

Analyse des Verhaltens von Wasserstoff in kristallinem Silizium nach Eintrag aus dielektrischen Schichten

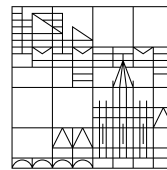
MASTERARBEIT

vorgelegt von

Ruben Peter Zerfaß

an der

Universität
Konstanz



Mathematisch-Naturwissenschaftliche Sektion

Fachbereich Physik

Erstgutachter: Prof. Dr. Giso Hahn

Zweitgutachter: Prof. Dr. Lukas Schmidt-Mende

Konstanz, 2023

Inhalt

1	Einleitung	3
2	Grundlagen	5
2.1	Grundlegende Halbleitereigenschaften von Silizium	5
2.1.1	Rekombination und Lebensdauer von Ladungsträgern	6
2.1.2	Lebensdauer-äquivalente Defektdichte	9
2.2	Dielektrische Schichten	10
2.3	Wasserstoff in Silizium	11
2.3.1	Atomarer Wasserstoff	11
2.3.2	Molekularer Wasserstoff	13
2.3.3	Akzeptor-Wasserstoff Paarbildung	14
2.4	LeTID	16
3	Experimentelle Methoden	18
3.1	Probenpräparation	18
3.1.1	Ausgangsmaterial und vorbereitende Schritte	18
3.1.2	Siliziumnitridabscheidung	21
3.1.3	Feuerschritt	22
3.2	Methoden zum Nachweis von Wasserstoff	23
3.2.1	Infrarotspektroskopie	24
3.2.2	Widerstandsmessungen	26
3.2.3	Tiefenaufgelöste Wasserstoffmessungen	30
3.3	Weitere Charakterisierungsmethoden	32
3.3.1	Lebensdauermessungen	32
3.3.2	Ellipsometrie	33
3.4	Degradation bei konstanter Injektion	34

4 Ergebnisse und Diskussion	36
4.1 Korrelation zwischen LeTID und Wasserstoff	36
4.1.1 Variation der Feuertemperatur	36
4.1.2 Abhängigkeit der Defektdichte von der Wasserstoffkonzentration . .	42
4.1.3 Verhältnis zwischen den Konzentrationen der Wasserstoffspezies . .	44
4.2 Einfluss der Degradationsbedingungen	48
4.2.1 Einfluss der Injektion	48
4.2.2 Einfluss der Degradationstemperatur	53
4.2.3 Bestimmung der Aktivierungsenergie	54
4.3 Reduzierung des H-Eintrags durch Barrierschicht	56
4.3.1 Wasserstoffgehalt im Schichtsystem	57
4.3.2 Direkte Messung im Volumen mittels FTIR	61
5 Zusammenfassung	66
Eigene Veröffentlichungen	69
Literatur	70

1 Einleitung

Der anthropogene Klimawandel und dessen Auswirkungen auf unsere Umwelt ist die größte Herausforderung für die gesamte Menschheit im 21. Jahrhundert. Es ist wissenschaftlicher Konsens, dass zur Minimierung der durch den Klimawandel hervorgerufenen negativen Effekte eine Reduktion des Ausstoßes von Treibhausgasen wie CO₂ notwendig ist [1]. Der Sektor mit dem weltweit größten CO₂-Ausstoß ist die Energiewirtschaft durch die Verbrennung fossiler Energieträger zur Stromerzeugung [2]. Mit der Sonne steht jedoch eine nahezu unerschöpfliche Quelle an nachhaltiger Energie zur Verfügung. Die Photovoltaik macht das von der Sonne auf die Erde eingestrahlte Licht nutzbar, indem sie es in elektrische Energie umwandelt. Zu diesem Zweck hat sich der Einsatz von Solarzellen aus kristallinem Silizium durchgesetzt.

Aus ökologischen und ökonomischen Aspekten ist es erstrebenswert, einen möglichst hohen Anteil des einfallenden Sonnenlichts in elektrischen Strom umzuwandeln, weshalb in Wissenschaft und Industrie großer Aufwand zur Verbesserung des Wirkungsgrads von Solarzellen betrieben wird. Der Wirkungsgrad wird unter anderem durch Defekte im Siliziumkristall verringert, durch die es zur Rekombination von Ladungsträgern kommt. Teilweise kann Wasserstoff, welcher während der Herstellung der Solarzelle in das Silizium gelangt, sich an diese Defekte binden und diese dadurch passivieren. Bilden sich die Defekte während des Betriebs einer Solarzelle, hervorgerufen durch Umweltbedingungen wie Hitze und starke Beleuchtung, spricht man von Degradation. Diese Prozesse können dabei über mehrere Jahre andauern und den Ertrag von Solarzellen erheblich mindern [3]. Ein solcher Degradationsprozess ist die sogenannte „Degradation bei Beleuchtung und erhöhter Temperatur“ (englisch: Light and elevated Temperature Induced Degradation, LeTID), welcher erstmals 2012 von Ramspeck et al. [4] entdeckt wurde, und für eine Abnahme des Wirkungsgrads von Solarzellen von teilweise über 10 % verantwortlich ist [5]. Der LeTID-Defekt, welcher sich unter den namensgebenden Bedingungen bildet, konnte mittlerweile in einer Vielzahl verschiedener, für die Herstellung von Solarzellen relevanter Silizium-Materialien nachgewiesen werden. Trotz intensiver Forschung ist die atomare Struktur des Defektes bislang unbekannt. Mittlerweile gilt eine Beteiligung von

Wasserstoff an der Defektbildung als sicher. Das Verhalten von Wasserstoff im Silizium ist jedoch äußerst komplex und ebenfalls noch nicht vollständig verstanden. Üblicherweise ist Wasserstoff entweder an einen Akzeptor gebunden oder liegt als H_2 -Dimer im Silizium vor. Eine Umwandlung dieser beiden Wasserstoffspezies untereinander findet unter entsprechenden Temperatur- und Beleuchtungs-Bedingungen ebenfalls statt [6].

Ziel dieser Arbeit ist zunächst die Untersuchung des Einflusses von Wasserstoff auf die Bildung des LeTID-Defektes. Dafür soll eine quantitative Korrelation zwischen der initialen Wasserstoffkonzentration im Silizium und dem maximalen Degradationsvermögen hergestellt werden. Im Vergleich zu bisher in der Literatur veröffentlichten Untersuchungen [7–9] bezüglich einer Korrelation zwischen LeTID und Wasserstoff wurden die Degradationen in dieser Arbeit bei einer konstanten Ladungsträgerinjektion durchgeführt. Dies ist relevant, da die LeTID-Defektdynamik von der Ladungsträgerkonzentration abhängig ist [10]. Außerdem wurden die Untersuchungen in Gallium-dotiertem Silizium durchgeführt. Verglichen mit Bor-dotiertem Silizium ist die Gallium-Dotierung in der Herstellung aktueller Solarzellen weiter verbreitet. Weiterhin erlaubt die in dieser Arbeit verwendete Messmethodik zur Bestimmung der Wasserstoffkonzentration eine Unterscheidung zwischen Akzeptor-Wasserstoff-Paaren und H_2 -Dimeren.

Zusätzlich wird in dieser Arbeit das Verhalten von Wasserstoff während der Degradation untersucht. Dafür werden Degradationen bei verschiedenen Injektionen und Temperaturen durchgeführt. Anhand der Messungen des Degradationsverhaltens bei verschiedenen Temperaturen kann schließlich die Aktivierungsenergie des LeTID-Defekts in Gallium-dotiertem Silizium bei einer Degradation mit konstanter Ladungsträgerinjektion bestimmt werden.

Im letzten Abschnitt dieser Arbeit wird eine Strategie zur Minimierung des Wasserstoffeintrags in das Silizium untersucht. Dabei soll eine zusätzliche Siliziumnitridschicht so angepasst werden, dass diese als Wasserstoffbarriere wirkt. Zur Untersuchung der Barriere Wirkung wird die Verteilung des Wasserstoffs im Schichtsystem mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie gemessen. Außerdem wird diskutiert, wie durch infrarotspektroskopische Messungen bei Raumtemperatur zwischen Wasserstoff und Deuterium im Silizium unterschieden werden kann. Dies ermöglicht es, den Ursprung des Wasserstoffs der Deck- oder Barrierschicht zuzuordnen.

2 Grundlagen

2.1 Grundlegende Halbleitereigenschaften von Silizium

Halbleiter sind eine Gruppe von Festkörpern mit besonderen Eigenschaften in der elektrischen Leitfähigkeit. Diese lässt sich durch ein vereinfachtes Bändermodell erklären. Im Gegensatz zu Isolatoren weisen Halbleiter nur eine sehr kleine Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband auf. Verlässt ein Elektron das Valenzband durch Anregung in das Leitungsband, so wird die Fehlstelle im Valenzband als sogenanntes Loch aufgefasst. Solch ein Loch verhält sich wie ein Ladungsträger mit positiver Elementarladung, der eigentliche Ladungstransport erfolgt allerdings durch Elektronen, welche die Freistelle im Valenzband wieder besetzen. Im Falle von Silizium beträgt die Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband bei Raumtemperatur 1,12 eV [11]. Die Besetzung eines Zustands mit der Energie E im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur T ist durch die Fermistatistik

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)} \quad (2.1)$$

gegeben. Dabei beschreibt die sogenannte Fermienergie E_F das Energieniveau, welches im Grundzustand ($T = 0$ K) die Grenze zwischen den besetzten und unbesetzten Zuständen beschreibt. Neben der thermischen Anregung der Ladungsträger ist auch eine optische Anregung durch die Absorption von Photonen möglich. Aufgrund der geringen Bandlücke sind dafür bereits Photonen aus dem nahen Infrarotbereich ausreichend.

Die Dichten der Elektronen im Leitungsband n_c sowie der Löcher im Valenzband p_v ergeben sich durch Integration über die entsprechenden Zustandsdichten $N_{c/v}(E)$:

$$n_c = \int_{E_c}^{\infty} N_c f(E) dE \quad (2.2)$$

$$p_v = \int_0^{E_v} N_v f(E) dE \quad (2.3)$$

Hierbei ist E_c die Unterkante des Leitungsbandes und E_v die Oberkante des Valenzbandes. Die Bandlücke ergibt sich daraus als $E_g = E_c - E_v$. Eine vollständige Herleitung der Ladungsträgerdichten n_c und p_v inklusive Bestimmung der Zustandsdichten findet sich in vielen Lehrbüchern [12–14].

Die Leitfähigkeit σ eines Halbleiters ergibt sich nun aus der Elementarladung q , den in Gleichung (2.2) beziehungsweise (2.3) beschriebenen Ladungsträgerdichten und den Mobilitäten μ_n der Elektronen im Leitungs- beziehungsweise μ_p der Löcher im Valenzband:

$$\sigma = q(n_c\mu_n + p_v\mu_p). \quad (2.4)$$

In Halbleitern lässt sich diese elektrische Leitfähigkeit durch das Einbringen von Fremdatomen gezielt beeinflussen. Dabei werden in das Silizium-Kristallgitter, in dem jedes Atom kovalente Bindungen zu vier Nachbaratomen eingeht, gezielt Atome aus der dritten oder fünften Hauptgruppe als Störstellen eingebracht. Da Atome der dritten Hauptgruppe (Bor, Gallium) ein Valenzelektron weniger und Atome der fünften Hauptgruppe (Phosphor) ein Valenzelektron mehr als Silizium aufweisen, werden dadurch zusätzliche Löcher oder Elektronen als Ladungsträger in das Silizium eingeführt. Je nach dem ob nun mehr Löcher oder Elektronen als Ladungsträger vorhanden sind, spricht man von p- oder n-dotiertem Material. Die Atome des Dotierstoffes werden, je nachdem ob diese Elektronen oder Löcher in den Halbleiter einbringen, Donatoren oder Akzeptoren genannt. Die Tatsache, dass sich das Akzeptoratom aufgrund seiner fehlenden Bindung leicht durch ein weiteres Elektron ionisieren lässt, zeigt sich im vereinfachten Bändermodell durch einen zusätzlichen Zustand in der Bandlücke knapp über der Oberkante des Valenzbandes. Die Energieniveaus dieser Donatoren liegen beispielsweise 45 meV bei Bor und 65 meV bei Gallium [15] über der Valenzband-Oberkante. Dadurch kann bereits bei Raumtemperatur eine entsprechende elektrische Leitfähigkeit beobachtet werden.

2.1.1 Rekombination und Lebensdauer von Ladungsträgern

Durch die Absorption von Photonen kommt es zur Anregung von Ladungsträgern. Im undotierten Halbleiter wird dabei ein Gleichgewicht zwischen den Überschussladungsträgerdichten für Elektronen Δn und Löcher Δp angenommen.

$$\Delta n = \Delta p \quad (2.5)$$

Neben der Generation von Überschussladungsträgern kommt es allerdings auch zur Rekombination von Elektronen aus dem Leitungs- und Löchern aus dem Valenzband. Dieser Vorgang, bei welchem Energie freigesetzt wird, kann über verschiedene Pfade mit entsprechender Rekombinationsrate R_i ablaufen, welche im Folgenden näher beschrieben werden sollen. Jedem dieser Pfade wird dabei die entsprechende Ladungsträgerlebensdauer

$$\tau_i = \frac{\Delta n}{R_i} \quad (2.6)$$

zugeordnet. Die effektive Lebensdauer der Ladungsträger τ_{eff} , welche die Rekombination über alle Pfade berücksichtigt, ergibt sich schließlich aus der Summation über die Kehrwerte der jeweiligen Lebensdauern τ_i :

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \sum_i \frac{1}{\tau_i}. \quad (2.7)$$

Strahlende Rekombination

Die strahlende Rekombination ist die direkte Umkehr der Absorption eines Photons. Dabei rekombinieren jeweils ein Elektron und Loch unter der Emission eines Photons. Den Ladungsträgern im kristallinen Silizium wird dabei die Lebensdauer τ_{rad} zugeordnet. Insgesamt spielt der Prozess der strahlenden Rekombination jedoch nur eine untergeordnete Rolle, da die Rekombination über andere Pfade dominiert.

Auger-Rekombination

Bei Rekombination über den sogenannten Auger-Effekt gibt das Elektron seine überschüssige Energie nicht an ein Photon sondern entweder an ein weiteres Elektron im Leitungsband oder ein Loch im Valenzband ab. Das zweite Elektron ist nun in einem hohen energetischen Zustand im Leitungsband, das Loch hingegen auf einem niedrigen energetischen Zustand im Leitungsband. Bei der Relaxation aus dem angeregtem Zustand wird die Energie durch Phononen mit dem Kristallgitter ausgetauscht. Die Lebensdauer der Ladungsträger durch Auger-Rekombination τ_{Aug} ist von der Konzentration der Überschussladungsträger abhängig. Die Lebensdauer bei der Auger-Rekombination τ_{Aug} ist abhängig von der Ladungsträgerdichte. Dabei gilt

$$\tau_{\text{Aug}} \propto \frac{1}{n^2 p} \quad (2.8)$$

beim Rekombinationsprozess mit zwei Elektronen und

$$\tau_{\text{Aug}} \propto \frac{1}{np^2} \quad (2.9)$$

bei der Rekombination mit zwei Löchern. Der Einfluss der Auger-Rekombination auf die Lebensdauer ist somit insbesondere bei hohen Injektionen relevant. Bei Injektionen, welche hingegen deutlich kleiner als die Dotierstoffkonzentration sind, ist τ_{Aug} unabhängig von Δn [16, 17]. Der Einfluss der Auger-Rekombination auf die Lebensdauer ist deshalb nur im Bereich hoher Injektionen relevant. Eine aktuelle Parametrisierung zur vollständigen Beschreibung von Auger- und strahlender Rekombination wurde von Niewelt et al. [18] veröffentlicht. Weitere Beschreibungen mit unterschiedlichen Parametern finden sich in der Literatur [19, 20].

Die Lebensdauern der strahlenden- und der Auger-Rekombination werden oft zur sogenannten intrinsischen Lebensdauer τ_{intr} zusammengefasst:

$$\frac{1}{\tau_{\text{intr}}} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Aug}}}. \quad (2.10)$$

Störstellenrekombination

Eine weitere Möglichkeit zur Rekombination von Ladungsträgern bieten Störstellen im Kristallgitter wie beispielsweise Fremdatome oder Gitterfehler. Diese erzeugen weitere energetische Zustände E_t in der ansonsten energetisch verbotenen Bandlücke. Abhängig davon, ob das zusätzliche Energieniveau in der Mitte der Bandlücke oder an deren Rand liegt, spricht man von tiefen beziehungsweise flachen Störstellen. Durch die Betrachtung von Absorptions- und Emissionsprozessen von Elektronen und Löchern in beziehungsweise aus den Störniveaus konnten Shockley und Read [21] sowie Hall [22] die Lebensdauer der Ladungsträger τ_{SRH} durch Rekombination an einem einzelnen Defekt beschreiben:

$$\tau_{\text{SRH}} = \frac{\tau_n(p_0 + p_1 + \Delta n) + \tau_p(n_0 + n_1 + \Delta n)}{p_0 + n_0 + \Delta n}. \quad (2.11)$$

Dabei sind die Lebensdauern τ_p und τ_n abhängig vom Einfangquerschnitt der Löcher beziehungsweise Elektronen sowie der Defektkonzentration. Weiterhin sind p_0 und n_0

die Ladungsträgerdichten im Valenz- beziehungsweise Leitungsband im Gleichgewichtszustand während p_1 und n_1 die Ladungsträgerdichten im Defektzustand beschreiben.

$$p_1 = N_v \exp\left(-\frac{E_t - E_v}{k_B T}\right) \quad (2.12)$$

$$n_1 = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{k_B T}\right) \quad (2.13)$$

Die Defektrekombination spielt im Silizium eine wichtige Rolle. Eine ausführliche Diskussion über die Abhängigkeit der Rekombination von Ladungsträgerinjektion und Dotierstoffkonzentration findet sich in entsprechenden Lehrbüchern [23].

Oberflächenrekombination

An der Oberfläche eines Halbleiters kommt es zum Bruch der Kristallstruktur. Dadurch können nicht mehr alle Bindungen eines Siliziumatoms an der Oberfläche durch weitere Atome aus dem Kristallgitter gesättigt werden. Diese unabgesättigten Bindungen, auch dangling bonds genannt, führen ebenfalls zu energetischen Zuständen in der Bandlücke und bieten so den Ladungsträgern zusätzliche Rekombinationspfade. Beschrieben werden kann dieser Rekombinationspfad durch eine Erweiterung der Theorie von Shockley, Read und Hall mit einer kontinuierlichen Verteilung der Defektzustände in der Bandlücke [24]. Die Ladungsträgerlebensdauer an der Oberfläche τ_{surf} kann durch den Parameter der Oberflächen-Rekombinationsgeschwindigkeit S [25] beziehungsweise durch die Oberflächen-Sättigungsstromdichte J_{0s} [26] beschrieben werden. Letztere wird üblicherweise dazu benutzt, um die Rekombinationsverluste an der Oberfläche zu quantifizieren.

2.1.2 Lebensdauer-äquivalente Defektdichte

Um Änderungen in der effektiven Ladungsträgerlebensdauer τ_{eff} , welche beispielsweise durch Behandlung bei erhöhter Temperatur und Beleuchtung hervorgerufen werden, quantifizieren zu können, wird die sogenannte Lebensdauer-äquivalente Defektdichte N_{leq} [27] eingeführt. Eine Abnahme der effektiven Lebensdauer wird dadurch der Ausbildung von Defekten zugeordnet. Betrachtet man die Änderung ΔN_{leq} der Defektdichte gegenüber ihrem Ausgangszustand mit $t = 0$,

$$\Delta N_{\text{leq}}(t) = \frac{1}{\tau_{\text{eff}}(t)} - \frac{1}{\tau_{\text{eff}}(t=0)}, \quad (2.14)$$

so kürzen sich sämtliche, durch das Experiment nicht veränderte Beiträge zur Lebensdauer τ_{eff} wie beispielsweise die intrinsische Lebensdauer aufgrund von strahlender- und

Auger-Rekombination. Solange keine Degradation der Passivierung vorliegt, fällt der Anteil der Lebensdauer, der durch Rekombination an der Oberfläche hervorgerufen wird, ebenfalls weg. Somit berücksichtigt ΔN_{leq} nur die durch die Bildung des Defekts hervorgerufene Änderung der Defektdichte. Dafür ist jedoch zu beachten, dass die Messungen für τ_{eff} immer unter identischen Bedingungen wie Temperatur und Ladungsträgerinjektion durchgeführt wird.

2.2 Dielektrische Schichten

Wie bereits in Abschnitt 2.1.1 erwähnt, kommt es an Oberflächen der Halbleiter zu vermehrter Ladungsträgerrekombination. Um diese zu minimieren, kann sich zweier verschiedener Methoden bedient werden. Die chemische Passivierung zielt darauf ab, die nicht gesättigten Bindungen an der Halbleiteroberfläche durch das Aufwachsen einer sogenannten Passivierschicht zu sättigen, wodurch anschließend weniger Zentren für die Ladungsträgerrekombination zur Verfügung stehen. Bei der sogenannten Feldeffekt-Passivierung werden die Ladungsträger durch ein elektrisches Feld, welches von ortsfesten Ladungen in der Passivierschicht erzeugt wird, von der Oberfläche des Halbleiters ferngehalten, wodurch es nicht zur Wechselwirkung mit den Rekombinationszentren kommen kann. Grundsätzlich können als Passivierschicht diverse Dielektrika verwendet werden, von besonderer Bedeutung ist jedoch Siliziumnitrid aufgrund diverser Vorteile wie eine einfache Herstellung und weitreichende Anpassungsmöglichkeiten [28, 29]. Siliziumnitrid erzielt seine passivierende Wirkung sowohl durch Feldeffekt- als auch durch chemische Passivierung. Die Feldeffektpassivierung entsteht hierbei durch positiv geladene N_3Si^+ Bindungen, den sogenannten K-Zentren [30, 31].

Wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben wird, enthält die Siliziumnitridschicht, bedingt durch den Herstellungsprozess, große Mengen an Wasserstoff. Durch einen Hochtemperaturschritt, wie beispielsweise beim Feuern der Metallkontakte, verflüchtigt sich ein Teil dieses Wasserstoffs und kann in das Siliziumvolumen gelangen. Dort kann der Wasserstoff sowohl Defekte im Volumen als auch an der Oberfläche passivieren, was zu einer weiteren Verringerung der Rekombinationsverluste führt [32]. Außerdem eignen sich die optischen Eigenschaften, wie die geringe Absorption und der über einen weiten Bereich modifizierbare Brechungsindex, gut zur Herstellung einer Antireflex-Schicht auf der Oberseite von Solarzellen.

Aufgrund der ebenfalls hohen industriellen Relevanz als Passivierschicht soll Aluminiumoxid (AlO_x) ebenfalls eine kurze Erwähnung finden. Als Mechanismus tritt hier ebenfalls eine Kombination aus chemischer und Feldeffektpassivierung auf [28, 33]. Zur Optimierung als Antireflex-Schicht wird Aluminiumoxid oft auch in Kombination mit Siliziumnitrid als $\text{SiN}_x\text{:H}/\text{AlO}_x$ -Schichtstapel eingesetzt. Dabei gilt es zu beachten, dass die AlO_x -Schicht eine Barriere für Wasserstoff aus der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht darstellen kann [34].

2.3 Wasserstoff in Silizium

Das Verhalten von Wasserstoff in kristallinem Silizium ist mittlerweile bereits seit Jahrzehnten unter wissenschaftlicher Untersuchung. Insbesondere die Fähigkeit von Wasserstoff diverse Defekte im Silizium passivieren zu können [35], darunter auch typische Dotierstoffe [36], macht dessen Einsatz bei der Herstellung von effizienten Solarzellen unverzichtbar. Trotz des weitreichenden Einsatzes von Wasserstoff in Silizium zur Passivierung von Defekten und den daraus resultierenden, großteils positiven, Effekten für Solarzellen, ist das Verhalten des Wasserstoffs noch nicht vollständig verstanden. Da diverse Veröffentlichungen eine hohe Wasserstoffkonzentration mit der Degradation von Solarzellen in Verbindung bringen, ist es von hohem Interesse, das Verhalten von Wasserstoff im Silizium genau zu kennen. Grundsätzlich sind eine Vielzahl an unterschiedlichen Konfigurationen im Silizium bekannt, über die der folgende Abschnitt einen Überblick verschaffen soll.

2.3.1 Atomarer Wasserstoff

Wasserstoff in atomarer Form kann in drei verschiedenen Ladungszuständen auftreten. Neben dem neutralen H^0 sind dies die positiv beziehungsweise negativ geladenen H^+ beziehungsweise H^- Ionen [37]. Durch die verschiedenen Ladungszustände kommt es auch zu Unterschieden im Bindungsverhalten des atomaren Wasserstoffs, da elektrisch geladener Wasserstoff eine Passivierung eines Defekts mit entgegengesetzter Ladung bevorzugt [38]. Der positiv geladene atomare Wasserstoff H^+ hält sich im Kristallgitter mittig in der Bindung zwischen zwei Siliziumatomen auf. Durch die Bildung der Si-H-Si Bindung steht ausreichend Energie zur Verfügung, die Siliziumatome durch die Coulomb-Wechselwirkung mit dem Wasserstoff räumlich zu verschieben [39]. Dadurch bildet sich ein Defektniveau, welches energetisch in der Bandlücke liegt. Wird dieses Energieniveau besetzt, wird aus H^+ der ungeladene Wasserstoff H^0 [40]. Der negativ geladene Zustand des atomaren Wasserstoff H^- nimmt im Gegensatz zu H^+ und H^0 eine andere Position

im Kristallgitter des Siliziums ein. Aufgrund der abstoßenden Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem negativ geladenen Wasserstoff und den kovalenten Bindungen zwischen den Siliziumatomen, nimmt H^- die sogenannte tetraedische Position ein. Diese liegt im Zentrum des Tetraeder, dessen Ecken durch vier benachbarte Kristallatome beschrieben werden. Aus Berechnungen des Anteils der jeweiligen Ladungszustände an der Menge des gesamten atomaren Wasserstoffs [38] geht hervor, dass H^+ in dem für diese Arbeit relevanten p-dotiertem Silizium bei einer Vielzahl von Injektions- und Temperaturbedingungen den mit Abstand vorherrschenden Zustand darstellt. Die Anteile von H^0 und H^- nehmen im Gleichgewicht mit steigender Temperatur deutlich zu. Während der Grenzwert für H^0 beziehungsweise H^- bei hohen Temperaturen gegen 1000 K auch bei einer Anhebung der Überschussladungsträgerdichte stabil bleibt, steigen die Anteile von H^0 und H^- bei geringen Temperaturen an. Lediglich im Bereich der Raumtemperatur bei 300 K bei hohen Überschussladungsträgerdichten von $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ tritt das neutrale H^0 als dominante Spezies des atomaren Wasserstoffs auf. Die Energiebarriere für die Migration von atomarem Wasserstoff auf der bindungszentrierten Position im Kristallgitter ist mit 0,2 eV nur sehr gering [41]. Da der Transport von Wasserstoff im Silizium aufgrund dieser Tatsache hauptsächlich in dessen atomarer Form abläuft [40], ist dessen Diffusionsdynamik im Silizium von großem Interesse. Grundsätzlich steigt dabei die Diffusionsgeschwindigkeit mit der Temperatur an. Der Vergleich unterschiedlicher Literaturwerte hierzu zeigt jedoch, dass die entsprechenden Werte der Diffusionsgeschwindigkeit insbesondere bei Temperaturen im Bereich von etwa 500-1100 K um mehrere Größenordnungen auseinander liegen [42]. Diese Änderungen können elektrischen Feldern, hervorgerufen durch Defektstellen, zugeschrieben werden, durch welche die Diffusivität des atomaren Wasserstoffs erheblich verändert werden kann [43]. Bei Temperaturen deutlich oberhalb von 1100 K wird die Diffusion von atomarem Wasserstoff nicht mehr durch Defekte im Silizium beeinflusst [44]. Bei Raumtemperatur ist der Großteil des Wasserstoffs gebunden [44], während bei hohen Temperaturen der Wasserstoff fast vollständig atomar vorliegt [45]. Solche entsprechend hohe Temperaturen treten in der industriellen Herstellung von Solarzellen beispielsweise während des Feuerschritts auf, welcher dafür benötigt wird, um die elektrische Kontaktierung der Solarzellen herzustellen. Dabei kann Wasserstoff in das Silizium eindringen und sich in diesem verteilen.

