

Kevin Lauer

**Untersuchungen zur Ladungsträgerlebensdauer
in kristallinem Silizium für Solarzellen**

**Untersuchungen zur
Ladungsträgerlebensdauer
in kristallinem Silizium
für Solarzellen**

Von Kevin Lauer



Universitätsverlag Ilmenau
2010

Impressum

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Angaben sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Diese Arbeit hat der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Ilmenau als Dissertation vorgelegen.

Tag der Einreichung: 22. Juni 2009

1. Gutachter: Univ.-Prof Dr. rer. nat. habil. Gerhard Gobsch
(Technische Universität Ilmenau)

2. Gutachter: PD Dr. rer. nat. Heinrich Metzner
(Friedrich Schiller Universität Jena)

3. Gutachter: PD Dr. rer. nat. Fritz Falk
(Institut für Photonische Technologien e.V., Jena)

Tag der Verteidigung: 11. Dezember 2009

Technische Universität Ilmenau/Universitätsbibliothek

Universitätsverlag Ilmenau

Postfach 10 05 65

98684 Ilmenau

www.tu-ilmenau.de/universitaetsverlag

Herstellung und Auslieferung

Verlagshaus Monsenstein und Vannerdat OHG

Am Hawerkamp 31

48155 Münster

www.mv-verlag.de

ISBN 978-3-939473-75-6 (Druckausgabe)

urn:nbn:de:gbv:ilm1-2009000469

Titelfoto: photocase.com | Lily

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Diffusionsgleichung und Lebensdauer der Ladungsträger	5
2.2	Generation und Rekombination im Volumen	7
2.2.1	Strahlender Band-zu-Band-Übergang	7
2.2.2	AUGER-Rekombination	8
2.2.3	SHOCKLEY-READ-HALL-Rekombination	9
2.2.4	Gesamtlebensdauer im Volumen	11
2.3	Einfluss der Oberflächenrekombination	12
2.4	Eisen in Silizium	15
2.4.1	Eigenschaften von Eisen in Silizium	16
2.4.2	Eisen-Bor-Paare	17
2.4.3	Bestimmung des interstitiellen Eisengehalts	19
2.5	HORNBECK-HAYNES-Trapping-Modell	21
2.6	Kristalline Silizium-Solarzelle	22
2.6.1	Aufbau	22
2.6.2	Funktionsprinzip	23
2.6.3	Industrieller Herstellungsprozess	25
2.6.4	Einfluss der Volumenlebensdauer auf die Solarzelleffizienz	25
3	Lebensdaueremethodik	29
3.1	Vermeidung der Oberflächenrekombination	29
3.1.1	Wirkungsmechanismen	30
3.1.2	Wasserstoffterminierung	30
3.1.3	Jod-Ethanol-Passivierung	31
3.1.4	Siliziumnitrid	33
3.1.5	Thermisches Siliziumoxid	34

3.1.6	Weitere Verfahren zur Oberflächenpassivierung	35
3.2	Mikrowellen-detektiertes Photoleitfähigkeitsabklingen	36
3.2.1	Experimenteller Aufbau	36
3.2.2	Messprinzip	37
3.2.3	Eindringtiefe der Mikrowellen	39
3.2.4	Mikrowellenreflexion	40
3.3	Quasi-stationäre Photoleitfähigkeitsmessung	44
3.3.1	Aufbau und Funktionsprinzip	45
3.3.2	Auswertung der Messung	47
3.4	Weitere Methoden zur Bestimmung der Lebensdauer	49
3.4.1	Lumineszenz-basierte Methoden	49
3.4.2	Absorption durch freie Ladungsträger	51
3.4.3	Messung von Solarzellparametern	52
3.4.4	Oberflächenphotospannung	55
4	Auswertung der MWPCD-Messung	57
4.1	Ladungsträgerdichteverteilung während einer MWPCD-Messung	57
4.1.1	Vertikale Diffusion	58
4.1.2	Horizontale Diffusion	59
4.2	Monoexponentielle Auswertung	61
4.3	Auswertung mit Hintergrundbeleuchtung	63
4.4	Zeitaufgelöste Auswertung	65
4.5	Kalibrierung des MWPCD-Signals mittels QSSPC-Messungen	68
4.6	Interpretation der MWPCD-Messung	69
4.7	Anwendung der MWPCD-Messung zur Bestimmung des interstitiellen Eisengehalts	70
4.7.1	Messmethode	71
4.7.2	Ortsaufgelöste Messung des interstitiellen Eisengehalts	72
4.8	Bestimmung der Minoritätsladungsträgertrapdichte	79
5	Charakterisierung von Silizium für Solarzellen	83
5.1	Einfluss von Eisen auf die Solarzelle	84
5.1.1	Simulation der Solarzellparameter	84
5.1.2	Einfluss der Eisen-Bor-Paar-Dissoziation	87
5.2	Multikristallines Silizium	88
5.2.1	Blockhöhenabhängigkeit in mc-Silizium	88
5.2.2	Korrelation zwischen Lebensdauer und Wirkungsgrad	92

5.3	CZOCHRALSKI-Silizium	96
5.3.1	Materialanalyse	97
5.3.2	Solarzellanalyse	104
6	Zusammenfassung	107
	Literaturverzeichnis	109
	Veröffentlichungen	118
	Danksagung	121

Kapitel 1

Einleitung

Die direkte Gewinnung von elektrischem Strom aus der Sonnenstrahlung wird einen entscheidenden Beitrag zur Energieversorgung der Zukunft leisten. Derzeit basiert die am häufigsten industriell umgesetzte Technologie für die Umwandlung von Sonnenenergie in elektrische Energie auf kristallinem Silizium (s. Abb. 1.1). Das liegt hauptsächlich daran, dass auf diesem Gebiet jahrzehntelange Forschungs- und Entwicklungsarbeit für die Halbleiterindustrie geleistet wurde. Daher ist die Physik von Silizium sehr gut verstanden und es gibt ausgereifte Standardverfahren für dessen Verarbeitung. Trotzdem ist der Solarstrom im Vergleich zum konventionell erzeugten Strom aus Kohle- und Atomkraftwerken sehr teuer. Um dieses Kostenverhältnis zwischen konventionellem und Solarstrom zu ändern, muss die Photovoltaikbranche die Kosten senken. Zudem muss die Belastung zukünftiger Generationen durch den erhöhten Kohlendioxidgehalt in der Atmosphäre und die Lagerung von Atommüll in den Kosten für konventionellen Strom berücksichtigt werden. Ein Ansatz die Kosten für Solarstrom zu senken sind Dünnschichttechnologien auf Basis von Cadmium-Tellurid (Cd-Te), Kupfer-Indium-Schwefel/Selen (CIS) oder amorphem Silizium (*a*-Si). Ein anderer Ansatz ist die Kostenoptimierung in der kristallinen Siliziumtechnologie. In diesem Fall wird insbesondere eine kostengünstigere Herstellung des Siliziumrohmaterials aber auch die Verbesserung des Solarzellprozesses angestrebt.

Eine wichtige Frage in diesem Kontext ist, welche Qualität des Siliziums ausreicht, um effiziente Solarzellen herstellen zu können. Auch die Veränderung der Siliziumqualität während des Solarzellprozesses spielt eine bedeutende Rolle und muss untersucht werden. Um auf solche Fragestellungen aussagekräftige Antworten geben zu können, müssen Kenngrößen zur Qualifizierung von Silizium vorhanden sein. Das entscheidende Kriterium zur Beurteilung der Qualität von Silizium ist die Lebensdauer der Ladungsträger im Silizium. Diese Größe gibt an, wie lange generierte Ladungsträger (Elektronen und Löcher) durchschnittlich existieren, bevor sie rekombinieren. Eine niedrige Lebensdauer führt zwangsläufig zu einer

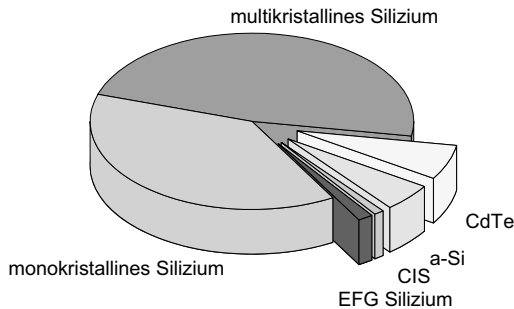


Abbildung 1.1: Anteile der verschiedenen Technologien am Photovoltaikmarkt im Jahr 2008 [1]

niedrigen Effizienz der Solarzelle.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist eine eingehende Untersuchung der Ladungsträgerlebensdauer und deren Messmethodik in kristallinem Silizium, das zur Herstellung von Solarzellen verwendet wird. Zur Bestimmung der Ladungsträgerlebensdauer werden auf Leitfähigkeitsmessungen beruhende Methoden benutzt. Insbesondere das Mikrowellen-detektierte Photoleitfähigkeitsabklingen (MWPCD) wird detailliert analysiert. Es wird ein neues, zeitaufgelöstes Auswerteverfahren des MWPCD-Signals entwickelt und zur Charakterisierung von Silizium angewendet. Damit wird die Möglichkeit geschaffen den interstitiellen Eisengehalt orts aufgelöst bestimmen zu können und den Einfluss der Minoritätsladungsträgertrapdichte zu untersuchen.

Für die Analyse der MWPCD-Messungen wird einmal die Ladungsträgerdichtevertei- lung innerhalb des Siliziumwafers während der Messung numerisch simuliert und zum anderen wird die MWPCD-Lebensdauerermessung mit einer Quasi-stationären Photoleitfähigkeits (QSSPC)-Lebensdauerermessung verglichen.

Basierend auf bekannten Rekombinationsprozessen wird die Ladungsträgerlebensdauer im Silizium modelliert. Zudem wird der Einfluss der Rekombination von Ladungsträgern an der Oberfläche berechnet, wodurch die Notwendigkeit einer Passivierung der Oberfläche offensichtlich wird. Es wird gezeigt, dass eine vollständige theoretische Beschreibung des MWPCD-Signals mit Hilfe der SHOCKLEY-READ-HALL-Statistik und des HORNBECK-HAYNES-Trapping-Modells zu erreichen ist.

Der Einfluss der Ladungsträgerlebensdauer auf die Solarzeleffizienz wird an Hand von

Simulationsrechnungen und Messungen an multikristallinen Siliziumwafern untersucht. Silizium, das zur Herstellung von Solarzellen verwendet wird (multikristallines und CZOCHRALSKI-Silizium), wird durch Lebensdauerermessung, Bestimmung des interstitiellen Eisengehaltes und der Minoritätsladungsträgertrapdichte, Messung des spezifischen Widerstandes und Bestimmung der absoluten Verunreinigungskonzentration mittels Neutronen-Aktivierungs-Analyse charakterisiert. Dabei wird bei multikristallinem Silizium der Einfluss der Position des Wafers im Block und bei CZOCHRALSKI-Silizium der Einfluss der verschiedenen Schritte des Solarzellprozesses untersucht.

Kapitel 2 gibt eine Einführung in die physikalischen Grundlagen, die zum Verständnis von Ladungsträgerlebensdauern benötigt werden. Der Einfluss der Rekombinationsprozesse im Volumen und an der Oberfläche des Siliziums auf die Lebensdauer wird diskutiert. Insbesondere werden die Eigenschaften von Eisen als eine der häufigsten und rekombinationsaktivsten Verunreinigungen in Silizium für Solarzellen angegeben und es wird eine Methode zur Bestimmung des interstitiellen Eisengehalts mittels Lebensdauerermessungen eingeführt. Zudem wird das physikalische Funktionsprinzip und der Herstellungsprozess einer industriell gefertigten kristallinen Silizium-Solarzelle beschrieben und der Einfluss der Lebensdauer auf den Wirkungsgrad der Solarzelle simuliert.

In **Kapitel 3** wird die Methodik zur Lebensdauerermessung analysiert. Es werden verschiedene Verfahren, die die Rekombination an den Siliziumoberflächen minimieren, betrachtet und deren Anwendbarkeit wird diskutiert. Die physikalischen Grundlagen der zwei wichtigsten auf Leitfähigkeitsmessungen beruhenden Methoden zur Bestimmung der Lebensdauer (MWPCD und QSSPC) werden eingehend untersucht. Insbesondere die Ergebnisse der MWPCD-Messmethode werden an Hand eines theoretischen Modells überprüft. Die Grundlagen weiterer Methoden zur Messung der Ladungsträgerdichte für Lebensdauerbestimmungen werden diskutiert und angewendet.

In **Kapitel 4** wird basierend auf Kapitel 3 eine neue, zeitaufgelöste Methode zur Auswertung des MWPCD-Signals entwickelt und zur detaillierten Charakterisierung von Silizium angewendet. Dafür wird zunächst die Verteilung der Ladungsträgerdichte während einer MWPCD-Messung simuliert. Die Standardverfahren zur Auswertung des MWPCD-Signals werden untersucht und deren Anwendbarkeit wird diskutiert. Durch Vergleich des zeitaufgelöst ausgewerteten MWPCD-Signals mit QSSPC-Messungen wird das MWPCD-Signal detailliert analysiert. Zudem wird die zeitaufgelöste Auswertemethode verwendet, um weitergehende Charakterisierungsmöglichkeiten des Siliziums zu erschließen. Das ist einmal die orts aufgelöste Messung des interstitiellen Eisengehalts und zum anderen die Bestimmung der Minoritätsladungsträgertrapdichte.

In **Kapitel 5** wird Silizium, das zur industriellen Herstellung von Solarzellen verwendet

wird, untersucht. Es wird beispielhaft die Wirkung einer Eisenverunreinigung in Silizium auf die Solarzellparameter mittels Simulationsrechnungen veranschaulicht. Die Blockhöhenabhängigkeit der Siliziumqualität in multikristallinem Silizium wird empirisch analysiert und mit dem Wirkungsgrad der Solarzellen korreliert. In stark verunreinigtem nach dem CZOCHRALSKI-Verfahren gezogenem Silizium wird der Einfluss des industriellen Solarzellprozesses auf die Siliziumqualität untersucht und die Solarzellparameter werden diskutiert.

In **Kapitel 6** werden die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit kurz zusammengefasst.

Kapitel 2

Grundlagen

In diesem Kapitel werden die grundlegenden physikalischen Prinzipien und Mechanismen erarbeitet, die in dieser Arbeit benötigt werden. Die Diffusionsgleichung zur Beschreibung der Überschussladungsträgerdichte wird abgeleitet und die Rekombinationsmechanismen der Elektron-Loch-Paare in Silizium werden diskutiert. Zudem wird der Einfluss der Rekombination an der Siliziumoberfläche untersucht. Die physikalischen Eigenschaften von Eisen als eine der häufigsten und rekombinationsaktivsten Verunreinigungen in Silizium werden angegeben und es wird eine Methode zur Bestimmung des interstitiellen Eisengehalts eingeführt. Schließlich wird der Aufbau, die Wirkungsweise und der wichtigste Herstellungsprozess der kristallinen Silizium-Solarzelle dargestellt und der Einfluss der Ladungsträgerlebensdauer im Silizium auf die Effizienz einer Solarzelle an Hand von Simulationen untersucht.

2.1 Diffusionsgleichung und Lebensdauer der Ladungsträger

Die Dynamik der Ladungsträger in kristallinem Silizium wird beschrieben durch die Kontinuitätsgleichung und die Gleichung zur Bestimmung der Stromdichte. Im folgenden werden diese Gleichungen vereinfachend nur für eine Ladungsträgersorte (freie Elektronen) angegeben. Die Gleichungen zur Beschreibung von Löchern ergeben sich durch Ersetzen von n durch p in den jeweiligen Gleichungen. Im allgemeinen Fall sind die Elektronendichte $n(\vec{x}, t)$ sowie die Elektronenstromdichte $\vec{J}_n(\vec{x}, t)$ abhängig von Ort und Zeit und es ergibt sich für die Kontinuitätsgleichung [2]

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G - U + \frac{1}{q} \nabla \cdot \vec{J}_n. \quad (2.1)$$

Darin sind G und U jeweils die Generations- und die Rekombinationsrate. Für Elektronen als Ladungsträger ist q die Elementarladung. Die Elektronenstromdichte wird beschrieben durch [2]

$$\vec{J}_n = q\mu_n n \vec{E} + qD_n \nabla n. \quad (2.2)$$

Der erste Summand in dieser Gleichung repräsentiert den Driftstrom, der durch ein elektrisches Feld \vec{E} hervorgerufen wird. Der zweite Summand ist der Diffusionsstrom, der durch eine räumlich inhomogene Elektronenverteilung entsteht. Beide Vorfaktoren, die Beweglichkeit der Elektronen μ_n und der Diffusionskoeffizient D_n , sind über die EINSTEIN-Beziehung $D_n = \frac{kT}{q} \mu_n$ miteinander verknüpft.

Zur Beschreibung des Nichtgleichgewichtsfalls wird die Elektronendichte n in einen Anteil für die Elektronendichte im Gleichgewicht n_0 und einen Anteil für die Abweichung vom Gleichgewicht Δn zerlegt. Betrachtet man p -Typ-Silizium, dann sind die Elektronen die Minoritätsladungsträger. In diesem Fall kann für kleine Überschusselektronendichten Δn verglichen mit der Löcherdichte im Gleichgewichtszustand p_0 ($\Delta n \ll p_0$) der Driftstrom in Gl. (2.2) vernachlässigt werden [3]. Denn durch die große Anzahl der Löcher werden die Elektronen vor elektrischen Feldern abgeschirmt. Wird $n(\vec{x}, t) = n_0 + \Delta n(\vec{x}, t)$ in Gl. (2.1) und (2.2) eingesetzt und wird die Stromdichte substituiert, ergibt sich

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = G - U + D_n \nabla^2 \Delta n. \quad (2.3)$$

Die Lebensdauer τ der Elektronen - exakter: der Überschusselektronen - wird nun wie folgt definiert:

$$\tau(\Delta n) = \frac{\Delta n}{U(\Delta n)}. \quad (2.4)$$

Wenn die Lebensdauer im einfachsten Fall einer homogenen Elektronenverteilung und einer konstanten Rekombinationsrate betrachtet wird, dann ist die Lebensdauer die Zeitkonstante des exponentiellen Abklingens der Überschusselektronendichte $\Delta n = \Delta n_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$. Neben der Lebensdauer kann man den Elektronen auch eine Diffusionslänge L mit $L = \sqrt{D_n \tau}$ zuordnen. Mit der Definition der Lebensdauer folgt aus Gl. (2.3) die Diffusionsgleichung für die Überschusselektronen

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = G - \frac{\Delta n}{\tau(\Delta n)} + D_n \nabla^2 \Delta n. \quad (2.5)$$

Da das Gesamtsystem elektrisch neutral sein soll, gleichen sich, falls kein Trapping (siehe Abschnitt 2.5) auftritt, die Überschusselektronen und Überschusslöcher aus. Es gilt dann $\Delta n = \Delta p$. Aus diesem Grund wird im folgenden Δn einfach als Überschussladungsträgerdichte bezeichnet.

