusion coefficient of interstitial copper in silicon*, Physical Review Letters **81**(6), S. 1243 (1998).
- [Jos86] D. P. Joshi, *Carrier recombination at grain boundaries in polycrystalline silicon under optical illumination*, Solid-state electronics **29**(1), S. 19 (1986).
- [Jun09] J. Junge, A. Herguth, S. Seren und G. Hahn, *Reducing the Impact of Metal Impurities in Block-Cast mc Silicon*, in *Proceedings 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (2009).
- [Kah01] U. Kahler, *Darstellung, Charakterisierung und Oberflächenmodifizierung von Siliziumnanopartikeln in SiO₂*, Dissertation, Universitäts- und Landesbibliothek Sachsen-Anhalt (2001).
- [Kan89] J. S. Kang und D. K. Schroder, *Gettering in silicon*, Journal of Applied Physics **65**, S. 2974 (1989).
- [Kar08] P. Karzel, *H-Passivierung von multikristallinem Silizium - Untersuchung der Bindungsenergien von Wasserstoff an Defekten*, Diplomarbeit, Universität Konstanz (2008).
- [Kha81] O. Khalfallah und L. Priester, *Interaction entre les dislocations extrinsèques du joint de grains et l'impureté carbone dans le fer α et ses alliages cubiques centrés*, Revue de Physique Appliquée **16**(4), S. 153 (1981).
- [Kit93] M. Kittler und W. Seifert, *On the origin of EBIC defect contrast in silicon. A reflection on injection and temperature dependent investigations*, Physica Status Solidi (a) **138**(2) (1993).
- [Kno09] B. Knoll und C. Podewils, *Knapp zwei Gigawatt – Der deutsche Solarmarkt ist im Krisenjahr 2008 um fast 70 Prozent gewachsen*, Photon S. 60–61 (11/2009).
- [Kru00] O. Kruger, W. Seifert, M. Kittler und O. F. Vyvenko, *Extension of hydrogen passivation of intragrain defects and grain boundaries in cast multicrystalline silicon*, Physica Status Solidi (B) **222**(1) (2000).

- [Kun09] M. Kunz, *Fotovoltaik-Rekord: Sonnenstrom billig wie Netzstrom*, FOCUS Online, online verfügbar unter: <http://www.focus.de/wissen/wissenschaft/klima/> (2009).
- [Kve01] V. Kveder, M. Kittler und W. Schröter, *Recombination activity of contaminated dislocations in silicon: A model describing electron-beam-induced current contrast behavior*, Physical Review B **63**(11), S. 115208 (2001).
- [Lea82] H. J. Leamy, *Charge collection scanning electron microscopy*, Journal of Applied Physics **53**, S. R51 (1982).
- [Lew95] H. J. Lewerenz und H. Jungblut, *Photovoltaik: Grundlagen und Anwendungen*, Springer (1995).
- [Luq96] A. Luque, A. Moehlecke, R. Lagos und C. Del Canizo, *Segregation model for Si gettering by Al*, Physica Status Solidi (a) **155**(1) (1996).
- [Mic09] G. Micard, *Quantitative Interpretation of Light Beam Induced Current Contrast Profiles: Evaluating the influence of a near grain boundary*, in *Preprint 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (2009).
- [Möl93] H. J. Möller, *Semiconductors for solar cells*, The Artech House optoelectronics library, Artech House, Boston [u.a.] (1993).
- [Mye00] S. M. Myers, M. Seibt und W. Schröter, *Mechanisms of transition-metal gettering in silicon*, Journal of Applied Physics **88**, S. 3795 (2000).
- [Nag02] H. Nagel, *Analyse und Reduktion der optischen und elektrischen Verluste in multikristallinen Silizium-Solarzellen*, Dissertation, Universitätsbibliothek Hannover und Technische Informationsbibliothek (2002).
- [Pal90] G. Palumbo und K. T. Aust, *Structure-dependence of intergranular corrosion in high purity nickel*, Acta Metallurgica et Materialia **38**(11), S. 2343 (1990).
- [Pea87] S. J. Pearton, J. W. Corbett und T. S. Shi, *Hydrogen in crystalline semiconductors*, Applied Physics A: Materials Science Processing **43**(3), S. 153 (1987).
- [Pea91] S. J. Pearton, J. W. Corbett und J. T. Borenstein, *Hydrogen diffusion in crystalline semiconductors*, Physica B: Physics of Condensed Matter **170**(1-4) (1991).
- [Pea92] S. J. Pearton, W. Corbett und M. Stavola, *Hydrogen in Crystalline Semiconductors*, Springer, Berlin (1992).
- [Per03] T. Pernau, *Die kristalline Siliziumsolarzelle - Untersuchung der Einzelprozesse und Entwicklung von Alternativen*, Dissertation, Universität Konstanz (2003).
- [Pet05] R. Petres, *Untersuchungen der Passivierung von p+-Siliziumoberflächen zur Herstellung von p+ n-Siliziumsolarzellen*, Diplomarbeit, Universität Konstanz (2005).
- [Ran03] V. Randle, *Microtexture determination and its applications*, Maney, London, 2. Auflage (2003).
- [Rei98] L. Reimer, *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*, Springer (1998).
- [Rei09] I. Reis, S. Riepe und W. Koch, *Effect of Impurities on Solar Cell Parameters in Intentionally Contaminated Multicrystalline Silicon*, in *Proceedings 24rd European Photovoltaic Solar Energy Conference* (2009).
- [Rem09] H. Rempel, S. Schmidt und U. Schwarz-Schampara, *Reserven, Ressourcen und*