2.3.2 Molekularer Wasserstoff

Wird Wasserstoff während eines Hochtemperaturschritts in einen Siliziumkristall eingebracht, welcher anschließend schnell abgekühlt wird, lässt sich nur ein geringer Teil der absoluten Wasserstoffkonzentration dem atomaren Wasserstoff beziehungsweise der Passivierung der Akzeptoren zuordnen. Untersuchungen von Binns et al. [46] zeigen, dass sich etwa 70 % des Wasserstoffs in einem weiteren Zustand aufhalten. Aufgrund der zunächst fehlenden Möglichkeit eines direkten Nachweises mittels Infrarotspektroskopie wurde auch vom sogenannten „versteckten Wasserstoff“ gesprochen. Dabei postulierten Binns et al. [46] bereits korrekterweise, dass es sich dabei um Wasserstoffdimere H_2 an der tetraedischen Kristallposition handelt, was später durch Pritchard et al. [47] spektroskopisch bestätigt werden konnte. Eine Auflösung der H_2 -Dimere in Bor-dotiertem Silizium kann durch eine Behandlung bei erhöhter Temperatur von etwa 450 K beobachtet werden [46]. Durch die Auflösung der Dimere wird atomarer Wasserstoff frei, welcher anschließend Bor-Akzeptoren passivieren kann. Die Dynamik der H_2 -Dimere ist trotz einer Vielzahl an wissenschaftlichen Veröffentlichungen bislang nur in Grundzügen verstanden. So postulieren Voronkov und Falster [48] beispielsweise die Existenz dreier verschiedenerer Dimere mit unterschiedlichen Diffusivitäten und optischen Eigenschaften im Silizium. Das Wasserstoff-Dimer mit dem bisher beschriebenen Verhalten wird dabei als H_{2A} bezeichnet. Die Auflösung des Dimers zu atomarem Wasserstoff erfolgt demnach wahrscheinlich durch das Einfangen von Löchern h^+ :

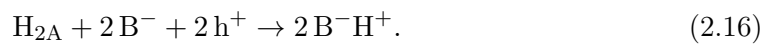


H_{2A} sowie die beiden weiteren Formen der Wasserstoffmoleküle, welche mit H_{2B} und H_{2C} bezeichnet sind, lassen sich durch ihre unterschiedlichen Diffusivitäten identifizieren. Jedoch konnten bislang weder H_{2B} noch H_{2C} direkt nachgewiesen werden. Außerdem sind die Positionen der Dimere im Kristallgitter sowie die Reaktionspfade für deren Bildung und Auflösung noch immer unbekannt. Voronkov und Falster [48] vermuten hier jedoch dass diese Reaktionen sowohl für H_{2B} und H_{2C} unter Einbezug von Akzeptor-Wasserstoff Komplexen stattfinden.

Eine weitere Möglichkeit von molekularem Wasserstoff in einem Siliziumkristall ist die Bildung von sogenannten H_2^* -Komplexen [49, 50]. Hierbei kommt es zu einer Anlagerung von jeweils einem Wasserstoffatom in der bindungszentrierten Position und der benachbarten, auf gegenüberliegender Seite des Siliziumatoms liegenden tetraedischer Position.

2.3.3 Akzeptor-Wasserstoff Paarbildung

Wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten angedeutet, kann Wasserstoff, welcher durch einen Hochtemperaturschritt in einen Siliziumkristall eingebracht wird, Dotierstoffe passivieren. Für p-dotiertes Silizium mit Bor als Akzeptor konnte dies erstmals von Sah et al. [51] gezeigt werden. Dabei nimmt ein Wasserstoffatom die bindungszentrierte Position zwischen Bor und einem der benachbarten Siliziumatome ein [52]. Die Passivierung von Bor $H^+ + B^- \rightleftharpoons HB$ erfolgt durch atomaren Wasserstoff, welcher durch die Auflösung von Wasserstoff-Dimeren H_{2A} zur Verfügung gestellt wird (siehe Gleichung (2.15)). Der Gesamtprozess läuft dabei im Dunklen und bei erhöhter Temperatur nach folgender Reaktionsgleichung ab:



Die Auflösung der Bor-Wasserstoffpaare findet dabei aufgrund deren geringer Bindungsenergie im Bereich von 0,6 eV bis 0,83 eV [53, 54] bereits bei Temperaturen von etwa 450 K statt [42]. Die gesamte Energie, welche zur Aufspaltung der Bor-Wasserstoffpaare benötigt wird, setzt sich aus der Bindungsenergie und der zur Überwindung des Coulombpotential nötigen Energie zusammen, wofür Energien zwischen 1,28 eV und 1,5 eV angegeben werden [53, 55]. Dabei wird Wasserstoff frei, welcher anschließend in einen stabilen, elektrisch neutralen Zustand übergeht, wodurch Löcher im Silizium freigesetzt werden. Dieser Zustand, von Voronkov und Falster [48] als H_{2C} bezeichnet, konnte bislang noch nicht spektroskopisch beobachtet werden [56]. Eine Alternative zu dieser Theorie wird von Hammann et al. [57] formuliert, die davon ausgeht, dass der Wasserstoff nach der Auflösung an die Oberfläche wandert.

Sowohl die Bildung als auch die Auflösung der Paare kann unter den gleichen Bedingungen stattfinden und sich somit überlagern. Dabei ist der Auflösungsprozess jedoch langsamer, sodass zuerst die Bildung, verbunden mit einem Abfall der Lochkonzentration, sichtbar ist, bevor diese wieder ansteigt. Diese ist dabei abhängig von der Temperatur: Eine höhere Temperatur führt zu einer schnelleren Bildung und anschließender Auflösung der Paare. Diese überlagern sich so, dass die maximale Paarkonzentration mit steigender Behandlungstemperatur abnimmt [58]. Seager und Anderson [59] konnten zeigen, dass die Auflösung der Paare durch die Injektion von Elektronen als Minoritätsladungsträger beschleunigt wird. Dies begründen sie dadurch, dass das bei der Auflösung entstehende H^+ durch den Einfang von Elektronen neutralisiert werden kann und somit nicht das

Coulombpotential überwinden muss, um sich vom Akzeptor B^- zu entfernen.

Gallium ist, wie Bor, ein Element der dritten Hauptgruppe des Periodensystems und weist als Dotierstoff in Silizium daher ähnliche elektrische Eigenschaften auf. Mit einer Ordnungszahl von 31 im Vergleich zur Ordnungszahl 5 von Bor sind Galliumatome allerdings jedoch deutlich schwerer und größer. Da der Einsatz von Gallium zur Dotierung von Silizium erst innerhalb der letzten Jahre an Relevanz in der industriellen Solarzellenherstellung gewonnen hat, gibt es verglichen mit Bor deutlich weniger Untersuchungen über das Verhalten von Gallium als Dotierstoff sowie dessen Dynamik mit Wasserstoff. Die passivierende Wirkung von Wasserstoff bei Galliumdotierung wurde von Pankove et al. [36] nachgewiesen. Spektroskopische Untersuchungen, welche Ähnlichkeiten zwischen Gallium und Bor aufweisen, wurden von Stavola et al. [60] durchgeführt. Für die Untersuchung von Gallium-Wasserstoff-Paaren ist allerdings eine Abkühlung deutlich unter Raumtemperatur notwendig, um die Absorptionsmode ausreichend scharf auflösen zu können. Die Bildung der Gallium-Wasserstoff-Paare läuft unter denselben Bedingungen (180 °C, im Dunklen) wie im Falle von Bor ab. Entsprechend wird die Reaktionsgleichung (2.16) für Gallium übernommen [58]:



Die Paarbildung unterscheidet sich laut Acker et al. [58] jedoch in der Aktivierungsenergie, welche mit 1,04 eV im Fall von Gallium deutlich unter der von Bor mit 1,20 eV liegt. Die Energie, welche zur Trennung eines Gallium-Wasserstoff-Paares benötigt wird, konnte von Zundel und Weber [55] bestimmt werden und beträgt 1,40 eV. Dieser Wert ist höher als der ebenfalls von ihnen bestimmte Wert für die Trennungsenergie von 1,28 eV im Falle von Bor. Die Auflösung der Gallium-Wasserstoff-Paare findet nicht, wie es bei Bor der Fall ist, unter den selben Bedingungen wie die Paarbildung statt: Bei thermischer Behandlung von Gallium-dotiertem Silizium im Dunkeln ist nur ein Anstieg der Paarkonzentration zu beobachten [58]. Eine Auflösung der Paare kann bei erhöhter Injektion beobachtet werden. Entsprechende Untersuchungen dazu wurden von Simon et al. [6] durchgeführt, wobei ein zweistufiger Auflösungsprozess der Gallium-Wasserstoffpaare beobachtet wurde. Die erste Stufe des Auflösungsprozesses ist reversibel und die Paarkonzentration erreicht bei Behandlung unter typischen Bedingungen zur Paarbildung wieder annähernd ihr Maximum. Die zweite Stufe des Auflösungsprozesses ist nicht mehr reversibel. Es konnte eine Korrelation zwischen dieser und einem Anstieg der Rekombination im Silizium aufgrund der Degradation der Oberfläche beobachtet werden [6].

2.4 LeTID

Kommt es bei Solarzellen während ihres Einsatzes über einen langen Zeitraum zur Verschlechterung der Effizienz, so spricht man von einer Degradation. Die Abnahme der Effizienz ist eine Folge der Bildung von rekombinationsaktiven Defekten im kristallinen Silizium, welche eine Abnahme der Lebensdauer der Minoritätsladungsträger zur Folge hat. Zur Aktivierung der Defektbildung sind in der Regel entsprechende Umgebungsbedingungen notwendig. Oft ist dies beispielsweise eine Beleuchtung beziehungsweise die damit einhergehende Injektion von Überschussladungsträgern. In kristallinem Silizium sind mehrere solcher rekombinationsaktiver Degradationsphänomene bekannt. Das prominenteste Beispiel hierfür ist die Bor-Sauerstoff-Degradation in sauerstoffreichem, Bor-dotiertem Cz-Silizium [61, 62]. Durch einen Regenerationsschritt unter Einfluss von Wasserstoff können die Bor-Sauerstoff-Defekte wieder passiviert werden [63]. Ein weiterer bekannter, aber noch wenig untersuchter Effekt ist die Degradation der Oberflächenpassivierung [64].

Der für Solarzellen momentan relevanteste Degradationsprozess ist jedoch die „Light and elevated Temperature Induced Degradation“ (LeTID), auf Deutsch übersetzt Degradation bei Beleuchtung und erhöhter Temperatur. Erste Beobachtungen über ein Degradationsphänomen, welches bei den namensgebenden Bedingungen von Beleuchtung und erhöhter Temperatur auftritt und zu Effizienzeinbußen von etwa 5 % führt, wurden 2012 von Ramspeck et al. [4] veröffentlicht. Beobachtungen von Kersten et al. [65] zeigen eine Regeneration, welche sich bei entsprechend langer Behandlung an die Defektbildung anschließt. Da sowohl Degradation als auch Regeneration unter realistischen Bedingungen für die Energieerzeugung über mehrere Jahren ablaufen, stellt LeTID dennoch eine signifikante Verringerung der Effizienz von Solarzellen dar [3].

LeTID tritt im Silizium unabhängig vom verwendeten Material auf. So konnte eine Degradation mittlerweile sowohl in multi- als auch in Cz-Silizium [66] und FZ-Silizium [67] beobachtet werden. Ebenso tritt LeTID auch unabhängig vom verwendeten Dotierstoff auf. Bei p-Dotierung ist die Degradation sowohl mit Gallium als auch mit Bor als Akzeptor zu beobachten [68]. Auch in n-dotiertem Silizium wurden bereits Degradationsphänomene beobachtet, welche mit LeTID in Verbindung gebracht werden [69, 70]. Die Abhängigkeiten des LeTID Defekts von den Degradationsbedingungen wurden mittlerweile in einer Vielzahl an Studien untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Defektbildung nicht direkt von der Beleuchtung, sondern von der dadurch hervor-

rufenen Überschussladungsträgerinjektion abhängt [66, 71, 72].

Weitere Einflussfaktoren auf die Degradation finden sich im Herstellungsprozess der Solarzellen beziehungsweise entsprechend vereinfachter Proben. So konnten Bredemeier et al. [73] eine Abhängigkeit der maximalen Degradation von Zusammensetzung und Dicke der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht nachweisen. Ebenso führt die Verwendung eines $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schichtsystemen zur Passivierung und zu einer Verringerung der Degradation verglichen mit einer einzelnen $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Passivierschicht [74]. Der Prozessschritt in der Herstellung von Solarzellen, welcher den entscheidenden Einfluss auf die Degradation hat, ist jedoch der Feuerschritt. So ist nahezu keine Degradation bei Proben zu erkennen, deren Maximaltemperatur während des Feuerschritts unterhalb von etwa 650°C liegt [75]. Höhere Maximaltemperaturen führen hingegen zu einer deutlich stärker ausgeprägten Degradation [75–77]. Weitere Veröffentlichungen [9, 78], welche dabei auch den Abkühlvorgang mitberücksichtigen, zeigen eine stärkere Defektbildung, je größer die Abkühlrate ist. Durch eine entsprechende Anpassung der Abkühlrate lässt sich die Degradation nahezu vollständig unterdrücken [79]. Diese Abhängigkeiten von der Probenpräparation legen eine Beteiligung von Wasserstoff an der Defektbildung nahe, welcher durch den Feuerprozess aus der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht in das Silizium eingetrieben wird [80]. Dieses Verhalten wird durch die von Vargas et al. [81] aufgestellte Korrelation zwischen dem aus der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht entwichenen Wasserstoff und der Stärke der Degradation unterstützt. Ein Nachweis für die Beteiligung von Wasserstoff durch dessen direkte Messung wurde von Schmidt et al. [7] erbracht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Degradation mit zunehmendem Gesamtwasserstoffgehalt steigt. Untersuchungen von Jensen et al. [82], bei denen Wasserstoff durch ein Plasma direkt in das Silizium eingebracht wird, untermauern ebenfalls die Beteiligung von Wasserstoff an LeTID. Zusätzlich wird dadurch gezeigt, dass $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht und Feuerschritt nicht relevant für die Defektbildung sind, sondern lediglich den dafür benötigten Wasserstoff bereitstellen. Trotz der Vielzahl der Untersuchungen, die eine Verbindung zwischen der Degradation und der Wasserstoffkonzentration im Silizium herstellen konnten, ist es bislang unbekannt, in welcher Form der an der Degradation beteiligte Wasserstoff vorliegt.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Probenpräparation

Zur Untersuchung des Verhaltens von Wasserstoff werden entsprechende Proben aus kristallinem Silizium hergestellt. Grundlage dafür bildet immer ein Siliziumwafer, welcher mit dem Dielektrikum Siliziumnitrid ($\text{SiN}_x\text{:H}$), welches als Wasserstoffquelle dient, beschichtet wird. Da die verschiedenen Messmethoden unterschiedliche Ansprüche an die Probe stellen, müssen die Proben dementsprechend angepasst werden. Den größten Unterschied gibt es zwischen den Proben für die Degradationsmessung und den Proben, an welchen die Verminderung des Wasserstoffeintrags mithilfe einer Barrierschicht untersucht wird. Die entsprechenden Schritte zur Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Proben sind in Abbildung 3.1 beziehungsweise 3.2 dargestellt und werden im folgenden Kapitel näher betrachtet.

3.1.1 Ausgangsmaterial und vorbereitende Schritte

Cz-Silizium

Als Ausgangsmaterial für Untersuchungen des Degradationsvermögens und der Wasserstoffkonzentration wird Silizium verwendet, welches durch das Czochralski (Cz)-Verfahren [83] hergestellt wurde. Dabei wird Silizium aus einer Schmelze an einem reinen Impfkristall kontrolliert zur Kristallisation gebracht. Indem der Impfkristall langsam aus der Schmelze gezogen wird, bildet sich ein großer Einkristall, der sogenannte Ingot. Als Dotierstoff wird Gallium während des Herstellungsprozesses in die Schmelze eingebracht, welches sich im Kristallisationsprozess ebenfalls in den Einkristall einbaut. Nach Herstellerangaben weist das hier verwendete Material eine Akzeptorkonzentration von etwa $1,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ auf. Ausgangsmaterial in dieser Arbeit sind die $180 \mu\text{m}$ dicken, aus dem Ingot gesägten Wafer. Diese müssen zunächst durch nasschemische Schritte vorbereitet werden. Hierzu werden die durch das Sägen entstandene Schäden in einer wässrigen Kalilauge zurückgeätzt. Dabei werden auf jeder Seite $10 \mu\text{m}$ des Siliziums entfernt, wodurch sich schlussendlich eine Waferdicke von $160 \mu\text{m}$ ergibt. Anschließend werden die Waferoberflächen gereinigt. Die Wafer werden dafür zunächst in einer Ozonlösung ($\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{O}_3$)

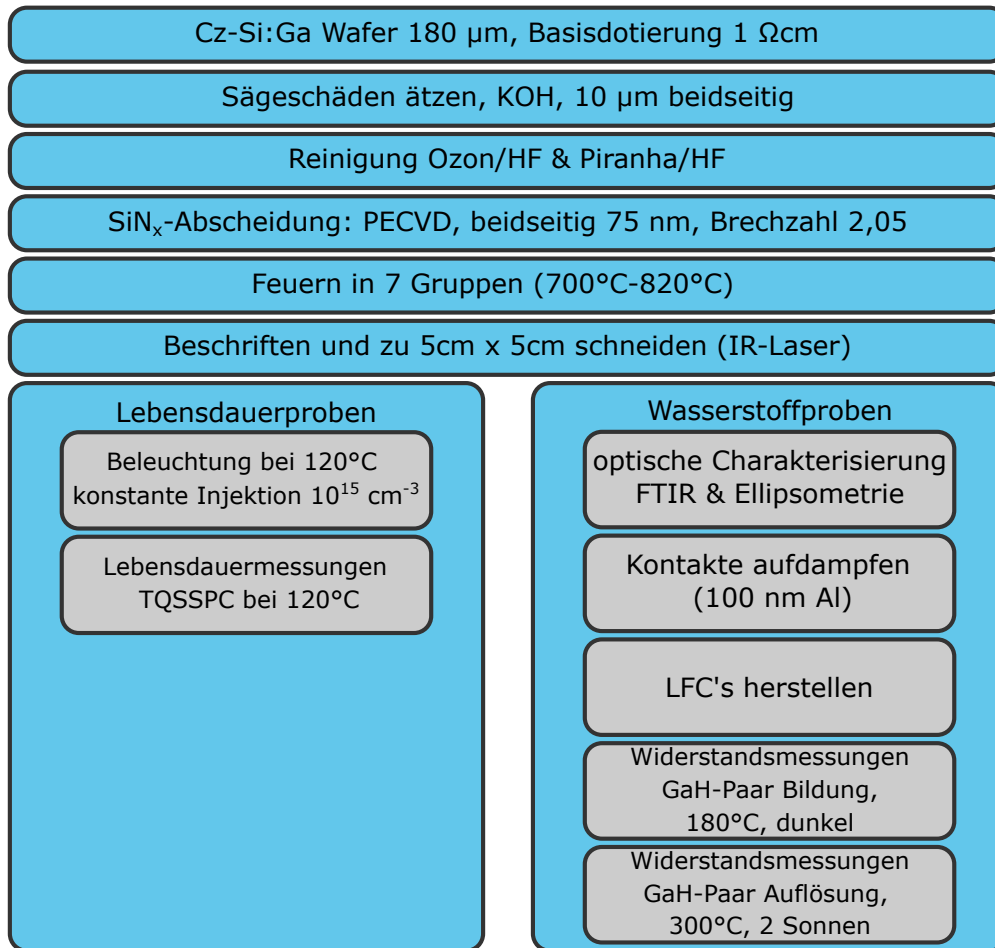


Abbildung 3.1: Übersicht über die zur Herstellung von Proben für Degradationsexperimente durchgeführten Prozessschritte sowie die anschließend durchgeführten Messmethoden zur Charakterisierung. Bei manchen Experimenten werden Lebensdauer- und Wasserstoffmessungen auf derselben Probe durchgeführt. Dabei werden diese Proben wie Wasserstoffproben mit Aluminiumkontakten versehen. Anschließend wird die Probe degradiert, wobei gleichzeitig Lebensdauer und Widerstand gemessen werden.

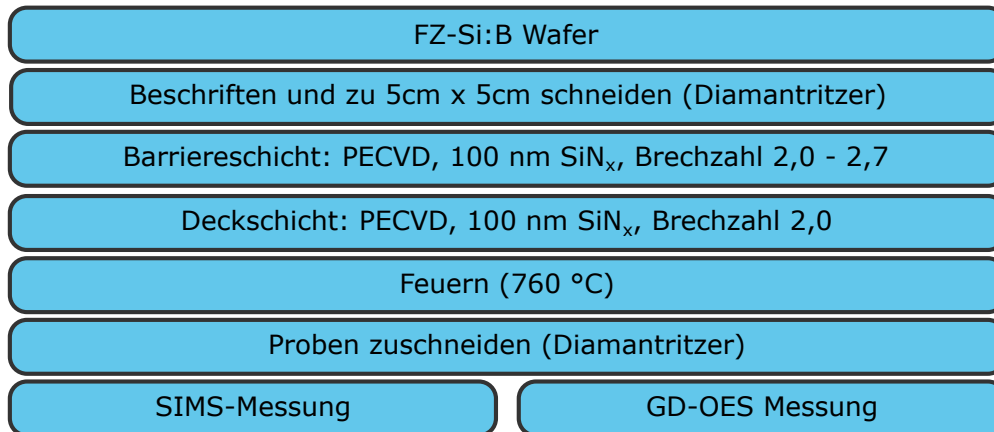


Abbildung 3.2: Übersicht über die zur Herstellung von Proben zur Untersuchung der dielektrischen Schichten durchgeführten Prozessschritte sowie die anschließend durchgeführten Messmethoden zur Charakterisierung.

behandelt. Die dabei aufgewachsene Oxidschicht wird danach durch Flusssäure zurückgeätzt. Anschließend folgt ein zweiter Oxidationsschritt in einer Piranhalösung aus H_2SO_4 und H_2O_2 mit erneutem Rückätzen in Flusssäure.

FZ-Silizium

Zur Herstellung eines Siliziumingots mit dem sogenannten Float Zone (FZ)-Verfahren wird ein Zylinder aus polykristallinem Silizium zonenweise aufgeschmolzen. Diese Zone wandert dabei während des Herstellungsprozesses durch den gesamten Zylinder. Durch einen Impfkristall an einem Ende bildet sich auch hier bei der Kristallisation ein Einkristall. Durch diese Verfahren ist es möglich, verglichen mit Cz-Silizium, nochmals den Reinheitsgrad deutlich zu erhöhen. Dies liegt unter anderem daran, dass sich Verunreinigungen aufgrund der besseren Löslichkeit in der geschmolzenen Zone ansammeln [12] und kein Tiegel mit einer Schmelze aus Silizium benötigt wird, über welchen weitere Verunreinigungen wie insbesondere Sauerstoff in den Ingot gelangen können. Aufgrund ihrer höheren Reinheit ist der Einsatz von Wafern aus FZ-Silizium zu wissenschaftlichen Zwecken erstrebenswert. Allerdings gibt es keine kommerziell erhältlichen FZ-Siliziumwafer mit Galliumdotierung. FZ-Wafer werden in dieser Arbeit daher bei Untersuchungen mit dem Fokus auf den Passivierschicht-Systemen eingesetzt. Außerdem ist die Oberfläche der FZ-Wafer bereits vom Hersteller vorbereitet. Die aufwändige chemische Behandlung wie im Falle von Cz-Silizium entfällt dadurch.

3.1.2 Siliziumnitridabscheidung

Die in dieser Arbeit verwendeten $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schichten werden mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung (englisch: plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD) auf das Silizium aufgebracht. Dies geschieht dadurch, dass in einem Reaktor ein Plasma bestehend aus Ammoniak (NH_3) und Monosilan (SiH_4), sowie N_2 als Trägergas, durch ein hochfrequentes elektromagnetisches Feld gezündet wird. Dieser Vorgang läuft bei einer Temperatur von 400°C ab. Durch die Reaktion der beiden Gase im Plasma kommt es zur Abscheidung einer Siliziumnitridschicht. In dieser lagern sich auch Wasserstoffatome ein, indem sie Bindungen sowohl mit den Silizium- als auch den Stickstoffatomen eingehen [84], was durch :H in der Summenformel gekennzeichnet wird. Die Materialeigenschaften der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht sind stark von den Prozessparametern des PECVD-Schrittes abhängig. Das Mischungsverhältnis der Prozessgase beeinflusst beispielsweise die Stöchiometrie der Nitridschicht und somit auch deren Brechungsindex. Ein weiterer wichtiger Prozessparameter ist die Abscheidedauer, welche die Schichtdicke bestimmt.

Industrielle PECVD-Anlage

Für die Degradationsversuche werden die Siliziumwafer bei einem externen Partner in einer industriellen PECVD-Anlage der Firma centrotherm beschichtet. Dabei wird eine Siliziumnitridschicht mit einem Brechungsindex von $n_{630} = 2,07$ bei einer Wellenlänge von 630 nm in einer Dicke von 70 nm abgeschieden. Außerdem ist das auf diesem Weg erzeugte Siliziumnitrid besser mit dem aus der industriellen Serienfertigung zu vergleichen. Der Einsatz einer solchen Industrieanlage bietet weiterhin den Vorteil, dass mehrere Wafer gleichzeitig im selben Plasma beschichtet werden können.

PECVD-Laboranlage

Die Herstellung von Proben zur Untersuchung der Barrierewirkung von $\text{SiN}_x\text{:H}$ erfordern ein Maß an Kontrolle über den Abscheidprozess, welches an der oben beschriebenen Industrieanlage nicht gegeben ist. Stattdessen wird dafür eine Laboranlage vom Typ „Plasmalab“ des Herstellers Oxford Instruments verwendet. Diese Anlage erlaubt es, einzelne Proben mit Siliziumnitridschichten verschiedener Eigenschaften, insbesondere verschiedener Brechungsindizes, herzustellen. Dafür wird das Verhältnis zwischen SiH_4 und NH_3 angepasst. Die entsprechenden Werte dafür wurden im Vorfeld ermittelt und sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Außerdem ist es der Laboranlage möglich, mithilfe

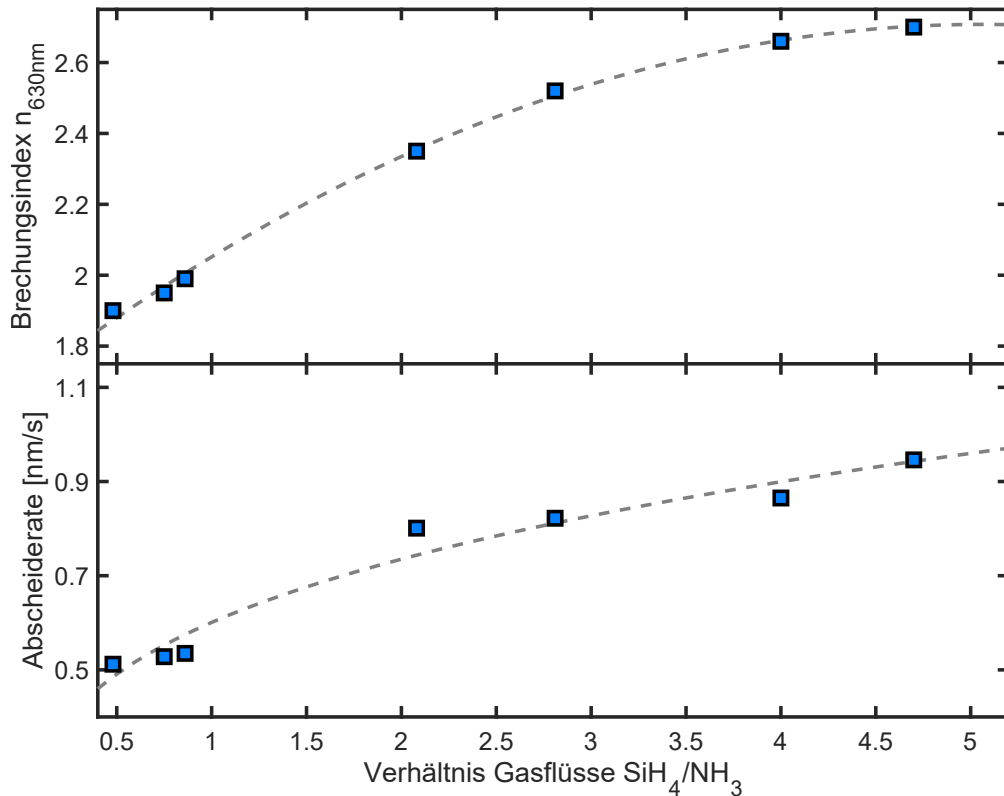


Abbildung 3.3: Abhängigkeit des Brechungsindex und der Abscheiderate von Siliziumnitrid vom Mischungsverhältnis der Prozessgase Ammoniak und Silan an der PECVD-Laboranlage von Oxford Instruments. Die eingezeichneten gestrichelten Linien dienen der Übersichtlichkeit.

von deuteriertem Ammoniak (ND_3) als Prozessgas Deuterium in die siliziumnitridschicht einzubringen, was unter anderem für die SIMS-Messungen von Nöten ist.

3.1.3 Feuerschritt

Der sogenannte Feuerschritt spielt für die Herstellung der Proben eine entscheidende Rolle, da während diesem Wasserstoff aus der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht in das Silizium gelangt [85]. Der Wasserstoff bewirkt unter anderem eine Passivierung von Defekten an der Oberfläche und im Silizium-Volumen. Zusätzlich wird der Feuerschritt bei der Herstellung vollständiger Solarzellen dafür verwendet, Kontakte, welche zuvor in Form einer Paste auf die Nitridschicht aufgebracht wurden, zu metallisieren und durch diese mit dem Silizium elektrisch leitfähig zu kontaktieren [86].