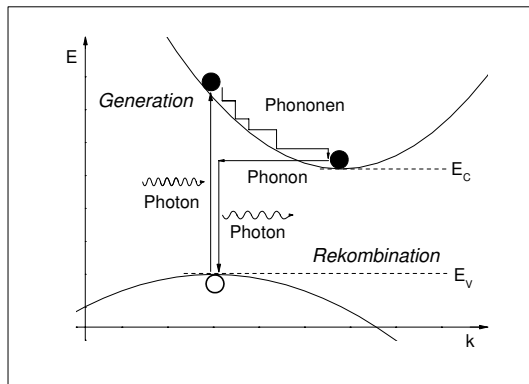


Abbildung 2.1: Generation und Rekombination für den Fall des strahlenden Band-zu-Band-Übergangs in einem indirekten Halbleiter

2.2 Generation und Rekombination im Volumen

Für ein tieferes Verständnis der Ladungsträgerlebensdauer ist es wichtig zu wissen, welche Generations- und Rekombinationsprozesse der Ladungsträger im Silizium existieren. In diesem Abschnitt werden die zugrundeliegenden Mechanismen erläutert.

2.2.1 Strahlender Band-zu-Band-Übergang

Der strahlende Band-zu-Band-Übergang bezeichnet den Übergang von Ladungsträgern zwischen Leitungs- und Valenzband unter Wechselwirkung mit Photonen. Es wird unterschieden zwischen direkten und indirekten Halbleitern. Im Fall von direkten Halbleitern, wie z.B. Gallium-Arsenid, befindet sich das Minimum des Leitungsbandes bei demselben k -Vektor wie das Maximum des Valenzbandes und ein direkter Übergang unter Wechselwirkung mit einem Photon ist möglich. Abb. 2.1 veranschaulicht die Übergänge in einem indirekten Halbleiter, wie z.B. Silizium. Ein Photon mit einer Energie, die größer als die Bandlücke ist, erzeugt bei Absorption ein Elektron-Loch-Paar (Generation). Das Elektron befindet sich zunächst in einem angeregten Zustand und gibt die Energie durch Wechselwirkung mit Phononen an das Gitter ab. Die Erhaltungssätze für Energie und Impuls erfordern nun, dass in indirekten Halbleitern ein Elektron nur mit einem Loch rekombinieren kann, wenn es gleichzeitig ein Phonon und ein Photon emittiert. Dies führt dazu, dass die strahlende Band-zu-Band-Rekombination in indirekten Halbleitern wesentlich unwahrscheinlicher ist als in

direkten. Die Band-zu-Band-Rekombination ist ein intrinsischer Prozess und ist daher unvermeidbar in einem Halbleiterkristall.

Die Nettorekombinationsrate U_{rad} des strahlenden Band-zu-Band-Übergangs hängt von der Konzentration der freien Elektronen und Löcher ab [4, 5]

$$U_{\text{rad}} = B(np - n_0p_0). \quad (2.6)$$

Der temperaturabhängige Koeffizient B ist darin gegeben durch die Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons vom Leitungsband in das Valenzband und liegt für Silizium bei $B = 1.1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ ($T = 300 \text{ K}$) [6]. Zum Vergleich: im direkten Halbleiter Gallium-Arsenid liegt dieser Koeffizient vier Zehnerpotenzen darüber ($B = 3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ [7]). Werden die Nichtgleichgewichtskonzentrationen $n = n_0 + \Delta n$ und $p = p_0 + \Delta p$ in Gl. (2.6) eingesetzt und $\Delta n = \Delta p$ angenommen, ergibt sich

$$U_{\text{rad}} = B(n_0 + p_0)\Delta n + B\Delta n^2. \quad (2.7)$$

Damit ergibt sich für die Lebensdauer der Elektronen in Folge der strahlenden Band-zu-Band-Rekombination mittels Gl. (2.4)

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{1}{B(n_0 + p_0) + B\Delta n}. \quad (2.8)$$

2.2.2 AUGER-Rekombination

Ein weiterer intrinsischer Rekombinationsprozess ist die AUGER-Rekombination. Dabei wird die freiwerdende Energie beim Übergang eines Elektrons vom Leitungs- in das Valenzband an ein drittes Teilchen abgegeben. Dieses dritte Teilchen kann entweder ein Elektron (eeh-Prozess) oder ein Loch (ehh-Prozess) sein. In Abb. 2.2 ist der Elektron-Elektron-Loch-Prozess schematisch dargestellt. Die Rekombinationsrate der AUGER-Rekombination U_A ist für den eeh-Prozess proportional zu n^2p und für den ehh-Prozess proportional zu np^2 [8]

$$U_A = C_n(n^2p - n_0^2p_0) + C_p(np^2 - n_0p_0^2). \quad (2.9)$$

Die AUGER-Koeffizienten $C_n = 2.8 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$ und $C_p = 9.9 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$ wurden für Überschussladungsträgerdichten $\Delta n > 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt [9]. Allerdings ergaben andere Messungen (z. B. [10]), dass für niedrige Überschussladungsträgerdichten ($\Delta n < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) die AUGER-Rekombination verstärkt wird. Dieser Effekt wurde durch eine räumliche Korrelation der Teilchen auf Grund der COULOMB-Wechselwirkung erklärt [11]. Anders als für Gl. (2.9) angenommen können Elektronen und Löcher nicht als freie Teilchen betrachtet werden. Für eine einfache Beschreibung der AUGER-Rekombination

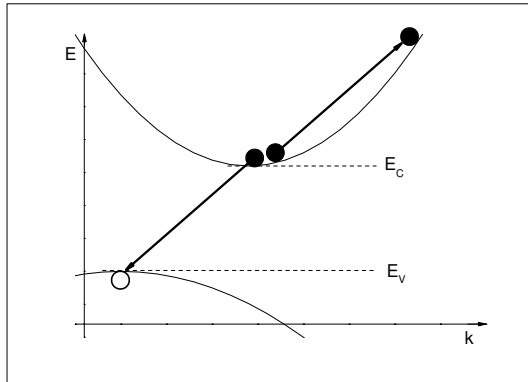


Abbildung 2.2: Schema der AUGER-Rekombination für den Elektron-Elektron-Loch (eeh)-Prozess

wurde eine allgemeine Parametrisierung [12] vorgeschlagen, welche diese Prozesse mit berücksichtigt und die Messdaten widerspiegelt:

$$U_A = np(1.8 \cdot 10^{-24} n_0^{0.65} + 6 \cdot 10^{-25} p_0^{0.65} + 3 \cdot 10^{-27} \Delta n^{0.8}). \quad (2.10)$$

Analog zu Gl. (2.8) ergibt sich damit für die AUGER-Lebensdauer

$$\tau_A = \frac{\Delta n}{(n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta n)(1.8 \cdot 10^{-24} n_0^{0.65} + 6 \cdot 10^{-25} p_0^{0.65} + 3 \cdot 10^{-27} \Delta n^{0.8})}. \quad (2.11)$$

2.2.3 SHOCKLEY-READ-HALL-Rekombination

Neben den intrinsischen Rekombinationsprozessen, die unvermeidbar in jedem Halbleiter existieren, gibt es noch einen extrinsischen Rekombinationsmechanismus. Dabei rekombinieren Elektronen und Löcher über diskrete Zustände innerhalb der Bandlücke, die durch Verunreinigungen oder Gitterfehler im Halbleiterkristall hervorgerufen werden. Dieser Prozess wurde von SHOCKLEY, READ [13] und HALL [14] (SRH) beschrieben und ist in Abb. 2.3 dargestellt. Im Detail gibt es vier Prozesse, in denen die Störstelle (Energieniveau E_t) mit dem Valenz- und Leitungsband wechselwirkt. Prozess I veranschaulicht den Einfang (Trapping) eines Elektrons aus dem Leitungsband in die Störstelle. Dieses eingefangene Elektron kann nun entweder wieder in das Leitungsband emittiert werden (II) oder aber mit einem aus dem Valenzband eingefangenen (III) Loch rekombinieren. Zudem kann

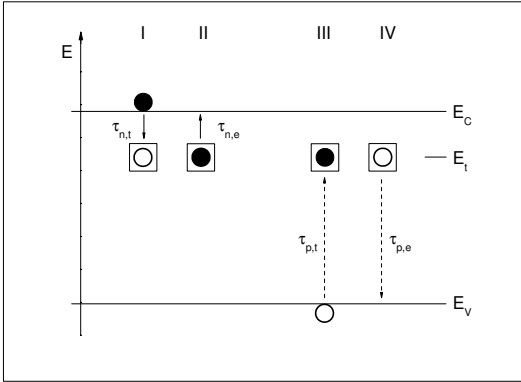


Abbildung 2.3: Elementarprozesse des SHOCKLEY-READ-HALL-Störstellenübergangs: I) Einfang eines Elektrons aus dem Leitungsband, II) Emission eines Elektrons in das Leitungsband, III) Einfang eines Loches aus dem Valenzband, IV) Emission eines Loches in das Valenzband. Durchgezogene und gestrichelte Pfeile veranschaulichen jeweils die Übergänge von Elektronen und Löchern.

die Störstelle auch ein Loch emittieren (IV). Die Prozesse I und III veranschaulichen die Rekombination eines Elektron-Loch-Paares, wogegen die Prozesse II und IV die Generation über die Störstelle abbilden. Die durchschnittliche Zeit, die ein Elektron oder ein Loch in der Störstelle bleibt, wird mit $\tau_{n,e}$ und $\tau_{p,e}$ bezeichnet. Die Größen $\tau_{n,t}$ und $\tau_{p,t}$ geben die durchschnittliche Verweildauer eines Elektrons oder Lochs im Leitungs- oder Valenzband an, wenn alle Störstellen unbesetzt sind, und können unter Kenntnis der Störstellendichte N_t und der Einfangquerschnitte für Elektronen σ_n und Löcher σ_p berechnet werden

$$\tau_{n,t} = (\sigma_n v_{th} N_t)^{-1} \quad , \quad \tau_{p,t} = (\sigma_p v_{th} N_t)^{-1}. \quad (2.12)$$

Darin ist v_{th} die thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger. Die Nettorekombinationsrate für die SRH-Rekombination ist [13]

$$U_{SRH} = \frac{np - n_0 p_0}{\tau_{p,t}(n + n_1) + \tau_{n,t}(p + p_1)}. \quad (2.13)$$

Die SRH-Dichten n_1 und p_1 sind statistische Faktoren und gegeben durch [13]

$$n_1 = N_C e^{\frac{E_t - E_C}{kT}} \quad , \quad p_1 = N_V e^{\frac{E_V - E_t}{kT}} \quad , \quad (2.14)$$

wobei N_C und N_V die effektiven Zustandsdichten im Leitungs- und Valenzband sind. Falls das FERMI-Niveau mit dem Störstellenniveau zusammenfällt, entsprechen die SRH-Dichten

jeweils den Ladungsträgerdichten im Leitungs- und Valenzband. Mit der Definition der Lebensdauer Gl. (2.4) ergibt sich durch Einsetzen von Gl. (2.13) die SRH-Lebensdauer

$$\tau_{\text{SRH}} = \frac{\tau_{p,t}(n_0 + \Delta n + n_1) + \tau_{n,t}(p_0 + \Delta n + p_1)}{n_0 + p_0 + \Delta n}. \quad (2.15)$$

Das SRH-Modell kann aus einer allgemeinen Lösung der Diffusionsgleichung genähert werden [15] und ist gültig, wenn die Störstellendichte unterhalb einer kritischen Dichte N_{crit} [15], mit

$$N_{\text{crit}} = p_0 \frac{\tau_{n,t}}{\tau_{p,t}}, \quad (2.16)$$

liegt. Für den Fall zweier Störstellen, wobei eine als Trap und die andere als Rekombinationszentrum wirkt, ergibt sich das HORNBECK-HAYNES-Trapping-Modell (s. Abs. 2.5).

2.2.4 Gesamtlebensdauer im Volumen

Die Lebensdauer der Ladungsträger in einem Siliziumkristall wird durch die Überlagerung aller vorher beschriebenen Prozesse bestimmt. Da sich die Rekombinationsraten addieren, ergibt sich für die Gesamtlebensdauer τ_b im Volumen, im folgenden kurz Volumenlebensdauer genannt,

$$\frac{1}{\tau_b} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_{\text{SRH}}}. \quad (2.17)$$

Abb. 2.4 veranschaulicht die Einflüsse der unterschiedlichen Rekombinationsmechanismen auf die Volumenlebensdauer. Die Lebensdauern wurden jeweils für p -dotiertes Silizium mit $p_0 = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ berechnet. Als Beispiele für SRH-Störstellen wurden interstitielles Eisen [16] und interstitielles Chrom [17] simuliert, da eine Verunreinigung von Silizium mit diesen Metallen sehr leicht möglich ist und häufig beobachtet wird. Die Dichte der Eisen- und Chromatome beträgt jeweils $[\text{Fe}_i] = 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ und $[\text{Cr}_i] = 1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Zunächst wird deutlich, dass die strahlende Band-zu-Band-Rekombination in Silizium vernachlässigbar ist, was an der niedrigen Wahrscheinlichkeit des strahlenden Band-zu-Band-Übergangs in Silizium liegt. Für große Überschussladungsträgerdichten dominiert die AUGER-Rekombination die Volumenlebensdauer. In der in Abb. 2.4 dargestellten Simulation nimmt die Ladungsträgerlebensdauer ab einer Überschussladungsträgerdichte von etwa $\Delta n \approx 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ auf Grund dieses Rekombinationsmechanismus drastisch ab. Unterhalb dieser Überschussladungsträgerdichte wird die Volumenlebensdauer von SRH-Störstellen, die durch Verunreinigungen des Siliziums hervorgerufen werden, dominiert. In diesem Bereich kann die Ladungsträgerlebensdauer benutzt werden, um die Qualität von

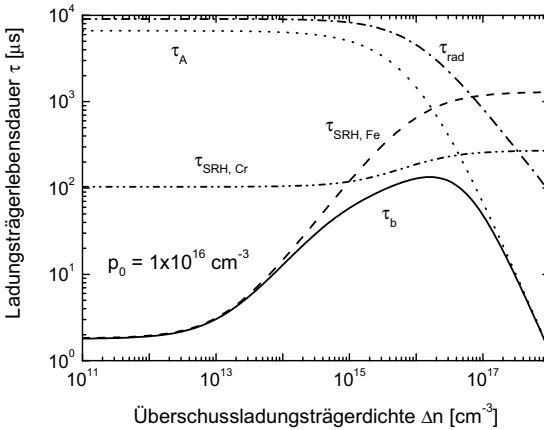


Abbildung 2.4: Einfluss der unterschiedlichen Rekombinationsprozesse auf die Volumenlebensdauer. Die Lebensdauern wurden für p -dotiertes Silizium mit einer Akzeptordichte von $p_0 = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ berechnet. Als SRH-Störstellen wurden interstitielles Eisen [16] und interstitielles Chrom [17] mit einer Dichte von jeweils $[\text{Fe}_i] = 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ und $[\text{Cr}_i] = 1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ angenommen. Der berechnete Verlauf der Lebensdauer ist typisch für Silizium, welches für den größten Teil der industriell hergestellten Solarzellen verwendet wird.

Silizium zu beurteilen. Da das Silizium, welches für den größten Teil der industriell hergestellten Solarzellen verwendet wird, zumeist mit Eisen und Chrom verunreinigt ist, ist der in Abb. 2.4 berechnete Verlauf der Lebensdauer typisch für dieses Silizium.