- Verfügbarkeit von Energierohstoffen - Kurzstudie 2009*, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (2009).
- [Rie08] S. Riepe, I. Reis und W. Koch, *Solar Silicon Material Research Network Solarfocus*, in *Proceedings 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, S. 1410–1413 (2008).
- [Rom85] A. Romanowski und A. Buczkowski, *The SEM-EBIV signals near the grain boundary in a polycrystalline solar cell*, *Solid-state electronics* **28**(12), S. 1207 (1985).
- [Rot96] A. L. P. Rotondaro, T. Q. Hurd, A. Kaniava, J. Vanhellemont, E. Simoen, M. M. Heyns, C. Claeys und G. Brown, *Impact of Fe and Cu contamination on the minority carrier lifetime of silicon substrates*, *Journal of the Electrochemical Society* **143**, S. 3014 (1996).
- [Sch74] H. Schlangenotto, H. Maeder und W. Gerlach, *Temperature Dependence of the Radiative Recombination Coefficient in Si*, *Physica Status Solidi(a)* **21**(1), S. 357 (1974).
- [Sch90] W. Schröter und R. Kühnapfel, *Model describing phosphorus diffusion gettering of transition elements in silicon*, *Applied Physics Letters* **56**, S. 2207 (1990).
- [Sch98a] J. Schmidt, *Untersuchungen zur Ladungsträgerrekombination an den Oberflächen und im Volumen von kristallinen Silicium-Solarzellen*, Dissertation, Universität Hannover (1998).
- [Sch98b] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*, A Wiley Interscience Publication, Wiley, Weinheim [u.a.], 2 Auflage (1998).
- [Sei93] W. Seifert, G. Morgenstern und M. Kittler, *Influence of dislocation density on recombination at grain boundaries in multicrystalline silicon*, *Semiconductor Science and Technology* **8**, S. 1687 (1993).
- [Sei97] W. Seifert, K. Knobloch und M. Kittler, *Modification of the Recombination Activity of Dislocations in Silicon by Hydrogenation, Phosphorous Diffusion and Heat Treatments*, in *Diffusion and Defect Data Part B Solid State Phenomena*, S. 287–292, Trans Tech Publications (1997).
- [Ser02] S. Seren, *Untersuchungen zum Ladungsträgertransport in multikristallinem Silizium*, Diplomarbeit, Universität Konstanz (2002).
- [Sho52] W. Shockley und W. T. Read, *Statistics of the recombinations of holes and electrons*, *Physical Review* **87**(5), S. 835 (1952).
- [Stü86] F.-J. Stützel, *Transport- und Rekombinations-Eigenschaften von Korngrenzen in Silizium: Ursache und Wirkung der Grenzflächen-Zustände*, Dissertation, Universität Stuttgart (1986).
- [Sut95] A. P. Sutton und R. W. Balluffi, *Interfaces in crystalline materials*, Clarendon Press Oxford (1995).
- [Tru03] T. Trupke, M. A. Green, P. Würfel, P. P. Altermatt, A. Wang, J. Zhao und R. Corkish, *Temperature dependence of the radiative recombination coefficient of intrinsic crystalline silicon*, *Journal of Applied Physics* **94**, S. 4930 (2003).
- [Voi98] A. Voigt, E. Wolf und H. P. Strunk, *Grain orientation and grain boundaries in cast multicrystalline silicon*, *Materials science engineering. B, Solid-state materials for advanced technology* **54**(3), S. 202 (1998).