Dieser Feuerschritt wird für die im Rahmen dieser Arbeit prozessierten Proben in einem industriellen Gürtelofen der Firma centrotherm durchgeführt. Beim Durchlaufen durch den Feuerofen werden die Proben kurzzeitig auf Temperaturen $\geq 700^\circ\text{C}$ erhitzt. Dabei können die Proben entweder als gesamte Wafer direkt auf dem durchlaufenden Band oder als $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ große Proben auf sogenannten Standoffs gefeuert werden. Letztere sind Trägerplatten, welche die Probe am Rand auf kleinen Metallfüßen stützen und die Probe somit fast freischwebend über dem Band im Ofen halten. Das Erhitzen der Proben erfolgt mithilfe von Infrarotstrahlern anhand eines voreingestellten Temperaturprofils, von dem im Rahmen dieser Arbeit jedoch lediglich die Maximaltemperatur verändert wird. Dabei ist zu beachten, dass die eigentliche Temperatur der Probe, welche durch ein Typ-k Thermoelement gemessen wurde, deutlich unterhalb der am Ofen eingestellten Prozesstemperatur liegt. Dafür wird das Thermoelement an einer Probe beziehungsweise einem Wafer so befestigt, dass es die Temperatur mittig auf der Oberseite misst. Der Unterschied zwischen eingestellter und gemessener Temperatur kommt vor allem durch eine unterschiedliche Einkopplung der Wärmestrahlung in die Probe zustande. Dies hat auch zur Folge, dass die Verschiebung zwischen eingestellter und gemessener Temperatur nicht konstant ist, sondern von den optischen Eigenschaften der Proben, wie Material, Größe, Oberflächenbeschaffenheit sowie dem Brechungsindex und der Dicke der SiN_x -Passivierschicht abhängt. In dieser Arbeit wird im Folgenden, sofern es nicht explizit anders gekennzeichnet ist, sich immer auf die gemessene Feuertemperatur bezogen. Da der hier verwendete Feuerofen als industrielle Anlage auf ein ständiges Durchlaufen von Wafern ausgelegt ist, kann es sein, dass das Einbringen eines einzelnen kalten Wafers in den Ofen eine Leistungsanpassung des Ofens zum Halten der eingestellten Temperatur hervorruft. Um ein solches Verhalten zu verhindern, wird, wenn eine besonders exakte Kontrolle über die Temperatur erforderlich ist, ein Dauerbetrieb simuliert. Dafür werden direkt vor und nach den eigentlichen Prozesswafern Dummywafer mit ähnlichen optischen Eigenschaften in Abständen von etwa 5 s mit dem Feuerofen prozessiert.

3.2 Methoden zum Nachweis von Wasserstoff

Ein zentraler Bestandteil dieser Arbeit ist die Bestimmung von Wasserstoffkonzentrationen im Silizium beziehungsweise in den dielektrischen Passivierschichten. Dafür werden vier verschiedene Nachweismethoden verwendet, welche im nun folgenden Kapitel vorgestellt werden sollen. Grundsätzlich können diese Methoden in zwei Gruppen zusammengefasst werden: Widerstandsmessung und Infrarotspektroskopie sind sensitiv gegenüber Wasserstoff, welcher sich in entsprechender Bindung befindet. Dem gegenüber ste-

hen die Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) und die optische Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES), welche sensitiv auf den gesamten Wasserstoff sind, aber keine Rückschlüsse auf dessen chemische Herkunft zulassen. Außerdem wird bei SIMS- und GD-OES-Messungen im Gegensatz zu den Widerstands- und infrarotspektroskopischen Messungen der Wasserstoffgehalt tiefenaufgelöst ermittelt, was jedoch eine Zerstörung der Probe zur Folge hat.

3.2.1 Infrarotspektroskopie

Die Energie einer chemischen Bindung zweier Atome kann im Minimum durch das quadratische Potential eines harmonischen Oszillators angenähert werden. Durch eine entsprechende Anregung kommt es dann zu einer Schwingung um die Ruhelage. Da es sich hierbei um ein quantenmechanisches System handelt, sind für die angeregten Zustände nur diskrete Energien möglich, welche sich für verschiedene Bindungen unterscheiden und diese dadurch in der Regel eindeutig charakterisieren. Für die Anregung in ein höheres Energieniveau, auch Vibrationsmode genannt, durch die Absorption eines Photons mit entsprechender Energie ist es jedoch notwendig, dass die Bindung ein elektrisches Dipolmoment besitzt. Die für solche Übergänge notwendige Photonenenergie liegt üblicherweise im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums zwischen Wellenzahlen von 400 cm^{-1} und 5000 cm^{-1} . Wird eine Probe nun mit einem homogenen Infrarotspektrum beleuchtet, so lassen sich anhand der Position dieser charakteristischen Absorptionslinien vorhandene Bindungen charakterisieren. Die Absorptionslinien der Wasserstoffbindungen, welche in dieser Arbeit von Interesse sind, sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Neben den dort aufgeführten Bor-Wasserstoff Paaren können grundsätzlich auch Gallium-

Bindung	Wellenzahl
Si-H	2160 cm^{-1} [84]
N-H	3350 cm^{-1} [84]
$\text{B}^{-1}\text{H}^{+}$	1875 cm^{-1} [52]
$\text{B}^{-2}\text{H}^{+}$	1360 cm^{-1} [87]

Tabelle 3.1: Spektrale Position der für diese Arbeit relevanten Absorptionspeaks bei Raumtemperatur.

Wasserstoff Paare bei einer Wellenlänge von 2170 cm^{-1} infrarotspektroskopisch beobachtet werden [60], wofür allerdings niedrige Temperaturen notwendig sind. Um diese Absorptionslinien nicht zu überdecken, wird die Probenkammer kontinuierlich mit Stickstoff gespült, um eine Überlagerung durch die charakteristischen Absorptionspeaks von in der

normalen Umgebungsluft gelöstem Wasser zu verhindern.

Zur Aufnahme eines Infrarotspektrums wird die Technik der Fouriertransformationen-Infrarotspektroskopie angewendet: Hierfür wird das Infrarotlicht aus der Quelle in ein Michelson-Morley Interferometer geleitet, dessen einer Arm einen in Strahlrichtung um die Strecke x verschiebbaren Spiegel besitzt. Dadurch kommt es bei der Überlagerung beider Strahlen zur Interferenz, abhängig vom Unterschied in der Länge des optischen Pfades. Anschließend wird die Probe beleuchtet und die Transmissionsintensität $I(x)$ in Abhängigkeit der Position des Spiegels durch einen Detektor gemessen. Durch die namensgebende Fouriertransformation wird anschließend die Intensität $I(k)$ in Abhängigkeit der Wellenzahl k berechnet:

$$I(k) \propto \int_{-\infty}^{\infty} I(x) \exp(-ikx) dx. \quad (3.1)$$

Im Vergleich mit der direkten Messung von $I(k)$, bei der das Spektrum dispersiv aufgespalten und die Intensität für jede Wellenlänge separat gemessen wird, ergeben sich diverse Vorteile für die Fouriertransformationen-Spektroskopie wie beispielsweise eine schnellere Messung und ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis. Eine ausführliche Beschreibung von Griffiths und Haseth hierzu findet sich in [88].

Die Intensität der Infrarotstrahlung $I(k)$ nach dem Durchlaufen durch eine Probe mit der Dicke d wird durch das Lambert-Beer'sche Gesetz

$$I(k) = I_0(k) \cdot \exp(-\alpha \cdot d) \quad (3.2)$$

beschrieben. Dabei ist $\alpha(k)$ der sogenannte Absorptionskoeffizient. Durch das in dieser Arbeit verwendete Spektrometer wird bereits der Transmissionkoeffizient

$$T(k) = \frac{I(k)}{I_0(k)} \quad (3.3)$$

zwischen der Intensität I mit und der Hintergrundintensität I_0 ohne Abschwächung der Probe als Messgröße ausgegeben. Zur Analyse einer einzelnen Absorptionsmode wird das Spektrum auf den entsprechenden Wellenzahlbereich eingeschränkt. Anschließend wird der Hintergrund, welcher beispielsweise durch die Absorption des freien Elektronengases nach dem Drudemodell hervorgerufen wird [89], mit einem Polynom erster oder zweiter Ordnung angefitet und anschließend abgezogen. Ziel davon ist es, den Gauß-förmigen Absorptionspeak zu isolieren. Anschließend wird der quantitative Wert für die Bindungs-

konzentration $[X]$ durch die Integration über den wellenzahlabhängigen Absorptionskoeffizienten bestimmt:

$$[X] = C_X \int \frac{\alpha(k)}{k} dk \quad (3.4)$$

Der Vorfaktor C_X dient zur Kalibration des Konzentrationswertes und wird durch den Vergleich mit einer weiteren Methode zur Bestimmung der Bindungskonzentration bestimmt. Kalibrationsfaktoren zur Bestimmung des Wasserstoffgehalts einer Siliziumnitridschicht wurden von Lanford und Rand [84] sowie von Verlaan et al. [90] bestimmt. Im Fall der Bor-Wasserstoffpaare wurde ein Kalibrationsfaktor von Simon et al. in [89] bestimmt.

3.2.2 Widerstandsmessungen

Die Methode zur Bestimmung des Wasserstoffgehalts, welche nun vorgestellt werden soll, bedient sich der Tatsache, dass die Akzeptoratome durch Wasserstoff passiviert werden können. Da für diesen Schritt ein Loch aufgewendet wird, kommt es durch die Passivierung eines Akzeptors zu einer Änderung der elektrischen Leitfähigkeit im Silizium [91]. Die Methode über die Messung des Widerstandes erlaubt es, die Akzeptor-Wasserstoff Paarbildungsdynamik sehr genau zu untersuchen und durch eine einfache Messung bereits vergleichsweise kleine Änderungen in der Anzahl der Akzeptor-Wasserstoff-Paare aufzulösen. Eine ausführliche Beschreibung dieser Methode inklusive der Betrachtung möglicher Einflussfaktoren wurde von Herguth und Winter [92] verfasst. Die nun folgenden Ausführungen zu dieser Methode beziehen sich aufgrund der Relevanz für diese Arbeit auf Gallium als Akzeptor, sind aber auch analog auf den Dotierstoff Bor übertragbar. Für diese Methode ist die Akzeptor-Wasserstoff Dynamik von essenzieller Bedeutung. Dabei kommt es zur Passivierung der negativ geladenen Akzeptoren durch Wasserstoff:



Bei Raumtemperatur sind nahezu alle Dotieratome ionisiert. In diesem Fall ist, ergibt sich die Konzentration positiver Ladungsträger im thermischen Gleichgewicht p_0 als

$$p_0 = N_{\text{Dot.}} - [\text{GaH}], \quad (3.6)$$

wobei $N_{\text{Dot.}}$ die Konzentration der Dotieratome und $[\text{GaH}]$ die Konzentration der GaH-Paare ist. Die Gesamtladungsträgerkonzentrationen p und n für Löcher beziehungsweise

Elektronen ergeben sich aus den Ladungsträgerdichten im thermischen Gleichgewicht p_0 und n_0 sowie den Überschussladungsträgerdichten Δp und Δn :

$$p = p_0 + \Delta p \quad \text{bzw.} \quad n = n_0 + \Delta n \quad (3.7)$$

In p-dotiertem Material vereinfacht sich n zu $n \approx \Delta n$. Weiterhin kann im Dunkeln die Injektion zusätzlicher Ladungsträger vernachlässigt werden:

$$\Delta p = \Delta n \approx 0. \quad (3.8)$$

Die spezifische Leitfähigkeit, abhängig von der Elementarladung q und den entsprechenden Mobilitäten $\mu_{p/n}$ der jeweiligen Ladungsträger lässt sich unter den getroffenen Annahmen aus Gleichung (2.4) nun zu

$$\sigma = q \cdot \mu_p \cdot (N_{\text{Dot.}} - [\text{GaH}]) \quad (3.9)$$

umschreiben. Da für die Bildung eines GaH-Paares jeweils ein Loch benötigt wird, steht eine Änderung in der Lochkonzentration Δp in direktem Zusammenhang mit einer Änderung $\Delta[\text{GaH}]$ der Paarkonzentration. Es gilt also

$$\Delta p = -\Delta[\text{GaH}]. \quad (3.10)$$

Über die Änderung der spezifischen Leitfähigkeit lässt sich somit nun auf die Änderung der Paarkonzentration im Silizium schließen.

Zur Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit wird der elektrische Widerstand der Probe bestimmt. Der dabei gemessene Wert ist lediglich von der Gesamtzahl der Paare und nicht von deren Position im Silizium abhängig. So wird bei Messungen mit dieser Methode von einer homogenen Verteilung der Akzeptor-Wassertoffpaare über das gesamte Volumen des Siliziums ausgegangen. Eine Anreicherung der Paare, beispielsweise an der Oberfläche, kann damit nicht erkannt werden. Zur Widerstandsmessung wird die sogenannte Vierleiter-Methode verwendet, bei der wie in Abbildung 3.4 dargestellt über zwei äußere Kontakte ein definierter Strom I in die Probe eingespeist wird. Über zwei weitere innere Kontakte wird die über der Probe abfallende Spannung U gemessen. Da aufgrund

des hohen Innenwiderstands des Spannungsmessgerätes nahezu kein Strom durch dieses fließt, kann der Widerstand R der Probe direkt über das ohmsche Gesetz

$$R = \frac{U}{I} \quad (3.11)$$

bestimmt werden. Der störende Einfluss durch mit der Probe in Serie geschaltete Widerstände wie beispielsweise Leitungs- und Kontaktwiderstände kann bei der Vierleitermessung durch den zusätzlichen direkten Spannungsabgriff an der Probe vernachlässigt werden. Die elektrische Kontaktierung der Probe für die Widerstandsmessungen erfolgt über vier Aluminiumstreifen, welche thermisch auf die Probe aufgedampft werden. Der elektrische Kontakt durch die Siliziumnitridschicht zum Silizium wird anschließend durch sogenannte Laser-gefeuerte Kontakte (LFC, laser fired contact) hergestellt [93]. Der gemessene Widerstand R ergibt sich nun aus der spezifischen Leitfähigkeit und den Abmessungen der Probe durch

$$R = \sigma^{-1} \cdot \frac{g \cdot a}{b \cdot d}. \quad (3.12)$$

Hierbei ist d die Dicke des Siliziums, b die Breite und a der Abstand der Kontakte an denen die Spannung abgegriffen wird. Zusätzlich wird ein durch Simulationen ermittelter und vom Probedesign abhängiger Korrekturfaktor g eingeführt. Dieser wurde von Herguth und Winter [92] für die hier verwendeten Proben als $g = 1,02$ bestimmt und berücksichtigt den inhomogenen Stromfluss in der Probe aufgrund deren endlicher Ausdehnung sowie den elektrischen Widerstand der Kontaktflächen aus Aluminium.

Eine Änderung Δp zwischen dem Zustand mit dem Widerstand R gegenüber einem Referenzzustand mit R_0 ergibt sich somit durch

$$-\Delta p = \frac{a \cdot g}{q \cdot b \cdot d} \cdot \left(\frac{1}{\mu_{p,0} R_0} - \frac{1}{\mu_p R} \right). \quad (3.13)$$

Da insbesondere μ_p von der Temperatur abhängig ist, wird die Probe während der Widerstandsmessung auf 25 °C temperiert.

Bestimmung der initialen Wasserstoffkonfiguration

Durch ein geschicktes Ausnutzen der GaH-Paardynamik im Silizium lässt sich mithilfe der oben beschriebenen Methode zur Widerstandsmessung auch der Absolutwert für die Konzentration der GaH-Paare ermitteln. Zusätzlich erhält man dabei auch die Konzentration der im Silizium vorhandenen H₂-Dimere. Unter entsprechenden Bedingungen (im

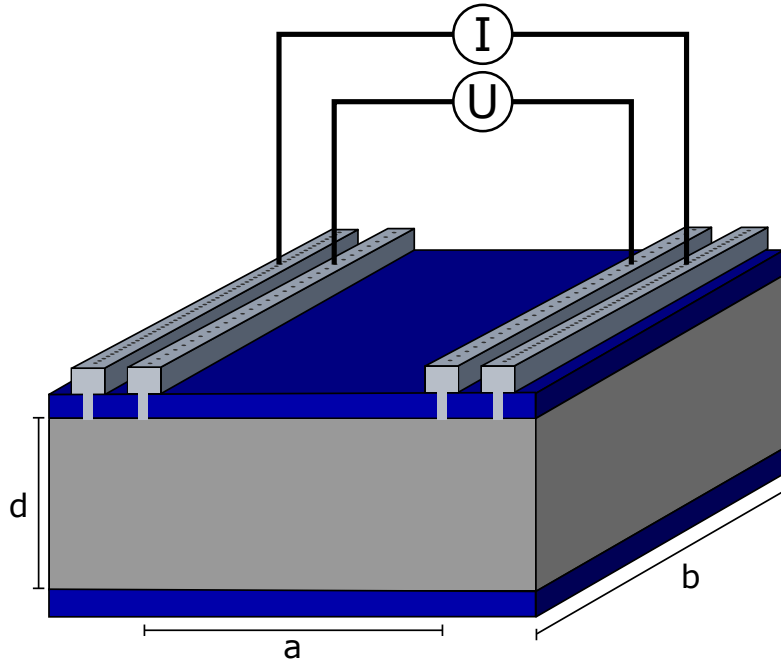


Abbildung 3.4: Probendesign zur Bestimmung der Wasserstoffkonzentration im Silizium mittels Widerstandsmessung. Auf der Siliziumnitridschicht sind Aluminiumstreifen zur Abnahme von Spannung und Stromfluss aufgebracht. Die elektrische Kontaktierung durch die Passivierschicht erfolgt durch sogenannte Laser fired contacts. Über die äußeren Kontakte wird ein definierter Strom durch die Probe geleitet, während die zwischen den inneren zwei Kontakten abfallende Spannung gemessen wird.

Dunkeln, 180°C) kommt es zur Bildung weiterer GaH-Paare nach Gleichung (3.5). Der dafür benötigte Wasserstoff ergibt sich durch eine Aufspaltung der im Silizium vorhandenen H_2 -Dimere. Dabei kommt es zunächst wie in Abbildung 3.5 zu sehen zu einem Anstieg des Widerstandes der Probe. Dieser endet nach etwa 4 Stunden. Unter der Annahme, dass dann sämtliches H_2 im Silizium aufgebraucht ist und eine Änderung des elektrischen Widerstands der Probe nur durch die in Gleichung (3.5) beschriebene Dynamik hervorgerufen wird, kann die initiale Konzentration an H_2 -Dimeren $[\text{H}_2]_{\text{init}}$ durch

$$[\text{H}_2]_{\text{init}} = \frac{1}{2} \cdot (p_{\text{max}} - p_0) \quad (3.14)$$

beschrieben werden. Um nun den Gesamtwasserstoffgehalt und die absolute Konzentration der initialen GaH-Paare zu bestimmen, werden die Proben bei einer Temperatur von 300°C und einer Beleuchtung von etwa 2 Sonnen durch Halogenlampen behandelt. Unter diesen Bedingungen kommt es zu einer Auflösung der GaH-Paare. Das Endprodukt dieser

Reaktion ist jedoch noch unbekannt [6]. Wie in Abbildung 3.5 zu erkennen ist, kommt es unter diesen Bedingungen zu einer Abnahme des Widerstands. Unter der Annahme, dass sich alle GaH-Paare auflösen, ergibt sich die Gesamtwasserstoffkonzentration $[H]_{\text{ges}}$ durch

$$[H]_{\text{ges}} = p_{\text{max}} - p_{\text{min}} \quad (3.15)$$

sowie die initiale Konzentration der GaH-Paare $[GaH]_{\text{init}}$ durch

$$[GaH]_{\text{init}} = p_0 - p_{\text{min}}. \quad (3.16)$$

Auch hierfür wird wieder die Annahme getroffen, dass sich die Paarkonzentration nicht durch weitere Effekte ändert.

3.2.3 Tiefenaufgelöste Wasserstoffmessungen

Die im folgenden beschriebenen Methoden erlauben es, den Wasserstoffgehalt einer Probe tiefenabhängig zu bestimmen. Dafür wird die Probe mit schweren Ionen beschossen, wodurch Atome aus der Kristallstruktur der Probe herausgelöst werden, welche anschließend unterschiedlich spektroskopisch analysiert werden.

Sekundärionen-Massenspektrometrie

Bei der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) wird die Probe mit Cs^+ -Ionen gesputtert. Die dabei freigesetzten Ionen aus der Probe werden durch ein elektrisches Feld beschleunigt und anschließend in einem Massenspektrometer analysiert. Durch das kontinuierliche Sputtern wird immer mehr Material von der Probe abgetragen, wodurch die Tiefenverteilung des Wasserstoffs gemessen werden kann. Da bei einer SIMS-Messung nur ionisierte Atome detektiert werden können, muss das eigentliche Messsignal zur Bestimmung der absoluten Konzentration materialspezifisch kalibriert werden. Die SIMS-Messungen wurden durch einen externen Dienstleister durchgeführt. Die Auflösungsgrenze lässt sich durch den Einsatz des Wasserstoffisotops Deuterium (2H) statt reinem Wasserstoff (1H) entscheidend von etwa $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ auf bis zu $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ verbessern [94], da das entsprechende Hintergrundsignal aufgrund des seltener natürlich vorkommenden 2H deutlich geringer ist.

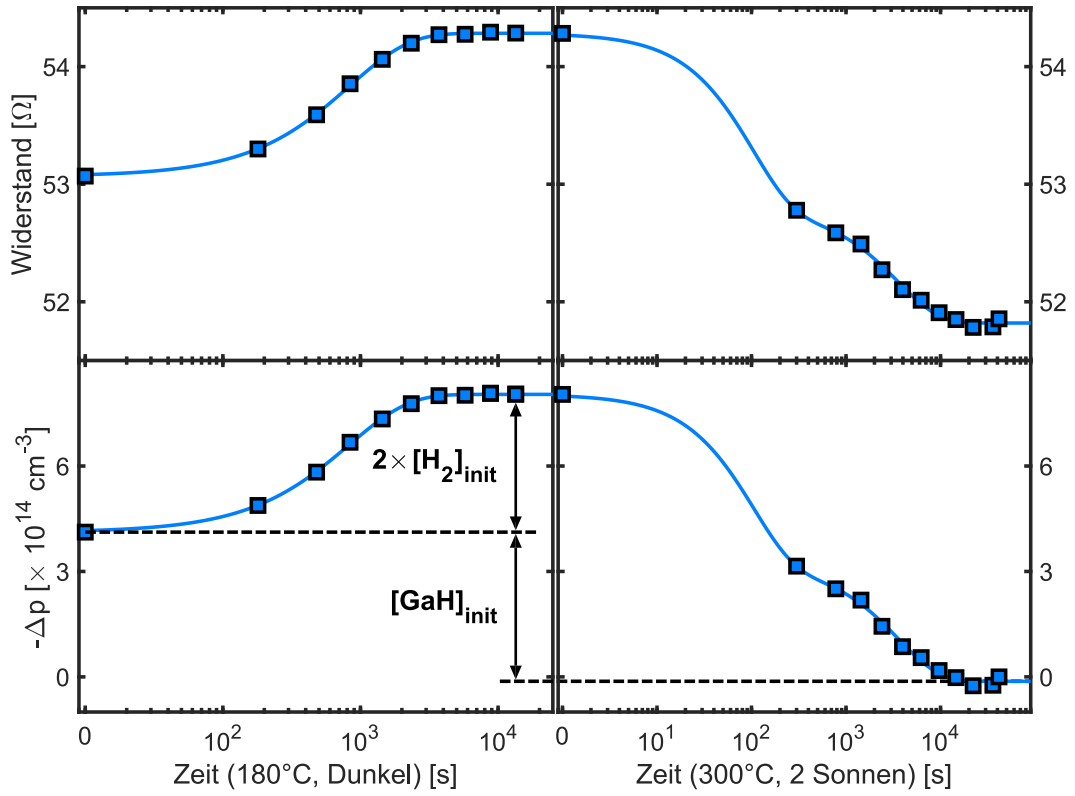


Abbildung 3.5: Verlauf des Widerstandes (oben) und der daraus berechneten Änderung in der GaH-Paarkonzentration (unten). Zunächst im Dunkeln bei 180 °C zur GaH-Paarkbildung. Anschließend werden die Paare bei 300 °C und einer Beleuchtung von etwa 2 Sonnen wieder aufgelöst. $[\text{GaH}]_{\text{init}}$ und $[\text{H}_2]_{\text{init}}$ ergeben sich aus den durch die entsprechenden Pfeile gekennzeichneten Hübe.

Optische Glimmentladungsspektroskopie

Nach einem ähnlichen Prinzip funktioniert auch die optische Glimmentladungsspektroskopie (GDOES: Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy). Hierbei wird ein Argonplasma zwischen einer Anode und der Probe gezündet. Die im Plasma enthaltenen Ar^+ -Ionen sputtern Atome aus der Probe. Diese sind aufgrund des Plasmas energetisch angeregt und geben überschüssige Energie in Form von Photonen ab. Diese für ein Element charakteristischen Wellenlängen werden anschließend dispersiv aufgespalten und auf jeweils einen Detektor fokussiert, welcher die Strahlungsintensität misst. Die Tiefeninformation bei der Messung kommt dadurch zu Stande, dass durch den Sputterprozess Stück für Stück Material von der Probe abgetragen wird. Die Tiefe ist somit proportional zur Messdauer und kann durch Bestimmung der Kratertiefe nach Abschluss der GDOES-Messung durch ein entsprechendes Messverfahren kalibriert werden.

3.3 Weitere Charakterisierungsmethoden

3.3.1 Lebensdauermessungen

Werden durch optische Anregungen zusätzliche Ladungsträger im Silizium erzeugt, führt dies zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit. Dabei gilt für die für die zusätzlichen Ladungsträger $\Delta n = \Delta p$, wobei Δn für die Konzentration der angeregten Elektronen und Δp für die der Löcher steht. Durch die Verwendung einer Spule, welche unterhalb der Probe platziert wird, lässt sich die Leitfähigkeit induktiv und somit ohne die Notwendigkeit einer elektrischen Kontaktierung der Probe messen. Die Messungen zur Bestimmung der Lebensdauer werden an einem „Sinton Instruments Lifetime Tester WCT-120“ durchgeführt. Dabei werden zusätzliche Ladungsträger durch einen Blitz angeregt und die darauf folgende Reaktion der Leitfähigkeit der Probe gemessen, woraus Δn bestimmt wird [95, 96]. Für die effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger τ_{eff} gilt im generalisierten Fall [97]:

$$\tau_{\text{eff}}(\Delta n) = \frac{\Delta n(t)}{G(t) - \frac{d\Delta n(t)}{dt}}. \quad (3.17)$$

Unter der Annahme, dass die Lebensdauer deutlich kürzer als die Änderung der Beleuchtungsintensität ist, lässt sich Gleichung (3.17) vereinfachen. Dabei ist die Generation G zu jeden Zeitpunkt näherungsweise konstant [97].

$$\tau_{\text{eff}}(\Delta n) = \frac{\Delta n}{G} \quad (3.18)$$

Dabei spricht man von der sogenannten quasi-Gleichgewichtszustand Photoleitfähigkeitsmessung, welche in der Regel mit dem Englischen Namen Quasi Steady State Photoconductance (QSSPC) bezeichnet wird.

Werden Proben mit hoher Ladungsträgerlebensdauer nur mit einem sehr kurzen Blitz angeregt, ist es ausreichend nur den Abfall von Δn zurück in den Gleichgewichtszustand zu betrachten. Dabei wird $G = 0$ angenommen. Es gilt [97]:

$$\tau_{\text{eff}}(\Delta n) = -\frac{d\Delta n(t)}{dt} \quad (3.19)$$

Man spricht in diesem Fall von der sogenannten transienten Messung.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen der Lebensdauer der Minoritätsladungsträger wurden alle bei der Temperatur der jeweiligen Degradation durchgeführt. Dafür wird ein spezieller Aufbau verwendet, in dem die Induktionsspule zur Leitfähigkeitsmessung in eine Heizplatte eingelassen ist. Durch diese wird die Probe auf der gewünschten Temperatur gehalten.

3.3.2 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ist ein Messverfahren zur Untersuchung optischer Eigenschaften von dünnen Schichten. Mit ihr lassen sich beispielsweise wellenlängenabhängige Brechungsindices und Schichtdicken bestimmen. Dafür wird linear polarisiertes Licht mit Anteilen senkrecht und parallel zur Einfallsebene an der Probe reflektiert und die Phasenverschiebung Δ sowie das Verhältnis zwischen den Amplituden Ψ der beiden Polarisationsrichtungen über einen Wellenlängenbereich gemessen. Um aus den Messwerten für Δ und Ψ nun die optischen Parameter der Schicht zu erhalten, wird die Probe durch ein mathematisches Modell beschrieben. Die optischen Parameter des Modells werden daraufhin an die Messwerte für Δ und Ψ angefitet.

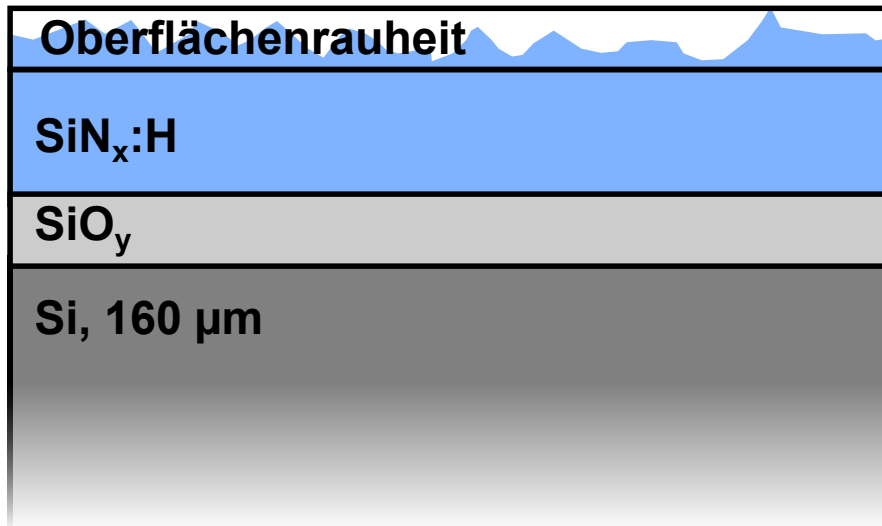


Abbildung 3.6: Verwendetes Schichtmodell zur Bestimmung der Dicke und des Brechungsindex der SiN_x:H-Schicht mittels Ellipsometrie.