2.3 Einfluss der Oberflächenrekombination

Üblicherweise werden sehr dünne Siliziumwafer benutzt, um Solarzellen herzustellen. Dadurch besitzt der Siliziumkristall in einer Dimension nur eine geringe Ausdehnung und Oberflächeneffekte bekommen einen starken Einfluss auf die Ladungsträgerdichteverteilung. Durch das abrupte Ende des Kristalls entstehen freie Bindungen, die wiederum eine große Anzahl von Zuständen innerhalb der Bandlücke des Siliziums hervorrufen. Zudem lagern sich Fremdatome an der Oberfläche ab, die zusätzliche Energieniveaus in der Bandlücke generieren. Über diese Zustände rekombinieren Elektron-Loch-Paare, was analog zu Abschnitt 2.2.3 mit dem SRH-Formalismus beschrieben werden kann. Allerdings ist die

Definition einer Lebensdauer, wie in Gl. (2.4), in diesem Fall nicht angebracht, da die Rekombination an der Oberfläche ein zweidimensionales Problem ist. Stattdessen wird eine Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S mit der Einheit $\frac{\text{cm}}{\text{s}}$ definiert [2]

$$S = \frac{U_{\text{SRH},s}}{\Delta n_s}. \quad (2.18)$$

Dabei ist $U_{\text{SRH},s}$ die SRH-Rekombinationsrate an der Oberfläche mit der Einheit $[\text{s}^{-1}\text{cm}^{-2}]$ [18] und Δn_s die Überschussladungsträgerdichte an der Oberfläche. Da an der Oberfläche häufig eine Bandverbiegung auf Grund von Oberflächenladungen auftritt, gilt die Annahme, dass sich Überschusselektronen und Überschusslöcher ausgleichen ($\Delta n_s = \Delta p_s$), nicht mehr. Die Rekombination an der Oberfläche wird somit durch das Fehlen einer Ladungsträgersorte verringert, was in Gl. (2.18) jedoch nicht berücksichtigt ist. Es wird daher eine effektive Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S_{eff} , im folgenden kurz als ORG bezeichnet, eingeführt, die sowohl die Rekombination über Oberflächenzustände als auch den Einfluss der Bandverbiegung berücksichtigt [19]. Diese ORG kann mit einem erweiterten SRH-Formalismus beschrieben werden, der allerdings nur noch numerisch behandelt werden kann [20]. Wie die Volumenlebensdauer hängt auch die ORG von der Überschussladungsträgerdichte ab [19]. Allerdings kann dieser Effekt für niedrige Volumenlebensdauern, wie sie z. B. in Abb. 2.4 veranschaulicht sind, bei Lebensdaueremessungen vernachlässigt werden [21]. Die ORG selbst bestimmt bei Lösungen der Diffusionsgleichung (2.5) deren Randbedingungen bei $x = x_0$ [2]

$$D_n \left. \frac{\partial \Delta n(x,t)}{\partial x} \right|_{x=x_0} = S_{\text{eff}} \Delta n(x_0,t). \quad (2.19)$$

Wird nun die Lebensdauer der Ladungsträger an Siliziumwafern gemessen, spiegelt dieser Wert gleichzeitig die Rekombination im Volumen und an der Oberfläche wider und wird daher als effektive Lebensdauer bezeichnet. Um den Zusammenhang zwischen effektiver Lebensdauer, Volumenrekombination und Oberflächenrekombination zu veranschaulichen, muss die Diffusionsgleichung Gl. (2.5) auf einem angepassten Gebiet mit entsprechenden Anfangs- und Randbedingungen beispielhaft gelöst werden. In Ref. [22] wird Gl. (2.5) für den einfachsten Fall eines dünnen Siliziumwafers mit identischer ORG auf Vorder- und Rückseite und einer δ -förmigen Anregung $G(t) = \Delta n_0 \delta(t)$ analytisch gelöst. Mit Hilfe dieser Lösung lässt sich die ORG als Funktion der effektiven Lebensdauer τ_{eff} und der Volumenlebensdauer τ_b aufschreiben

$$S_{\text{eff}} = \sqrt{D_n \left(\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} - \frac{1}{\tau_b} \right)} \tan \left\{ \frac{w}{2} \sqrt{\frac{1}{D_n \left(\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} - \frac{1}{\tau_b} \right)}} \right\}. \quad (2.20)$$

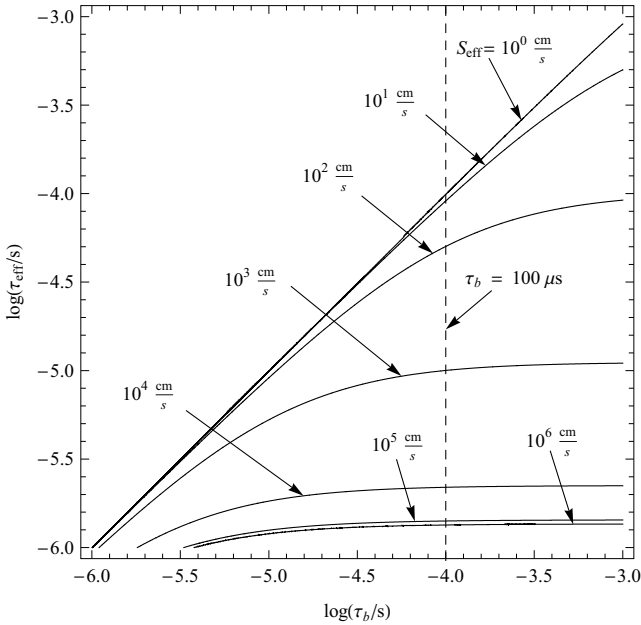


Abbildung 2.5: Berechneter Zusammenhang zwischen effektiver Lebensdauer τ_{eff} und Volumenlebensdauer τ_b für unterschiedliche Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten S_{eff} nach Gl. (2.20).

Darin ist w die Dicke des Wafers. Als effektive Lebensdauer wird die erste Mode des multiexponentiellen Abklingens der über die Waferdicke gemittelten Überschussladungsträgerdichte bezeichnet, da sie die dominante Mode ist [22]. Für die Ableitung von Gl. (2.20) wird angenommen, dass die ORG und die Volumenlebensdauer unabhängig von der Überschussladungsträgerdichte sind. Gl. (2.20) lässt sich für die Grenzfälle einer sehr niedrigen und einer sehr hohen ORG vereinfachen. Für $S_{\text{eff}} \rightarrow 0$ kann der Tangens in Gl. (2.20) linear genähert werden und es ergibt sich für die effektive Lebensdauer

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{2S_{\text{eff}}}{w}. \quad (2.21)$$

Der Fall einer unendlichen ORG ($S_{\text{eff}} \rightarrow \infty$) wird erreicht, wenn das Argument des Tangens in Gl. (2.20) gegen $\pi/2$ geht. In diesem Grenzfall erhält man für die effektive Lebensdauer

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_b} + \left(\frac{\pi}{w}\right)^2 D_n. \quad (2.22)$$

In Abb. 2.5 ist der in Gl. (2.20) angegebene Zusammenhang zwischen effektiver Lebensdauer und Volumenlebensdauer für verschiedene Werte der ORG dargestellt. Die Dicke des Wafers beträgt $w = 200 \mu\text{m}$. Für eine sehr geringe Rekombination an der Oberfläche ($S_{\text{eff}} = 1 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$) entspricht die effektive Lebensdauer weitgehend der Volumenlebensdauer. In diesem Fall treten nur geringe Abweichung für sehr große Volumenlebensdauern $\tau_b \approx 1 \text{ms}$ auf. Wenn die ORG jedoch steigt, dann sinkt die effektive Lebensdauer drastisch ab. Diese Tatsache ist deutlich zu erkennen, wenn man die Schnittpunkte der gestrichelten Linie bei $\tau_b = 100 \mu\text{s}$ in Abb. 2.5 mit den durchgezogenen Linien betrachtet. Die effektive Lebensdauer sinkt von $\tau_{\text{eff}} = 100 \mu\text{s}$ bei einer ORG von $S_{\text{eff}} = 1 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ auf $\tau_{\text{eff}} \approx 1 \mu\text{s}$ bei $S_{\text{eff}} = 1 \cdot 10^6 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$. Es gibt eine Obergrenze der ORG, die durch die thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger gegeben ist und für $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $S_{\text{eff,max}} \approx 1 \cdot 10^7 \text{ cm s}^{-1}$ liegt. Selbst wenn die Ladungsträger unendlich schnell an der Oberfläche rekombinieren, müssen sie erst die Oberfläche erreichen. Ein weiteres Problem, das durch eine hohe Rekombination an der Oberfläche hervorgerufen wird, ist, dass bei gleicher ORG unterschiedliche Werte der Volumenlebensdauer nicht mehr aufgelöst werden können. Befinden sich z.B. auf einem Wafer zwei Bereiche mit jeweils $\tau_{b,1} = 100 \mu\text{s}$ und $\tau_{b,2} = 200 \mu\text{s}$, dann ist die effektive Lebensdauer bei einer ORG von $S_{\text{eff}} = 1 \cdot 10^4 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ in beiden Bereichen fast identisch ($\tau_{\text{eff},1} = 2.19 \mu\text{s}$ und $\tau_{\text{eff},2} = 2.21 \mu\text{s}$). Diese Änderung liegt innerhalb des Fehlers von typischen Lebensdauerermessmethoden und ist daher nicht mehr auflösbar. Für Messungen der Ladungsträgerlebensdauer an Siliziumwafern, die zur Charakterisierung der Qualität des Siliziums dienen sollen, ist es auf Grund dieser Problematik äußerst wichtig die Rekombination an der Oberfläche zu unterbinden. Da die Grenzfläche zwischen Silizium und Luft eine ORG besitzt, die nahe an deren Obergrenze liegt, muss zur Reduktion der ORG die Siliziumoberfläche behandelt werden. Möglichkeiten dafür werden in Abschnitt 3.1 diskutiert.

2.4 Eisen in Silizium

Eisen ist eine der häufigsten und rekombinationsaktivsten Verunreinigungen in Silizium, das zur Herstellung von elektronischen Bauelementen [23] und Solarzellen [24, 25] verwendet wird. Es erzeugt selbst in sehr geringen Dosen noch hohe Rekombinationsraten. Daher soll im folgenden ein kurzer Überblick über die Eigenschaften von Eisen in Silizium gegeben werden. Zudem wird eine Methode zur Bestimmung des interstitiellen Eisengehalts mittels Lebensdauerermessungen eingeführt.

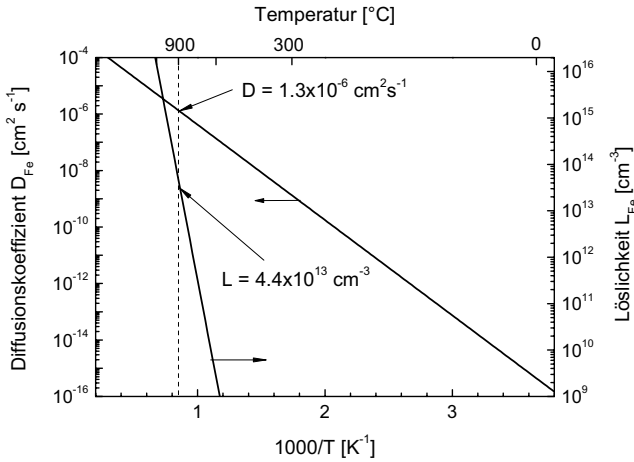


Abbildung 2.6: Diffusionskoeffizient und Löslichkeit von Eisen in Silizium in Abhängigkeit von der Temperatur (nach Ref. [16])

2.4.1 Eigenschaften von Eisen in Silizium

Eisen ist wahrscheinlich die am besten untersuchte Verunreinigung in Silizium. Es wurden mehr als 30 Komplexe von Eisen mit Hilfe von Elektronenspinresonanz (EPR) gefunden. Fast 20 Energieniveaus innerhalb der Bandlücke sind auf eine Eisenverunreinigung zurückzuführen [16, 26]. Eisen diffundiert relativ schnell auf Zwischengitterplätzen (interstitiell) durch das Silizium. Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizient D_{Fe} von der Temperatur T wird beschrieben durch [16]

$$D_{\text{Fe}} = 1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \exp\left(-\frac{0.67 \text{ eV}}{k_{\text{B}} T}\right) \quad (2.23)$$

und ist dargestellt in Abb. 2.6. Die BOLTZMANN-Konstante ist darin mit k_{B} bezeichnet. Bei einer Temperatur von $T = 900 \text{ °C}$, welche typisch für Hochtemperaturschritte während der Solarzellprozessierung ist, beträgt der Diffusionskoeffizient $D_{\text{Fe}} = 1.3 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$. Das bedeutet, dass bei homogener Eisenkontamination auf der Oberfläche eines Wafers etwa eine Minute bei dieser Temperatur genügt, um das Eisen nahezu homogen im Volumen eines $200 \mu\text{m}$ dicken Wafers zu verteilen.

In Silizium kann nur eine bestimmte Menge Eisen interstitiell gelöst werden. Diese Menge wird durch die Löslichkeit L_{Fe} bestimmt, deren Temperaturabhängigkeit in intrinsischem

Silizium folgendermaßen angegeben werden kann [16]

$$L_{\text{Fe}} = 8.4 \cdot 10^{25} \text{ cm}^{-3} \exp\left(-\frac{2.86 \text{ eV}}{k_{\text{B}}T}\right). \quad (2.24)$$

Dieser Zusammenhang gilt allerdings nur bis zur eutektischen Temperatur, die je nach Fe-Si-Phase zwischen 1200 °C und 1250 °C liegt [16]. Oberhalb dieser Temperatur sinkt die Löslichkeit wieder. Aus Abb. 2.6 erkennt man, dass bei einer Temperatur von $T = 900 \text{ °C}$ die maximale Konzentration der gelösten interstitiellen Eisenatome $[\text{Fe}_i] = 4.4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ beträgt. Der Anteil des interstitiell gelösten Eisens bei Raumtemperatur hängt sehr stark von den Abkühlraten nach Hochtemperaturschritten ab. Wird zum Beispiel sehr langsam abgekühlt, haben die Eisenatome Zeit sich in Ausscheidungen zu sammeln. Wird hingegen schlagartig abgekühlt, verbleiben die Eisenatome im interstitiellen Zustand. In flüssigem Silizium ist die Löslichkeit sehr viel größer als in festem Silizium, so dass beim Erstarren des Siliziums Eisen in die flüssige Phase segregiert. Dadurch wird der Eisengehalt im Siliziumkristall bei dessen Herstellung reduziert. Eine weitere wichtige Eigenschaft von Eisen in Silizium ist, dass die Löslichkeit in n -dotiertem Silizium wesentlich größer ist als in p -dotiertem Silizium [27]. Befindet sich im Silizium ein p - n -Übergang, segregiert also Eisen in die n -dotierte Schicht.

Wie stark die Elektron-Loch-Paare in Eisen-kontaminiertem Silizium rekombinieren, hängt davon ab, in welchem Zustand sich das Eisen befindet. Ist es zum Beispiel interstitiell gelöst, generiert jedes Eisenatom eine SRH-Störstelle in der Bandlücke, was zu einer starken Rekombination führt. Das interstitielle Eisen kann Komplexe mit anderen Verunreinigungen im Silizium bilden [16], wodurch sich die SRH-Parameter aber nicht die Störstellendichte ändern (siehe Abschnitt 2.4.2). Befindet sich das Eisen jedoch in großen Ausscheidungen mit vergleichsweise geringer Anzahl, ist auch die Rekombination der Ladungsträger geringer. Die SRH-Parameter von interstitiellem Eisen sind so geartet, dass diese Störstelle in p -dotiertem Silizium sehr rekombinationsaktiv, in n -dotiertem Silizium dagegen nur wenig rekombinationsaktiv ist. Der Grund dafür ist die starke Asymmetrie zwischen den Einfangquerschnitten des interstitiellen Eisens für Elektronen und Löcher [16]. Für Elektronen ist der Einfangquerschnitt drei Größenordnungen größer als für Löcher, so dass die Minoritätsladungsträger in n -Typ-Silizium weniger stark über diese Störstelle rekombinieren als in p -Typ-Silizium.

2.4.2 Eisen-Bor-Paare

Interstitielles Eisen hat Donator-Charakter und ist somit im ionisierten Zustand positiv geladen. Es bildet auf Grund der COULOMB-Wechselwirkung Paare mit negativ geladenen

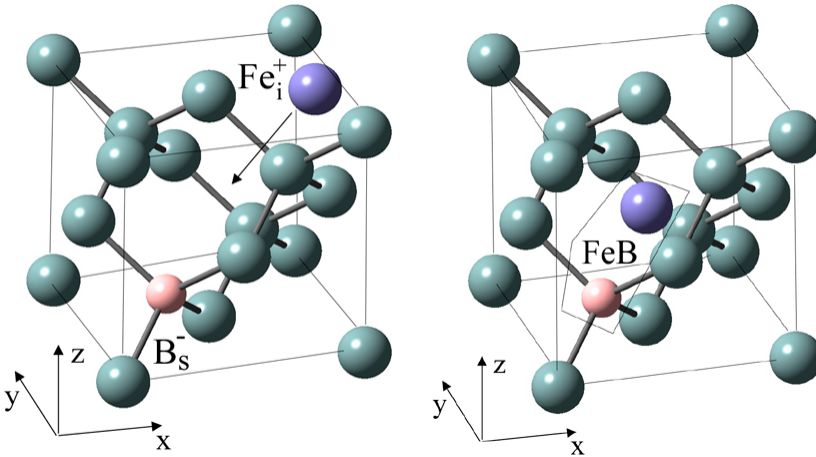


Abbildung 2.7: Konfiguration des interstitiellen Eisenatoms (links) und des Eisen-Bor-Paares (rechts) im Siliziumgitter. Die Abbildungen wurden entnommen aus [28].

Akzeptoratomen, wie zum Beispiel Bor, Gallium oder Aluminium [29]. Die beiden Konfigurationen (i) interstitielles Eisen und (ii) Eisen-Akzeptor-Paar sind am Beispiel des Bor-dotierten Siliziums in Abb. 2.7 dargestellt. Experimentell können beide Zustände der Eisen-Bor-Paare sehr leicht eingestellt werden. Eisen-Bor-Paare bilden sich ohne zusätzliche Einwirkung im thermischen Gleichgewicht bei Raumtemperatur. Der zeitliche Verlauf der Assoziation der Eisen-Bor-Paare folgt einem monoexponentiellen Gesetz [30] und man erhält für die Konzentration des interstitiellen Eisens $[\text{Fe}_i]$ als Funktion der Zeit t

$$[\text{Fe}_i](t) = [\text{Fe}_i]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{Ass}}}\right). \quad (2.25)$$

Die Assoziationszeitkonstante τ_{Ass} hängt neben der Temperatur T auch von der Dotierung p_0 und der Diffusionskonstante D_{Fe} ab und ist gegeben durch [30, 31, 32]

$$\tau_{\text{Ass}} = \frac{\epsilon\epsilon_0 k_{\text{B}} T}{4\pi q^2 p_0 D_{\text{Fe}}}. \quad (2.26)$$

Darin ist $\epsilon\epsilon_0$ die Dielektrizitätskonstante von Silizium und q die Elementarladung. Bei Raumtemperatur und einer Dotierung von $p_0 = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ beträgt die Assoziationszeitkonstante $\tau_{\text{Ass}} = 34 \text{ min}$. An Hand dieser Zeitkonstanten kann die Defektreaktion eindeutig den Eisen-Bor-Paaren zugeordnet werden. Die Eisen-Bor-Paare werden aufgespalten, indem Energie

	E_t [eV]	σ_p [cm ²]	σ_n [cm ²]	Ref.
Fe _i	$E_V + 0.38$	$7 \cdot 10^{-17}$	$4 \cdot 10^{-14}$	[16]
FeB	$E_C - 0.23$	$2 \cdot 10^{-15}$	$3 \cdot 10^{-14}$	[34]

Tabelle 2.1: SRH-Parameter der Eisen-Bor-Paare und des interstitiellen Eisens

in Form von Wärme zugeführt wird oder aber indem Ladungsträger injiziert werden. Experimentell kann zur Dissoziation eine Probe auf $T > 150$ °C aufgeheizt, beleuchtet oder im Falle einer fertigen Solarzelle kann eine Vorwärtsspannung angelegt werden. Auch der zeitliche Verlauf der Dissoziation folgt einem monoexponentiellen Gesetz, wobei die Dissoziationszeitkonstante in der Literatur wenig untersucht worden ist [16]. Für die Dissoziation durch Injektion von Ladungsträgern wurde eine quadratische Abhängigkeit von der Überschussladungsträgerdichte festgestellt [33].