Literaturverzeichnis

- [Wal96] D. Walz, J. P. My und G. Kamarinos, *On the recombination behaviour of iron in moderately boron-doped p-type silicon*, Applied Physics A: Materials Science Processing **62**(4), S. 345 (1996).
- [Web90] G. Weber, *EBIC-Untersuchungen an Schraubenversetzungen in GaAs*, Dissertation, Köln (1990).
- [Wee92] J. Weertman und J. R. Weertman, *Elementary dislocation theory*, Oxford University Press (1992).
- [Wür00] P. Würfel, *Physik der Solarzellen*, Hochschultaschenbuch, Spektrum Akad. Verl., Heidelberg [u.a.], 2 Auflage (2000).
- [Wri02] S. I. Wright, *Investigation of coincident site lattice boundary criteria in Cu thin films*, Journal of Electronic Materials **31**(1), S. 50 (2002).
- [Yab86] E. Yablonovitch, D. L. Allara, C. C. Chang, T. Gmitter und T. B. Bright, *Unusually low surface-recombination velocity on silicon and germanium surfaces*, Physical review letters **57**(2), S. 249 (1986).
- [Zus09] A. Zuschlag, J. Junge, S. Seren und G. Hahn, *Effect of Impurities on Solar Cell Parameters in Intentionally Contaminated Multicrystalline Silicon*, in *Proceedings 24rd European Photovoltaic Solar Energy Conference* (2009).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich Prof. Dr. Giso Hahn für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe, seine Betreuung und seine Hilfsbereitschaft danken. Ebenso bedanke ich mich bei Prof. Dr. Günter Schatz für die problemlose Übernahme der Zweitkorrektur. Mein besonderer Dank geht außerdem an Annika Zuschlag für die gute Betreuung der Diplomarbeit, ihre Unterstützung und ihr Engagement.

Weiterhin möchte ich allen KollegInnen aus der Photovoltaikgruppe danken, insbesondere meinen witzigen Bürokollegen Philipp Karzel, Sarah Gindner und Uwe Heß. Zudem bedanke ich mich bei Matthias Hagner und Dr. Marina Krumova für Ihre Unterstützung und die gute Atmosphäre im Nanolabor.

Dem Lehrstuhl Leiderer danke ich dafür, dass sie mir die Benutzung ihrer thermischen Aufdampfanlage gewährten, und der Arbeitsgruppe Kläui danke ich für die Unterstützung bei der Wiederinbetriebnahme der Aufdampfanlage aus der Photovoltaikgruppe. Zum Schluss bedanke ich mich bei allen KorrekturleserInnen für ihre Aufmerksamkeit und Geduld.