In dieser Arbeit soll die Ellipsometrie dafür verwendet werden, um SiN_x:H-Schichten zu charakterisieren. Das hierfür verwendete Modell ist in Abbildung 3.6 zu sehen. Die Parameter für das Silizium und die darauf aufgewachsene, wenige Nanometer dicke SiO_y-Schicht sind im Auswertungsprogramm V.A.S.E für Windows enthalten. Die Parameter für die SiO_y-Schicht wurden auch von Herzinger et al. [98] veröffentlicht. Die SiN_x:H-Schicht wird durch einen Tauc-Lorentz-Oszillator [99] modelliert, woraus insbesondere die Schichtdicke und der Brechungsindex als Parameter bestimmt werden. Die Rauheit der Oberfläche wird näherungsweise als effektives Medium durch eine gleichteilige Mischung von Siliziumnitrid und Vakuum beschrieben [100, 101], dessen Dicke sich aus dem Fit ergibt.

3.4 Degradation bei konstanter Injektion

Typischerweise werden die Proben in Degradationsexperimenten, wie sie auch in dieser Arbeit durchgeführt werden, mit handelsüblichen Halogenstrahlern beleuchtet. Vorteilhaft dabei sind insbesondere die vergleichsweise geringen Materialkosten und die einfache Handhabung. Außerdem ist das durch die Halogenlampen emittierte Spektrum eines thermischen Strahlers dem Spektrum der Sonne ähnlich, was die Relevanz der entsprechenden Experimente für eine Anwendung in der Industrie erhöht.

Da sich die Lichtintensität der Halogenstrahler nicht verändern lässt, ohne auch dessen Spektrum nach dem Wien'schen Verschiebungsgesetz zu verändern, findet solch ein Degradationsprozess dann bei einer konstanten Beleuchtung statt. Das heißt, es wird zu jedem Zeitpunkt die selbe Menge an Überschussladungsträgern im Silizium erzeugt. Aufgrund der abnehmenden Lebensdauer der Minoritätsladungsträger durch die Bildung des LeTID-Defektes kommt es bei konstanter Ladungsträgergeneration also zu einer Abnahme der Überschussladungsträgerkonzentration Δn über den Verlauf des Degradationsprozess. Da die Bildung des LeTID-Defektes jedoch von der Ladungsträgerdichte abhängt [10], ist eine Änderung dieser während der Defektbildung hinderlich für eine saubere Auswertung. Um dieses Verhalten zu minimieren und die Parameter während der Degradation konstant zu halten, kommt in dieser Arbeit die von Graf et al. [102] entwickelte Methode der sogenannten isoinjektiven Degradation zum Einsatz. Dabei wird die Probe nicht mithilfe von Halogenlampen, sondern durch einen Laser mit einer Wellenlänge von 805 nm beleuchtet. Hier kommt ein Compact Evolution 150 von DILAS zum Einsatz, dessen Strahl auf eine Fläche von $6\text{ cm} \times 6\text{ cm}$ aufgeweitet wird, um die Probe vollflächig zu beleuchten. Die optische Ausgangsleistung des Lasers lässt sich im Bereich von etwa 6 W bis 160 W regeln. Während der Degradation wird die Ladungsträgerlebensdauer in regelmäßigen Abständen wie in Abschnitt 3.3.1 ermittelt. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer muss dies ebenfalls bei der Degradationstemperatur stattfinden. Anhand des ermittelten Werts für τ_{eff} und der Kalibration des Lasers, welche durch eine Referenzzelle ermittelt wird, wird anschließend die Laserleistung so eingestellt, dass Δn auf dem gewünschten Wert bleibt. Nachteil dieser Methode ist zum einen der deutlich komplexere Aufbau des Lasers im Vergleich zu den Halogenstrahlern. Weiterhin ist der Messprozess darauf ausgelegt, dass immer nur eine Probe gleichzeitig behandelt werden kann, da die Beleuchtungsintensität spezifisch auf die Lebensdauer der Probe eingestellt werden muss. Dies führt zu einem hohen zeitlichen Aufwand insbesondere bei Messreihen mit vielen Proben.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Korrelation zwischen LeTID und Wasserstoff

Wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, ist es bereits bekannt, dass Wasserstoff, welcher während des Feuerschritts aus der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht in das Silizium gelangt, einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung des LeTID-Defekt hat [7, 82]. Ziel dieses Kapitels ist nun, einen quantitativen Zusammenhang zwischen der maximalen Lebensdauer-äquivalenten Defektdichte $\Delta N_{\text{leq, max}}$ sowie den Konzentrationen der Wasserstoffspezies $[\text{GaH}]_{\text{init}}$ und $[\text{H}_2]_{\text{init}}$ in Gallium-dotiertem Silizium zu etablieren. Dafür werden Proben mit verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen hergestellt und diese jeweils anschließend isoinjektiv degradiert (siehe Abschnitt 3.4). Unter der Annahme, dass die Defektbildung mit konstanter Rate R_{deg} abläuft, werden die Messdaten der Lebensdauer mit der Exponentialfunktion

$$\tau(t) = \Delta\tau \cdot \exp(-R_{\text{deg}} \cdot t) + c \quad (4.1)$$

als Lösung einer Differenzialgleichung erster Ordnung angefitet, um $\tau(t=0) = \Delta\tau + c$ als Referenzwert der Lebensdauer für die Berechnung von ΔN_{leq} mittels Gleichung (2.14) zu erhalten. $\Delta N_{\text{leq, max}}$ ergibt sich dann als Fitparameter durch die Anpassung der Gleichung

$$\Delta N_{\text{leq}}(t) = \Delta N_{\text{leq, max}} \cdot (\exp(-R_{\text{deg}} \cdot t) - 1) \quad (4.2)$$

an die entsprechenden Daten für ΔN_{leq} . Der Verlauf der Lebensdauer, ausgewertet bei einer Ladungsträgerinjektion von $1,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und der daraus berechneten Defektdichte während einer beispielhaften Degradation ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

4.1.1 Variation der Feuertemperatur

Bei der kurzzeitigen Hochtemperaturbehandlung durch den Feuerschritt während der Probenpräparation verlieren die $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schichten Teile des in ihnen gespeicherten Wasserstoffs an ihre Umgebung [85, 103], welcher dabei auch das Silizium durchdringt [104]. Die Menge an Wasserstoff, welche während des Feuerschritts aus der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht in

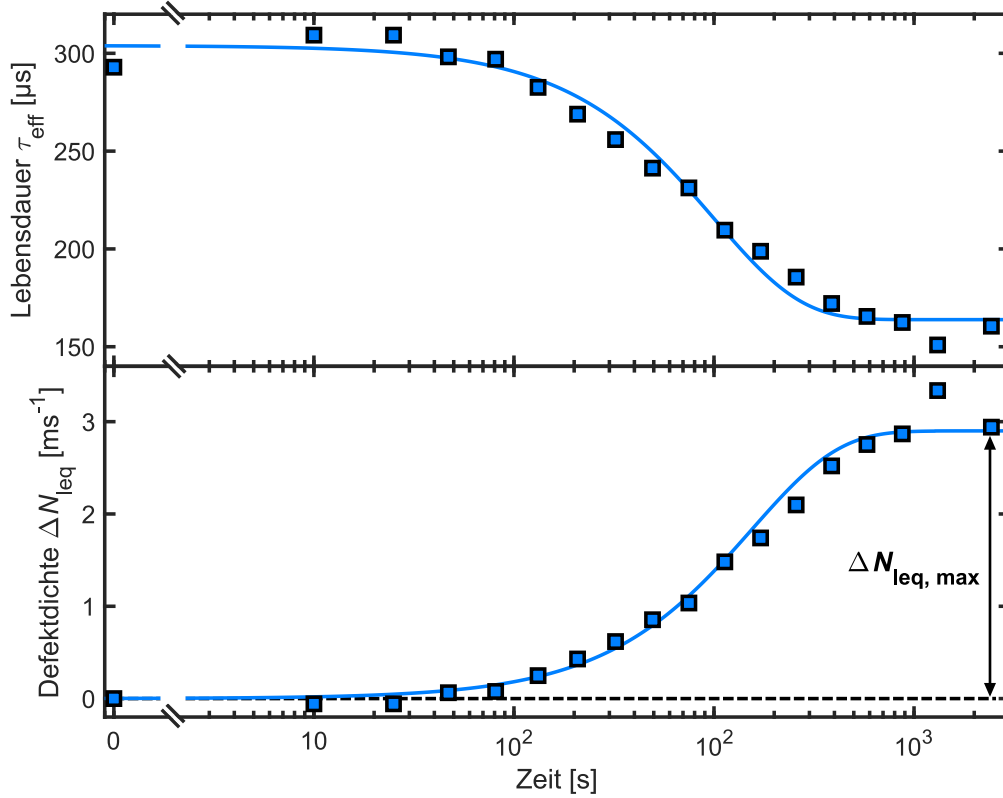


Abbildung 4.1: Beispielhafter Verlauf der Lebensdauer τ_{eff} , ausgewertet bei $\Delta n = 1,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und der daraus berechneten Lebensdauer-äquivalenten Defektdichte ΔN_{leq} während einer Degradation bei 120°C mit einer konstanten Ladungsträgerinjektion von $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

das Silizium gelangt, ist abhängig vom Temperaturprofil des Feuerschritts. Das Temperaturprofil und damit auch der Wasserstoffeintrag wird insbesondere durch die maximale Temperatur während des Feuerschritts sowie die Abkühlrate charakterisiert. Dabei führen hohe Peaktemperaturen zu einem hohen Verlust an Wasserstoff in der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht [80, 85], was einen höheren Wasserstoffeintrag zu Folge hat. Ein langsames Abkühlen führt hingegen zu einer geringen Wasserstoffkonzentration [9, 78], da der Wasserstoff in diesem Fall über einen längeren Zeitraum wieder aus dem Silizium entweichen kann. Diese Abhängigkeit soll sich hier zu Nutze gemacht werden, um durch eine Änderung der Maximaltemperatur im Feuerschritt Proben mit unterschiedlichen initialen Wasserstoffkonzentrationen herzustellen. Eine Auswahl der hierfür verwendeten Temperaturprofile des Gürtelofens ist in Abbildung 4.2 zu sehen. Zur Überwachung der Temperatur wird diese auf einem Dummywafer gemessen. Dabei ist wichtig, dass dieser die selben optischen Eigenschaften wie die eigentlichen Prozesswafer aufweist, da ein Unterschied hier

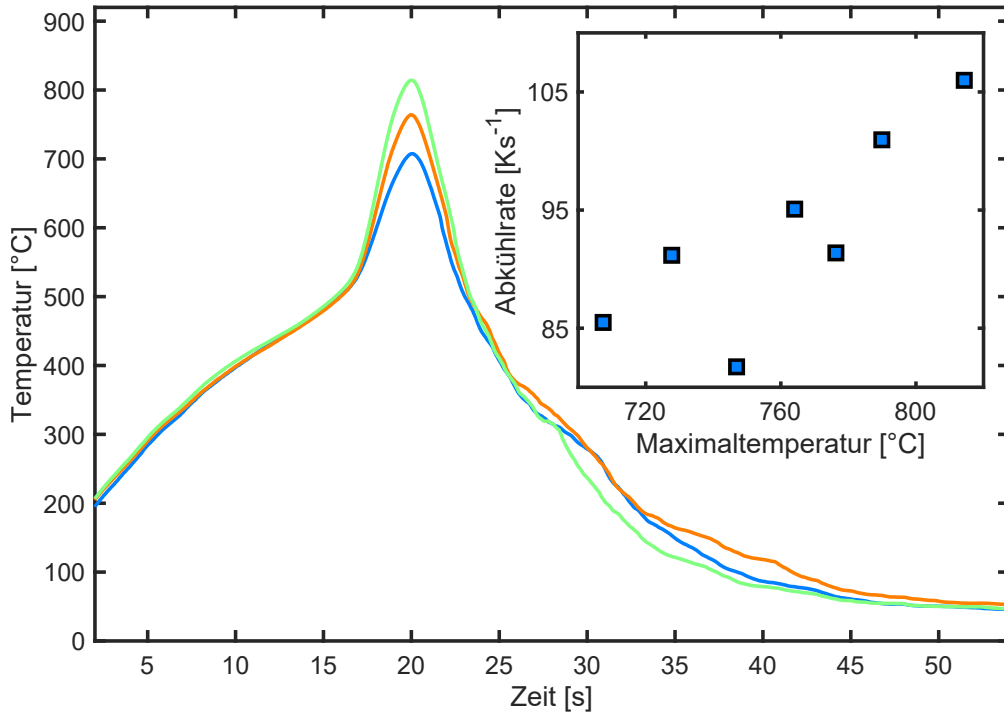


Abbildung 4.2: Beispielhafte Temperaturprofile des Feuerschritts, gemessen mittels k-Typ Thermoelement und Temperaturtracker auf einem Wafer für eingestellte Temperaturen von 780 °C, 830 °C und 865 °C. Mithilfe der linearen Fits an der abfallenden Flanke nach der Maximaltemperatur wird die jeweilige Abkühlrate bestimmt. Die Abhängigkeit der Abkühlrate von der Maximaltemperatur ist in dem kleinen Plot dargestellt.

zu einer veränderten Einkopplung von Strahlung führt, wodurch die Erwärmung des Wafer verändert werden kann. Zur Temperaturmessung wird auf der Probenoberseite des Dummywafer ein Typ-k Thermoelement zentriert und der Temperaturverlauf während des Feuerschritts aufgezeichnet. Die Abkühlrate wird durch einen linearen Fit auf der abfallenden Flanke in einem festen Bereich kurz nach dem Maximum bestimmt. Diese nimmt Werte zwischen 85 K s^{-1} im Falle der niedrigsten und 105 K s^{-1} bei der höchsten Peaktemperatur an.

Vorangegangene Experimente haben gezeigt, dass die Temperaturverteilung auf einem Wafer während des Feuerschritts nicht homogen ist, was zur Folge hat, dass der Wasserstoffeintrag und damit auch das Degradationsvermögen an verschiedenen Punkten auf einem Wafer unterschiedlich hoch ist [78]. Um möglichst homogene Proben zu erhalten, werden nach dem Feuerschritt jeweils zwei $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ große Proben symmetrisch

aus dem mittig vorderen Teil jedes Wafers geschnitten, sodass eine möglichst konstante Temperaturverteilung gewährleistet ist. Durch Messungen der Temperatur auf der Waferoberseite mit einem Thermoelement vom Typ k und einem Temperaturtracker konnte beobachtet werden, dass die gemessene Peaktemperatur während des Feuerschritts bei Prozessen mit den selben Parametern über ein Intervall von teilweise mehr als 15 K Breite streut. Um solche Variationen zu berücksichtigen, werden immer mehrere Wafer für eine bestimmte Peaktemperatur und den damit einhergehenden Wasserstoffgehalt prozessiert und gemessen.

Die zwei Schwesterproben aus dem selben Wafer werden jeweils zum einen dafür verwendet, um wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben die initiale Wasserstoffkonzentration zu bestimmen. Die jeweils andere Probe wird zur Bestimmung von $\Delta N_{\text{leq, max}}$ isoinjektiv mit $\Delta n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bei einer Temperatur von 120°C degradiert. Die Ergebnisse für $\Delta N_{\text{leq, max}}$ und die initialen Konzentrationen der Wasserstoffspezies $[\text{H}_2]_{\text{init}}$ und $[\text{GaH}]_{\text{init}}$ in Abhängigkeit der Peaktemperatur während des Feuerschritts sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Die in Abbildung 4.3 eingezeichneten Fehlerbalken in den Temperaturmessungen kennzeichnen jeweils das Intervall der maximalen Temperaturen auf der Waferoberseite, die bei mehreren Kontrollmessungen unter identischen Bedingungen auf einem Dummy-Wafer vor und nach dem eigentlichen Prozessschritt gemessen wurden. Der eigentliche Datenpunkt ist am arithmetischen Mittel dieser Messungen eingezeichnet. Die Streuung in den Werten für Defektdichte und Wasserstoffkonzentration bei der selben Temperatur wird, wie oben beschrieben, vor allem der Inhomogenität des Feuerofens zugeschrieben. Dennoch lässt sich für höhere Temperaturen ein Trend sowohl zu höheren maximalen Defektdichten als auch größeren Konzentrationen beider Wasserstoffspezies erkennen. Dieser Trend verläuft in allen drei Fällen ähnlich mit einer zunächst geringen Steigung, welche dann aber bei Temperaturen oberhalb von 760°C steiler wird.

Veränderung des Wasserstoffgehalts in der Siliziumnitridschicht

Die durch den Feuerschritt hervorgerufenen Veränderungen in der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht können, insbesondere im Hinblick auf den Wasserstoffgehalt, gut durch spektroskopische Messungen im Infrarotbereich mittels FTIR untersucht werden. Hierfür werden die Signale der Vibrationsmoden der Silizium-Wasserstoffbindung bei 2160 cm^{-1} sowie der Stickstoff-Wasserstoffbindung bei 3350 cm^{-1} betrachtet [84]. Damit der reine Einfluss der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht ungestört vom Si-Volumen betrachtet werden kann, wird von den FTIR-Spektren eine Referenzmessungen an unbeschichtetem Material abgezogen. Hierfür wurde die $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht mithilfe von Flusssäure zurückgeätzt. Anschließend wird die Absorp-

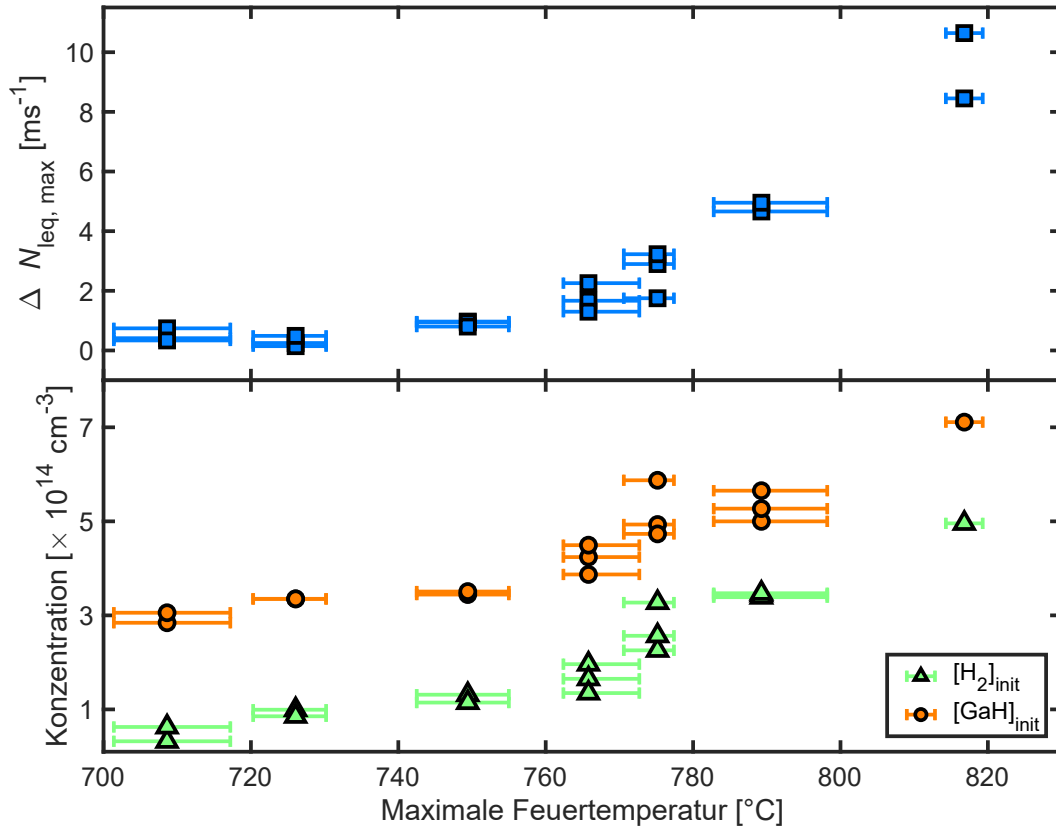


Abbildung 4.3: Einfluss der Peaktemperatur während des Feuerschritts auf $\Delta N_{\text{leq, max}}$ und die Konzentration der zwei Wasserstoffspezies (unten). Die Unsicherheitsbalken der Temperatur kennzeichnen die Spanne zwischen der minimalen und der maximalen gemessenen Temperatur, der Datenpunkt selber ist am arithmetischen Mittel eingezeichnet.

tion auf die mittels Ellipsometrie bestimmte Dicke der Nitridschichten normiert und eine Korrektur des Untergrundes durchgeführt. Dafür wird die Umgebung der Vibrationsmoden jeweils quadratisch angefitet und dieser Fit abgezogen. Die Bindungskonzentration ist dann proportional zur mittels numerischer Integration bestimmten Fläche unter dem entsprechenden Peak.

Die Größe dieser Flächen, getrennt dargestellt für N-H und Si-H Peaks in Abhängigkeit der Feuertemperatur ist Abbildung 4.4 zu entnehmen. Zusätzlich ist hier eine Vergleichsmessung an einer nicht gefeuerten Probe zu sehen. Im Falle der Si-H Bindung ist die Fläche unter dem Peak und damit die Bindungskonzentration sowohl im ungefeuerten Zustand als auch für alle Feuertemperaturen relativ konstant. Es ist jedoch auffallend,

dass es eine breite Streuung zwischen den bei der selben Temperatur gefeuerten Proben gibt. Diese Streuung ist in den Daten zur N-H Bindung ebenfalls ähnlich stark ausgeprägt. Jedoch ist hier ein deutlicher Unterschied zwischen der ungefeuerten und den gefeuerten Proben zu erkennen. Dies zeigt, dass die $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht während des Feuerschritts Wasserstoff verliert, welcher sich anschließend im Silizium ablagern kann. Die hier gezeigten Messungen legen nahe, dass dieser Wasserstoff hauptsächlich durch die Auflösung der N-H Bindung im $\text{SiN}_x\text{:H}$ freigesetzt wird. Einen Trend, dass bei höheren Feuertemperaturen mehr Wasserstoff aus dem $\text{SiN}_x\text{:H}$ entweicht [80] ist im Falle der N-H Bindung möglicherweise schwach sichtbar, lässt sich aber aufgrund der ausgeprägten Streuung nicht mit der nötigen Sicherheit bestätigen.

In einem weiteren Schritt lässt sich die Gesamtwasserstoffkonzentration im $\text{SiN}_x\text{:H}$ bestimmen. Dafür werden die Flächen unter den Peaks jeweils mit einem entsprechenden Faktor zur Kalibrierung [84] gewichtet und addiert. Die daraus resultierenden Werte sind in Abbildung 4.5 über der maximalen Feuertemperatur dargestellt. Auch hier ist lediglich ein Abfallen der Konzentration beim Vergleich zwischen den gefeuerten und der ungefeuerten Proben zu erkennen, ein möglicher abfallender Trend unter den gefeuerten Proben ist auch hier nicht erkennbar. Vergleicht man die absoluten Zahlen der Gesamtwasserstoffkonzentration im Silizium aus Abbildung 4.3 mit dem durch den Feuerschritt aus der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht entwichenen Wasserstoff, so stellt man fest, dass nur ein sehr geringer Anteil von etwa 0,3‰ des Wasserstoffs aus der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht in das Silizium gelangt. Dieser ergibt sich, wie hier beispielsweise für hohe Feuertemperaturen abgeschätzt, dadurch, dass aus der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht mit einer Dicke von $2 \times 60 \text{ nm}$ die Wasserstoffkonzentration wie in Abbildung 4.5 zu sehen um etwa $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ abnimmt. Der Zuwachs der Gesamtwasserstoffkonzentration in der $160 \mu\text{m}$ großen Probe beträgt hingegen ungefähr $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (siehe Abbildung 4.3). Daraus ergibt sich:

$$\frac{\Delta n_H(\text{Si})}{\Delta n_H(\text{SiN}_x : \text{H})} = \frac{160 \mu\text{m} \cdot 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}}{2 \cdot 60 \text{ nm} \cdot 1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}} \approx 0,27 \text{ ‰} \quad (4.3)$$

Die in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse der FTIR-Messungen weisen eine, auch im Vergleich mit den in Abbildung 4.3 dargestellten Ergebnissen vergleichsweise große Streuung zwischen den einzelnen Werten auf. Diese tritt insbesondere auch bei Proben auf, die gleichzeitig gefeuert wurden und die somit einem ähnlichen Temperaturprofil im Feuerofen ausgesetzt waren. Zur Erklärung dieses Verhaltens gibt es mehrere Möglichkeiten: Zum einen kann die Abscheidung der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht beziehungsweise die Wasserstoffkonzentration in dieser zwischen den einzelnen Proben bereits so inhomogen sein,

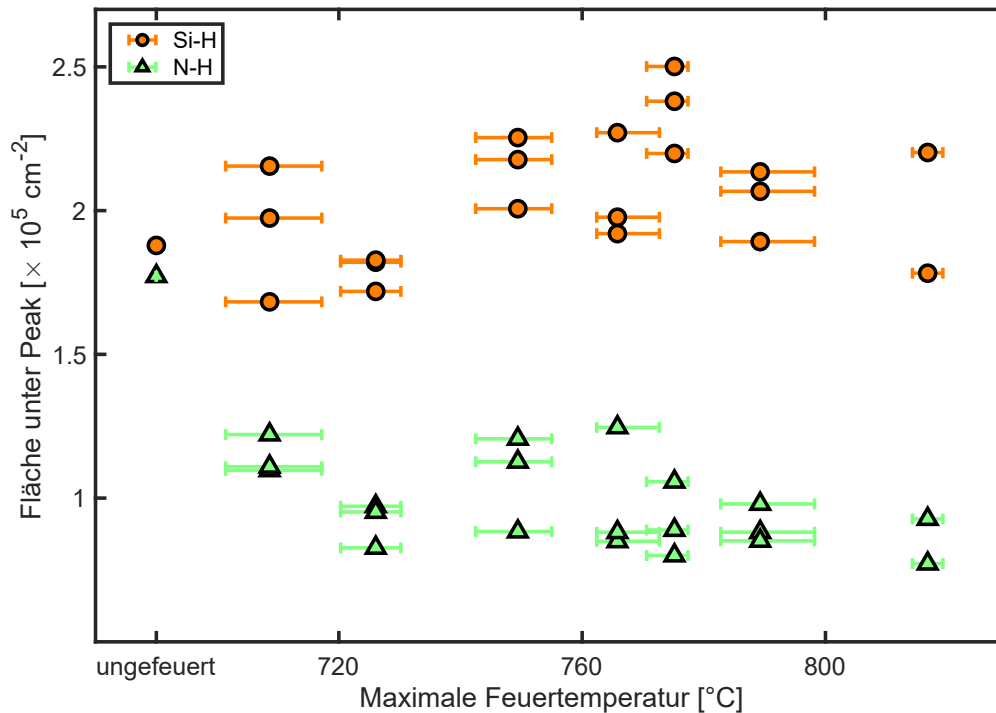


Abbildung 4.4: Fläche der unter den Absorptionspeaks der Si-H beziehungsweise N-H Bindungen als Maß für die jeweilige Bindungskonzentration in der Siliziumnitridschicht. Der Wasserstoff, welcher während des Feuerschritts aus der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht entweicht, entstammt demnach hauptsächlich der Auflösung der N-H Bindung.

dass allein dadurch die Unterschiede in den FTIR-Messungen erklärt werden können. Dagegen spricht jedoch, dass die mittels Ellipsometrie gemessenen Schichtdicken nur um etwa $\pm 5 \text{ nm}$ voneinander abweichen. Variationen des Brechungsindex wurden ebenfalls nicht festgestellt. Auch die Tatsache, dass die Nitridabscheidung bei allen Proben gleichzeitig erfolgt ist, macht eine entsprechende Variation unwahrscheinlich. Weiterhin kann diese Streuung auch eine Folge der bekannten und bereits weiter oben beschriebenen Inhomogenitäten im Feuerprozess sein und durch eine Schwankung im Temperaturprofil hervorgerufen werden. Außerdem besteht auch die Möglichkeit, dass die Abweichungen nicht durch eine Änderung der Bindungskonzentration, sondern als ein Artefakt der FTIR-Messung erklärt werden können.