Die SRH-Parameter in beiden Zuständen der Eisen-Bor-Paare unterscheiden sich. Für interstitielles Eisen sind das Energieniveau innerhalb der Bandlücke und die Einfangquerschnitte für Elektronen und Löcher gut bekannt [16]. Die Werte für die Eisen-Bor-Paare dagegen schwanken in der Literatur [35]. Aus Gründen der Selbstkonsistenz (s. Abs. 4.7) wurden in dieser Arbeit die in Tab. 2.1 dargestellten SRH-Parameter für Eisen-Bor-Paare [34] und interstitielles Eisen [16] benutzt.

2.4.3 Bestimmung des interstitiellen Eisengehalts

Die unterschiedlichen SRH-Parameter von interstitiellem Eisen und Eisen-Bor-Paar und die Dissoziationscharakteristik der Eisen-Bor-Paare ergeben eine eindeutige Signatur von interstitiellem Eisen in Bor-dotiertem Silizium. Diese erlaubt es den interstitiellen Eisengehalt in Silizium mit Hilfe von Lebensdauermessungen zu bestimmen. Wird die Lebensdauer in beiden Zuständen der Eisen-Bor-Paare gemessen, kann mit Hilfe des SRH-Formalismus der interstitielle Eisengehalt berechnet werden. Diese Methode wurde zunächst für Diffusionslängenmessungen mittels Oberflächenphotospannung (SPV) entwickelt [31] und später dann für Lebensdauermessungen bei hohen Überschussladungsträgerdichten erweitert [36]. Mit der gemessenen Lebensdauer im Zustand interstitielles Eisen $\tau_{\text{eff,Fe}_i}$ und im Eisen-Bor-Paar-Zustand $\tau_{\text{eff,FeB}}$ lässt sich der interstitielle Eisengehalt $[\text{Fe}_i]$ wie folgt berechnen [36]

$$[\text{Fe}_i] = C(\Delta n) \left(\frac{1}{\tau_{\text{eff,Fe}_i}(\Delta n)} - \frac{1}{\tau_{\text{eff,FeB}}(\Delta n)} \right). \quad (2.27)$$

In dieser Gleichung wird angenommen, dass die Eisen-Bor-Paare jeweils vollständig assoziiert oder dissoziiert sind. Der Vorfaktor $C(\Delta n)$ wird mittels des SRH-Formalismus aus den

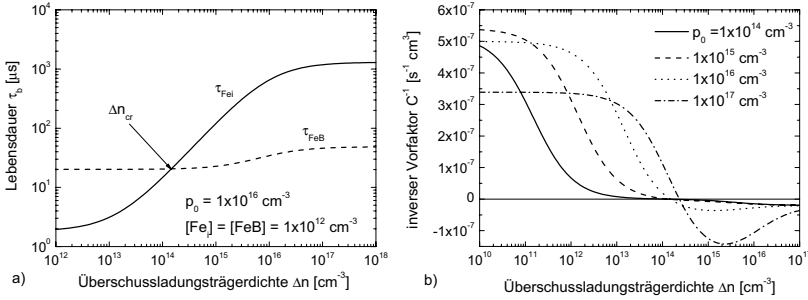


Abbildung 2.8: a) Berechnete SRH-Lebensdauern in beiden Zuständen der Eisen-Bor-Paare. b) Der Vorfaktor $C(\Delta n)$ aus Gl. (2.27) wurde für verschiedene Dotierkonzentrationen nach Gl. (2.30) berechnet.

Störstellenparametern berechnet. Die SRH-Lebensdauern τ_{FeI} und τ_{FeB} in beiden Zuständen der Eisen-Bor-Paare sind mit $n_0 \ll p_0$ für p -Typ-Silizium gegeben durch Gl. (2.15)

$$\tau_{\text{FeI}} = \frac{\tau_{p,t,\text{FeI}}(\Delta n + n_{1,\text{FeI}}) + \tau_{n,t,\text{FeI}}(p_0 + \Delta n + p_{1,\text{FeI}})}{p_0 + \Delta n} \quad (2.28)$$

und

$$\tau_{\text{FeB}} = \frac{\tau_{p,t,\text{FeB}}(\Delta n + n_{1,\text{FeB}}) + \tau_{n,t,\text{FeB}}(p_0 + \Delta n + p_{1,\text{FeB}})}{p_0 + \Delta n}. \quad (2.29)$$

Mit den Gln. (2.12) ergibt sich daraus für den Vorfaktor

$$\frac{1}{C(\Delta n)} = \frac{v_{\text{th}}(p_0 + \Delta n)}{(\Delta n + n_{1,\text{FeI}})/\sigma_{p,\text{FeI}} + (p_0 + \Delta n + p_{1,\text{FeI}})/\sigma_{n,\text{FeI}}} - \frac{v_{\text{th}}(p_0 + \Delta n)}{(\Delta n + n_{1,\text{FeB}})/\sigma_{p,\text{FeB}} + (p_0 + \Delta n + p_{1,\text{FeB}})/\sigma_{n,\text{FeB}}}. \quad (2.30)$$

In Abb. 2.8 sind a) die SRH-Lebensdauern in beiden Zuständen der Eisen-Bor-Paare und b) der Vorfaktor $C(\Delta n)$ aus Gl. (2.27) in Abhängigkeit von der Überschussladungsträgerdichte dargestellt. Abb. 2.8a zeigt deutlich, dass sich die Lebensdauer abgesehen von einem spezifischen Kreuzungspunkt der Kurven bei Δn_{cr} beim Übergang von einem Zustand der Eisen-Bor-Paare in den anderen signifikant ändert. Oberhalb des Kreuzungspunktes steigt die Lebensdauer während der Dissoziation der Eisen-Bor-Paare an, unterhalb dieses Punktes sinkt sie. Das Auftreten dieses Kreuzungspunktes bei Lebensdauermessungen, z. B. vor und nach Beleuchten des Siliziums, ist ein eindeutiges Zeichen für Eisen in Silizium [36].

Wie in Gl. (2.27) zu erkennen ist, befindet sich an diesem Kreuzungspunkt eine Polstelle des Vorfaktors $C(\Delta n)$ bzw. eine Nullstelle des inversen Vorfaktors (siehe Abb. 2.8b). Um den Fehler bei der Bestimmung des interstitiellen Eisengehalts möglichst gering zu halten, sollten die Lebensdauermessungen bei Überschussladungsträgerdichten durchgeführt werden, bei denen die Lebensdaueränderung zwischen beiden Zuständen am größten ist. Da der Vorfaktor $C(\Delta n)$ sehr stark von der Überschussladungsträgerdichte abhängt (siehe Abb. 2.8b), muss diese bei den Lebensdauermessungen immer bekannt sein. Ein großer Vorteil dieser Methode ist, dass sich andere Rekombinationpfade, solange sie sich während des Eisen-Bor-Paar-Dissoziationsprozesses nicht ändern, durch die Subtraktion der gemessenen Lebensdauern in Gl. (2.27) einfach aufheben und somit das Messergebnis nicht beeinflussen.

2.5 HORNBECK-HAYNES-Trapping-Modell

Neben der Rekombination von Elektron-Loch-Paaren kann eine Störstelle noch einen weiteren Effekt bewirken. Liegt eine Störstelle zum Beispiel nahe am Leitungsband, werden Elektronen eingefangen und danach mit hoher Wahrscheinlichkeit wieder in das Leitungsband abgegeben. Dieser Effekt wird als Trapping bezeichnet und ist in Abb. 2.3 durch die Prozesse I) und II) veranschaulicht. Während das Elektron in der Störstelle verweilt, erfordert die Ladungsneutralität einer Siliziumprobe, dass dieses eingefangene Elektron durch ein freies Loch im Valenzband kompensiert wird. Dies bedeutet allerdings, dass die Überschusselektronendichte nicht mehr mit der Überschusslöcherdichte übereinstimmt ($\Delta n \neq \Delta p$). Da eine Leitfähigkeitsänderung $\Delta\sigma$ neben der Beweglichkeit der Elektronen μ_n und Löcher μ_p hauptsächlich von der Überschusselektronen- und Überschusslöcherdichte abhängt

$$\Delta\sigma = \mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p, \quad (2.31)$$

wird bei der Bestimmung der Überschusselektronendichte durch Leitfähigkeitsmessungen jene durch den Einfluss des Trappings von Elektronen überschätzt. Im Ergebnis führt das zu einer künstlich vergrößerten Lebensdauer.

Beschrieben wird dieser Effekt durch das HORNBECK-HAYNES (HH)-Trapping-Modell [37]. Darin wird Gl. (2.5) unter Vernachlässigung des Diffusionsterms um zwei Summanden erweitert, die zum einen die Einfangrate von Ladungsträgern in die Störstelle und zum anderen die Emissionsrate von Ladungsträgern aus der Störstelle beschreiben. Mit der Dichte der Ladungsträger in der Störstelle n_t ergibt sich [37]

$$\frac{d\Delta n}{dt} = G - \frac{\Delta n}{\tau_b} - \frac{\Delta n(1 - n_t/N_t)}{\tau_{n,t}} + \frac{n_t}{\tau_{n,e}}$$

und

$$\frac{dn_t}{dt} = \frac{\Delta n(1 - n_t/N_t)}{\tau_{n,t}} - \frac{n_t}{\tau_{n,e}}, \quad (2.32)$$

wobei N_t die Störstellendichte ist und $\tau_{n,t}$ und $\tau_{n,e}$ jeweils die Zeitkonstanten des Einfangs- und Emissionsprozesses (siehe Abschnitt 2.2.3) sind. Leitfähigkeitsmessungen unter Einfluss von Trapping ergeben eine scheinbare Überschussladungsträgerdichte Δn_a , die sich aus der tatsächlichen Überschussladungsträgerdichte und der Dichte der Ladungsträger in der Störstelle n_t zusammensetzt

$$\begin{aligned} \Delta \sigma &= (\mu_n + \mu_p) \Delta n_a = \mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p = (\mu_n + \mu_p) \Delta n + \mu_p n_t \\ \Delta n_a &= \Delta n + \frac{\mu_p}{\mu_p + \mu_n} n_t, \end{aligned} \quad (2.33)$$

worin μ_n und μ_p jeweils die Beweglichkeiten der Elektronen und Löcher sind.

2.6 Kristalline Silizium-Solarzelle

Mehr als 90 % der Solarmodule auf dem derzeitigen Markt bestehen aus kristallinen Silizium-Solarzellen. Im folgenden soll ein kurzer Überblick über den Aufbau, das Funktionsprinzip und den wichtigsten Herstellungsprozess dieser Solarzellen gegeben werden.

2.6.1 Aufbau

Der Aufbau einer typischen industriell gefertigten kristallinen Silizium-Solarzelle ist in Abb. 2.9 dargestellt. Als Basismaterial wird ein Bor-dotierter und in Folge dessen p -Typ-Siliziumwafer mit einer Dicke w von $w \approx 200 \mu\text{m}$ verwendet. Die durch die Dotierung der Basis erzeugte Löcherdichte p_0 liegt ungefähr zwischen $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Dies entspricht etwa einem spezifischen Widerstand ρ von $10 \Omega\text{cm}$ und $1 \Omega\text{cm}$. Auf der Seite des Lichteinfalls (Vorderseite) befindet sich der Emitter. Das ist eine sehr dünne ($d \approx 0.2 \mu\text{m}$) und mit Phosphor n -dotierte Schicht ($n_0 > 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Durch den entstandenen p - n -Übergang bildet sich an der Vorderseite eine Raumladungszone. Der Lichteinfang wird durch eine Strukturierung (Textur) und eine Antireflexionsschicht aus Siliziumnitrid auf der Vorderseite verbessert. Auf der Rückseite des Siliziumwafers ist eine dünne Schicht mit Aluminium dotiert, so dass ein Rückseitenfeld (p^+ -Region) entsteht. Zur elektrischen Kontaktierung der Vorder- und Rückseite werden Metallkontakte jeweils aus Silber und Aluminium verwendet.

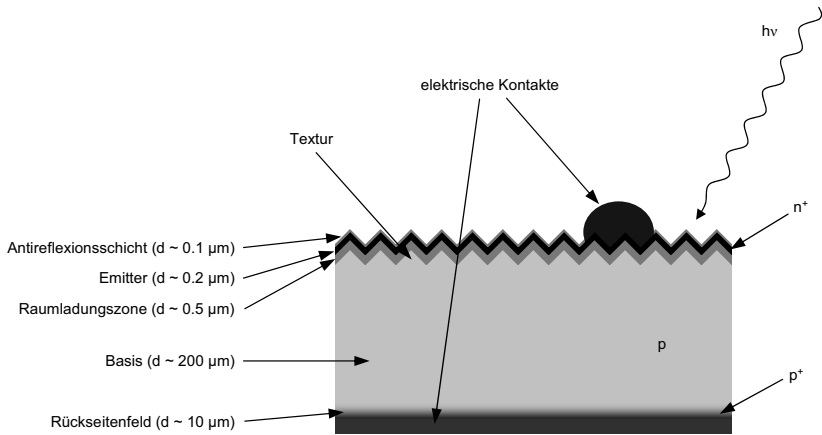


Abbildung 2.9: Aufbau einer typischen industriell gefertigten kristallinen Silizium-Solarzelle

2.6.2 Funktionsprinzip

Wird die in Abb. 2.9 dargestellte Solarzelle beleuchtet, werden im Silizium Elektron-Loch-Paare generiert. Zur Erklärung der Funktionsweise ist das Bandschema einer Solarzelle unter Beleuchtung in Abb. 2.10 dargestellt. Die generierten Elektronen in der p -dotierten Basis diffundieren zum p - n -Übergang und werden dort auf Grund des elektrischen Feldes in der Raumladungszone in Richtung der n -dotierten Region beschleunigt. Gleiches gilt mit umgekehrten Vorzeichen für die erzeugten Löcher im n -dotierten Emitter. Diese diffundieren zum p - n -Übergang und werden dort in Richtung des p -dotierten Gebietes beschleunigt. Da der größte Teil der Solarzelle aus der p -dotierten Basis besteht, ist der Weg, den die Elektronen als Minoritätsladungsträger zurücklegen müssen, relativ groß. Die Diffusionslänge bzw. die Lebensdauer der Elektronen ist daher von großer Bedeutung für die Ausbeute der Solarzelle. Das durch die p^+ -dotierte Region erzeugte Feld dient dazu die Elektronendichte an der Rückseite zu reduzieren, so dass dort weniger Elektron-Loch-Paare rekombinieren können. Haben die generierten Elektronen und Löcher jeweils den Emitter und die Rückseite erreicht, werden sie von den Kontakten eingesammelt, so dass die Solarzelle in einem Stromkreis als Strom- oder Spannungsquelle verwendet werden kann. Die Strahlungsenergie wird auf diesem Wege in der Solarzelle in elektrische Energie umgewandelt.

Aus physikalischer Sicht sind nun mehrere Größen interessant. Zunächst gibt es den Wir-

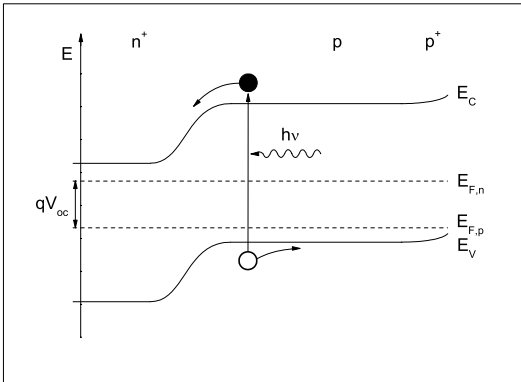


Abbildung 2.10: Bandschema der in Abb. 2.9 dargestellten Solarzelle unter Beleuchtung

kungsgrad bzw. die Effizienz η einer Solarzelle, der bzw. die das Verhältnis von erzeugter zu eingestrahler Leistung angibt. Zudem wird ein Kurzschlussstrom I_{sc} definiert, der fließt, wenn eine beleuchtete Solarzelle in einem Stromkreis kurzgeschlossen wird. Dieser hängt hauptsächlich von der eingestrahelten Lichtintensität ab. Wird der Stromkreis unterbrochen, kann man eine Spannung (Leerlaufspannung V_{oc}) zwischen den Kontakten messen. Diese Leerlaufspannung entspricht der Aufspaltung der Quasi-FERMI-Niveaus für Elektronen $E_{F,n}$ und für Löcher $E_{F,p}$ (s. Abb. 2.10) und kann, wenn die Dichten der Elektronen und Löcher bekannt sind, berechnet werden [2]. Im p -dotierten Gebiet ergibt sich unter den Annahmen $\Delta p = \Delta n$ und $n_0 \ll \Delta n$ für die Leerlaufspannung

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{\Delta n (p_0 + \Delta n)}{n_i^2} \right). \quad (2.34)$$

Darin ist k_B die BOLTZMANN-Konstante, T die Temperatur, q die Elementarladung und n_i die intrinsische Ladungsträgerdichte.

Eine elektrotechnische Beschreibung der Solarzelle wird mit dem Zwei-Dioden-Modell erreicht. Damit können die Strom-Spannungs-Kennlinie erklärt und die Charakteristika der Solarzelle wie Effizienz, Kurzschlussstrom, Leerlaufspannung und Füllfaktor extrahiert werden [38].