4.1.2 Abhängigkeit der Defektdichte von der Wasserstoffkonzentration

In einem nächsten Schritt sollen nun die Ergebnisse der Probenpaare aus jedem Wafer miteinander verknüpft werden. Dafür werden in Abbildung 4.6 die initialen Konzentratio-

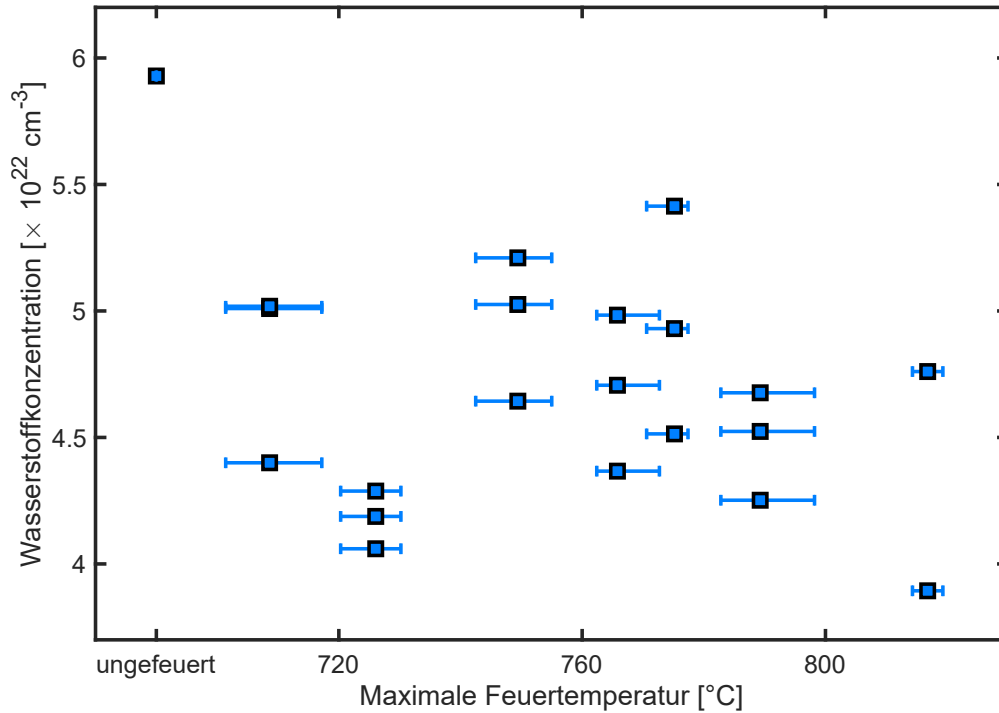


Abbildung 4.5: Mittels FTIR-Messung ermittelter Wasserstoffgehalt der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht. Die Berechnung des Wasserstoffgehalts erfolgt nach Landford und Rand [84].

nen an GaH-Paaren und H_2 -Dimeren über der entsprechenden maximalen Lebensdauer-äquivalenten Defektdichte aufgetragen. Auf den ersten Blick steigt die initiale Konzentration beider Wasserstoffspezies linear und mit ähnlicher Steigung mit $\Delta N_{\text{leq, max}}$ an. Im Fall von $[\text{H}_2]_{\text{init}}$ startet der lineare Trend ungefähr im Ursprung. Bei $[\text{GaH}]_{\text{init}}$ hingegen ist der y-Achsenabschnitt um etwa $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ zu höheren $[\text{GaH}]_{\text{init}}$ hin verschoben. Das würde bedeuten, dass eine Konzentration von bis zu $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ GaH-Paaren im Silizium vorhanden sein kann, ohne dass eine Degradation beobachtet wird.

Die Tatsache, dass es solch einen Grundstock an GaH-Paaren gibt, welche nicht zur Bildung des LeTID-Defekts beitragen, scheint unrealistisch. Bei den Wasserstoffdimeren hingegen ist keine Verschiebung des Trends zu beobachten. In guter Näherung verläuft die Trendlinie durch den Ursprung. Aus diesem Grund liegt die Vermutung nahe, dass $[\text{H}_2]_{\text{init}}$ für die Ausbildung des LeTID-Defekts benötigt wird. Dies bestätigt eine entsprechende Vermutung, welche bereits von Hammann et al. [57] geäußert wurde. Außerdem lässt sich wie im folgenden Abschnitt 4.1.3 beschrieben das Verhalten von $[\text{GaH}]_{\text{init}}$ als

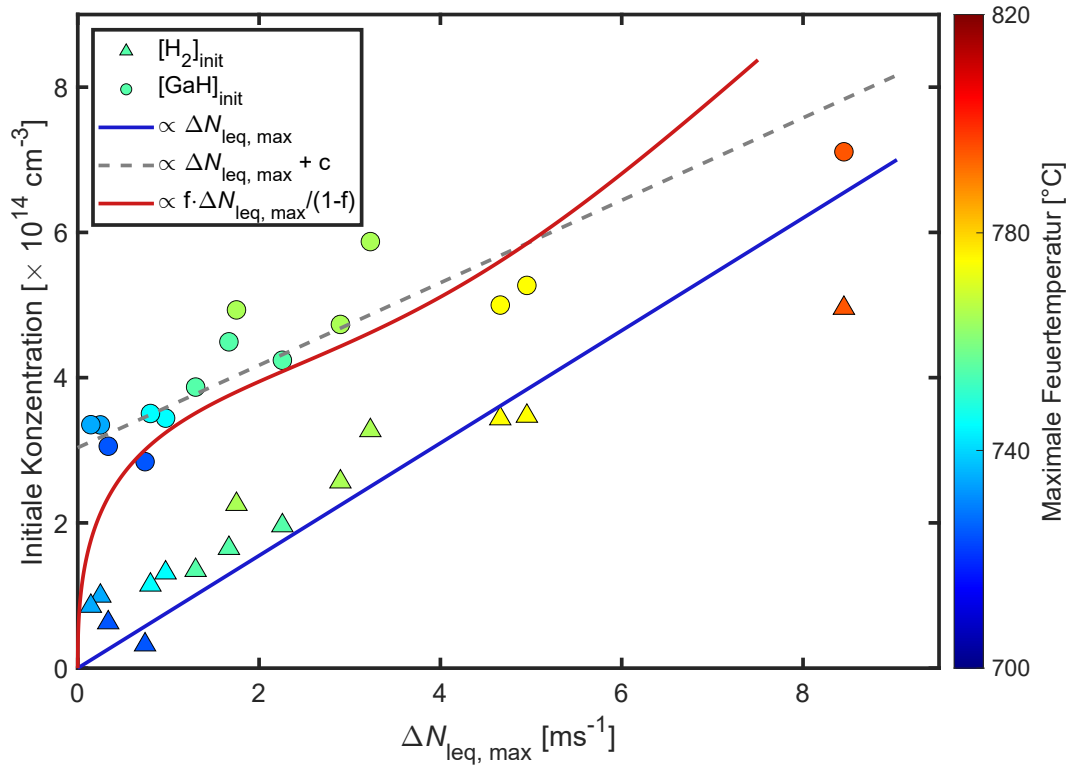


Abbildung 4.6: Abhängigkeit der initialen Konzentrationen der Wasserstoffspezies $[H_2]_{\text{init}}$ und $[GaH]_{\text{init}}$ von der maximalen Lebensdauer-äquivalenten Defektdichte $\Delta N_{\text{leq, max}}$. Für $[H_2]_{\text{init}}$ wird ein linearer Zusammenhang angenommen (blaue Kurve), der Verlauf für $[GaH]_{\text{init}}$ (rote Kurve) folgt dann aus den Überlegungen zum variablen Verhältnis zwischen $[GaH]_{\text{init}}$ und $[H_2]_{\text{init}}$ aus Abschnitt 4.1.3.

Folge des linearen Zusammenhangs zwischen $\Delta N_{\text{leq, max}}$ und $[H_2]_{\text{init}}$ erklären. Dieser ist in Abbildung 4.6 bereits als rote Kurve eingezeichnet.

4.1.3 Verhältnis zwischen den Konzentrationen der Wasserstoffspezies

Der initiale Gesamtwasserstoffgehalt $[H]_{\text{ges}}$, welcher direkt nach dem Feuerschritt im Silizium vorhanden ist, setzt sich sowohl aus GaH-Paaren als auch aus H_2 -Dimeren zusammen. Es gilt daher also

$$[H]_{\text{ges}} = [GaH]_{\text{init}} + 2 \times [H_2]_{\text{init}}. \quad (4.4)$$

Dabei sind $[GaH]_{\text{init}}$ und $[H_2]_{\text{init}}$ nicht unabhängig voneinander. Vielmehr bildet sich zwischen den beiden Wasserstoffspezies ein Gleichgewicht aus, in dem der Anteil der

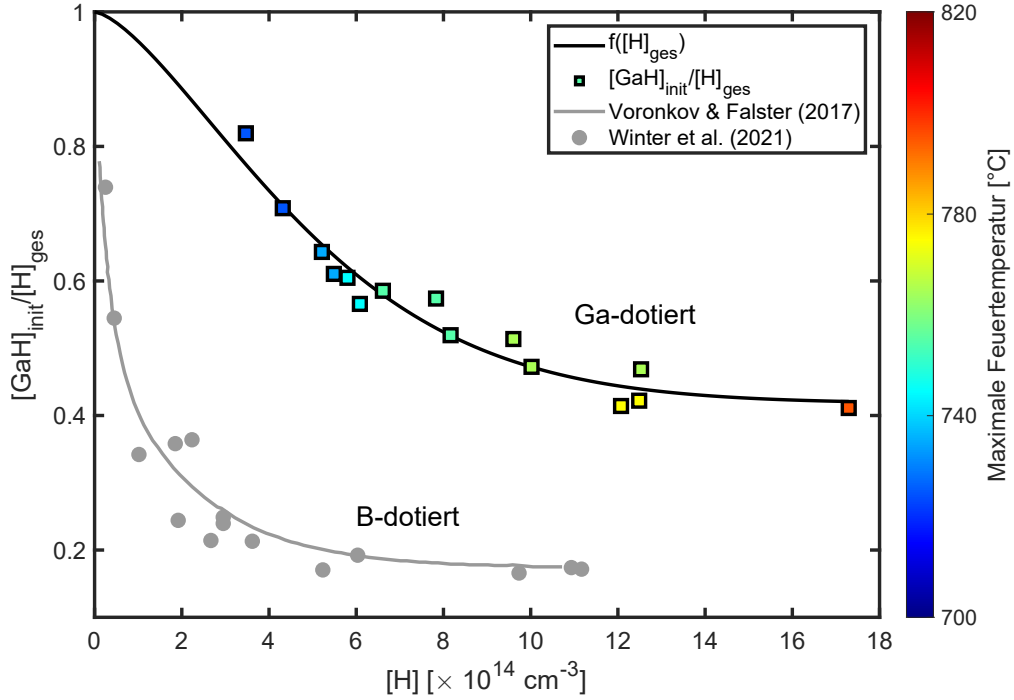


Abbildung 4.7: Abhängigkeit des Anteils initialer Gallium-Wasserstoff-Paare vom gesamten Wasserstoffgehalt. Als Vergleich zu Bor-dotiertem Material sind entsprechende Messwerte von Winter et al. [105] so wie eine theoretisch berechnete Kurve von Voronkov und Falster [48] eingezeichnet.

jeweiligen Spezies von weiteren Faktoren wie insbesondere der Gesamtwasserstoffkonzentration $[H]_{\text{ges}}$ abhängt. Das entsprechende Verhalten im Fall von Galliumdotierung ist, anhand der Daten aus dem vorherigen Abschnitt, in Abbildung 4.7 dargestellt. Hier ist der Anteil der GaH-Paare $f = [GaH]_{\text{init}}/[H]_{\text{ges}}$ in Abhängigkeit des Gesamtwasserstoffgehalts $[H]_{\text{ges}}$ zu sehen, welcher mit zunehmendem Gesamtwasserstoffgehalt von etwa 0,8 auf einen Grenzwert von etwa 0,4 absinkt. Zusätzlich zu den Daten ist in Abbildung 4.7 ebenfalls die empirisch ermittelte Funktion

$$f([H]_{\text{ges}}) = \frac{1 - d}{\exp(b \cdot [H]_{\text{ges}}^2)} \quad (4.5)$$

dargestellt, welche das Verhalten des Quotienten $f = [GaH]_{\text{init}}/[H]_{\text{ges}}$ modellieren soll. Die Parameter b und d in Gleichung (4.5) werden hierfür entsprechend angepasst. Obwohl die Daten gut durch Gleichung (4.5) beschrieben werden können, ist der exakte Verlauf bei Wasserstoffkonzentrationen $< 4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ aufgrund fehlender Daten in diesem Bereich lediglich eine Vermutung. Es ist jedoch offensichtlich, dass $[GaH]_{\text{init}}/[H]_{\text{ges}}$ nicht

größer als eins werden kann.

Der Einfluss weiterer Faktoren neben der Gesamtwasserstoffkonzentration auf den Anteil der Paare ist bislang noch nicht untersucht. Naheliegende Abhängigkeiten gibt es beispielsweise bezüglich des Dotierstoffs: Der Verlauf des Anteils der Paare in Abhängigkeit des Gesamtwasserstoffs bei Gallium-Dotierung ist dem im Fall von Bor-Dotierung ähnlich, jedoch sind in Gallium-dotiertem Silizium deutlich mehr Paare vorhanden. Auch eine Abhängigkeit des Quotienten von der Konzentration des entsprechenden Dotierstoffs ist naheliegend. Möglicherweise spielt auch der Feuerschritt, insbesondere mit der Abkühlrampe eine wichtige Rolle, da hier eine Ausdiffusion von Wasserstoff aus dem Silizium stattfindet [78]. Über die Abkühlraten der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten und gemessenen Proben gibt es jedoch keine direkte Kontrolle, da diese insbesondere durch unterschiedliche Maximaltemperaturen bei gleicher Durchlaufgeschwindigkeit durch den Gürtelofen bestimmt werden. Für die in dieser Arbeit verwendeten Temperaturen unterscheiden sich die Abkühlraten um bis zu 20 K s^{-1} . Weiterhin ist auch zu beachten, dass Wasserstoff über verschiedene Reaktionen aus der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht freigesetzt wird und somit zunächst atomar oder als H_2 -Dimer vorliegen kann [85, 106, 107]. Dies unterstreicht ebenfalls, dass das Verhältnis zwischen den initialen Konzentrationen $[\text{GaH}]_{\text{init}}$ und $[\text{H}_2]_{\text{init}}$ aufgrund von unterschiedlich schnell ablaufenden Reaktionen durch das Temperaturprofil des Feuerschritts beeinflusst werden kann.

Vergleich mit Bor-Dotierung

In Abbildung 4.7 sind zusätzlich zu den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Daten aus Gallium-dotiertem Silizium zum Vergleich auch Daten für den Anteil der Akzeptor-Wasserstoff-Paare in Bor-dotiertem Material dargestellt. Dies sind zum einen experimentell ermittelte Daten von Winter et al. [108] sowie eine theoretisch bestimmte Kurve von Voronkov und Falster [48], welche untereinander gut in Übereinstimmung gebracht werden können. Verglichen mit Gallium-Dotierung ist der Anteil der Akzeptor Wasserstoff-Paare in Bor-dotiertem Silizium im hier betrachteten Fall deutlich geringer. Dass sich in Gallium-dotiertem Silizium ein größerer Anteil des Wasserstoffs an die Akzeptoren bindet, kann auch mit der geringeren Aktivierungsenergie der Paarbildung verglichen mit Bor [58] zusammenhängen. Als Konsequenz, dass in Gallium-dotiertem Silizium ein größerer Anteil des Wasserstoffs eine Paarbindung mit dem Akzeptor eingeht, steht hier auch weniger Wasserstoff in Form von H_2 zur Verfügung. Da jedoch die Wasserstoff-Dimere und nicht die Akzeptor-Wasserstoff-Paare relevant für die Defektbildung sind, kann dies

erklären, warum es unter den entsprechenden Bedingungen zu einer stärker ausgeprägten Degradation in Bor-dotiertem Material kommen kann [68].

Abhängigkeit zwischen Paarkonzentration und maximaler Defektdichte

Ausgehend von der Annahme aus Abschnitt 4.1.2, dass der Defekt linear mit $[\text{H}_2]_{\text{init}}$ skaliert, also $\Delta N_{\text{leq, max}} \propto [\text{H}_2]_{\text{init}}$, lässt sich nun mit Hilfe der Gleichung (4.4) eine Abhängigkeit zwischen $\Delta N_{\text{leq, max}}$ und $[\text{GaH}]_{\text{init}}$ herstellen:

$$\Delta N_{\text{leq, max}} \propto \frac{1}{2} ([\text{H}]_{\text{ges}} - [\text{GaH}]_{\text{init}}). \quad (4.6)$$

Unter Einbezug des Verhältnisses $f = [\text{GaH}]_{\text{init}}/[\text{H}]_{\text{ges}}$ vereinfacht sich dies zu

$$\Delta N_{\text{leq, max}} \propto \frac{1}{2} [\text{GaH}]_{\text{init}} (f^{-1} - 1), \quad (4.7)$$

woraus sich schlussendlich folgende, bereits in Abbildung 4.6 dargestellte Abhängigkeit zwischen $[\text{GaH}]_{\text{init}}$ und $\Delta N_{\text{leq, max}}$ ergibt:

$$[\text{GaH}]_{\text{init}} \propto \frac{f \cdot \Delta N_{\text{leq, max}}}{(1 - f)}. \quad (4.8)$$

Das Verhältnis f wird dabei durch die in Abbildung 4.7 dargestellte empirische Funktion bestimmt. Der resultierende Verlauf von $[\text{GaH}]_{\text{init}}$ in Abhängigkeit von $\Delta N_{\text{leq, max}}$ startet nun ebenfalls am Ursprung. Dies ist eine Folge davon, dass f so gewählt wird, dass es für kleine Wasserstoffkonzentrationen gegen eins läuft. Anschließend steigt die Kurve zunächst steil an bevor sie abflacht und annähernd linear verläuft. In diesem Bereich mittlerer Wasserstoffkonzentrationen stimmt der hier berechnete Verlauf relativ gut mit den gemessenen Datenpunkten überein. Bei Defektdichten von etwa 5 ms^{-1} knickt die berechnete Kurve nach oben ab. Insbesondere zum letzten Datenpunkt bei etwa $8,5 \text{ ms}^{-1}$ gibt es eine große Abweichung. Diese ist jedoch auch bei $[\text{H}_2]_{\text{init}}$ und der dazugehörigen Trendlinie der Fall. Da es im Bereich hoher Defektdichten beziehungsweise Wasserstoffkonzentrationen keine weiteren Datenpunkte gibt, lassen sich keine belastbare Aussagen treffen.

Die in diesem Abschnitt präsentierten Daten zeigen, dass ein Feuerschritt bei möglichst niedrigen Temperaturen in doppelter Hinsicht vorteilhaft für die Vermeidung von LeTID ist. Zunächst reduziert eine geringe Maximaltemperatur während des Feuerschritts den Wasserstoffeintrag aus der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht. Je geringer die Konzentration von Wasserstoff

im Silizium ist, desto mehr wird die Bildung von GaH-Paaren bevorzugt. Diese Spezies trägt, im Gegensatz zu den H₂-Dimeren jedoch nicht direkt zur Defektbildung bei.

4.2 Einfluss der Degradationsbedingungen

In dem vorangegangenen Abschnitt dieser Arbeit wurde eine Korrelation zwischen der initialen Konzentration zweier Wasserstoffspezies und dem Degradationsvermögen einer Probe, quantifiziert durch die maximale Lebensdauer-äquivalente Defektdichte $\Delta N_{\text{leq, max}}$ etabliert. Dabei wurden bisher nur die initialen Konzentrationen $[\text{GaH}]_{\text{init}}$ und $[\text{H}_2]_{\text{init}}$ direkt nach dem Feuerschritt betrachtet. Es ist jedoch bereits bekannt, dass es unter entsprechenden Bedingungen bezüglich Temperatur und Beleuchtung zu einer Bildung oder Auflösung der GaH-Paare kommen kann [6, 58]. Sollte diese Dynamik in signifikantem Ausmaß auch unter den in Abschnitt 4.1 gewählten Degradationsbedingungen ($\Delta n = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $T = 120^\circ\text{C}$) auftreten, kann dies zu einer Veränderung der Konzentrationen beider Wasserstoffspezies führen, was wiederum den Degradationsprozess und $\Delta N_{\text{leq, max}}$ beeinflusst. Aus diesem Grund soll nun das Verhalten der Paarkonzentration während der Degradation sowohl bei unterschiedlichen Injektionen als auch bei verschiedenen Temperaturen untersucht werden. Durch die Untersuchungen der Degradation in einem weiten Bereich an Injektionen und Degradationstemperaturen können ebenfalls weitere Erkenntnisse über den Defekt wie die Injektions- und Temperaturabhängigkeit gewonnen werden. Aus letzterer lässt sich im Anschluss die Aktivierungsenergie berechnen.

Um Defektdichte und GaH-Paarkonzentration während der Degradation miteinander zu verknüpfen, wird nun während dieser nach jeder Messung der Lebensdauer auch der Widerstand der Probe gemessen. Aus der Änderung dieser Widerstände über den Verlauf der Degradation kann, wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben, auf die Änderung der Konzentration der GaH-Paare geschlossen werden. Diese Messungen werden bei 120°C im Dunkeln sowie für Injektionen zwischen $7,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ und $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ durchgeführt. Außerdem wird bei einer Injektion von $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ die Temperatur zwischen 100°C und 180°C variiert.

4.2.1 Einfluss der Injektion

Zunächst soll der Einfluss der Ladungsträgerinjektion auf die LeTID-Defektdichte ΔN_{leq} untersucht werden. Hierfür wurden die Proben bei jeweils einer Injektion zwischen $7,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ und $3,6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und einer Temperatur von 120°C degradiert. Zusätzlich

wurde eine Probe ohne Beleuchtung bei einer Temperatur von ebenfalls 120 °C behandelt. Dafür wird die Lebensdauer im Verlauf der Degradation gemessen und bei einer Injektion von $\Delta n = 1,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ausgewertet. Anschließend wird die Lebensdauer-äquivalente Defektdichte nach Gleichung (2.14) bestimmt.

Der Verlauf der Defektdichte entsteht aus der Überlagerung der Degradations- und der Regenerationsprozesse, welche jeweils durch eine Exponentialfunktion mit der Rate $R_{\text{reg/deg}}$ und dem mit der Amplitude skalierenden Vorfaktor $N_{\text{reg/deg}}$ beschrieben werden kann. So erhält man

$$\Delta N_{\text{leq}} = N_{\text{deg}} \cdot \exp(-R_{\text{deg}} \cdot t) - N_{\text{reg}} \cdot \exp(-R_{\text{reg}} \cdot t) + c \quad (4.9)$$

als Fitfunktion der Defektdichte, wobei die konstante Verschiebung mit $c = N_{\text{reg}} - N_{\text{deg}}$ so gewählt wird, dass die aus der Definition der Defektdichte folgende Bedingung $\Delta N_{\text{leq}}(0) = 0$ erfüllt ist.

Im Fall der im Dunkeln behandelten Probe verändert sich die Defektdichte über den beobachteten Zeitraum kaum. Ob hier eine geringe Degradation auftritt, lässt sich aufgrund der Streuung der einzelnen Messwerte nicht mit der notwendigen Sicherheit bestimmen. Messungen an Bor-dotierten Proben legen jedoch auch eine Degradation im Dunkeln mit einer ähnlichen Amplitude wie unter Beleuchtung nahe. Die entsprechende Degradation [66] wurde jedoch bei einer deutlich höheren Temperatur von 175 °C durchgeführt. Weitere Untersuchungen bei 140 °C [71, 109] zeigen eine Degradation im Dunkeln erst deutlich später, außerhalb des hier betrachteten Bereichs.

Wie im nächsten Abschnitt 4.2.2 gezeigt wird, verschiebt sich die Degradation bei höheren Temperaturen zu früheren Zeiten und läuft schneller ab. Es ist deshalb möglich, dass auch im Dunkeln die Temperatur die Geschwindigkeit der Degradation beeinflusst und somit das Maximum der Degradation aus dem in Abbildung 4.8 betrachteten Bereich schiebt. Die Möglichkeit, dass es zum Beispiel aufgrund eines fundamentalen Unterschieds zwischen den Dotierstoffen Bor und Gallium in dem hier dargestellten Fall keine oder nur eine minimale Degradation auftritt kann aufgrund der vorliegenden Daten jedoch noch nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Betrachtet man das Maximum der Degradation in Abhängigkeit der Injektion, ist zum einen eine Abnahme der Amplitude als auch eine Verschiebung des Maximums zu frü-

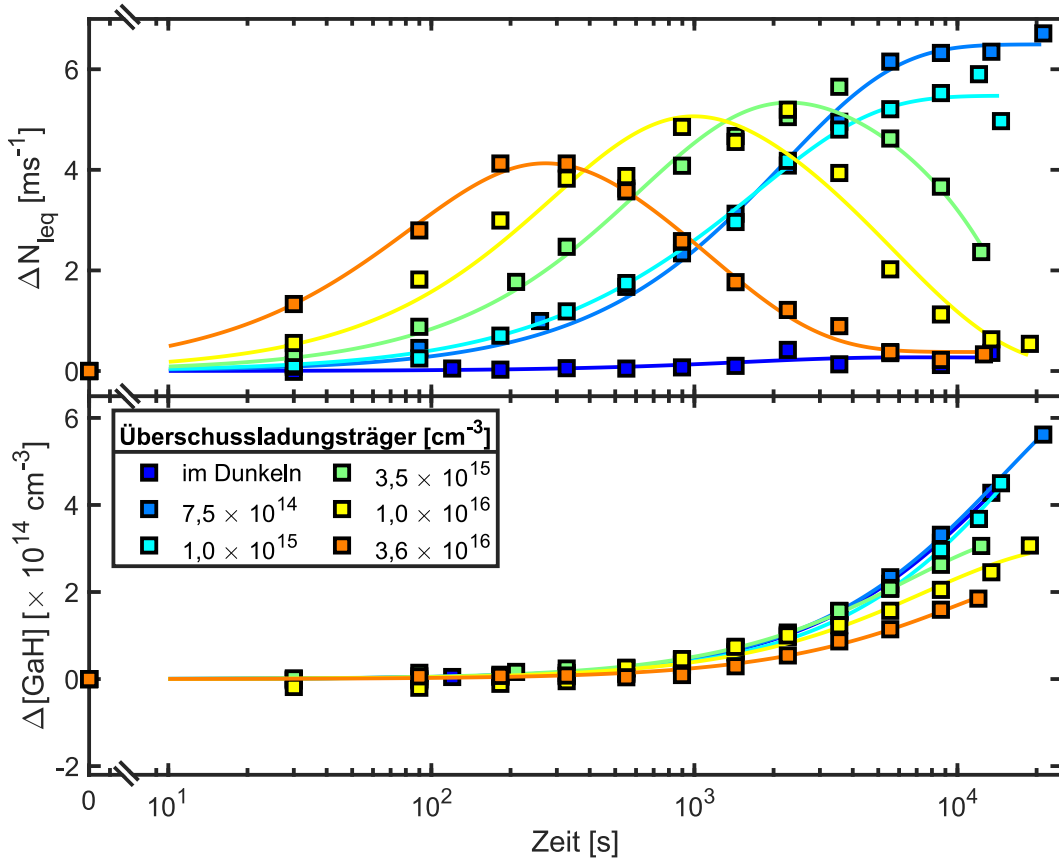


Abbildung 4.8: Verhalten der Lebensdauer-äquivalenten Defektdichte ΔN_{leq} und der $[\text{GaH}]_{\text{init}}$ -Paarkonzentration während der Degradation bei verschiedenen, aber jeweils konstanten Injektionen. Eine Probe wurde außerdem nicht beleuchtet. Die Temperatur der Degradation beträgt bei allen Proben 120 °C. die Auswertung der Defektdichte erfolgt bei $1,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

heren Zeiten zu erkennen. Ein bei höheren Injektionen schneller verlaufender Degradationsprozess wurde ebenfalls von Vargas et. al [71] beobachtet. Dieses Verhalten zeigt, dass Minoritätsladungsträger entscheidend an der Defektbildung beteiligt sind [72]. Eine Änderung im Verhältnis der Raten R_{deg} und R_{reg} zueinander [71] kann bei entsprechender Überlagerung von Degradation und Regeneration eine Abnahme des Maximums in Abbildung 4.8 grundsätzlich erklären. Aufgrund fehlender Daten für die Regeneration lässt sich dies allerdings nicht mit Sicherheit darauf zurückführen. Möglich ist außerdem eine Injektionsabhängigkeit des Vorfaktors N_{deg} , welcher die Amplitude skaliert.

Neben der Defektdichte wurde während des Degradationsprozesses die Änderung der GaH-Paarkonzentration mittels Widerstandsmessungen bestimmt. Diese steigt für alle

zunächst betrachteten Injektionen bis $3,6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ während der gesamten Degradation kontinuierlich an. Dieser Anstieg ist zunächst für alle Beleuchtungsintensitäten sehr schwach ausgeprägt. Erst nach einer Behandlungsdauer von mehr als 10^3 s wird der Verlauf der Kurven steiler. Die nur im Dunklen behandelte Kurve weist hierbei die größte Steigung auf. Die mit einer Injektion von $7,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ beziehungsweise $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ behandelten Proben folgen diesem Trend im beobachteten Zeitfenster weitgehend. Bei höheren Injektionen gewinnt die Auflösung der GaH-Paare gegenüber deren Bildung an Dominanz, was sich durch die Absenkung des Gleichgewichtswert der Paarkonzentration zeigt [6]. Dieses Verhalten lässt sich in Abbildung 4.8 durch das stärkere Abflachen der GaH-Konzentration für höhere Injektionen erkennen. Es lässt sich schlussfolgern, dass insbesondere auch unter den Degradationsbedingungen wie sie bei den Messungen aus Abschnitt 4.1 verwendet worden sind, die Konzentration der Wasserstoff-Dimere im Silizium während der Degradation nicht durch eine Auflösung der GaH-Paare erhöht wird. Vielmehr ist das Gegenteil der Fall und die Bildung der GaH-Paare senkt die Konzentration der Dimere. Eine Abnahme der Dimerkonzentration im Silizium ist bezüglich der Vermeidung von LeTID von Vorteil, da diese, wie in Abschnitt 4.1.2 gezeigt, die relevante Wasserstoffspezies für die Entstehung des LeTID-Defekts ist. Es kann daher sinnvoll sein, möglichst viele GaH-Paare im Silizium zu erzeugen, um die H_2 -Konzentration zu verringern. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass es einen von den Degradationsbedingungen abhängigen Gleichgewichtszustand gibt, oberhalb dessen sich die GaH-Paare auch wieder auflösen können.