2.6.3 Industrieller Herstellungsprozess

Für die industrielle Herstellung von kristallinen Silizium-Solarzellen hat sich ein Standardverfahren durchgesetzt. Das liegt hauptsächlich daran, dass sich dieses Verfahren relativ einfach und kostengünstig industriell umsetzen lässt. Die Solarzellen, die mit diesem Verfahren hergestellt werden, werden nach dem Prozessschritt zum Aufbringen der Kontakte auch als Siebdruck-Solarzellen bezeichnet. Der überwiegende Teil der Solarmodule am Markt besteht daher aus diesen Siebdruck-Solarzellen. Seit der Vorstellung dieses Verfahrens [39] wurden nur geringfügige Änderungen daran vorgenommen.

Die wichtigsten Prozessschritte sind in Abb. 2.11 dargestellt. Ausgangsmaterial ist ein etwa 200 μm dicker Siliziumwafer mit einer derzeitigen Standardfläche von $156 \cdot 156 \text{ mm}^2$. Die Rohwafer sind mit Bor dotiert, so dass *p*-Typ-Silizium vorliegt. In einem ersten Prozessschritt werden die Rohwafer gereinigt und durch eine nasschemische Behandlung texturiert. Dabei wird die Oberfläche so strukturiert, dass die Reflexion des Lichts minimiert wird. Nach einem weiteren Reinigungsschritt werden die texturierten Wafer in einem Ofen einer Phosphoroxychlorid (POCl_3)-Atmosphäre ausgesetzt. Dabei wächst zunächst eine Phosphorsilikatglasschicht (PSG) in das Silizium, aus der anschließend das Phosphor in das Silizium hineindiffundiert. Der Prozess findet bei etwa 900 °C statt und dauert ungefähr 30 min. Dabei sind die Aufheiz- und Abkühlraten hoch und liegen etwa bei 200 °C/min. Anschließend wird das PSG nasschemisch entfernt und mit Hilfe der plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung (PECVD, plasma enhanced chemical vapor deposition) auf der Vorderseite eine Antireflexionsschicht aus Siliziumnitrid abgeschieden. Der Wafer wird dabei auf maximal 400 °C erhitzt. Die elektrischen Kontakte werden im Siebdruckverfahren aufgebracht. Dabei werden Metallpasten, die für die Vorderseite hauptsächlich aus Silber und für die Rückseite hauptsächlich aus Aluminium bestehen, durch ein Sieb, unter dem ein Wafer liegt, gedrückt und dadurch auf dem Wafer aufgebracht. Die Metallpasten werden getrocknet und in einem kurzen Hochtemperaturschritt ($\approx 850 \text{ °C}$ für ca. 4 s) gesintert. In diesem Schritt ätzt sich die Paste auf der Vorderseite durch die Siliziumnitridschicht und bildet einen Kontakt mit dem Emitter. Auf der Rückseite diffundiert das Aluminium in das Silizium, bildet den Kontakt und erzeugt dort die p^+ -dotierte Region.

2.6.4 Einfluss der Volumenlebensdauer auf die Solarzelleffizienz

Um den Einfluss der Volumenlebensdauer auf die Effizienz einer industriellen Siebdruck-Solarzelle zu untersuchen, wurde der in Abb. 2.9 dargestellte Aufbau mit Hilfe der Software *PCID* [40] simuliert. Diese Software löst die Differentialgleichungen zur Beschreibung von Halbleitern in einer Dimension numerisch und im Falle von Solarzellen können die Solar-

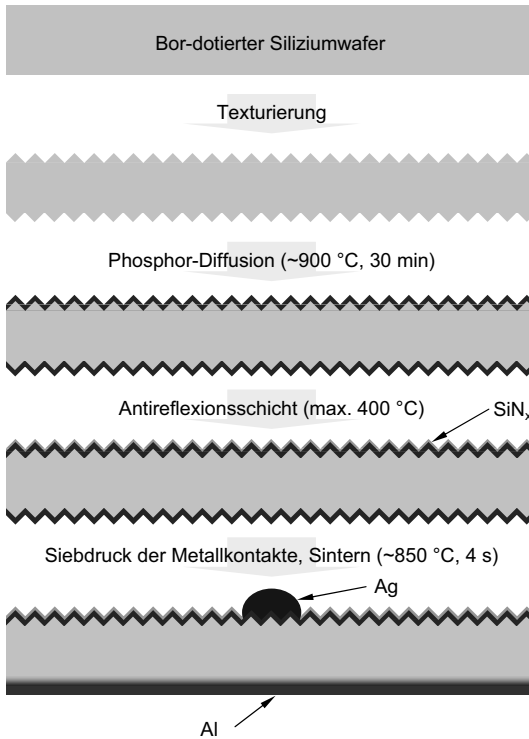


Abbildung 2.11: Wichtigste Prozessschritte des industriellen Standardverfahrens zur Herstellung kristalliner Silizium-Solarzellen

Parameter	numerischer Wert
Basisdotierung	$p_0 = 3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
Dicke	$w = 200 \mu\text{m}$
Emitterdotierung (erfc)	$n_0 = 1.1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
ORG Vorderseite	$S_f = 5 \cdot 10^4 \text{ cm s}^{-1}$
ORG Rückseite	S_r variabel
Beleuchtung	AM1.5G 1 sun

Tabelle 2.2: Parameter der simulierten Solarzelle

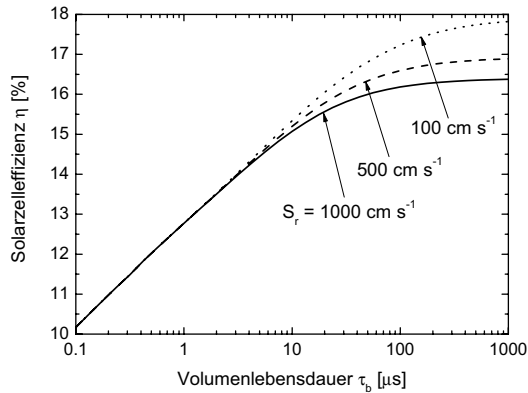


Abbildung 2.12: Simulierte Solarzelleffizienz in Abhängigkeit von der Volumenlebensdauer. Zusätzlich wurden drei verschiedene ORG auf der Rückseite angenommen.

zellparameter ausgegeben werden. Dabei müssen die verschiedenen Randbedingungen vorgegeben sein. Die Parameter der simulierten Solarzelle sind in Tab. 2.2 angegeben. Bei einer Volumenlebensdauer $\tau_b = 1 \text{ ms}$ und einer ORG auf der Rückseite von $S_r = 5 \cdot 10^2 \text{ cm s}^{-1}$ ergibt sich mit diesen Parametern eine Effizienz von $\eta = 16.9 \%$, eine Kurzschlussstromdichte von $J_{sc} = 33.7 \text{ mA cm}^{-2}$, eine Leerlaufspannung von $V_{oc} = 609 \text{ mV}$ und ein Füllfaktor von $FF = 82 \%$. Die Abhängigkeit der Solarzelleffizienz von der Volumenlebensdauer ist für unterschiedliche Werte der Rückseiten-ORG in Abb. 2.12 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass die Effizienz der Solarzelle stark von der Lebensdauer der Ladungsträger im Silizium abhängt. Je größer die Volumenlebensdauer, desto größer ist die Effizienz. Allerdings tritt eine Sättigung der Effizienz bei $\tau_b \approx 100 \mu\text{s}$ ein. Ab diesem Wert ist die Volumenlebensdauer nicht mehr der limitierende Faktor in der Siebdruck-Solarzelle, sondern andere Eigenschaften wie Vorder- und Rückseiten-ORG begrenzen die Effizienz. Zusätzlich zur Volumenlebensdauer wurde auch die ORG auf der Rückseite variiert. Bei $\tau_b = 1 \text{ ms}$ bewirkt eine Verkleinerung der Rückseiten-ORG von $S_r = 5 \cdot 10^2 \text{ cm s}^{-1}$ auf $S_r = 1 \cdot 10^2 \text{ cm s}^{-1}$ eine Erhöhung der Effizienz um fast ein Prozent absolut. Eine so niedrige ORG auf der Rückseite ist allerdings untypisch für Siebdruck-Solarzellen. Die Simulation in Abb. 2.12 zeigt, dass die Lebensdauer der Ladungsträger im Siliziumvolumen von industriellen Siebdruck-Solarzellen oberhalb von etwa $100 \mu\text{s}$ liegen muss, damit durch sie die Effizienz nicht limitiert wird.

Kapitel 3

Lebensdaueremessmethodik

Die Interpretation von Ladungsträgerlebensdaueremessungen ist häufig ein komplexes Problem und setzt ein Verständnis der Probenpräparation, der Messmethoden selbst und schließlich der Auswertelgorithmen der Messsignale voraus. In diesem Kapitel wird die Gesamtproblematik der Lebensdaueremessung eingehend erörtert. Zunächst werden die Möglichkeiten zur Minimierung des Einflusses der Oberflächenrekombination auf die Messungen dargestellt und diskutiert. Im weiteren werden dann die zwei wichtigsten Methoden zur Bestimmung der Ladungsträgerlebensdauer, zum einen die Messung des Photoleitfähigkeitsabklingens mittels Reflexion von Mikrowellen (MWPCD, microwave-detected photoconductance decay) und zum anderen die Messung der Photoleitfähigkeit durch die induktive Ankopplung an die Spule eines LC-Schwingkreises (QSSPC, quasi-steady-state photoconductance), analysiert. Insbesondere das Signal der MWPCD-Messung wird detailliert untersucht. Dabei wird die Reflektivität des Siliziums im Mikrowellenbereich für eine einfache Anordnung berechnet und mit einer Messung verglichen. Am Ende von Kapitel 3 werden weitere Methoden zur Bestimmung der Ladungsträgerlebensdauer skizziert und ihre Anwendbarkeit demonstriert. Basierend auf diesem Kapitel wird in Kapitel 4 die Auswertung des MWPCD-Signals zur Bestimmung der Lebensdauer behandelt und eine neue, zeitaufgelöste Auswertemethode entwickelt.

3.1 Vermeidung der Oberflächenrekombination

In Abschnitt 2.3 wurde gezeigt, dass die Rekombination an der Oberfläche von dünnen Siliziumwafern die Messung der Volumenlebensdauer stark behindert. Es ist schwierig die Oberflächen- und Volumenrekombination mittels Lebensdaueremessungen voneinander zu trennen. Daher benötigt man Verfahren, die die Rekombination an der Waferoberfläche unterbinden bzw. die Siliziumoberfläche passivieren. Diese sollen im folgenden vorgestellt und

diskutiert werden.

3.1.1 Wirkungsmechanismen

Es gibt zwei Möglichkeiten die Rekombination an der Oberfläche zu minimieren:

Reduktion der Oberflächenzustände

Die Rekombinationsrate an der Oberfläche ist proportional zur Oberflächenzustandsdichte. Daher wird in diesem Ansatz versucht die Zustände, die auf Grund der freien Bindungen an der Oberfläche entstanden sind, zu reduzieren. Dies kann zum einen durch verschiedene Passivierschichten auf der Oberfläche oder aber durch nasschemische Behandlungen der Oberfläche erreicht werden.

Feldeffektpassivierung

Der zweite Ansatz beruht auf der Tatsache, dass zur Rekombination immer beide Ladungsträgersorten benötigt werden. Gelingt es eine Ladungsträgersorte von der Oberfläche fern zu halten, wird auch die Rekombination der Elektron-Loch-Paare minimiert. Durch elektrische Felder an der Oberfläche des Siliziums kann jeweils eine Sorte der Ladungsträger von der Oberfläche weggetrieben werden. Die Methode wird daher Feldeffektpassivierung genannt. Diese Felder können einmal durch Ladungen auf der Oberfläche oder aber durch Implementierung eines Dotierprofils unterhalb der Oberfläche erzeugt werden.

3.1.2 Wasserstoffterminierung

Die beste Passivierung, die bisher erreicht wurde, erhält man durch Ätzen der Siliziumoberfläche mit Hilfe von Flusssäure (HF) [41]. Mit dieser Methode wurde an niedrig dotierten (spezifischer Widerstand $\rho = 100 \Omega\text{cm}$) *n*-Typ Floatzone Siliziumwafern eine Ladungsträgerlebensdauer von $\tau_{\text{eff}} = 35 \text{ ms}$ und eine ORG von $S_{\text{eff}} = 0.25 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ gemessen. Der dieser Passivierung zugrundeliegende Prozess ist in Abb. 3.1 dargestellt [42]. Fluor setzt sich dabei an die freien Bindungen des Siliziums an der Oberfläche. Diese Bindung polarisiert die Silizium-Silizium-Bindung, so dass letztere durch ein weiteres HF-Molekül aufgespalten werden kann. Fluor setzt sich an die freie Bindung des äußeren Siliziums und der Wasserstoff geht eine Bindung mit dem Silizium aus der zweiten Atomlage ein. Dies wiederholt sich und am Ende entsteht ein freies SiF_4 -Molekül. Dieser Prozess findet an der gesamten Oberfläche statt, so dass im Endzustand die Oberfläche mit Wasserstoff terminiert ist.

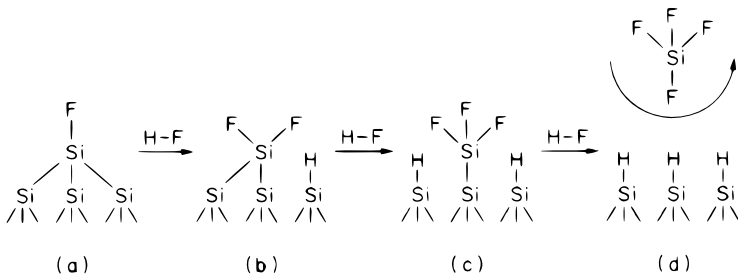


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Ätzung der Oberfläche mit Flußsäure für eine Wasserstoffterminierung [42]

Alle freien Bindungen des Siliziums an der Oberfläche sind abgesättigt, so dass sich keine Zustände mehr in der Bandlücke des Siliziums befinden, über die Elektron-Loch-Paare rekombinieren können. Man erhält eine perfekte Oberflächenpassivierung.

Diese Methode ist allerdings nur schwierig anwendbar. Praktisch lassen sich zwei Verfahren umsetzen. Zum einen kann man den Wafer aus dem HF-Bad herausziehen und sofort eine Lebensdauermessung durchführen. Diese Methode ergibt eine sehr gute Passivierungsqualität, allerdings lässt die Wirkung durch Oxidation der Oberfläche mit Sauerstoff sehr schnell nach. Das andere Verfahren nutzt spezielle Vorrichtungen, so dass der Wafer während der Messung in einem HF-Bad liegt. Hier erhält man ähnlich gute Passivierungen, die zudem etwas zeitstabiler sind. Die letztere Methode wird zum Beispiel bei dem ELYMAT-Verfahren [43] zur Lebensdauerbestimmung eingesetzt. Da die Passivierung zeitinstabil ist, Flußsäure sehr gesundheitsschädlich ist und weil HF-Dämpfe stark korrodierend wirken, was die Messapparatur zerstört, wird die HF-Passivierung für routinemäßige Lebensdauermessungen selten angewendet.

3.1.3 Jod-Ethanol-Passivierung

Eine weitere nasschemische Methode zur Passivierung der Oberfläche ist die Benetzung mit einer Jod-Ethanol-Lösung [45]. Dafür wird zunächst die Oberfläche des Wafers mittels einer RCA-Reinigung [46] gereinigt. Im letzten Schritt dieser Reinigung wird das Oxid auf der Oberfläche mit einem HF-Dip entfernt. Anschließend wird eine 0,08 molare Jod-Ethanol-Lösung auf die Waferoberfläche aufgebracht. Für die Lebensdauermessungen wird der Wafer danach in eine Plastikhülle gelegt. Auf diese Weise erreicht man Werte für die ORG von $S_{\text{eff}} < 50 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ für typische Basisdotierungen von Silizium für Solarzellen [47].

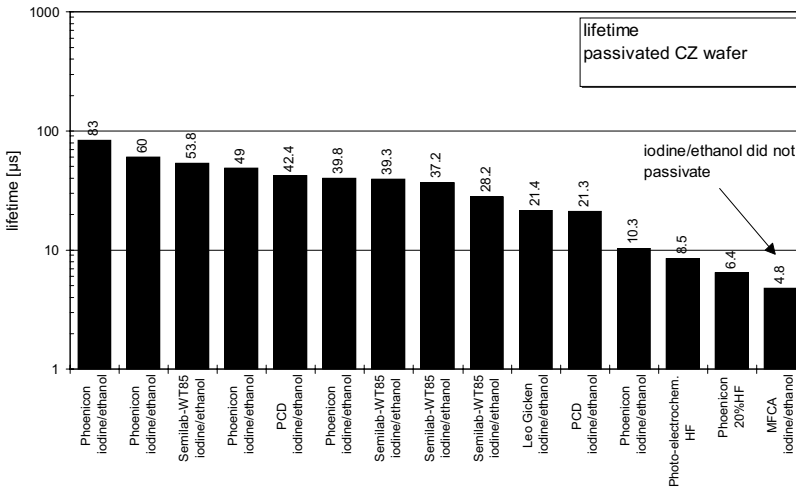


Abbildung 3.2: Ergebnisse eines Ringversuchs von mehreren Instituten zur Lebensdauerermessung an identischen Siliziumwafern [44]. Die Oberflächen wurden dabei mit Jod-Ethanol passiviert.

Allerdings hat die nasschemische Vorbehandlung des Wafers einen sehr großen Einfluss auf die Passivierqualität der Jod-Ethanol-Lösung, so dass für reproduzierbare Lebensdauerermessungen eine identische Vorbehandlung des Wafers gewährleistet sein muss. Mehrere Ringversuche von Lebensdauerermessungen an Jod-Ethanol-passivierten CZOCHRALSKI (CZ)-Siliziumwafern in unterschiedlichen Instituten ergaben auf Grund dieser starken Abhängigkeit von der Vorbehandlung nur eine geringe Vergleichbarkeit der Ergebnisse [44] (siehe Abb. 3.2). Ist die Vorbehandlung einer Charge Wafer allerdings identisch, liefert die Jod-Ethanol-Passivierung eine vergleichbare ORG, so dass die gemessenen Lebensdauerwerte der Wafer in der Charge vergleichbar sind. Für Ladungsträgerlebensdauerermessungen zum Vergleich der Siliziumqualität innerhalb einer Charge ist diese Methode daher geeignet. Ein Nachteil dieser Methode ist die zeitliche Instabilität der Passivierung. In Abb. 3.3 wurde die effektive Lebensdauer in Abhängigkeit der Zeit nach einer Jod-Ethanol-Passivierung an einem n -Typ CZ-Siliziumwafer mit einem spezifischen Widerstand von $\rho = 2.9 \Omega\text{cm}$ gemessen. Deutlich zu erkennen ist, dass die Jod-Ethanol-Passivierung nur etwa 15 Minuten stabil ist und danach stark nachlässt.