Temperaturabweichungen bei hohen Injektionen

Zwei weitere Proben wurden unter sehr hohen Injektionen von $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ beziehungsweise $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ degradiert. Der Verlauf von $\Delta N_{\text{leq, max}}$ und der Paarkonzentration während der Degradation ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Das Verhalten der Defektdichte folgt hierbei den oben beschriebenen Trends für Position und Amplitude des Degradationsmaximums. Im Verlauf der GaH-Paarkonzentration zeigt sich allerdings ein deutlicher Unterschied zu den restlichen Daten. Nach einer Messdauer von etwa $3 \times 10^2 \text{ s}$ ist ein Minimum in der Paarkonzentration zu erkennen, welches für eine Auflösung der GaH-Paare gegenüber dem Ausgangszustand spricht. Im weiteren Verlauf steigt die Paarkonzentration wieder an und erreicht am Ende des betrachteten Zeitraums bereits den Gleichgewichtszustand knapp über dem Ausgangszustand.

Messungen der Temperatur auf der Probenoberseite mit einem Typ-k Thermoelement zeigen jedoch, dass diese deutlich über den 120°C liegt, die für die Degradation nor-

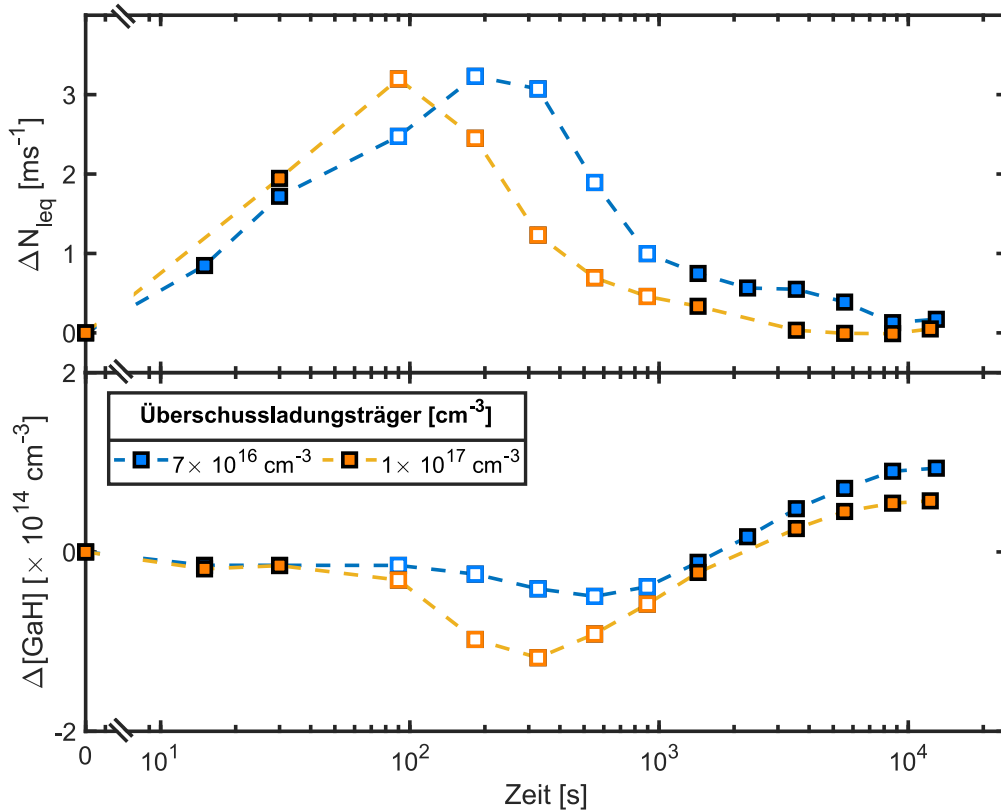


Abbildung 4.9: Verlauf von Defektdichte und initialer Gallium-Wasserstoff-Paarkonzentration bei Degradation mit einer Injektion von 7×10^{16} cm⁻³ und 1×10^{17} cm⁻³. Weiß gefüllte Datenpunkte markieren Werte, bei denen die Degradationstemperatur von 120 °C aufgrund starker Beleuchtung deutlich überschritten wurde. Die gestrichelten Linien dienen der Übersichtlichkeit.

malerweise verwendet wurde. Es sind genau die Datenpunkte von diesen Änderungen in der Temperatur betroffen, die nach den Maxima der Degradation liegen, da hier eine hohe Laserleistung benötigt wird, um die geforderte hohe Injektion trotz der geringen Lebensdauer der Ladungsträger zu erzielen. Da diese Temperaturabweichungen bei jeweils nur wenigen Datenpunkten genau im Bereich der Minima der GaH-Konzentration auftreten, kann dieser Effekt nicht eindeutig der erhöhten Injektion zugeordnet werden. Es ist ebenso möglich, dass für diese Auflösung der GaH-Paare eine Kombination aus hoher Temperatur und Injektion nötig ist.

4.2.2 Einfluss der Degradationstemperatur

In einem nächsten Schritt wird bei einer gleichbleibenden Injektion von $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ die Degradationstemperatur in einem Bereich zwischen 100°C und 180°C variiert. Die Defektdichte wurde auch hier nach Gleichung (4.9) angefügt. Aus den in Abbildung 4.10 dargestellten Daten ist zu erkennen, dass eine erhöhte Temperatur das Maximum der Degradation ebenfalls nach vorne verschiebt. Das Maximum ist bei allen Temperaturen ähnlich stark ausgeprägt. Ein Trend ist hier nicht zu erkennen. Der untere Teil in Abbildung 4.10 zeigt, dass auch bei einer Variation der Temperatur keine Auflösung der GaH-Paare stattfindet. Mit steigender Temperatur beginnt der Prozess der Paarbildung deutlich früher. Im Falle der höchsten Temperatur von 180°C ist sogar der Gleichgewichtszustand zu erkennen.

Vergleich zwischen Defekt- und Paarbildungsdynamik

Ein Vergleich der Paarbildungsdynamik der Gallium-Wasserstoff-Paare mit der Dynamik der LeTID-Defektbildung kann Aufschluss geben, inwiefern diese beiden Prozesse zusammenhängen oder ob sie nur unter ähnlichen Bedingungen ablaufen. In Abbildung 4.10 ist beispielsweise bei den Temperaturen von 160°C und 180°C zu erkennen, dass der Zeitpunkt der vollständigen Regeneration des Defekts mit dem Erreichen des Maximalwerts der Paarkonzentration zusammenfällt, was für einen Zusammenhang zwischen den beiden Dynamiken spricht, wie auch von Hammann et al. [57] vermutet wird. Betrachtet man jedoch Paar- und Defektbildungsdynamik in Abbildung 4.8, so fällt allerdings auf, dass es unter den dort untersuchten Degradationsbedingungen nur zu geringfügigen Unterschieden im Verlauf der Paarkonzentration kommt. Das Verhalten von ΔN_{leq} unterscheidet sich aber deutlich zwischen den einzelnen Kurven. Besonders deutlich wird dies beim Vergleich der Degradation im Dunkeln mit der bei einer Injektion von $7,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Die Paarkonzentration verhält sich in beiden Fällen nahezu identisch, bei der im Dunkeln behandelten Probe ist jedoch keine Degradation zu erkennen, während die beleuchtete Probe stark degradiert. Außerdem ist beispielsweise bei der Probe, welche mit einer Injektion von $3,6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ behandelt wurde, der gesamte Prozess aus Degradation und Regeneration bereits abgeschlossen bevor der Anstieg der Paarkonzentration deutlich wird. Aus diesen Beobachtungen kann der Schluss gezogen werden, dass Paar- und Defektbildung zwei voneinander unabhängig ablaufende Prozesse sind. Unter entsprechenden Degradationsbedingungen ist es jedoch möglich, dass Defekt- und Paarbildung ähnlich schnell ablaufen, wodurch der Eindruck einer Korrelation entstehen kann.

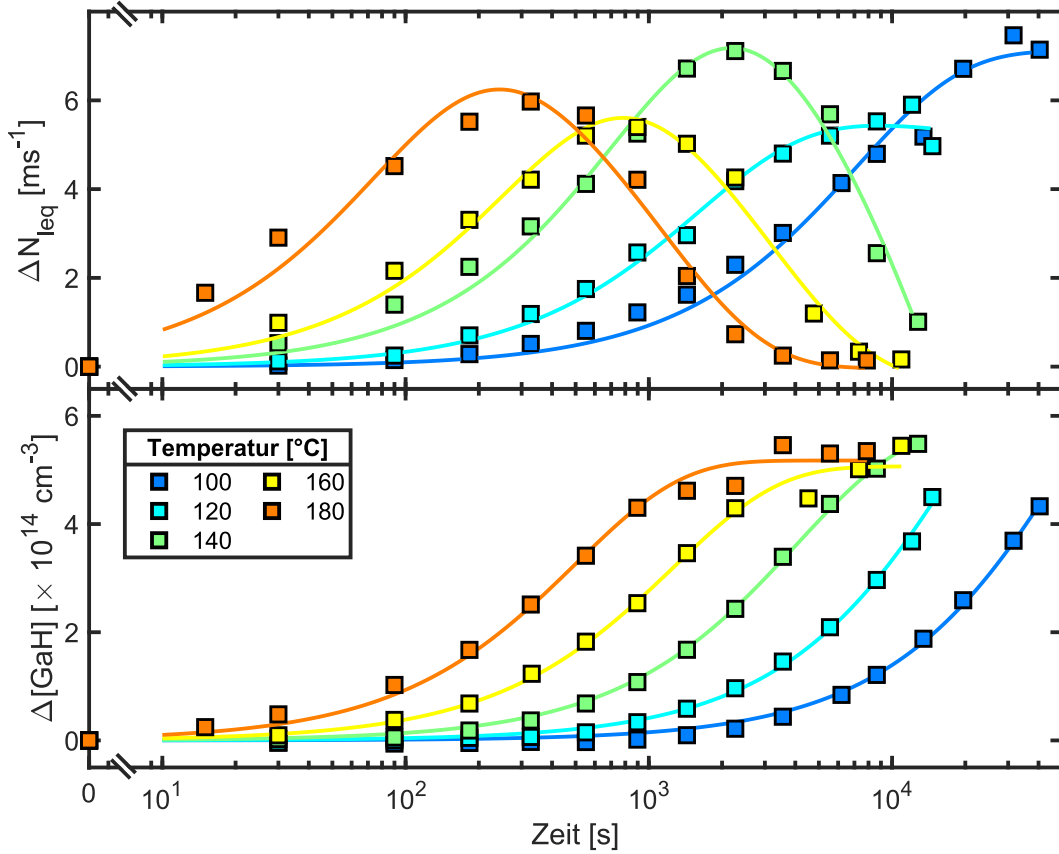


Abbildung 4.10: Verhalten der Lebensdauer-äquivalenten Defektdichte ΔN_{leq} (oben) und der $[\text{GaH}]_{\text{init}}$ -Paarkonzentration (unten) während der Degradation bei einer konstanten Injektion von $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und jeweils verschiedenen Temperaturen zwischen $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Auswertung der Defektdichte erfolgt auch hier bei einer Injektion von $1,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

4.2.3 Bestimmung der Aktivierungsenergie

Die Rate R_{deg} , welche die Geschwindigkeit beschreibt, mit der die Degradation abläuft lässt sich mit der sogenannten Arrheniusgleichung

$$R_{\text{deg}} = R_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (4.10)$$

über die Aktivierungsenergie E_A sowie die Temperatur T während der Reaktion ausdrücken. Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante. Die Regenerationsraten ergeben sich aus dem entsprechenden Fit nach Gleichung 4.9. Die Aktivierungsenergie E_A sowie der temperaturunabhängige Vorfaktor R_0 ergeben sich dann als Parameter aus der Anpas-

sung von Gleichung (4.10). Zur grafischen Darstellung wird üblicherweise R_{deg} auf einer logarithmischen y-Achse über der inversen Temperatur $1/T$ auf der x-Achse aufgetragen, was die Exponentialfunktion im Plot zu einer Geraden werden lässt. Dieser sogenannte Arrhenius-Plot ist Abbildung 4.11 zu entnehmen.

Durch das hier beschriebene Verfahren konnte eine Aktivierungsenergie von $0,76(17)$ eV bestimmt werden. Die entsprechende Unsicherheit ergibt sich aus dem 95 %-Konfidenzintervall des Fits. Vergleicht man den Wert für die Aktivierungsenergie mit Ergebnissen aus anderen Veröffentlichungen, sind deutliche Unterschiede ersichtlich. Eine gute Übereinstimmung gibt es mit dem von Jafari et al. [110] bestimmten Wert von $0,74(10)$ eV. Eine Vereinbarkeit mit den Werten aus weiteren Veröffentlichungen ist jedoch nicht gegeben: Der hier bestimmte Wert liegt zwischen dem von Winter et al. [105] bestimmten Wert von $0,58(4)$ eV sowie den von Lin et al. [111] bestimmten Aktivierungsenergien von $0,96(4)$ eV beziehungsweise $0,90(5)$ eV für eine schnelle beziehungsweise langsame Degradation. Ein deutliches Abknicken des Verlaufs der Defektdichte, wie von Lin et al. [111] beobachtet wurde, ist in den in Abbildung 4.10 vorliegenden Daten nicht zu erkennen. Somit gibt es keine Anzeichen für einen zweistufigen Degradationsprozess mit zwei unterschiedlichen Aktivierungsenergien. Ein Vergleich dieser Messungen wird dadurch erschwert, dass diese nicht unter identischen Bedingungen durchgeführt wurden. Weitere mögliche Einflussfaktoren wie die Konzentration der Dotierstoffe im Silizium oder die unterschiedlichen Injektionsbedingungen bei der Degradation werden durch das einfache Arrhenius-Modell nicht modelliert und sind somit auch nicht in der Betrachtung der Aktivierungsenergie berücksichtigt. Insbesondere durch die Beleuchtung mit konstanter Ladungsträgergeneration, wie sie üblicherweise in der Literatur angewendet wird, kann es zu Problemen in der Vergleichbarkeit unterschiedlicher Werte kommen. So verringert sich mit zunehmender Degradation und der damit einhergehenden Abnahme der Lebensdauer auch die Ladungsträgerkonzentration im Silizium. Da der Defekt und dessen Bildungsdynamik injektionsabhängig sind [65, 112], ist es möglich, dass die zweistufige Degradation ein Artefakt der isogenerativen Messung ist. Betrachtet man den Anstieg der Defektdichten in den Abbildungen 4.8 und 4.10, so ist zu erkennen, dass die dort dargestellte Fitfunktion die Daten zu Beginn leicht unter- und kurz vor dem Maximum leicht überschätzt. Für diese systematische Abweichung gibt es zwei mögliche Erklärungen: Zum einen kann dieses Verhalten davon hervorgerufen werden, dass die Beleuchtungsintensität der Probe nicht kontinuierlich sondern nur an den jeweiligen Messpunkten an die Lebensdauer der Probe angepasst werden kann. Es ist daher vorstellbar, dass diese „pseudo-isoinjektive“ Beleuchtung ebenfalls zu einem zweistufigen Degradationsprozess, vergleichbar mit dem im Falle

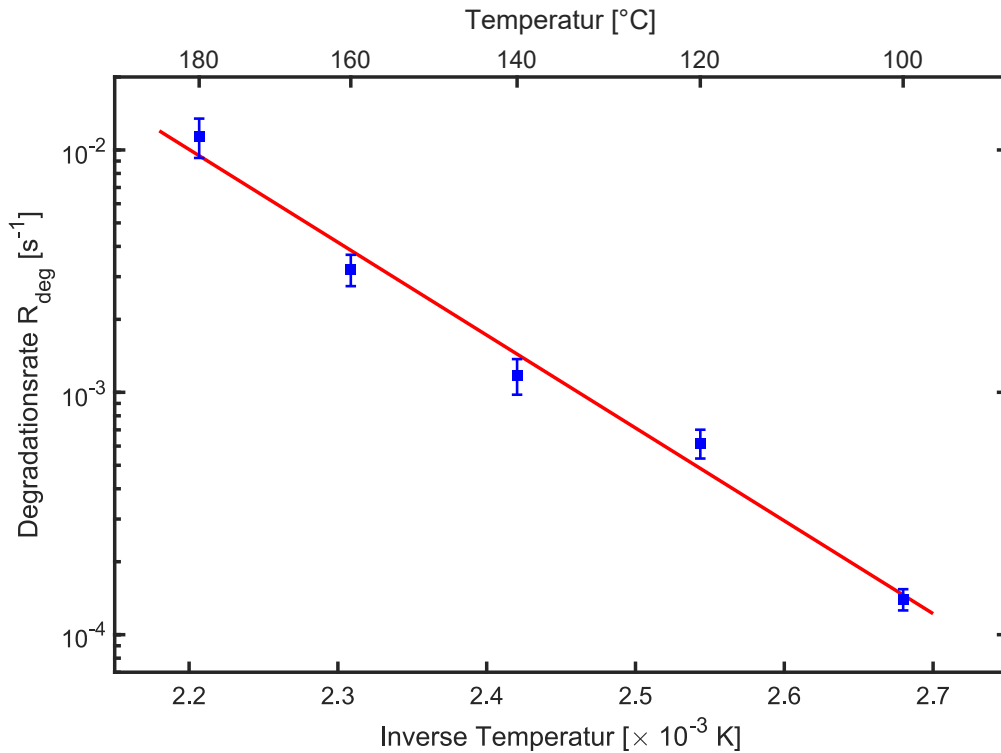


Abbildung 4.11: Bestimmung der Aktivierungsenergie des Defekts nach Arrhenius aus Raten R_{deg} und dem inversen der Temperatur der Degradation.

konstanter Beleuchtung, führen kann, welche hier allerdings nur sehr schwach ausgeprägt ist. Eine weitere Möglichkeit, das beobachtete Verhalten zu erklären, ist das Auftreten eines zweiten Defektes mit unterschiedlicher Degradationsrate. Dadurch kommt es zur Überlagerung beider Defekte, was ebenfalls zu einem zweistufigen Degradationsprozess führen kann.

4.3 Reduzierung des H-Eintrags durch Barrierschicht

Wie die bereits in den vorherigen Abschnitten vorgestellten Ergebnisse zeigen, skaliert das Ausmaß der LeTID-Defektbildung mit der Menge an Wasserstoff, welche im Silizium vorliegt. Eine mögliche Strategie zur Vermeidung der LeTID-Degradation ist also die Minimierung des Wasserstoffeintrags aus der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Passivierschicht während des Feuerprozesses. Dies kann beispielsweise durch den Einsatz einer zusätzlichen Schicht zwischen Silizium und der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Passivierschicht erreicht werden, welche für die Diffusion von Wasserstoff als Barriere wirkt. Als Barrierschicht geeignet ist beispielsweise Aluminiumoxid, welches einen Wasserstoffeintrag verhindert und dadurch das Ausmaß

der LeTID-Degradation verringern kann [74].

Hinweise auf eine Wirksamkeit von Siliziumnitrid als Barrierschicht ergeben sich beispielsweise aus einer Veröffentlichung von Bredemeier et al. [73], in der beobachtet wurde, dass ab einer Dicke der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Passivierschicht von etwas mehr als 100 nm die maximale Defektdichte der Degradation nicht mehr weiter mit der Schichtdicke ansteigt. Da hier trotz größerer Wasserstoffquelle nicht mehr Wasserstoff in das Silizium zu gelangen scheint, ist eine Art Barrierewirkung in der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht gegenüber Wasserstoff naheliegend. Die Verwendung von Siliziumnitrid als Barrierschicht würde einige Vorteile mit sich bringen: Einerseits lassen sich Materialeigenschaften wie Wasserstoffgehalt, Brechungsindex oder Dichte durch eine einfache Anpassung der Prozessparameter über einen weiten Bereich variieren. Andererseits kann die Wasserstoffbarriere so in einem bereits vorhandenen Prozessschritt hergestellt werden, was zusätzliche Kosten und erhöhte Komplexität minimieren kann. Die genaue Ausprägung der Barrierewirkung ist jedoch wahrscheinlich auch von der Zusammensetzung der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht abhängig. Aus diesem Grund wird im nun folgenden Kapitel die Verteilung von Wasserstoff in unterschiedlichen Barrierschichten untersucht.

4.3.1 Wasserstoffgehalt im Schichtsystem

Zur Untersuchung der Barrierewirkung der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht wurden verschiedene Proben mit unterschiedlichen Schichtsystemen hergestellt. Alle Proben besitzen eine identisch hergestellte Deckschicht aus Siliziumnitrid mit einem Brechungsindex von $n_{630\text{ nm}} = 2,0$ als Wasserstoffquelle. Zur Untersuchung der Barrierewirkung wird die Zusammensetzung der darunterliegenden Barrierschicht und damit insbesondere auch deren Brechungsindex variiert. Sowohl Deck- als auch Barrierschicht wurden mit einer Dicke von 100 nm hergestellt. In einem ersten Schritt soll nun die Verteilung des Wasserstoffs aus der Barrierschicht im Schichtsystem untersucht werden. Um Wasserstoff aus der Deckschicht von dem aus der Barrierschicht unterscheiden zu können, wurde zur Herstellung der Deckschicht deuteriertes Ammoniak ND_3 verwendet. Dies hat den zusätzlichen Vorteil einer besseren Auflösungsgrenze bei der hier angewandten SIMS-Messung.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Hier ist die Deuteriumkonzentration abhängig von der Tiefe in der Schicht dargestellt. Auf den ersten Blick sind deutliche Unterschiede im Deuteriumgehalt zwischen Deckschicht, Barrierschicht und Volumen zu erkennen. Wie zu erwarten ist, ist in der ungefeuerten Probe das Deuterium nur in der Deckschicht vorhanden. An der Grenzfläche zur Barrierschicht kommt es

zu einem steilen Abfall in der Konzentration. Dennoch liegt bereits in der Barrierschicht der ungefeuerten Probe eine Deuteriumkonzentration von etwa $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ vor. Da die Herstellung der Deckschicht bei einer erhöhten Temperatur von 400°C durchgeführt wurde, kann es bereits in diesem Schritt zu einer Diffusion von Deuterium kommen, welcher sich dabei auch in der Barrierschicht ablagern kann. Betrachtet man nun zusätzlich auch die gefeuerten Proben ist, wie zu erwarten, eine Abnahme der Deuteriumkonzentration in der Deckschicht aufgrund der Ausdiffusion durch den Feuerschritt zu erkennen. Teile des dadurch freiwerdenden Deuteriums lagern sich daraufhin in der Barrierschicht ab oder gelangen in das Siliziumvolumen. Bei der Deuteriumkonzentration in der Barrierschicht ist eine exponentielle Abnahme mit zunehmender Tiefe zu beobachten. Je geringer der Brechungsindex der Barrierschicht, desto stärker fällt die Deuteriumkonzentration ab. Im Falle des Brechungsindex $n_{630 \text{ nm}} = 2,0$ erreicht die Deuteriumkonzentration an der Grenzfläche zum Silizium vergleichbare Werte wie im ungefeuerten Fall. Mit zunehmendem Brechungsindex der Barrierschicht nimmt auch die Deuteriumkonzentration langsamer ab. Bereits bei einem Brechungsindex von $n_{630 \text{ nm}} = 2,2$ beträgt die Deuteriumkonzentration von etwa $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Verglichen mit der Kurve im Fall von $n_{630 \text{ nm}} = 2,0$ ist die Abnahme des Deuteriumgehalts in der Barrierschicht gegenüber der Deckschicht mit einer Konzentration von etwa $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ deutlich kleiner. Dieser Trend setzt sich für höhere Brechungsindices fort. Dabei sind die Unterschiede in der Verteilung des Deuteriums bei Brechungsindices oberhalb von $n_{630 \text{ nm}} = 2,4$ jedoch lediglich minimal.

Über die Deuteriumkonzentration im Silizium lässt sich keine verlässliche Aussage machen. Dies liegt unter anderem auch daran, dass zwei Messungen auf derselben Probe, welche in Abbildung 4.13 dargestellt sind, stark voneinander abweichende Ergebnisse zeigen: Während eine Messung gegen einen Wert von etwas oberhalb 10^{16} cm^{-3} strebt, nimmt die zweite Messung auf der Probe Werte im Bereich von 10^{19} cm^{-3} an. Dabei kommt es in der Deuteriumkonzentration zu großflächigen Schwankungen von etwa einer Größenordnung.

Mithilfe der optischen Glimmentladungs-Spektroskopie wurde zusätzlich die tiefenaufgelöste Verteilung der relativen Stickstoff- und Gesamtwasserstoffkonzentrationen bestimmt. Die Stickstoffkonzentration der Barrierschicht ändert sich, wie zu erwarten, abhängig vom Brechungsindex. Hohe Brechungsindices führen zu einem geringen Stickstoffanteil, da hier, wie in Abbildung 3.3 dargestellt, das Mischungsverhältnis der Reaktionsgase während der Abscheidung deutlich auf Seiten von SiH_4 liegt.

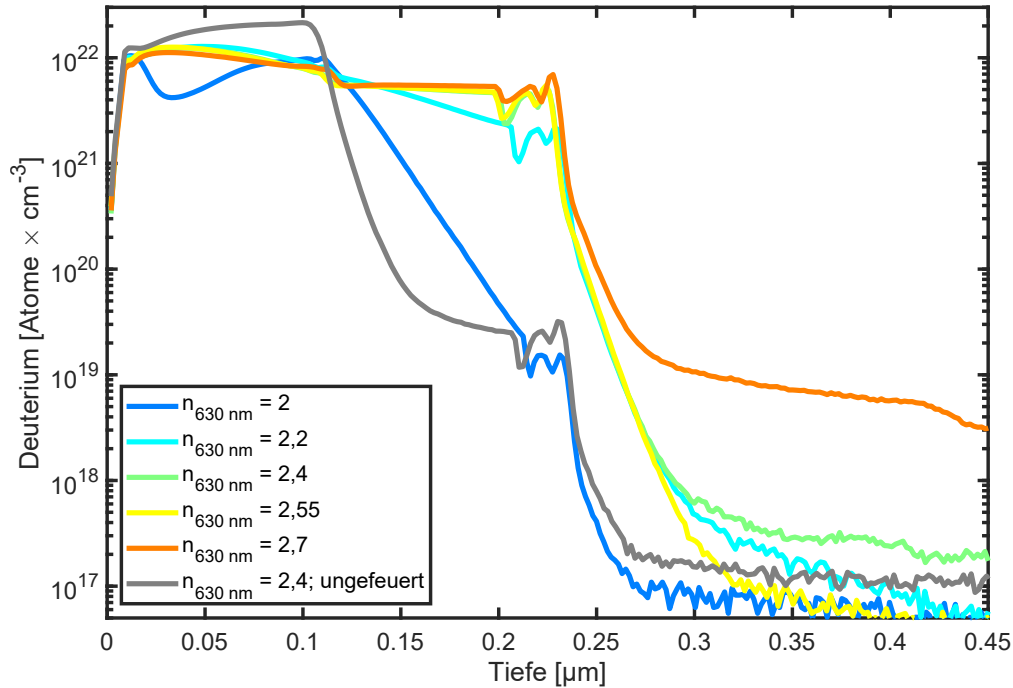


Abbildung 4.12: Mittels SIMS bestimmte Verteilung der Deuteriumkonzentration in der Deck- und Barrierschicht aus Siliziumnitrid. Mit steigendem Brechungsindex der Barrierschicht nimmt die Deuteriumkonzentration in dieser deutlich ab.

Die Wasserstoffkonzentration in der Barrierschicht nimmt mit größer werdenden Brechungsindices weiter ab. Da der Anteil von Wasserstoff in $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schichten nach deren Abscheidung in dem hier untersuchten Bereich des Brechungsindex ansteigt [113], ist dies ein Zeichen dafür, dass aus $\text{SiN}_x\text{:H}$ mit höherem Brechungsindex mehr Wasserstoff entweichen kann.

Da die Deuteriumkonzentration in der Barrierschicht mit dem Brechungsindex $n_{630\text{nm}} = 2,0$ am stärksten abfällt, liegt die Schlussfolgerung nahe, dass es sich in diesem Fall bereits um die Siliziumnitridschicht mit der besten Barrierewirkung gegenüber Wasserstoff handelt. Dies wird auch durch die Ergebnisse von Bredemeier et al. [73] unterstützt, welche zeigen, dass bei einer einzelnen $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht der Wasserstoffeintrag in das Silizium vom Brechungsindex abhängig und bei $n_{630\text{nm}} = 2,0$ am geringsten ist. Im Gegenzug tritt dafür bei hohen Brechungsindices nahezu keine Barrierewirkung auf. Die größte Schwierigkeit, den in diesem Abschnitt thematisierten Sachverhalt mittels SIMS-Messungen zu untersuchen, besteht in der Tatsache, dass lediglich die Deuteriumkonzentration im

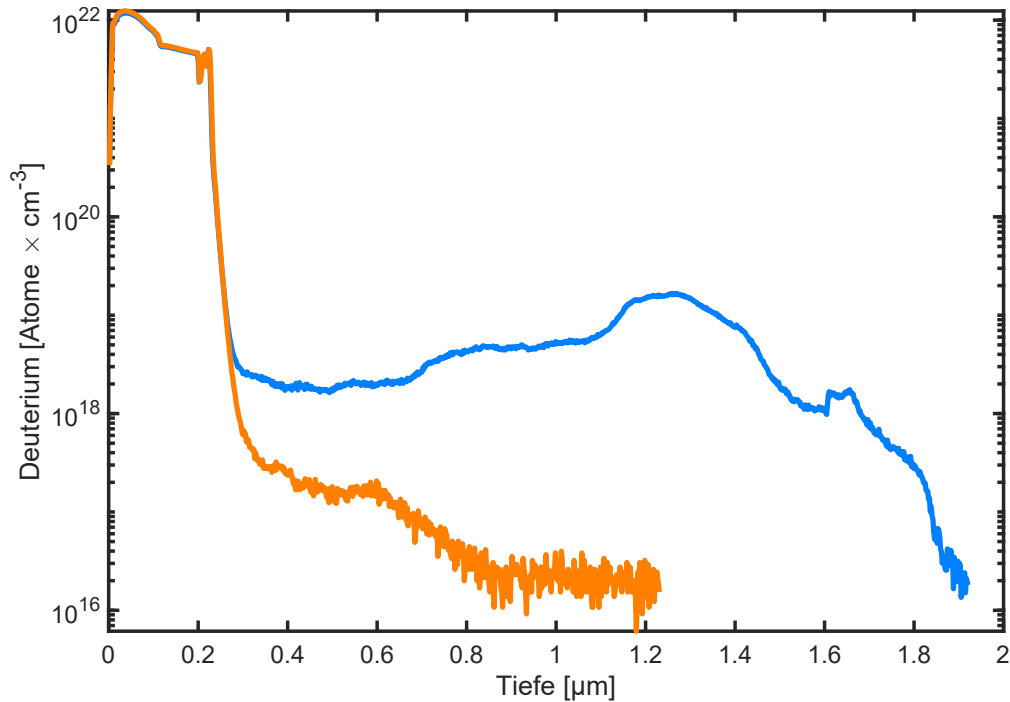


Abbildung 4.13: SIMS-Messung der Deuteriumkonzentration. Beide Datensätze wurden an der gefeuerten Probe mit der Barrierschicht $n_{630\text{nm}} = 2,4$ in unmittelbarer Nachbarschaft aufgenommen. Obwohl eine homogene Verteilung des Deuteriums erwartet wird, sind in der Messung der Deuteriumkonzentration deutliche Unterschiede im Volumen zu erkennen.