Die genaue physikalische Wirkungsweise der Jod-Ethanol-Passivierung ist noch unklar.

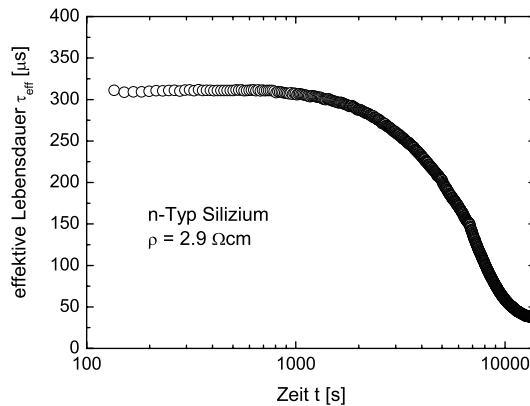


Abbildung 3.3: Effektive Lebensdauer in Abhängigkeit von der Zeit nach Jod-Ethanol-Passivierung

Es wird vermutet, dass wohl beide oben genannten Prinzipien eine Rolle spielen. Zum einen wird angenommen, dass ein Teil der Passivierungswirkung durch eine Verminderung der Oberflächenzustände nach Anlagerung von Jod an der Siliziumoberfläche hervorgerufen wird. Jod verdrängt dabei den Wasserstoff, der sich nach dem HF-Dip auf der Oberfläche befindet. Das Jod wird dann nach und nach von Sauerstoff verdrängt, was zur Degradation der Jod-Ethanol-Passivierung führt [48]. Es gibt allerdings auch Vermutungen, dass die Passivierung durch eine Verbiegung der Bänder an der Siliziumoberfläche hervorgerufen wird [47].

3.1.4 Siliziumnitrid

Der derzeitige Standard in der Photovoltaikbranche für Oberflächenpassivierungen zur Lebensdauerbestimmung ist amorphes, wasserstoffhaltiges Siliziumnitrid ($a - \text{SiN}_x\text{:H}$, kurz SiN_x). Dieses wird im PECVD-Verfahren aus den Prozessgasen Silan (SiH_4) und Ammoniak (NH_3) oder Stickstoff (N_2) bei einer Temperatur von $T \approx 400 \text{ }^\circ\text{C}$ auf die nasschemisch gereinigte (RCA-Reinigung) Siliziumoberfläche abgeschieden. Die Wirkungsweise der Passivierung durch die Siliziumnitridschicht ist in der Literatur beschrieben und kann als gut verstanden betrachtet werden. In den ersten 20 nm der Siliziumnitridschicht entsteht unter anderem ein Defekt aus einem Siliziumatom, bei dem drei Bindungen jeweils mit Stickstoff abgesättigt sind ($\bullet\text{Si} \equiv \text{N}_3$). Eine Bindung des Siliziums bleibt frei, wobei das Elektron vom

Silizium abgesaugt wird und eine positive Ladung in der Siliziumnitridschicht entsteht [49]. Dieser spezielle Defekt wird in der Literatur K-Zentrum genannt. Die positiven Ladungen an der Oberfläche erzeugen ein elektrisches Feld, das für p -Typ-Silizium zur Inversion und für n -Typ-Silizium zur Akkumulation führt [50]. Die Rekombination an der Oberfläche wird somit durch das Fehlen einer Ladungsträgersorte minimiert. Nur für sehr hoch p -dotiertes Silizium funktioniert diese Art der Passivierung nicht mehr, da in diesem Fall die Inversion nicht mehr erreicht wird. Bei dem standardmäßig für die Herstellung von Solarzellen verwendeten Silizium werden mit Siliziumnitrid sehr niedrige ORG erreicht. Es wurde zum Beispiel für Wafer mit einem spezifischen Widerstand von $\rho = 1.5 \Omega\text{cm}$ eine ORG von $S_{\text{eff}} = 4 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ gemessen [51].

Diese Passiviermethode hat zwei entscheidende Vorteile gegenüber anderen Methoden. Zum einen tritt keine Degradation der Passivierung auf. Zum anderen wird bei der Abscheidung der Siliziumnitridschicht nur eine relativ niedrige Temperatur benötigt, was insbesondere bei stark verunreinigtem Silizium wichtig ist. In derartigem Silizium führen Hochtemperaturschritte, wie sie zum Beispiel für Oxidationsprozesse benötigt werden, zur Degradation der Volumenlebensdauer und beeinflussen damit die zu messende Größe selbst. Aus diesen Gründen werden in dieser Arbeit, falls nicht anders angegeben, Lebensdauer-messungen nur an SiN_x -passivierten Siliziumwafern durchgeführt, so dass diese Messungen die Volumenlebensdauer widerspiegeln.

3.1.5 Thermisches Siliziumoxid

Eine weitere Möglichkeit zur Passivierung der Siliziumoberfläche ist die thermische Oxidation der RCA-gereinigten Siliziumwafer bei Temperaturen zwischen $900 \text{ }^\circ\text{C}$ und $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Das Silizium/Siliziumoxid-System ist auf Grund seiner Bedeutung in der Mikroelektronik intensiv untersucht worden [2]. Siliziumoxid wird zum Beispiel verwendet als Isolator bei Feldeffekttransistoren. Das Oxid wächst in das Silizium hinein und es entsteht eine neue Si/SiO_2 -Grenzfläche mit einer sehr niedrigen Oberflächenzustandsdichte. Zudem bilden sich in der Oxidschicht positive Ladungen, die zu einer Verbiegung der Bänder führen [19]. Beide Effekte zusammen bewirken eine geringe ORG. Allerdings vergrößert sich, wie auch bei der SiN_x -Passivierung, die ORG, je höher das Silizium p -dotiert ist. Der Grad der Inversion durch die positiven Ladungen nimmt dann ab. Eine zusätzliche Verbesserung der Oberflächenpassivierung für höher dotiertes p -Typ-Silizium wird erreicht, indem eine dünne Aluminiumschicht auf das Oxid aufgedampft wird [52]. Während eines anschließenden Temperschrittes (genannt: $\text{al}=\text{anneal}+\text{al}$) bildet sich durch Oxidation des Aluminiums durch Wasser aus der Oxidschicht atomarer Wasserstoff, der die Zustandsdichte an der Si/SiO_2 -Grenzfläche nochmals reduziert. Zudem treibt die Aluminiumschicht auf Grund von

Unterschieden in der Austrittsarbeit die p -Typ Oberfläche weiter in Richtung Inversion. Als bisher höchste Werte der ORG nach einer thermischen Siliziumoxidpassivierung mit zusätzlichem a -Si wurden für $\rho = 1 \text{ } \Omega\text{cm}$ p -Typ und für $\rho = 1.5 \text{ } \Omega\text{cm}$ n -Typ-Silizium jeweils $S_{\text{eff}} = 12 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ und $S_{\text{eff}} = 2 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ gemessen [53]. Die Oberflächen der kristallinen Silizium-Solarzelle mit dem bisher höchsten Wirkungsgrad unter einfachem Sonnenlicht wurden mit dieser Methode passiviert [54].

Die Oberflächenpassivierung mit Siliziumoxid hat jedoch drei Nachteile. Es ist zum einen, wie schon erwähnt, schwierig hoch p -dotiertes Silizium zu passivieren. Das zweite Problem ist, dass die Passivierung unter UV-Strahlung degradiert [55]. Das größte Problem allerdings ist der Hochtemperaturschritt zur Erzeugung der Oxidschicht. Für hochreines Floatzone (FZ)-gezogenes Silizium, wie es für die Herstellung von Hocheffizienz-Solarzellen genutzt wird, sind Temperaturen oberhalb $1000 \text{ } ^\circ\text{C}$ unproblematisch. Falls keine Verunreinigungen von außerhalb in das Silizium gelangen, verändert sich die elektrische Qualität des FZ-Siliziums während des Hochtemperaturschrittes nicht. Bei dem typischerweise für die industrielle Herstellung von kristallinen Silizium-Solarzellen verwendeten Silizium hingegen wirken sich Hochtemperaturschritte negativ auf die Materialqualität aus. Dieses Silizium ist insbesondere mit Übergangsmetallen verunreinigt [24]. Die Fremdatome liegen zunächst zum größten Teil in Ausscheidungen vor, die wenig rekombinationsaktiv sind. Während eines Hochtemperaturschrittes ($T > 900 \text{ } ^\circ\text{C}$) allerdings lösen sich diese Ausscheidungen im Silizium auf und es entsteht eine große Anzahl an rekombinationsaktiven Punktdefekten, die die Ladungsträgerlebensdauer sehr stark reduzieren. Aus diesem Grund ist Siliziumoxid weniger geeignet zur Passivierung der Oberflächen von industriell gefertigten, kristallinen Silizium-Solarzellen und auch zur Passivierung der Oberfläche für Messungen der Volumenlebensdauer.

3.1.6 Weitere Verfahren zur Oberflächenpassivierung

Neben den in den vorangegangenen Abschnitten genannten Methoden zur elektrischen Passivierung von Siliziumoberflächen gibt es noch eine Reihe weiterer Ansätze. Zum Beispiel werden auch durch amorphe, wasserstoffhaltige Silizium $a - \text{Si:H}$ [56, 57, 58] und amorphe wasserstoffhaltige Siliziumcarbid $a - \text{SiC}_x\text{:H}$ [59] Schichten, die mit Hilfe des PECVD-Verfahrens abgeschiedenen wurden, gute ORG erreicht. Eine weitere Methode zur Reduzierung der ORG ist das Aufbringen von statischen Ladungen auf der Oberfläche [60], was wieder zu einer Bandverbiegung führt. Allerdings muss vor dem Aufbringen der Ladungen eine Isolatorschicht auf der Siliziumoberfläche erzeugt werden. Diese besteht meist aus Siliziumoxid oder Siliziumnitrid. Es können aber auch Photolacke verwendet werden [61]. Die Ladungen werden durch Ionisation von Luft durch ein starkes elektrisches Feld erzeugt und

anschließend durch das elektrische Feld in Richtung der Waferoberfläche beschleunigt. Eine erst kürzlich wiederaufgegriffene Möglichkeit zur Passivierung von Siliziumoberflächen ist die Beschichtung mit Aluminiumoxid (Al_2O_3). Für die Abscheidung gibt es zwei Verfahren, einmal mittels PECVD [50] und zum anderen durch Aufbringen einzelner Atomlagen (ALD, atomic layer deposition) [62, 63]. In der Al_2O_3 Schicht bilden sich negative Ladungen [50], die zu einer Verbiegung der Bänder führen. Diese Passivierung ist insbesondere interessant für hoch p -dotiertes Silizium, da hier keine Inversion, wie bei SiN_x -Schichten, erzeugt wird, sondern eine Verarmung an Minoritätsträgern erreicht wird.

3.2 Mikrowellen-detektiertes Photoleitfähigkeitsabklingen

Das Abklingen der Photoleitfähigkeit in Silizium und Germanium nach einer pulsformigen Beleuchtung wurde schon Mitte des 20-ten Jahrhunderts für die Bestimmung von Ladungsträgerlebensdauern entwickelt und verwendet [64, 65, 66]. Allerdings mussten die Proben für die Leitfähigkeitsmessungen dabei kontaktiert werden. Eine Vereinfachung dieser Messungen wurde durch die Mikrowellentechnik erreicht [67]. Damit wurde es möglich die Leitfähigkeit kontaktlos und mit hoher Zeitauflösung zu messen [68, 69, 70]. Im folgenden wird der Aufbau und das Messprinzip der verwendeten Apparatur zur Bestimmung des Photoleitfähigkeitsabklingens mittels Reflexion von Mikrowellen (MWPCD, microwave-detected photoconductance decay) an Siliziumwafern untersucht. Zudem wird die Mikrowellenreflektivität eines Siliziumwafers für eine einfache Anordnung berechnet und mit Messungen verglichen. Die Auswertung des gemessenen MWPCD-Signals zur Bestimmung der Ladungsträgerlebensdauer wird detailliert in Kapitel 4 behandelt.

3.2.1 Experimenteller Aufbau

In dieser Arbeit wird zur Messung der Photoleitfähigkeit mittels Mikrowellenreflexion ein kommerzielles Gerät der Firma *Semilab (WT2000)* [71] verwendet. Der Aufbau der Messanordnung ist in Abb. 3.4 schematisch dargestellt. Der zu untersuchende Wafer liegt auf einem in y -Richtung verfahrbaren Tisch, über dem ein in x - y -Richtung verfahrbarer Messkopf aufgehängt ist. Die Messkopfhöhe h ist variabel einstellbar von $0 \text{ mm} < h < 20 \text{ mm}$. An dem Messkopf befindet sich der Ausgang eines Glasfaserkabels, in das zum einen ein Laser und zum anderen ein weißes Hintergrundlicht (bias) eingespeist werden kann. Der Laser erzeugt Lichtpulse einer Wellenlänge von $\lambda = 904 \text{ nm}$ und einer Pulsdauer von $t_p = 200 \text{ ns}$. Die Intensität I des Lasers ist skalierbar bis auf maximal $I_{\text{laser}} = 16.4 \text{ Wcm}^{-2}$. Zur Erzeugung der

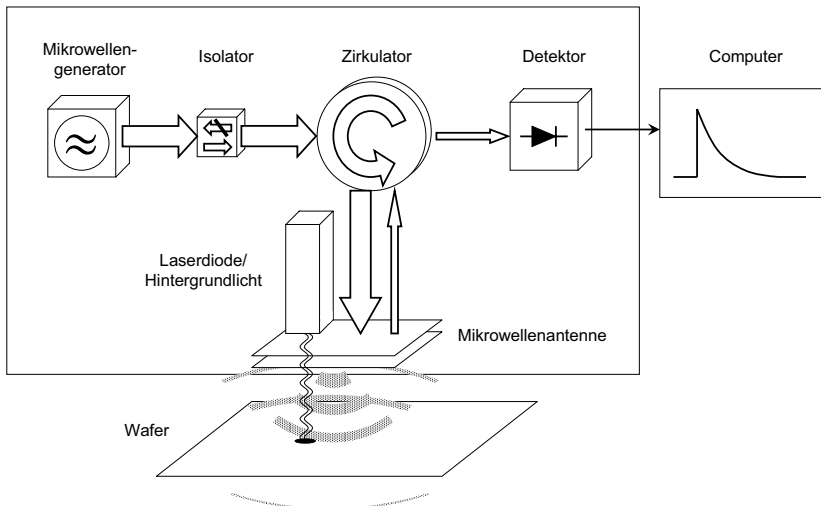


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau der verwendeten MWPCD-Messanordnung

Hintergrundbeleuchtung wird eine Halogenlampe verwendet, die eine maximale Intensität von etwa $I_{\text{bias}} = 0.2 \text{ Wcm}^{-2}$ generiert. An dem Messkopf befindet sich weiterhin eine Mikrowellenantenne, die sowohl als Sender als auch als Empfänger ist. Die im Mikrowellengenerator erzeugten Mikrowellen werden über einen Zirkulator und die Antenne auf den Wafer geleitet. Dort wird ein Teil wieder in Richtung Antenne reflektiert. Dieser Anteil der Mikrowellen wird über den Zirkulator zu einem Detektor geleitet und dort zeitaufgelöst in ein Messsignal gewandelt. Die Auswertung des Signals erfolgt mit Hilfe eines Computers. Die Frequenz der Mikrowellen kann in einem kleinen Intervall von $10 \text{ GHz} < f < 10.5 \text{ GHz}$ variiert werden. Durch den Laser werden innerhalb einer kreisförmigen Fläche von etwa $a_{\text{laser}} = 1 \text{ mm}^2$ Elektron-Loch-Paare generiert, wodurch sich die Leitfähigkeit der Probe erhöht. Der Bereich, in dem die Mikrowellen reflektiert werden, ist allerdings wesentlich größer und hängt stark von der Antenne ab. Eine Abschätzung dieser Fläche mittels unterschiedlicher Lebensdauermeßverfahren ergab etwa $a_{\text{mw}} = 80 \text{ mm}^2$.

3.2.2 Messprinzip

Grundsätzlich funktioniert die Messmethode wie folgt. Ein Gleichgewichtszustand wird durch eine Anregung gestört und anschließend wird die Rückkehr in das Gleichgewicht

zeitaufgelöst beobachtet. Konkret wird hier die Auslenkung aus dem thermischen Gleichgewicht der Ladungsträger im Silizium in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Dabei werden die Überschussladungsträger durch einen Laser, dessen Photonenenergie größer ist als die Bandlücke von Silizium, generiert. Die Überschussladungsträgerdichte wird nun bestimmt, indem die Änderung der Leitfähigkeit mit Hilfe von reflektierten Mikrowellen gemessen wird. Die Überschussleitfähigkeit $\Delta\sigma$ ist, falls kein Trapping ($\Delta n = \Delta p$) auftritt, gegeben durch

$$\Delta\sigma = q(\mu_n + \mu_p)\Delta n. \quad (3.1)$$

Darin sind μ_n und μ_p jeweils die Mobilitäten der Elektronen und Löcher, die in Niedriginjektion ($\Delta n = \Delta p \ll p_0 + n_0$) unabhängig von Δn sind. q ist die Elementarladung.

Der Zusammenhang zwischen der Änderung der gemessenen, reflektierten Mikrowellenleistung ΔP_r und der Überschussleitfähigkeit $\Delta\sigma$ wird grundsätzlich durch die MAXWELL-Gleichungen [2] beschrieben. Falls alle Anfangs- und Randbedingungen bekannt sind, kann man diesen Zusammenhang zumindest auf numerischem Wege angeben. In Abschnitt 3.2.4 wird die Beziehung zwischen der Reflektivität und der Leitfähigkeit für eine vereinfachte Anordnung beispielhaft berechnet. Für kleine Überschussleitfähigkeiten verglichen mit der Leitfähigkeit im Gleichgewicht σ_0 ($\Delta\sigma \ll \sigma_0$) gilt, dass die Änderung der reflektierten Mikrowellenleistung proportional zur Überschussleitfähigkeit ist. Das Verhältnis von reflektierter Mikrowellenleistung P_r zu eingestrahelter Mikrowellenleistung P_{in} ist durch die Reflektivität R von Silizium gegeben

$$\frac{P_r(\sigma)}{P_{in}} = R(\sigma). \quad (3.2)$$

Ändert sich nun die Leitfähigkeit durch die Anregung, wird eine Änderung der reflektierten Mikrowellenleistung ΔP_r gemessen

$$\frac{\Delta P_r}{P_{in}} = \frac{P_r(\sigma_0 + \Delta\sigma) - P_r(\sigma_0)}{P_{in}} = R(\sigma_0 + \Delta\sigma) - R(\sigma_0). \quad (3.3)$$

Wird die geänderte Reflektivität $R(\sigma_0 + \Delta\sigma)$ in eine TAYLOR-Reihe entwickelt, ergibt sich unter Vernachlässigung höherer Ordnungen [69]

$$\frac{\Delta P_r}{P_{in}} = \left[\frac{\partial R(\sigma)}{\partial \sigma} \right]_{\sigma_0} \Delta\sigma = A(\sigma_0) \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} \quad \text{mit} \quad A(\sigma_0) = \sigma_0 \left[\frac{\partial R(\sigma)}{\partial \sigma} \right]_{\sigma_0}. \quad (3.4)$$

Der Proportionalitätsfaktor A wird als Empfindlichkeit der MWPCD-Messung bezeichnet [60]. Wird die MWPCD-Messung so justiert, dass der Quotient aus maximaler Änderung der Leitfähigkeit und der Leitfähigkeit im Gleichgewicht konstant ist, gibt die Empfindlichkeit den maximalen Ausschlag des MWPCD-Signals an. Damit kann das MWPCD-Signal

bei unterschiedlichen Grundleitfähigkeiten analysiert werden. Da die reflektierte Mikrowellenleistung oft einfacher zu messen ist als die eingestrahlte Mikrowellenleistung, wird die Änderung der reflektierten Mikrowellenleistung auf die reflektierte Mikrowellenleistung im Gleichgewicht bezogen [69]

$$\frac{\Delta P_r}{P_r(\sigma_0)} = \frac{1}{R(\sigma_0)} \left[\frac{\partial R(\sigma)}{\partial \sigma} \right]_{\sigma_0} \Delta \sigma = A'(\sigma_0) \Delta \sigma \quad \text{mit} \quad A'(\sigma_0) = \frac{1}{R(\sigma_0)} \left[\frac{\partial R(\sigma)}{\partial \sigma} \right]_{\sigma_0}. \quad (3.5)$$

Dabei ist A' der Proportionalitätsfaktor zwischen MWPCD-Signal und der Leitfähigkeitsänderung. Zur Bestimmung der absoluten Überschussladungsträgerdichte aus dem MWPCD-Signal kann einmal der Proportionalitätsfaktor selbst berechnet werden. Dazu benötigt man allerdings detaillierte Kenntnis über die Messapparatur und ein passendes Modell. Einfacher ist es die Kalibrierung des MWPCD-Signals mit einer anderen Messmethode durchzuführen. Dies und auch die Extraktion der Ladungsträgerlebensdauer aus dem MWPCD-Signal werden in Kap. 4 diskutiert.

Bei der Ableitung des Zusammenhangs zwischen MWPCD-Signal und Überschussladungsträgerdichte muss beachtet werden, dass die Überschussladungsträgerdichte als homogen verteilt im Messvolumen V_m , das mit den Mikrowellen wechselwirkt, angenommen wurde. Wenn die Ladungsträger allerdings inhomogen verteilt sind, wie es bei MWPCD-Messungen auf Grund des Unterschiedes zwischen Anregungs- und Messvolumen der Fall ist, gelten die Formeln nur für den Mittelwert Δn_{av} der lokalen Überschussladungsträgerdichte $\Delta n(\vec{x})$ im Messvolumen [72]. Es gilt

$$\Delta n_{av} = \frac{1}{V_m} \int_{V_m} \Delta n(\vec{x}) dV. \quad (3.6)$$

3.2.3 Eindringtiefe der Mikrowellen

Elektromagnetische Strahlung schwächt sich ab, je tiefer sie in Materie eindringt. Als Maß für diese Abschwächung wird die Eindringtiefe δ definiert, die angibt, in welcher Tiefe sich die Amplitude der Welle auf $1/e$ reduziert hat. Laut der klassischen Elektrodynamik hängt die Eindringtiefe von der Frequenz der Strahlung f und der Leitfähigkeit des Materials σ ab und ist gegeben durch [73]

$$\delta = \frac{c}{2\pi f} \left[\frac{\epsilon_r}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{\sigma^2}{(2\pi f \epsilon_0 \epsilon_r)^2}} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3.7)$$

Darin ist c die Lichtgeschwindigkeit, ϵ_0 die Permittivität und ϵ_r die relative Permittivität. In Abb. 3.5 ist die Eindringtiefe von Mikrowellen ($f = 10$ GHz) als Funktion der Leitfähigkeit für Silizium dargestellt. Für typische Leitfähigkeiten von Silizium für Solarzellen von

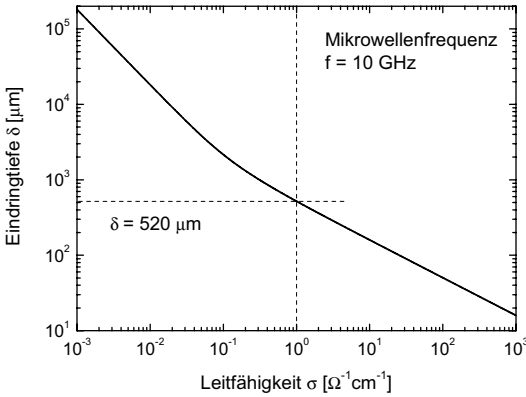


Abbildung 3.5: Die Eindringtiefe von Mikrowellen der Frequenz $f = 10$ GHz in Silizium ist in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit dargestellt.

$\sigma \approx 1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ergeben sich Eindringtiefen von $\delta \approx 500 \mu\text{m}$. Die Dicke der Siliziumwafer für Solarzellen von $w \approx 200 \mu\text{m}$ liegt also in der Größenordnung der Eindringtiefe. Dadurch wird das Signal der reflektierten Mikrowellen sensitiv für inhomogene Tiefenprofile der Ladungsträgerdichteverteilung [74]. Dies beeinflusst insbesondere direkt nach dem Ende des Laserpulses das MWPCD-Signal, da dann die Ladungsträger auf Grund des Absorptionsgesetzes inhomogen verteilt sind. Allerdings verteilen sich die Ladungsträger relativ schnell homogen im Wafer (s. Abs. 4.1), so dass der Einfluss dieses Effekts auf das gesamte MWPCD-Signal gering ist.

3.2.4 Mikrowellenreflexion

Die Abhängigkeit der Mikrowellenreflektivität von der Leitfähigkeit ist für die Auswertung des MWPCD-Signals von großer Bedeutung. Insbesondere muss geklärt werden, inwieweit die lineare Näherung in Gl. (3.4) gültig ist. Daher wird im folgenden die Reflektivität und die Empfindlichkeit für eine einfache Anordnung berechnet und mit einer Messung verglichen.

Berechnung der Reflektivität

Zur Berechnung der Mikrowellenreflektivität wurde die in Abb. 3.6 abgebildete vereinfachte Anordnung angenommen. Dabei sendet eine Antenne ebene Mikrowellen in positiver z -Richtung aus, die einmal durch das Silizium transmittiert und zum anderen an Vorder-

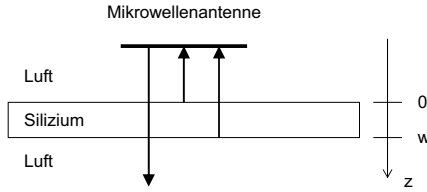


Abbildung 3.6: Vereinfachtes Schema der Messanordnung zur Bestimmung der Mikrowellenreflexion

und Rückseite des Siliziumwafers reflektiert werden. Für diese Anordnung kann mit Hilfe der MAXWELL-Gleichungen die Reflektivität berechnet werden. Im Fall von ebenen Wellen lässt sich das Problem mit dem Transfermatrix-Formalismus lösen. Dabei wird das elektrische Feld der elektromagnetischen Welle in nichtmagnetischen homogenen Schichten und an Grenzflächen mit Hilfe einer Transfermatrix T beschrieben. Wir folgen hier der Anwendung des Transfermatrix Formalismus auf Mikrowellenreflexion in Silizium von SCHÖFTHALER *et al.* [60]. Das elektrische Feld E der in positiver (negativer) z -Richtung fortschreitenden Welle wird mit " $+$ " (" $-$ ") bezeichnet. Bei einer vollständigen Absorption der Mikrowelle in Luft hinter dem Siliziumwafer ($z > w$) gilt für das elektrische Feld

$$\begin{pmatrix} E^+ \\ E^- \end{pmatrix}_{0^-} = T \cdot \begin{pmatrix} E^+ \\ 0 \end{pmatrix}_{w^+}. \quad (3.8)$$

Mit der Transfermatrix

$$T = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

ergibt sich aus Gl. (3.8) für die Reflektivität

$$R = |r|^2 = \left| \frac{T_{21}}{T_{11}} \right|^2. \quad (3.10)$$

Die einzelnen Matrixelemente für die in Abb. 3.6 dargestellte Anordnung

$$T = \frac{1}{\tau_{L/Si} \tau_{Si/L}} \begin{pmatrix} 1 & \rho_{L/Si} \\ \rho_{L/Si} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_{Si}^{-1} & 0 \\ 0 & \phi_{Si} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \rho_{Si/L} \\ \rho_{Si/L} & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.11)$$

werden beim Übergang zwischen den Medien u und v durch die FRESNEL-Koeffizienten der Reflexion $\rho_{u/v}$ und der Transmission $\tau_{u/v}$

$$\rho_{u/v} = \frac{k_u - k_v}{k_u + k_v} \quad \text{und} \quad \tau_{u/v} = \frac{2k_u}{k_u + k_v} \quad (3.12)$$

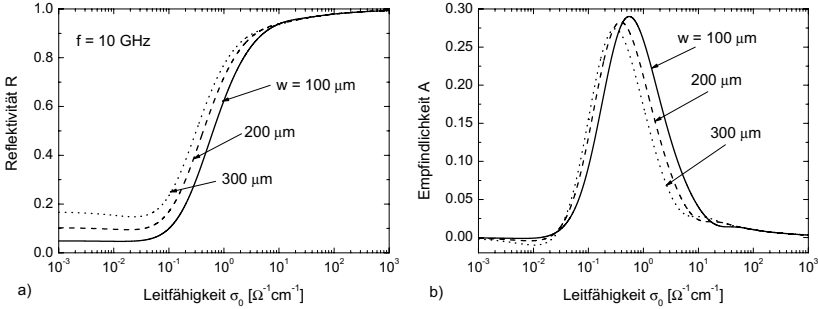


Abbildung 3.7: a) Berechnete Reflektivität der in Abb. 3.6 dargestellten Anordnung für eine Mikrowellenfrequenz von $f = 10$ GHz und unterschiedliche Dicken des Siliziumwafers. Die nach Gl. (3.4) aus der Reflektivität berechnete Empfindlichkeit ist im Teil b) dargestellt.

und beim Durchgang durch das Medium u mittels des Phasenfaktors ϕ_u

$$\phi_u = e^{ik_u z} \quad (3.13)$$

bestimmt. Die komplexe Wellenzahl k der ebenen Welle ist für das jeweilige Medium gegeben durch

$$k = \pi f \sqrt{2\mu_0} \left(\sqrt{\sqrt{(\text{Re}\epsilon)^2 + (\text{Im}\epsilon)^2} + \text{Re}\epsilon} + i \sqrt{\sqrt{(\text{Re}\epsilon)^2 + (\text{Im}\epsilon)^2} - \text{Re}\epsilon} \right). \quad (3.14)$$

Darin ist f die Frequenz der Mikrowellen und μ_0 die Permeabilität des Vakuums. Die Permittivität ϵ hängt wiederum von der Leitfähigkeit σ und der Frequenz der Mikrowellen ab und es gilt

$$\epsilon(\sigma, f) = \epsilon_0 \epsilon_r + i \frac{\sigma(f)}{2\pi f}, \quad (3.15)$$

worin ϵ_0 und ϵ_r jeweils die Permittivität und die relative Permittivität sind. Die Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit lässt sich mit dem DRUDE-Modell freier Elektronen beschreiben [73]:

$$\sigma(f) = \frac{\sigma_0}{1 - i2\pi f \tau_{\text{damp}}}. \quad (3.16)$$

Die Dämpfung der Oszillation der freien Ladungsträger wird durch die Zeitkonstante τ_{damp} beschrieben. Diese hängt von der effektiven Masse m_{eff} [2] und der Mobilität μ [3, 75] der jeweiligen Ladungsträgersorte ab und ist gegeben durch [73]

$$\tau_{\text{damp}} = \frac{m_{\text{eff}} \mu}{q}. \quad (3.17)$$

Darin ist q die Elementarladung.

Mit Hilfe der vorangegangenen Gleichungen kann nun die Reflektivität des Siliziumwafers für Mikrowellen berechnet werden. Zur Lösung der etwas länglichen Ausdrücke wurde MATHEMATICA [76] verwendet. Die berechnete Reflektivität R und die Empfindlichkeit A (s. Gl. (3.4)) sind in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit in Abb. 3.7 dargestellt. Für hohe Leitfähigkeiten geht die Reflektivität gegen $R = 1$, da die Mikrowellen an der dann metallähnlichen Oberfläche nahezu vollständig reflektiert werden. Mit sinkender Leitfähigkeit sinkt auch die Reflektivität bis sie für sehr kleine Leitfähigkeiten einen Sättigungswert erreicht. In dem für die Photovoltaik interessanten Bereich der Leitfähigkeit von $0.1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1} < \sigma_0 < 1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ist die stärkste Änderung der Reflektivität zu beobachten. Kleine Änderungen der Leitfähigkeit erzeugen in diesem Bereich eine relativ große Änderung der Reflektivität, was bei Messungen das Signal/Rausch-Verhältnis verbessert. Diese Tatsache spiegelt sich auch in der Empfindlichkeit (Abb. 3.7b) wider, die in jenem Bereich der Leitfähigkeit am größten ist. Daher ist die MWPCD-Methode zur Charakterisierung von kristallinem Silizium für Solarzellen gut geeignet.

Messung der Reflektivität

Die in Gl. (3.4) angenommene Linearität soll nun direkt an Hand einer Messung des Signals der reflektierten Mikrowellen an Siliziumwafern unterschiedlicher Leitfähigkeit überprüft werden. Dies ist notwendig, da die den Berechnungen zugrundeliegende Messanordnung (s. Abb. 3.6) nur eine grobe Annäherung an die verwendete MWPCD-Messapparatur ist. Insbesondere die Annahme ebener Wellen ist nur eine ungenaue Abschätzung, da eine spezielle Antenne verwendet wird. In Abb. 3.8 wird die berechnete Reflektivität in linearer Skalierung verglichen mit dem gemessenen Signal der reflektierten Mikrowellen. Die Messungen wurden bei einer Frequenz der Mikrowellen von $f = 10.3 \text{ GHz}$ an fünf unterschiedlich dotierten FZ-Siliziumwafern mit einer Dicke von $w = 300 \mu\text{m}$ durchgeführt und sind in Abb. 3.8b dargestellt. Die verwendete MWPCD-Apparatur wurde konzipiert, um Änderungen der Reflektivität zu messen. Eine Messung der absoluten Reflektivität ist nicht möglich, da die Beziehung zwischen der Intensität der reflektierten Mikrowellen und dem gemessenen Signal unbekannt ist. In einem bestimmten Intervall ist das gemessene Signal allerdings proportional zur Reflektivität. Trotz der stark vereinfachenden Annahmen für die Berechnung der Reflektivität stimmt der gemessene Verlauf des Signals der reflektierten Mikrowellen gut mit der berechneten Reflektivität überein.

Zur Überprüfung der Linearität zwischen gemessenem MWPCD-Signal ΔU und der Leitfähigkeitsänderung $\Delta\sigma$ wurde eine typische MWPCD-Messung an Hand von Pfeilen im Ausschnitt von Abb. 3.8b veranschaulicht. Eine typische Laseranregung mit einer Inten-

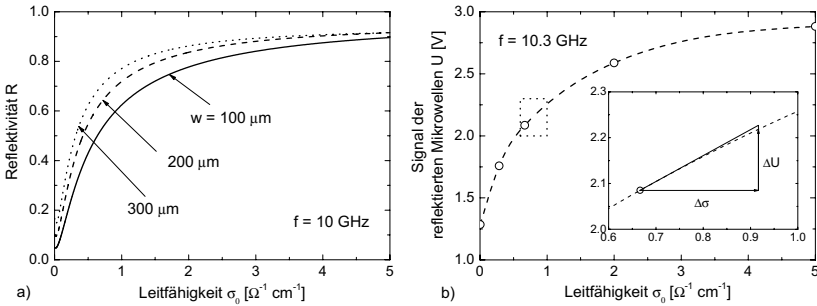


Abbildung 3.8: a) Berechnete Reflektivität in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit in linearer Skalierung. b) Messung des Signals der reflektierten Mikrowellen an fünf unterschiedlich dotierten FZ-Siliziumwafern der Dicke $w = 300 \mu\text{m}$. Die gestrichelte Linie ist eine Interpolation mittels kubischer Splines. Im Ausschnitt von Teil b) ist die Änderung der Leitfähigkeit und des Messsignals bei einer typischen MWPCD-Messung dargestellt.

sität von $I = 16.4 \text{ Wcm}^{-2}$ bei einer Laserpulsdauer von $t = 200 \text{ ns}$ erzeugt eine Überschussladungsträgerdichte von $\Delta n \approx 4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und eine Überschussleitfähigkeit von $\Delta \sigma \approx 0.24 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Die Anstieg der Leitfähigkeit führt zu einer Erhöhung des Signals der reflektierten Mikrowellen um ΔU . Aus dem Vergleich der Verbindungslinie zwischen den jeweiligen Messpunkten und der Tangente an dem betrachteten Messpunkt lässt sich eine Abweichung zwischen beiden Kurven von maximal 10% finden. Für Proben mit einer Leitfähigkeit um $\sigma_0 \approx 1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ und Leitfähigkeitsänderungen von $\Delta \sigma \approx 0.24 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ist Gl. (3.4) in guter Näherung gültig. Allerdings ist in Abb. 3.8b auch zu erkennen, dass der Fehler auf Grund der Nichtlinearität umso größer wird, je geringer die Leitfähigkeit der Wafer wird.