Schichtsystem und nicht im Volumen beobachtet werden kann. Dabei ist die relevante Größe, welche das Ausmaß der LeTID-Degradation bestimmt, die Wasserstoffkonzentration im Volumen. Dabei muss auch der Wasserstoff betrachtet werden, welcher aus der Barrierschicht in das Silizium gelangt. Das Verhalten der Konzentration im Schichtsystem lässt jedoch nur begrenzt Rückschlüsse auf den Wasserstoffeintrag ins Volumen zu.

Eine niedrige Deuteriumkonzentration in der Barrierschicht kann unterschiedliche Gründe haben. Einerseits kann es sein, dass das Deuterium sich, beispielsweise aufgrund geringer Diffusionsgeschwindigkeiten, nicht durch die Barriere bewegen kann. Eine weitere Erklärung ist jedoch auch, dass das Deuterium die Barrierschicht ungehindert durchdringt, aber eine nur eine geringe Löslichkeit in dieser besitzt, sodass sich dort nur wenige Atome ablagern können. Ähnliches gilt ebenso bei hohen Deuteriumkonzentrationen. Diese können einerseits dann auftreten, wenn sich das Deuterium in der Barrierschicht ablagert und dadurch nicht ins Volumen gelangt. Andererseits kann eine hohe Konzen-

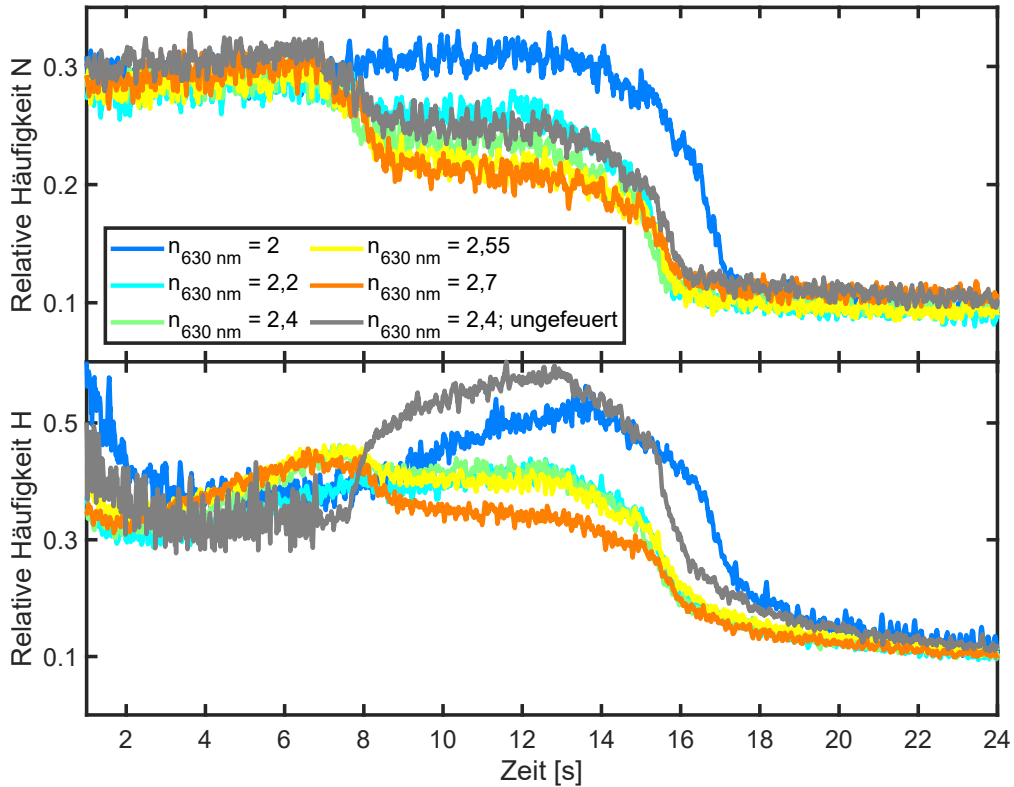


Abbildung 4.14: Mittels optischer Glimmladungsspektroskopie ermittelte Verteilung der Stickstoff- und Gesamtwasserstoffkonzentration im Schichtsystem. Die Messzeit auf der x-Achse skaliert mit der Tiefe in der Probe.

tration auch dafür stehen, dass sich eine große Menge an Deuterium durch die Schicht bewegen kann. Dies zeigt, dass es nicht ausreichend ist, nur die Deuteriumkonzentration im Schichtsystem zu untersuchen. Eine belastbare Aussage, inwiefern der Wasserstoffeintrag und damit einhergehend auch die Degradation durch eine Barrierschicht minimiert werden kann, ist nur durch eine Messung des Wasserstoffeintrags im Volumen möglich.

4.3.2 Direkte Messung im Volumen mittels FTIR

Im folgenden Abschnitt wird nun ein weiteres Experiment zur Untersuchung der Barriere Wirkung von $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schichten gegenüber Wasserstoff diskutiert. Dabei sollen die bei der Auswertung der SIMS-Messungen entstandenen Probleme verhindert werden. Ziel ist es nun nicht mehr das Verhalten von Wasserstoff im Schichtsystem, sondern direkt im Volumen zu untersuchen. Um den Ursprung des Wasserstoffs feststellen zu können, soll erneut auf eine deuterierte Deckschicht zurückgegriffen werden. Die Messung des in das Volumen eingetragenen Wasserstoffs soll infrarot-spektroskopisch mittels FTIR erfol-

gen. Da eine Messung der Spektrallinie von H_2 im Silizium bei Raumtemperatur nicht möglich ist, muss sich auf den mit Bor gebundenen Wasserstoff beschränkt werden. Dabei lässt sich aufgrund unterschiedlicher Absorptionspeaks gut zwischen Wasserstoff und Deuterium unterscheiden. Die Wellenzahlen der entsprechenden Schwingungsmoden sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Für die spektroskopische Messung der Bor-Deuterium und -Wasserstoffpaare wurden bereits Voruntersuchungen durchgeführt, um zu zeigen dass diese mit dem zur Verfügung stehenden Spektrometer sinnvoll durchführbar ist. Zu diesem Zweck wurde eine Probe aus FZ-Silizium mit deuteriertem Siliziumnitrid beschichtet und anschließend gefeuert. Der Feuerschritt wurde dabei bei einer möglichst hohen Temperatur durchgeführt, um den Eintrag von Wasserstoff in das Silizium zu maximieren. Anschließend wurde mittels FTIR ein Infrarotspektrum der Probe gemessen. Dabei wird die Probe mit einem Diamantritzer in 1 cm breite Streifen gebrochen, welche übereinander gestapelt werden. Die Messung erfolgt dann durch die Bruchkante.

Um die Anzahl der Bor-Wasserstoffpaare zu erhöhen, kann die in Abschnitt 2.3.3 beschriebene Paarbildungsdynamik ausgenutzt werden, um möglichst viel des vorhandenen Wasserstoffs in Paaren zu binden. Dafür werden die Proben im Dunkeln bei $220^\circ C$ behandelt. Die Absorptionsspektren der Bor-Wasserstoff- beziehungsweise Bor-Deuterium-Paare an verschiedenen Zeitpunkten in der in Abschnitt 2.3.3 beschriebenen Dynamik sind in den Abbildungen 4.15 beziehungsweise 4.16 dargestellt. Da das Messsignal des Absorptionspeaks nur sehr schwach ist, wurde für die hier dargestellten Kurven ein Mittelwert über 1000 Einzelmessungen gebildet.

Sowohl bei Wasserstoff als auch bei Deuterium sind die Absorptionspeaks an der erwarteten Stelle zu finden. In beiden Fällen ist ebenso eine Bildung weiterer Paare und deren anschließende Auflösung bei Behandlung unter erhöhter Temperatur zu erkennen. Die initiale Konzentration der Paare ist sowohl bei Wasserstoff als auch Deuterium sehr gering und kann durch die entsprechende Dynamik deutlich erhöht werden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem in Abbildung 4.7 dargestellten Zusammenhang zwischen initialer Paarkonzentration und der Gesamtwasserstoffkonzentration. Aufgrund der hohen Feuertemperatur der Probe liegt der Wasserstoff größtenteils zunächst als 1H_2 beziehungsweise 2H_2 im Silizium vor, welcher dann unter entsprechenden Bedingungen weitere Paare bilden kann. Durch diese Behandlung können die jeweiligen Absorptionsmoden vergrößert werden, wodurch sie sich deutlicher vom Hintergrundsignal abheben. Die ma-

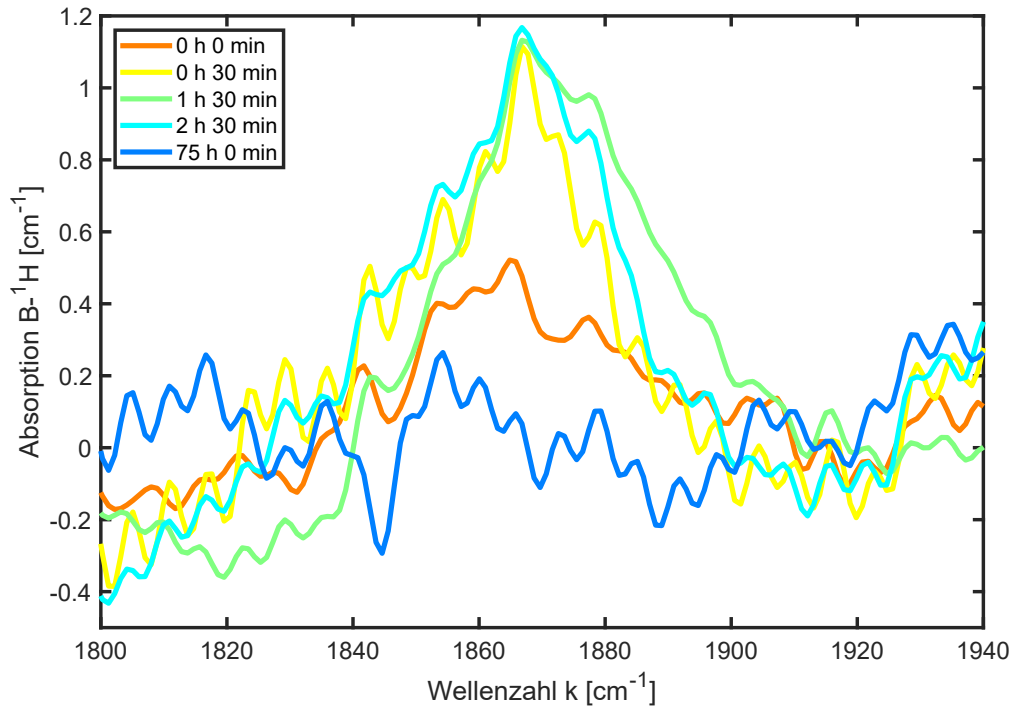


Abbildung 4.15: Absorptionsspektrum der B-¹H-Mode. Durch Behandlung im Dunkeln bei einer erhöhten Temperatur von 220 °C kommt es zunächst zu einer Bildung weiterer Paare. Anschließend lösen sich alle Paare auf

ximale Paarkonzentration ist nach einer Zeit von etwa 2 Stunden erreicht. Anschließend kommt es zur Auflösung der Paare, wie sich durch die Abnahme des Absorptionspeaks zeigt. Nach etwa 75 Stunden ist bereits kein Signal mehr zu erkennen. Der Verlauf der Fläche unter den Peaks ist auch in Abbildung 4.17 dargestellt.

Da bei der Abscheidung der SiN_x:H-Schicht nur ND₃, aber kein deuteriertes SiH₄ zur Verfügung steht, enthält die Siliziumnitridschicht sowohl Wasserstoff als auch Deuterium. Der Absorptionspeak des Deuteriums ist jedoch deutlicher ausgeprägt. Zusammen mit der Tatsache, dass das Mischungsverhältnis der Gasflüsse von SiH₄/ND₃ bei der Abscheidung 0,86 beträgt legt dies nahe, dass mehr Deuterium als reiner Wasserstoff in der SiN_x:H-Schicht vorhanden ist.

In einem zukünftigen Experiment kann dann die Fähigkeit, Deuterium im Siliziumvolumen nachweisen zu können, zur Untersuchung einer Barrierschicht genutzt werden. Dazu werden erneut Proben mit unterschiedlichen Barrierschichten aus normalem Siliziumnitrid und einer deuterierten Deckschicht hergestellt. Nach dem Feuern der Proben werden

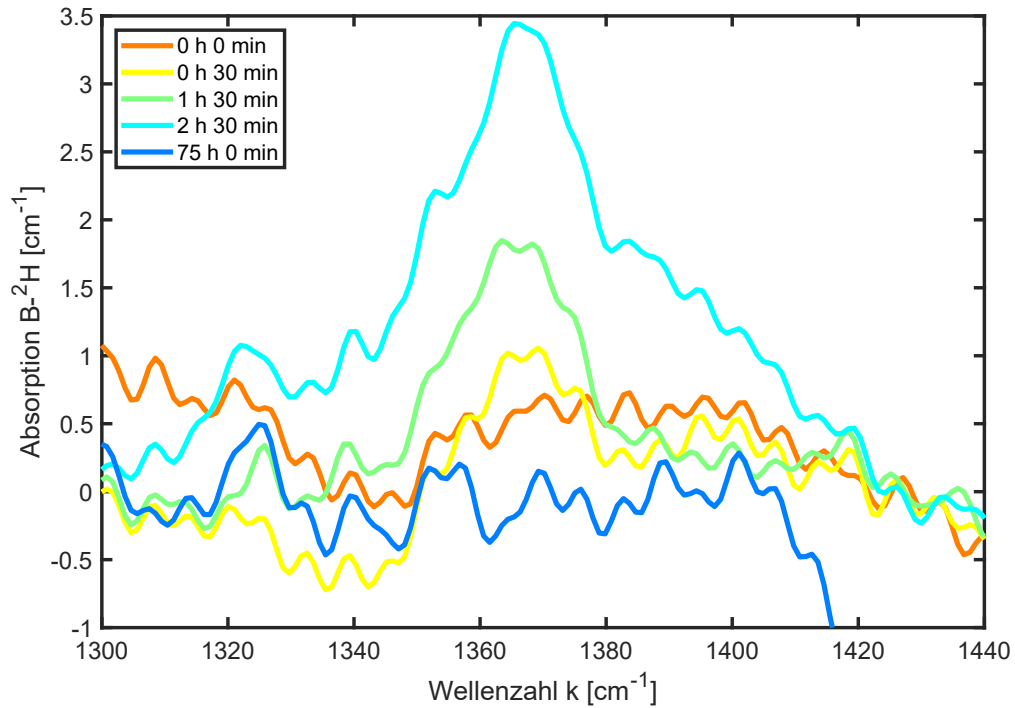


Abbildung 4.16: Absorptionsspektrum der Bor-B-²H-Mode. Durch Behandlung im Dunkeln bei einer erhöhten Temperatur von 220 °C kommt es zunächst zu einer Bildung weiterer Paare. Anschließend lösen sich alle Paare auf.

diese spektroskopisch untersucht. Durch den Vergleich der Stärke der Bor-Deuterium Absorptionspeaks kann dann eine Aussage getroffen werden, wie gut die Barrierewirkung der entsprechenden Schicht gegenüber Wasserstoff ist. In einem nächsten Schritt kann es dann sinnvoll sein, auch die Defektbildung direkt zu untersuchen. Dabei wird dann die Probe degradiert, um die maximale Defektdichte $\Delta N_{\text{leq, max}}$ zu bestimmen.

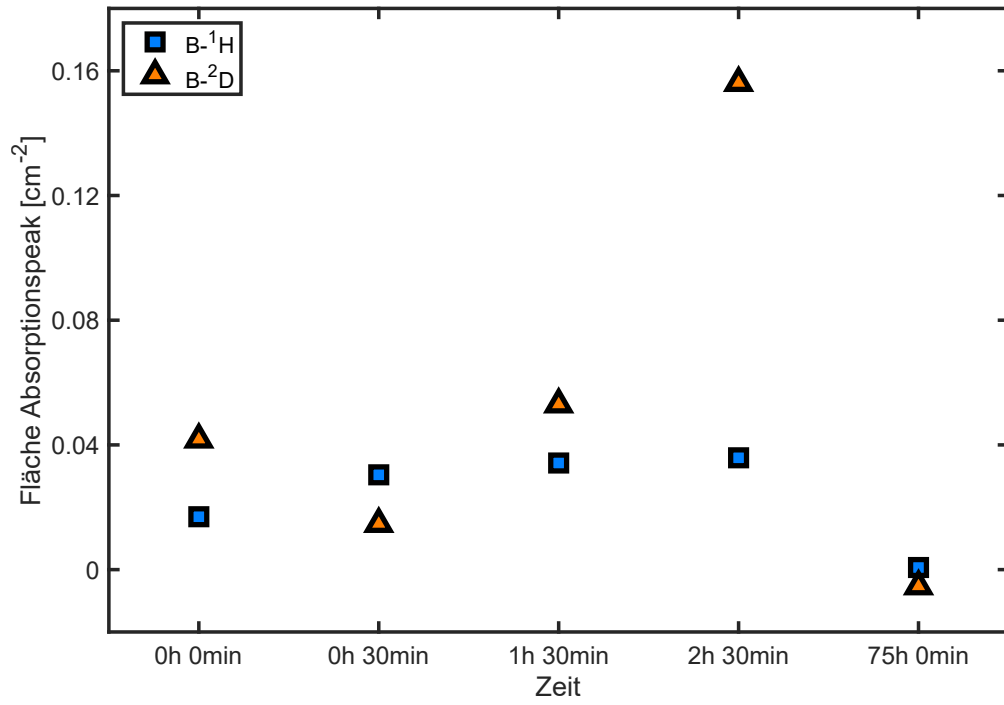


Abbildung 4.17: Fläche unter den Absorptionspeaks der Bor-Wasserstoff und -Deuteriumpaare zur qualitativen Charakterisierung der Bindungskonzentration. Die Bildung und Auflösung der Paare aufgrund der entsprechenden Dynamik ist beobachtbar.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss von Wasserstoff auf die Degradation der Ladungsträgerlebensdauer in kristallinem Silizium untersucht, welche bei Behandlung mit erhöhter Temperatur und Beleuchtung auftritt. Dafür wurden Proben mit unterschiedlichem Wasserstoffgehalt hergestellt. Dies wird dadurch erreicht, indem die Maximaltemperatur des Feuerschritts verändert wird, wodurch sich die Menge des aus der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Passivierschicht freigesetzten Wasserstoffs ändert. Die Wasserstoffkonzentration der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht und deren Änderung durch den Feuerschritt wurde in Kapitel 4.1.1 untersucht. Wie dort in Abbildung 4.4 zu sehen ist, konnte gezeigt werden, dass der beim Feuerschritt freiwerdende Wasserstoff hauptsächlich durch die Auflösung von N–H-Bindungen in der $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Schicht zur Verfügung gestellt wird.

Die Wasserstoffkonzentration im Silizium selbst wird durch das in Kapitel 3.2.2 beschriebene Verfahren mittels Widerstandsmessung ermittelt. Mit diesem konnten die nach dem Feuerschritt initial vorhandenen Konzentrationen von Gallium-Wasserstoff-Paaren und H_2 -Dimeren im Silizium bestimmt werden. Wie in Abbildung 4.3 zu sehen, zeigt dies, dass mit zunehmender Maximaltemperatur des Feuerschritts mehr Wasserstoff in das Silizium gelangt. Zur Untersuchung der Degradationsdynamik wurden die Proben bei erhöhter Temperatur behandelt und beleuchtet. Die Beleuchtung der Probe erfolgte durch einen Laser, dessen Intensität wie in Abschnitt 3.4 beschrieben angepasst wurde, um eine konstante Ladungsträgerinjektion im Silizium zu gewährleisten. Das maximale Degradationsvermögen einer Probe, quantifiziert durch $\Delta N_{\text{leq, max}}$, steigt, wie in Abbildung 4.3 zu sehen, ebenfalls mit der maximalen Feuertemperatur an.

Aus den Messwerten für $\Delta N_{\text{leq, max}}$ und den initialen Konzentrationen der Wasserstoffspezies konnte die in Abbildung 4.6 gezeigte Korrelation bestimmt werden. Diese zeigt klar einen linearen Zusammenhang zwischen $[\text{H}_2]_{\text{init}}$ und $\Delta N_{\text{leq, max}}$, woraus die Schlussfolgerung gezogen wurde, dass $[\text{H}_2]_{\text{init}}$ die relevante Wasserstoffspezies für die Bildung des LeTID-Defekts ist. $[\text{GaH}]_{\text{init}}$ hingegen ist bei der Defektbildung nicht mit involviert. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Korrelation zwischen $[\text{GaH}]_{\text{init}}$ und $\Delta N_{\text{leq, max}}$ als

Konsequenz der Proportionalität zu $[\text{H}_2]_{\text{init}}$ ergibt.

Durch die Betrachtung des in Abbildung 4.7 dargestellten Anteils des Gesamtwasserstoffs, welcher als Gallium-Wasserstoff-Paar gebunden ist, konnte gezeigt werden, dass das Verhältnis zwischen $[\text{GaH}]_{\text{init}}$ und $[\text{H}_2]_{\text{init}}$ nicht frei ist, sondern von $[\text{H}]_{\text{ges}}$ abhängt. Die Tatsache, dass sich dieses Verhältnis für kleine $[\text{H}]_{\text{ges}}$ zugunsten von $[\text{GaH}]_{\text{init}}$ verschiebt, ist in doppelter Hinsicht vorteilhaft für die Vermeidung von LeTID, da bei einem Feuerschritt mit niedriger Temperatur wenig Wasserstoff in das Silizium eingebracht wird, welcher dann hauptsächlich als $[\text{GaH}]_{\text{init}}$ vorliegt und nicht als $[\text{H}_2]_{\text{init}}$, welches für die Defektbildung verantwortlich ist. Der Vergleich mit Bor-dotiertem Silizium zeigt, dass in Gallium-dotiertem Silizium ein höherer Anteil des Wasserstoffs als Akzeptor-Wasserstoff-Paar gebunden ist, womit eine weniger stark ausgeprägte Degradation in Gallium-dotiertem Material erklärt werden kann.

In Kapitel 4.2 wurde der Einfluss verschiedener Degradationsbedingungen auf die Degradation selbst und die Bildungsdynamik der Gallium-Wasserstoff-Paare untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Degradation sowohl bei höherer Injektion als auch bei höherer Temperatur schneller abläuft. Eine höhere Injektion führt ebenso zu einer weniger stark ausgeprägten Degradation. Es konnte ebenso gezeigt werden, dass es bei einer Vielzahl von Bedingungen während der Degradation nur zu einem Anstieg der Gallium-Wasserstoff-Paarkonzentration kommt. Somit bildet sich während der Degradation kein zusätzliches H_2 , welches die Degradation verstärken könnte. Im Allgemeinen ist zwischen dem Verhalten der Defektdichte und der Paarkonzentration während einer Degradation keine Korrelation zu erkennen, weshalb angenommen wird, dass die Paarbildungsdynamik keinen Einfluss auf die Bildung des LeTID-Defekts hat.

Die Daten zur Temperaturabhängigkeit der Degradation konnten im weiteren Verlauf dieser Arbeit dazu verwendet werden, um eine Aktivierungsenergie nach Arrhenius von $E_A = 0,76(17)$ eV für die Bildung des LeTID-Defekts zu bestimmen. Der hierbei ermittelte Wert ist nach Kenntnis des Autors der erste veröffentlichte Wert für die Aktivierungsenergie in Gallium-dotiertem Silizium, welcher durch Degradation bei konstanter Ladungsträgerinjektion ermittelt wurde.

Abschließend wurde im Kapitel 4.3 eine einfache Möglichkeit zur Minimierung des Wasserstoffeintrags und damit auch der LeTID-Degradation durch einen Wasserstoffbarriere aus Siliziumnitrid untersucht. Dafür wurden Proben mit unterschiedlichen $\text{SiN}_x\text{:H}$ -

Barrierschichten hergestellt und die Verteilung der Wasserstoffkonzentration im Schichtsystem mittels tiefen aufgelöster Messungen wie SIMS und GDOES untersucht. Dabei konnte beobachtet werden, dass in einer $\text{SiN}_x\text{:H}$ -Barrierschicht mit einem Brechungsindex von $n_{630\text{nm}} = 2,0$ die Wasserstoffkonzentration am schnellsten abfällt und insgesamt am niedrigsten ist.

Zur vollständigen Untersuchung der Barrierschicht werden jedoch Messungen der Wasserstoffkonzentration im Volumen benötigt. Hierfür wurden bereits Voruntersuchungen durchgeführt, die zeigen konnten, dass sowohl Bor-Wasserstoff- als auch Bor-Deuterium-Paare im Silizium durch infrarotspektroskopische Messungen bei Raumtemperatur quantifiziert werden können. Durch dieses Verfahren lässt sich bestimmen ob der Wasserstoff aus der Barriere- oder Deckschicht in das Silizium eingebracht wurde.

Eigene Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits folgendermaßen veröffentlicht:

- J. SIMON, R. FISCHER-SÜSSLIN, **R. ZERFASS**, L. KUTSCHERA, P. DUFKE, A. HERGUTH, S. RÖDER und G. HAHN. Correlation study between LeTID defect density, hydrogen and firing profile in Ga-doped crystalline silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 260, S. 11245, 2023. DOI: 10.1016/j.solmat.2023.112456
- **R. ZERFASS**, J. SIMON, A. HERGUTH und G. HAHN. Impact of Hydrogen in Ga-Doped Silicon on Maximum LeTID Defect Density. *Solar RRL* S. 2300501, 2023. DOI: 0.1002/solr.202300501
- **R. ZERFASS**, J. SIMON, A. HERGUTH und G. HAHN. Impact of Hydrogen in Ga-Doped Silicon on Maximum LeTID Defect Density. Vortrag auf der 40. EUPVSEC 2023

Literatur

- [1] IPCC. Climate Change 2023: Synthesis Report. *IPCC: Genf*, 2023. DOI: 10.59327/IPCC/AR6-9789291691647.
- [2] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. CO2 Emissions in 2022. März 2023. URL: <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2022>.
- [3] F. KERSTEN, F. FERTIG, K. PETTER, B. KLÖTER, E. HERZOG, M. B. STROBEL, J. HEITMANN und J. W. MÜLLER. System performance loss due to LeTID. *Energy Procedia* 124 7th International Conference on Silicon Photovoltaics, SiliconPV 2017, 3-5 April 2017, Freiburg, Germany, S. 540–546, 2017. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.09.260.
- [4] K. RAMSPECK, S. ZIMMERMANN, H. NAGEL, A. METZ, Y. GASSENBAUER, B. BIRKMANN und A. SEIDL. Light Induced Degradation of Rear Passivated mc-Si Solar Cells. *Proc. 27th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf.*, S. 861–865, 2012. DOI: 10.4229/27thEUPVSEC2012-2D0.3.4.
- [5] K. KRAUSS, A. A. BRAND, F. FERTIG, S. REIN und J. NEKARDA. Fast Regeneration Processes to Avoid Light-Induced Degradation in Multicrystalline Silicon Solar Cells. *IEEE Journal of Photovoltaics* 6, S. 1427–1431, 2016. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2016.2598273.
- [6] J. SIMON, A. HERGUTH, L. KUTSCHERA und G. HAHN. The Dissociation of Gallium–Hydrogen Pairs in Crystalline Silicon during Illuminated Annealing. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* 16, S. 2200297, 2022. DOI: 10.1002/pssr.202200297.
- [7] J. SCHMIDT, D. BREDEMEIER und D. C. WALTER. On the Defect Physics Behind Light and Elevated Temperature-Induced Degradation (LeTID) of Multicrystalline Silicon Solar Cells. *IEEE Journal of Photovoltaics* 9, S. 1497–1503, 2019. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2019.2937223.

- [8] S. JAFARI, U. VARSHNEY, B. HOEX, S. MEYER und D. LAUSCH. Understanding Light- and Elevated Temperature-Induced Degradation in Silicon Wafers Using Hydrogen Effusion Mass Spectroscopy. *IEEE Journal of Photovoltaics* 11, S. 1363–1369, 2021. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2021.3104194.
- [9] B. HAMMANN, N. ASSMANN, J. SCHÖN, W. KWAPIL, F. SCHINDLER, S. RÖDER, E. V. MONAKHOV und M. C. SCHUBERT. Understanding the impact of the cooling ramp of the fast-firing process on light- and elevated-temperature-induced degradation. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 259, S. 112462, 2023. DOI: 10.1016/j.solmat.2023.112462.
- [10] W. KWAPIL, J. DALKE, R. POST und T. NIEWELT. Influence of Dopant Elements on Degradation Phenomena in B- and Ga-Doped Czochralski-Grown Silicon. *Solar RRL* 5, S. 2100147, 2021. DOI: 10.1002/so1r.202100147.
- [11] Y. VARSHNI. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica* 34, S. 149–154, 1967. DOI: 10.1016/0031-8914(67)90062-6.
- [12] A. GOETZBERGER, B. VOSS und J. KNOBLOCH. Sonnenenergie: Photovoltaik - Physik und Technologie der Solarzelle. 2., überarbeitete und erweiterte Auflage. *Vieweg+Teubner Verlag: Wiesbaden*, 1997.
- [13] W. DEMTRÖDER. Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper. *Springer-Verlag: Berlin Heidelberg New York*, 2016.
- [14] R. GROSS, A. MARX, D. EINZEL und S. GEPRÄGS. Festkörperphysik - Aufgaben und Lösungen. *Walter de Gruyter GmbH & Co KG: Berlin*, 2018.
- [15] J. W. CHEN und A. G. MILNES. Energy Levels in Silicon. *Annual Review of Materials Science* 10, S. 157–228, 1980. DOI: 10.1146/annurev.ms.10.080180.001105.
- [16] P. T. LANDSBERG. The band-band Auger effect in semiconductors. *Solid-State Electronics* 30, S. 1107–1115, 1987. DOI: 10.1016/0038-1101(87)90074-8.
- [17] J. SCHMIDT, M. KERR und P. P. ALTERMATT. Coulomb-enhanced Auger recombination in crystalline silicon at intermediate and high injection densities. *Journal of Applied Physics* 88, S. 1494–1497, 2000. DOI: 10.1063/1.373878.
- [18] T. NIEWELT, B. STEINHAUSER, A. RICHTER, B. VEITH-WOLF, A. FELL, B. HAMMANN, N. GRANT, L. BLACK, J. TAN, A. YOUSSEF, J. MURPHY, J. SCHMIDT, M. SCHUBERT und S. GLUNZ. Reassessment of the intrinsic bulk recombination in crystalline silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 235, S. 111467, 2022. DOI: 10.1016/j.solmat.2021.111467.

- [19] J. DZIEWIOR und W. SCHMID. Auger coefficients for highly doped and highly excited silicon. *Applied Physics Letters* 31, S. 346–348, 2008. DOI: 10.1063/1.89694.
- [20] R. SINTON und R. SWANSON. Recombination in highly injected silicon. *IEEE Transactions on Electron Devices* 34, S. 1380–1389, 1987. DOI: 10.1109/T-ED.1987.23095.
- [21] W. SHOCKLEY und W. T. READ. Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Physical Review* 87, S. 835–842, 1952. DOI: 10.1103/PhysRev.87.835.
- [22] R. N. HALL. Electron-Hole Recombination in Germanium. *Physical Review* 87, S. 387–387, 1952. DOI: 10.1103/PhysRev.87.387.
- [23] S. REIN. Lifetime Spectroscopy - A Method of Defect Characterization in Silicon for Photovoltaic Applications. *Springer Science & Business Media: Berlin Heidelberg*, 2005.
- [24] D. FITZGERALD und A. GROVE. Surface recombination in semiconductors. *Surface Science* 9, S. 347–369, 1968. DOI: 10.1016/0039-6028(68)90182-9.
- [25] A. B. SPROUL. Dimensionless solution of the equation describing the effect of surface recombination on carrier decay in semiconductors. *Journal of Applied Physics* 76, S. 2851–2854, 1994. DOI: 10.1063/1.357521.
- [26] K. R. MCINTOSH und L. E. BLACK. On effective surface recombination parameters. *Journal of Applied Physics* 116, S. 014503, 2014. DOI: 10.1063/1.4886595.
- [27] A. HERGUTH. On the Lifetime-Equivalent Defect Density: Properties, Application, and Pitfalls. *IEEE Journal of Photovoltaics* 9, S. 1182–1194, 2019. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2019.2922470.
- [28] R. S. BONILLA, B. HOEX, P. HAMER und P. R. WILSHAW. Dielectric surface passivation for silicon solar cells: A review. *physica status solidi (a)* 214, S. 1700293, 2017. DOI: 10.1002/pssa.201700293.
- [29] S. DE WOLF, G. AGOSTINELLI, G. BEAUCARNE und P. VITANOV. Influence of stoichiometry of direct plasma-enhanced chemical vapor deposited SiN_x films and silicon substrate surface roughness on surface passivation. *Journal of Applied Physics* 97, S. 063303, 2005. DOI: 10.1063/1.1861138.
- [30] J.-F. LELIÈVRE, E. FOURMOND, A. KAMINSKI, O. PALAIS, D. BALLUTAUD und M. LEMITI. Study of the composition of hydrogenated silicon nitride SiN_x:H for efficient surface and bulk passivation of silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93, S. 1281–1289, 2009. DOI: 10.1016/j.solmat.2009.01.023.

- [31] H. MÄCKEL und R. LÜDEMANN. Detailed study of the composition of hydrogenated SiN_x layers for high-quality silicon surface passivation. *Journal of Applied Physics - J APPL PHYS* 92, S. 2602–2609, 2002. DOI: 10.1063/1.1495529.
- [32] H. F. W. DEKKERS, L. CARNEL und G. BEAUCARNE. Carrier trap passivation in multicrystalline Si solar cells by hydrogen from SiN_x:H layers. *Applied Physics Letters* 89, S. 013508, 2006. DOI: 10.1063/1.2219142.
- [33] G. DINGEMANS und W. M. M. KESSELS. Status and prospects of Al₂O₃-based surface passivation schemes for silicon solar cells. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 30, S. 040802, 2012. DOI: 10.1116/1.4728205.
- [34] A. A. DAMERON, S. D. DAVIDSON, B. B. BURTON, P. F. CARCIA, R. S. MCLEAN und S. M. GEORGE. Gas Diffusion Barriers on Polymers Using Multilayers Fabricated by Al₂O₃ and Rapid SiO₂ Atomic Layer Deposition. *The Journal of Physical Chemistry C* 112, S. 4573–4580, 2008. DOI: 10.1021/jp076866+.
- [35] S. J. PEARTON, J. W. CORBETT und T. S. SHI. Hydrogen in crystalline semiconductors. *Applied Physics A* 43, S. 153–195, 1987. DOI: 10.1007/BF00615975.
- [36] J. I. PANKOVE, R. O. WANCE und J. E. BERKEYHEISER. Neutralization of acceptors in silicon by atomic hydrogen. *Applied Physics Letters* 45, S. 1100–1102, 1984. DOI: 10.1063/1.95030.
- [37] N. JOHNSON und C. HERRING. Charge States of Hydrogen in p-Type and n-Type Silicon. *Materials Science Forum* 38, S. 961–966, 1989. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.38-41.961.
- [38] C. SUN, F. E. ROUGIEUX und D. MACDONALD. A unified approach to modelling the charge state of monatomic hydrogen and other defects in crystalline silicon. *Journal of Applied Physics* 117, S. 045702, 2015. DOI: 10.1063/1.4906465.
- [39] C. G. VAN DE WALLE, P. J. H. DENTENEER, Y. BAR-YAM und S. T. PANTELIDES. Theory of hydrogen diffusion and reactions in crystalline silicon. *Physical Review B* 39, S. 10791–10808, 1989. DOI: 10.1103/PhysRevB.39.10791.
- [40] C. HERRING, N. M. JOHNSON und C. G. VAN DE WALLE. Energy levels of isolated interstitial hydrogen in silicon. *Physical Review B* 64, S. 125209, 2001. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.125209.
- [41] P. J. H. DENTENEER, C. G. VAN DE WALLE und S. T. PANTELIDES. Microscopic structure of the hydrogen-boron complex in crystalline silicon. *Physical Review B* 39, S. 10809–10824, 1989. DOI: 10.1103/PhysRevB.39.10809.

- [42] B. J. HALLAM, P. G. HAMER, A. M. CIESLA NÉE WENHAM, C. E. CHAN, B. VICARI STEFANI und S. WENHAM. Development of advanced hydrogenation processes for silicon solar cells via an improved understanding of the behaviour of hydrogen in silicon. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 28, S. 1217–1238, 2020. DOI: 10.1002/pip.3240.
- [43] L. SONG. Electric field-enhanced hydrogenation. *Applied Physics A* 122, S. 930, 2016. DOI: 10.1007/s00339-016-0459-z.
- [44] L. SONG, Z. HU, D. LIN, D. YANG und X. YU. Progress of hydrogenation engineering in crystalline silicon solar cells: a review. *Journal of Physics D: Applied Physics* 55, S. 453002, 2022. DOI: 10.1088/1361-6463/ac9066.
- [45] S. A. MCQUAID, R. C. NEWMAN, J. H. TUCKER, E. C. LIGHTOWLERS, R. A. A. KUBIAK und M. GOULDING. Concentration of atomic hydrogen diffused into silicon in the temperature range 900–1300 °C. *Applied Physics Letters* 58, S. 2933–2935, 1991. DOI: 10.1063/1.104726.
- [46] M. J. BINNS, S. A. MCQUAID, R. C. NEWMAN und E. C. LIGHTOWLERS. Hydrogen solubility in silicon and hydrogen defects present after quenching. *Semiconductor Science and Technology* 8, S. 1908, 1993. DOI: 10.1088/0268-1242/8/10/021.
- [47] R. E. PRITCHARD, J. H. TUCKER, R. C. NEWMAN und E. C. LIGHTOWLERS. Hydrogen molecules in boron-doped crystalline silicon. *Semiconductor Science and Technology* 14, 1999. DOI: 10.1088/0268-1242/14/1/011.
- [48] V. V. VORONKOV und R. FALSTER. Formation, dissociation, and diffusion of various hydrogen dimers in silicon. *physica status solidi (b)* 254, S. 1600779, 2017. DOI: 10.1002/pssb.201600779.
- [49] K. J. CHANG und D. J. CHADI. Hydrogen bonding and diffusion in crystalline silicon. *Physical Review B* 40, S. 11644–11653, 1989. DOI: 10.1103/PhysRevB.40.11644.
- [50] J. D. HOLBECH, B. BECH NIELSEN, R. JONES, P. SITCH und S. ÖBERG. H_2^* defect in crystalline silicon. *Physical Review Letters* 71, S. 875–878, 1993. DOI: 10.1103/PhysRevLett.71.875.
- [51] C.-T. SAH, J. Y.-C. SUN und J. J.-T. TZOU. Deactivation of the boron acceptor in silicon by hydrogen. *Applied Physics Letters* 43, S. 204–206, 1983. DOI: 10.1063/1.94287.

- [52] J. I. PANKOVE, P. J. ZANZUCCHI, C. W. MAGEE und G. LUCOVSKY. Hydrogen localization near boron in silicon. *Applied Physics Letters* 46, S. 421–423, 1985. DOI: 10.1063/1.95599.
- [53] C. P. HERRERO, M. STUTZMANN, A. BREITSCHWERDT und P. V. SANTOS. Trap-limited hydrogen diffusion in doped silicon. *Physical Review B* 41, S. 1054–1058, 1990. DOI: 10.1103/PhysRevB.41.1054.
- [54] T. ZUMDEL, A. MESLI, J. C. MULLER und P. SIFFERT. Boron neutralization and hydrogen diffusion in silicon subjected to low-energy hydrogen implantation. *Applied Physics A* 48, S. 31–40, 1989. DOI: 10.1007/BF00617761.
- [55] T. ZUNDEL und J. WEBER. Dissociation energies of shallow-acceptor-hydrogen pairs in silicon. *Physical Review B* 39, S. 13549–13552, 1989. DOI: 10.1103/PhysRevB.39.13549.
- [56] M. STUTZMANN, W. BEYER, L. TAPFER und C. HERRERO. States of hydrogen in crystalline silicon. *Physica B: Condensed Matter* 170, S. 240–244, 1991. DOI: 10.1016/0921-4526(91)90130-7.
- [57] B. HAMMANN, N. ASSMANN, P. M. WEISER, W. KWAPIL, T. NIEWELT, F. SCHINDLER, R. SØNDENÅ, E. V. MONAKHOV und M. C. SCHUBERT. The Impact of Different Hydrogen Configurations on Light- and Elevated-Temperature-Induced Degradation. *IEEE Journal of Photovoltaics* 13, S. 224–235, 2023. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2023.3236185.
- [58] Y. ACKER, J. SIMON und A. HERGUTH. Formation Dynamics of BH and GaH Pairs in Crystalline Silicon During Dark Annealing. *physica status solidi (a)* 219, S. 2200142, 2022. DOI: 10.1002/pssa.202200142.
- [59] C. H. SEAGER und R. A. ANDERSON. Two-step debonding of hydrogen from boron acceptors in silicon. *Applied Physics Letters* 59, S. 585–587, 1991. DOI: 10.1063/1.105394.
- [60] M. STAVOLA, S. J. PEARTON, J. LOPATA und W. C. DAUTREMONT-SMITH. Vibrational characteristics of acceptor-hydrogen complexes in silicon. *Applied Physics Letters* 50, S. 1086–1088, 1987. DOI: 10.1063/1.97978.
- [61] K. BOTHE und J. SCHMIDT. Electronically activated boron-oxygen-related recombination centers in crystalline silicon. *Journal of Applied Physics* 99, S. 013701, 2006. DOI: 10.1063/1.2140584.

- [62] A. HERGUTH und B. HALLAM. A generalized model for boron-oxygen related light-induced degradation in crystalline silicon. *AIP Conference Proceedings* 1999, S. 130006, 2018. DOI: 10.1063/1.5049325.
- [63] S. WILKING, C. BECKH, S. EBERT, A. HERGUTH und G. HAHN. Influence of bound hydrogen states on BO-regeneration kinetics and consequences for high-speed regeneration processes. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 131 SI: SiliconPV 2014, S. 2–8, 2014. DOI: 10.1016/j.solmat.2014.06.027.
- [64] D. SPERBER, A. GRAF, D. SKORKA, A. HERGUTH und G. HAHN. Degradation of Surface Passivation on Crystalline Silicon and Its Impact on Light-Induced Degradation Experiments. *IEEE Journal of Photovoltaics* 7, S. 1627–1634, 2017. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2017.2755072.
- [65] F. KERSTEN, P. ENGELHART, H.-C. PLOIGT, A. STEKOLNIKOV, T. LINDNER, F. STENZEL, M. BARTZSCH, A. SZPETH, K. PETTER, J. HEITMANN und J. W. MÜLLER. Degradation of multicrystalline silicon solar cells and modules after illumination at elevated temperature. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 142 Proceedings of the 5th International Conference on Crystalline Silicon Photovoltaics (SiliconPV 2015), S. 83–86, 2015. DOI: 10.1016/j.solmat.2015.06.015.
- [66] D. CHEN, M. KIM, B. V. STEFANI, B. J. HALLAM, M. D. ABBOTT, C. E. CHAN, R. CHEN, D. N. PAYNE, N. NAMPALLI, A. CIESLA, T. H. FUNG, K. KIM und S. R. WENHAM. Evidence of an identical firing-activated carrier-induced defect in monocrystalline and multicrystalline silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 172, S. 293–300, 2017. DOI: 10.1016/j.solmat.2017.08.003.
- [67] T. NIEWELT, F. SCHINDLER, W. KWAPIL, R. EBERLE, J. SCHÖN und M. C. SCHUBERT. Understanding the light-induced degradation at elevated temperatures: Similarities between multicrystalline and floatzone p-type silicon. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 26, S. 533–542, 2018. DOI: 10.1002/pip.2954.
- [68] N. E. GRANT, J. R. SCOWCROFT, A. I. POINTON, M. AL-AMIN, P. P. ALTERMATT und J. D. MURPHY. Lifetime instabilities in gallium doped monocrystalline PERC silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 206, S. 110299, 2020. DOI: 10.1016/j.solmat.2019.110299.
- [69] H. C. SIO, H. WANG, Q. WANG, C. SUN, W. CHEN, H. JIN und D. MACDONALD. Light and elevated temperature induced degradation in p-type and n-type cast-

- grown multicrystalline and mono-like silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 182, S. 98–104, 2018. DOI: 10.1016/j.solmat.2018.03.002.
- [70] C. VARGAS, S. NIE, D. CHEN, C. CHAN, B. HALLAM, G. COLETTI und Z. HAMEIRI. Degradation and Recovery of n-Type Multi-Crystalline Silicon Under Illuminated and Dark Annealing Conditions at Moderate Temperatures. *IEEE Journal of Photovoltaics* 9, S. 355–363, 2019. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2018.2885711.
- [71] C. VARGAS, G. COLETTI, C. CHAN, D. PAYNE und Z. HAMEIRI. On the impact of dark annealing and room temperature illumination on p-type multicrystalline silicon wafers. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 189, S. 166–174, 2019. DOI: 10.1016/j.solmat.2018.09.018.
- [72] Z. HU, L. SONG, D. LIN, T. ZHAO, Q. HE, S. YUAN, X. YU und D. YANG. The effect and mechanism of current injection to suppress light and elevated temperature induced degradation in p-type cast-mono and multicrystalline silicon Passivated Emitter and Rear cells. *Solar Energy* 235, S. 12–18, 2022. DOI: 10.1016/j.solener.2022.02.032.
- [73] D. BREDEMEIER, D. C. WALTER, R. HELLER und J. SCHMIDT. Impact of Hydrogen-Rich Silicon Nitride Material Properties on Light-Induced Lifetime Degradation in Multicrystalline Silicon. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* 13, S. 1900201, 2019. DOI: 10.1002/pssr.201900201.
- [74] A. SCHMID, C. FISCHER, D. SKORKA, A. HERGUTH, C. WINTER, A. ZUSCHLAG und G. HAHN. On the Role of AlOx Thickness in AlOx/SiNy: H Layer Stacks Regarding Light- and Elevated Temperature-Induced Degradation and Hydrogen Diffusion in c-Si. *IEEE Journal of Photovoltaics* 11, S. 967–973, 2021. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2021.3075850.
- [75] C. E. CHAN, D. N. R. PAYNE, B. J. HALLAM, M. D. ABBOTT, T. H. FUNG, A. M. WENHAM, B. S. TJAHJONO und S. R. WENHAM. Rapid Stabilization of High-Performance Multicrystalline P-type Silicon PERC Cells. *IEEE Journal of Photovoltaics* 6, S. 1473–1479, 2016. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2016.2606704.
- [76] D. BREDEMEIER, D. WALTER, S. HERLUFSEN und J. SCHMIDT. Lifetime degradation and regeneration in multicrystalline silicon under illumination at elevated temperature. *AIP Advances* 6, S. 035119, 2016. DOI: 10.1063/1.4944839.

- [77] D. CHEN, M. VAQUEIRO CONTRERAS, A. CIESLA, P. HAMER, B. HALLAM, M. ABBOTT und C. CHAN. Progress in the understanding of light- and elevated temperature-induced degradation in silicon solar cells: A review. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 29, S. 1180–1201, 2021. DOI: 10.1002/pip.3362.
- [78] J. SIMON, R. FISCHER-SÜSSLIN, R. ZERFASS, L. KUTSCHERA, P. DUFKE, A. HERGUTH, S. RODER und G. HAHN. Correlation study between LeTID defect density, hydrogen and firing profile in Ga-doped crystalline silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 260, S. 112456, 2023. DOI: 10.1016/j.solmat.2023.112456.
- [79] R. EBERLE, W. KWAPIL, F. SCHINDLER, S. W. GLUNZ und M. C. SCHUBERT. Firing temperature profile impact on light induced degradation in multicrystalline silicon. *Energy Procedia* 124 7th International Conference on Silicon Photovoltaics, SiliconPV 2017, 3-5 April 2017, Freiburg, Germany, S. 712–717, 2017. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.09.082.
- [80] S. WILKING, S. EBERT, A. HERGUTH und G. HAHN. Influence of hydrogen effusion from hydrogenated silicon nitride layers on the regeneration of boron-oxygen related defects in crystalline silicon. *Journal of Applied Physics* 114, S. 194512, 2013. DOI: 10.1063/1.4833243.
- [81] C. VARGAS, K. KIM, G. COLETTI, D. PAYNE, C. CHAN, S. WENHAM und Z. HAMEIRI. Carrier-Induced Degradation in Multicrystalline Silicon: Dependence on the Silicon Nitride Passivation Layer and Hydrogen Released During Firing. *IEEE Journal of Photovoltaics* 8, S. 413–420, 2018. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2017.2783851.
- [82] M. A. JENSEN, A. ZUSCHLAG, S. WIEGHOLD, D. SKORKA, A. E. MORISHIGE, G. HAHN und T. BUONASSISI. Evaluating root cause: The distinct roles of hydrogen and firing in activating light- and elevated temperature-induced degradation. *Journal of Applied Physics* 124, S. 085701, 2018. DOI: 10.1063/1.5041756.
- [83] J. CZOCHRALSKI. Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 92U, S. 219–221, 1918. DOI: doi:10.1515/zpch-1918-9212.
- [84] W. A. LANFORD und M. J. RAND. The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride. *Journal of Applied Physics* 49, S. 2473–2477, 1978. DOI: 10.1063/1.325095.

- [85] C. BOEHME und G. LUCOVSKY. Dissociation reactions of hydrogen in remote plasma-enhanced chemical-vapor-deposition silicon nitride. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 19, S. 2622–2628, 2001. DOI: 10.1116/1.1398538.
- [86] J. NIJS, J. SZLUFCHIK, J. POORTMANS, S. SIVOTHAMAN und R. MERTENS. Advanced manufacturing concepts for crystalline silicon solar cells. *IEEE Transactions on Electron Devices* 46, S. 1948–1969, 1999. DOI: 10.1109/16.791983.
- [87] N. M. JOHNSON. Mechanism for hydrogen compensation of shallow-acceptor impurities in single-crystal silicon. *Physical Review B* 31, S. 5525–5528, 1985. DOI: 10.1103/PhysRevB.31.5525.
- [88] P. R. GRIFFITHS und J. A. D. HASETH. Fourier Transform Infrared Spectrometry. *John Wiley & Sons: New York*, 2007.
- [89] J. SIMON, A. HERGUTH und G. HAHN. Quantitative analysis of boron–hydrogen pair dynamics by infrared absorption measurements at room temperature. *Journal of Applied Physics* 131, S. 235703, 2022. DOI: 10.1063/5.0090965.
- [90] V. VERLAAN, C. H. M. VAN DER WERF, W. M. ARNOLDBIK, H. D. GOLDBACH und R. E. I. SCHROPP. Unambiguous determination of Fourier-transform infrared spectroscopy proportionality factors: The case of silicon nitride. *Physical Review B* 73, S. 195333, 2006. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.195333.
- [91] D. C. WALTER, D. BREDEMEIER, R. FALSTER, V. V. VORONKOV und J. SCHMIDT. Easy-to-apply methodology to measure the hydrogen concentration in boron-doped crystalline silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 200, S. 109970, 2019. DOI: 10.1016/j.solmat.2019.109970.
- [92] A. HERGUTH und C. WINTER. Methodology and Error Analysis of Direct Resistance Measurements Used for the Quantification of Boron–Hydrogen Pairs in Crystalline Silicon. *IEEE Journal of Photovoltaics* 11, S. 1059–1068, 2021. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2021.3074463.
- [93] E. SCHNEIDERLÖCHNER, R. PREU, R. LÜDEMANN und S. W. GLUNZ. Laser-fired rear contacts for crystalline silicon solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 10, S. 29–34, 2002. DOI: 10.1002/pip.422.
- [94] F. A. STEVIE, C. ZHOU, M. HOPSTAKEN, M. SACCOMANNO, Z. ZHANG und A. TURANSKY. SIMS measurement of hydrogen and deuterium detection limits in silicon: Comparison of different SIMS instrumentation. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 34, 03H103, 2016. DOI: 10.1116/1.4940151.

- [95] R. A. SINTON und A. CUEVAS. Contactless determination of current–voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data. *Applied Physics Letters* 69, S. 2510–2512, 1996. DOI: 10.1063/1.117723.
- [96] R. SINTON, A. CUEVAS und M. STUCKINGS. „Quasi-steady-state photoconductance, a new method for solar cell material and device characterization“. In: *Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1996*. 1996. S. 457–460. DOI: 10.1109/PVSC.1996.564042.
- [97] H. NAGEL, C. BERGE und A. G. ABERLE. Generalized analysis of quasi-steady-state and quasi-transient measurements of carrier lifetimes in semiconductors. *Journal of Applied Physics* 86, S. 6218–6221, 1999. DOI: 10.1063/1.371633.
- [98] C. M. HERZINGER, B. JOHS, W. A. MCGAHAN, J. A. WOOLLAM und W. PAULSON. Ellipsometric determination of optical constants for silicon and thermally grown silicon dioxide via a multi-sample, multi-wavelength, multi-angle investigation. *Journal of Applied Physics* 83, S. 3323–3336, 1998. DOI: 10.1063/1.367101.
- [99] J. JELLISON G. E. und F. A. MODINE. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. *Applied Physics Letters* 69, S. 371–373, 1996. DOI: 10.1063/1.118064.
- [100] B. FODOR, P. KOZMA, S. BURGER, M. FRIED und P. PETRIK. Effective medium approximation of ellipsometric response from random surface roughness simulated by finite-element method. *Thin Solid Films* 617 European Materials Research Society Spring Meeting 2015, Symposium DD [E’MRS 2015 Symp. DD], S. 20–24, 2016. DOI: 10.1016/j.tsf.2016.01.054.
- [101] D. E. ASPNES, J. B. THEETEN und F. HOTTIER. Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry. *Physical Review B* 20, S. 3292–3302, 1979. DOI: 10.1103/PhysRevB.20.3292.
- [102] A. GRAF, A. HERGUTH und G. HAHN. Determination of BO-LID and LeTID related activation energies in Cz-Si and FZ-Si using constant injection conditions. *AIP Conference Proceedings* 2147, S. 140003, 2019. DOI: 10.1063/1.5123890.
- [103] J. HONG, W. M. M. KESSELS, W. J. SOPPE, A. W. WEEBER, W. M. ARNOLD-BIK und M. C. M. VAN DE SANDEN. Influence of the high-temperature “firing” step on high-rate plasma deposited silicon nitride films used as bulk passivating antireflection coatings on silicon solar cells. *Journal of Vacuum Science & Tech-*

- nology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 21, S. 2123–2132, 2003. DOI: 10.1116/1.1609481.
- [104] M. SHEORAN, D. S. KIM, A. ROHATGI, H. F. W. DEKKERS, G. BEAUCARNE, M. YOUNG und S. ASHER. Hydrogen diffusion in silicon from plasma-enhanced chemical vapor deposited silicon nitride film at high temperature. *Applied Physics Letters* 92, S. 172107, 2008. DOI: 10.1063/1.2917467.
- [105] M. WINTER, D. C. WALTER und J. SCHMIDT. Carrier Lifetime Degradation and Regeneration in Gallium- and Boron-Doped Monocrystalline Silicon Materials. *IEEE Journal of Photovoltaics* 11, S. 866–872, 2021. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2021.3070474.
- [106] C. BOEHME und G. LUCOVSKY. Origins of silicon solar cell passivation by SiNx:H anneal. *Journal of Non-Crystalline Solids* 299-302 19th International Conference on Amorphous and Microcrystalline Semiconductors, S. 1157–1161, 2002. DOI: 10.1016/S0022-3093(01)01135-8.
- [107] H. F. W. DEKKERS, G. BEAUCARNE, M. HILLER, H. CHARIFI und A. SLAOU. Molecular hydrogen formation in hydrogenated silicon nitride. *Applied Physics Letters* 89, S. 211914, 2006. DOI: 10.1063/1.2396900.
- [108] C. WINTER, J. SIMON und A. HERGUTH. Study on Boron–Hydrogen Pairs in Bare and Passivated Float-Zone Silicon Wafers. *physica status solidi (a)* 218, S. 2100220, 2021. DOI: 10.1002/pssa.202100220.
- [109] H. C. SIO, D. KANG, X. ZHANG, J. YANG, J. JIN und D. MACDONALD. The Role of Dark Annealing in Light and Elevated Temperature Induced Degradation in p-Type Mono-Like Silicon. *IEEE Journal of Photovoltaics* 10, S. 992–1000, 2020. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2020.2993653.
- [110] S. JAFARI, M. FIGG und Z. HAMEIRI. Investigation of light-induced degradation in gallium- and indium-doped Czochralski silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 251, S. 112121, 2023. DOI: j.solmat.2022.112121.
- [111] D. LIN, Z. HU, L. SONG, D. YANG und X. YU. Investigation on the light and elevated temperature induced degradation of gallium-doped Cz-Si. *Solar Energy* 225, S. 407–411, 2021. DOI: 10.1016/j.solener.2021.07.023.
- [112] D. N. PAYNE, C. E. CHAN, B. J. HALLAM, B. HOEX, M. D. ABBOTT, S. R. WENHAM und D. M. BAGNALL. Rapid passivation of carrier-induced defects in p-type multi-crystalline silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 158 Pro-

- ceedings of the 6th International Conference on Silicon Photovoltaics, S. 102–106, 2016. DOI: [10.1016/j.solmat.2016.05.022](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.05.022).
- [113] D. BREDEMEIER, D. WALTER, R. HELLER und J. SCHMIDT. Impact of Silicon Nitride Film Properties on Hydrogen in-diffusion into Crystalline Silicon. Proceedings of the 36th European Photovoltaic Solar Energy Conference, S. 112–115, 2019.