3.3 Quasi-stationäre Photoleitfähigkeitsmessung

Eine weitere, schon lange bekannte [77, 78] Möglichkeit, die Leitfähigkeit eines Siliziumwafers zu messen und damit die Ladungsträgerlebensdauer zu bestimmen, ist die induktive Ankopplung an die Spule eines LC-Schwingkreises. Der Aufbau und die Wirkungsweise der hier verwendeten Messapparatur werden im folgenden dargestellt. Zudem werden die drei Verfahren zur Auswertung der Messung: (i) transient [79], (ii) quasi-stationär [80] und (iii) generalisiert [81] beschrieben. Die Messapparatur wurde nach der zweiten und wichtigsten Auswertemethode, dem quasi-stationären Photoleitfähigkeitsabklingen (QSSPC, quasi-

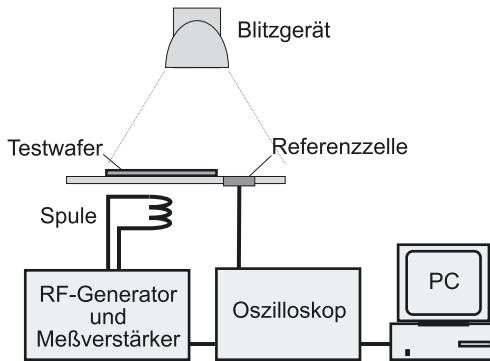


Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau der Messapparatur zur Bestimmung des quasi-stationären Photoleitfähigkeitsabklings (QSSPC)

steady-state photoconductance), benannt. Im folgenden wird angenommen, dass die Rekombination an der Oberfläche vernachlässigbar ist. Dadurch geben die Messungen die Lebensdauer der Ladungsträger im Volumen wieder.

3.3.1 Aufbau und Funktionsprinzip

In dieser Arbeit wird zur Bestimmung des quasi-stationären Photoleitfähigkeitsabklings das Messgerät *WCT100* der Firma *Sinton Consulting* [82] verwendet. Der schematische Aufbau dieser Messapparatur ist in Abb. 3.9 dargestellt. Dabei befindet sich die Spule eines LC-Schwingkreises direkt unterhalb des zu messenden Siliziumwafers und ist dadurch induktiv an diesen gekoppelt. Das sich mit einer Frequenz von $f \approx 10$ MHz ändernde Magnetfeld der Spule erzeugt in dem Siliziumwafer Wirbelströme, wodurch ein Teil der Energie des Magnetfeldes im Silizium in Wärme umgewandelt wird. Dieser Energieverlust ist umso größer je größer die Dichte der freien Ladungsträger im Silizium ist. Mittels einer speziellen Schaltung kann nun dieser Energieverlust gemessen werden. Das resultierende Messsignal ist in einem großen Intervall proportional zur Leitfähigkeit. Der Durchmesser der Spule von $d = 13$ mm ist relative groß, so dass diese Messmethode nur eine geringe Ortsauflösung besitzt. Oberhalb des Siliziumwafers (s. Abb. 3.9) befindet sich als Anregungsquelle eine handelsübliche Halogen Blitzlampe, deren Blitz nahezu exponentiell mit einer Zeitkonstanten von $\tau_f \approx 2$ ms abklingt. Die Blitzlampe beleuchtet sowohl den Testwafer als auch eine

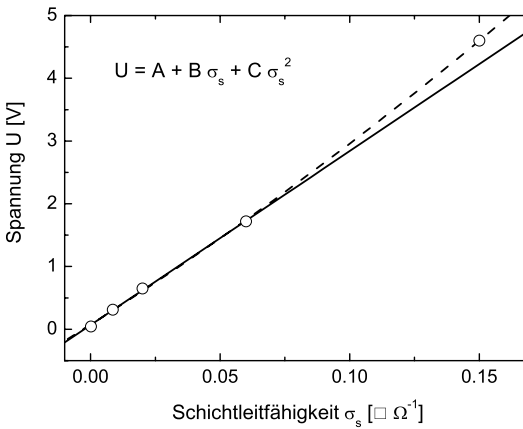


Abbildung 3.10: Das Messsignal der induktiv gekoppelten Spule ist für fünf unterschiedlich dotierte FZ-Siliziumwafer in Abhängigkeit der Schichtleitfähigkeit dargestellt. An die Messpunkte wird eine quadratische Funktion (gestrichelte Linie) angefitet, die als Kalibrierkurve für die Messungen der Leitfähigkeit dient.

Referenzsolarzelle. Simultan zum Signal der Spule wird auch der Kurzschlussstrom der Referenzzelle gemessen, um die Generationsrate der Ladungsträger während des Blitzes zu bestimmen. Zur Regulierung der Intensität des Blitzes lassen sich Filter einbauen. Um eine möglichst homogene Ladungsträgerdichteverteilung während der Blitzanregung zu gewährleisten, wird zusätzlich ein Infrarot-Pass-Filter verwendet. Die Signale der Spule und der Referenzzelle werden mittels eines Speicheroszilloskops aufgenommen und anschließend zur Auswertung an einen Computer übertragen.

Das Messsignal der Spule muss für Messungen der Leitfähigkeit mit Hilfe von Referenzwafern bekannter Leitfähigkeit kalibriert werden. Dafür werden in dieser Arbeit fünf unterschiedlich dotierte FZ-Siliziumwafer verwendet. In Abb. 3.10 sind die Messpunkte dieser Wafer und die Kalibrierkurve dargestellt. Um die geringe Abweichung von der Linearität des Messsignals zu beschreiben, wird eine quadratische Funktion mit den Koeffizienten A , B und C angefitet. Die Messapparatur bestimmt eine Schichtleitfähigkeit, so dass die Dicke des Testwafers bekannt sein muss, um die Ladungsträgerdichte auszurechnen. Eine genaue Analyse des Messfehlers bei QSSPC-Messungen wurde in Ref. [83] durchgeführt. Durch Beispielrechnungen wurde ein maximaler Messfehler von etwa 10 % festgestellt.

3.3.2 Auswertung der Messung

Mit der Apparatur lässt sich die Lebensdauer der Ladungsträger auf unterschiedliche Weisen bestimmen. Es lassen sich zwei Messverfahren einstellen. Einmal kann man, ähnlich wie bei MWPCD-Messungen, kurz Anregen und im Anschluss das Abklingen der Leitfähigkeit messen. Zum anderen kann man die Leitfähigkeit während des Abklingens des Blitzes messen. Bei jeder Methode wird jeweils angenommen, dass die Ladungsträger homogen über die Waferdicke verteilt sind. Dies wird durch den Infrarot-Pass-Filter vor der Blitzlampe gewährleistet. Da dadurch die Diffusion vernachlässigt werden kann, entfällt bei der Berechnung der Lebensdauer der letzte Term auf der rechten Seite in Gl. (2.5). Für die Auswertung dieser Messungen zur Bestimmung der Ladungsträgerlebensdauer gibt es drei Methoden, die im folgenden diskutiert werden.

Transient

In diesem Modus wird das Abklingen der lichtinduzierten Überschussleitfähigkeit nach dem Abschalten einer Anregung gemessen. Während der Messung verschwindet daher in Gl. (2.5) zusätzlich zum Diffusionsterm auch der Generationsterm, so dass sich aus Gl. (2.5) für die Ladungsträgerlebensdauer τ_b

$$\tau_b(\Delta n) = - \left(\frac{d[\ln \Delta n(t)]}{dt} \right)^{-1} \quad (3.18)$$

ergibt. Die Überschussladungsträgerdichte Δn im Siliziumwafer wird aus der gemessenen Überschussleitfähigkeit $\Delta \sigma$ nach Gl. (3.1) bestimmt. Wird die Zeit t als Parameter verwendet, lässt sich die Lebensdauer in Abhängigkeit von der gemessenen Überschussladungsträgerdichte $\Delta n(t)$ darstellen. Dieser Modus ist allerdings mit der hier verwendeten Messapparatur (s. Abb. 3.9) nur bedingt anwendbar, da die verwendete Schaltung relativ träge ist. Leitfähigkeitsänderungen im Mikrosekundenbereich können nicht mehr aufgelöst werden, was zu einer unteren Grenze der in diesem Modus bestimmbar Lebensdauer von $\tau_b \approx 300 \mu\text{s}$ [84] führt.

Quasi-stationär

Im zweiten Messmodus wird die Leitfähigkeit während des Abklingens eines Lichtblitzes gemessen. Für die quasi-stationäre Auswertung wird angenommen, dass zu jedem Zeitpunkt der Leitfähigkeitsmessung ein stationäres Gleichgewicht zwischen Generation und Rekombination der Ladungsträger besteht. Dadurch verschwindet in Gl. (2.5) zusätzlich zum Diffusionsterm auch die Zeitableitung der Überschussladungsträgerdichte und die Lebensdauer

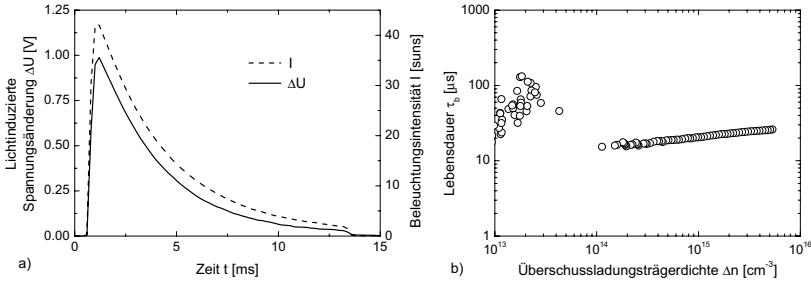


Abbildung 3.11: a) Ergebnis einer quasi-stationären Leitfähigkeitsmessung (QSSPC-Messung). Die Änderung des Signals der Spule und die Beleuchtungsintensität sind in Abhängigkeit von der Zeit während des Blitzes dargestellt. b) Aus beiden Kurven lässt sich nach Gl. (3.19) die Lebensdauer in Abhängigkeit von der Überschussladungsträgerdichte extrahieren.

lässt sich durch

$$\tau_b(\Delta n) = \frac{\Delta n(t)}{G(t)} \quad (3.19)$$

berechnen. In diesem Fall muss allerdings die Generationsrate noch zusätzlich zur Leitfähigkeit mit Hilfe der Referenzsolarzelle bestimmt werden. Das Ergebnis einer typischen QSSPC-Messung ist in Abb. 3.11a dargestellt. Die Änderung des Signals der Spule und die Lichtintensität werden während des Blitzes in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen. Damit kann jeweils die Überschussladungsträgerdichte und die Generationsrate bestimmt und die Ladungsträgerlebensdauer nach Gl. (3.19) zu jedem Zeitpunkt berechnet werden. Wird die Zeit wieder als Parameter verwendet, lässt sich, wie in Abb. 3.11b gezeigt, die Lebensdauer als Funktion der Überschussladungsträgerdichte darstellen.

Die Annahme des stationären Gleichgewichts zu jedem Zeitpunkt der Messung führt zu Einschränkungen des Lebensdauerermessbereichs. Damit sich ein Gleichgewicht zwischen Generation und Rekombination zu jedem Zeitpunkt während des Blitzes einstellen kann, muss die Lebensdauer viel kleiner sein als die Zeitkonstante des Blitzes ($\tau_b \ll \tau_f$). Wenn das Verhältnis von Lebensdauer zur Zeitkonstante des Blitzes τ_b/τ_f kleiner als 0.1 ist, dann liegt der relative systematische Fehler der Lebensdauerermessung unter 10 % [81]. Für das in dieser Arbeit verwendete System, bei dem der Blitz eine Zeitkonstante von $\tau_f \approx 2$ ms besitzt, bedeutet das, dass nur Siliziumwafer mit Lebensdauern unter $\tau_b = 200 \mu\text{s}$ im quasi-stationären Modus vermessen werden können.

Generalisiert

Die Einschränkung des Lebensdauerbereichs bei der quasi-stationären Auswertung des zweiten Messmodus kann durch eine generalisierte Auswertung umgangen werden. Es ist möglich die QSSPC-Messdaten (s. Abb. 3.11a) auch ohne die Annahme des stationären Gleichgewichts auszuwerten und eine Lebensdauer zu extrahieren. Dafür muss allerdings die Ableitung der Überschussladungsträgerdichte nach der Zeit während des Blitzes berechnet werden. Unter Vernachlässigung des Diffusionsterms ergibt sich aus Gl. (2.5) für die Lebensdauer

$$\tau_b(\Delta n) = \frac{\Delta n(t)}{G(t) - \frac{d\Delta n(t)}{dt}}. \quad (3.20)$$

Diese Auswertemethode ist insbesondere wichtig für Lebensdauermessungen an Wafern, deren Lebensdauern zwischen den Messbereichen für die quasi-stationäre und transiente Auswertemethode liegen.

3.4 Weitere Methoden zur Bestimmung der Lebensdauer

Neben der direkten Messung der Leitfähigkeit zur Bestimmung der Ladungsträgerdichte und damit der Lebensdauer gibt es noch eine Reihe weiterer physikalischer Methoden zur Messung der Ladungsträgerdichte und der Lebensdauer.

3.4.1 Lumineszenz-basierte Methoden

Da Silizium ein indirekter Halbleiter ist, ist die Rekombination eines Elektron-Loch Paares über einen direkten Band-zu-Band-Übergang, wie in Abs. 2.2.1 diskutiert wurde, unter Aussendung eines Photons sehr unwahrscheinlich. Trotzdem wurden unter Verwendung der kristallinen Silizium-Solarzellen mit den höchsten Wirkungsgraden [54] als lichtemittierende Dioden [85] sehr hohe Quanteneffizienzen der Lumineszenz beobachtet. Für sehr gut oberflächenpassiviertes FZ-Silizium wurde sogar eine Quanteneffizienz der Lumineszenz von über 6 % bei Raumtemperatur gemessen [86]. Dabei wurden die Oberflächen durch eine thermische Oxidation mit anschließendem aneal-Schritt und durch zusätzliches Aufbringen von statischen Ladungen passiviert. Nach Gl. (2.7) ist das Lumineszenzsignal I_{lum} in Niedriginjektion ($\Delta n = \Delta p \ll p_0 + n_0$) proportional zur Überschussladungsträgerdichte

$$I_{\text{lum}} = A_i U_{\text{rad}} \approx A_i B(n_0 + p_0) \Delta n \quad (3.21)$$

und erlaubt dadurch prinzipiell auch Lebensdauermessungen [87, 88, 89]. Der Skalierungsfaktor A_i beschreibt dabei die optischen Eigenschaften der Oberfläche und andere Verlust-



Abbildung 3.12: Elektrolumineszenz-Bild einer multikristallinen Silizium-Solarzelle. Die Helligkeitsunterschiede geben die Verteilung der Überschussladungsträgerdichte wieder.

mechanismen, wie z. B. die Reabsorption der Photonen [90]. Für die Kalibrierung des Lumineszenzsignals bzw. die Bestimmung des Skalierungsfaktors gibt es verschiedene Ansätze [91, 92, 93]. Der einfachste ist allerdings der Vergleich mit einer QSSPC-Messung [94]. Das Lumineszenzsignal im stationären Gleichgewicht zwischen Generation und Rekombination wird mit einer Infrarotkamera (zumeist eine kommerziellen Silizium-CCD-Kamera) ortsaufgelöst aufgenommen und anschließend in eine Lebensdauer nach

$$\tau_b = \frac{\Delta n}{G} \quad (3.22)$$

umgerechnet. Die Generationsrate G wird dabei durch eine Referenzsolarzelle gemessen. Mit dieser Messmethode lässt sich die zweidimensionale Verteilung der Lebensdauer in wenigen Sekunden messen [95]. Je nachdem wie die Anregung der Ladungsträger erfolgt, unterscheidet man zwischen Photo- (PL) und Elektrolumineszenz (EL). Bei der ersten wird mit Licht angeregt und bei der zweiten Methode wird an einem p - n -Übergang eine Vorwärtsspannung angelegt, so dass ein Strom in Durchlassrichtung fließt. Das unkalibrierte Elektrolumineszenz-Bild einer multikristallinen Silizium-Solarzelle ist in Abb. 3.12 dargestellt. Dabei wurde eine Infrarotkamera des Hersteller *XenICs* verwendet, die aus einer Anordnung von Indium-Gallium-Arsenid (InGaAs)-Detektoren mit 320×256 Bildpunkten besteht. Diese Detektoren sind im Wellenlängenbereich von $900 \text{ nm} < \lambda < 1700 \text{ nm}$ empfindlich. Der Strom in Durchlassrichtung betrug $I_{\text{for}} = 7 \text{ A}$. Deutlich zu erkennen sind Helligkeitsunterschiede, die durch die inhomogene Verteilung der Überschussladungsträgerdichte hervorgerufen werden. Diese ist nach Gl. (3.22) bei konstanter Generationsrate allerdings nur proportional zur effektiven Ladungsträgerlebensdauer, da in Solarzellen die Rekombination an der Oberfläche nicht vernachlässigt werden kann. EL-Aufnahmen sind qualitativ vergleichbar mit Messungen der Diffusionslänge mit Hilfe von SR-LBIC (vgl. Abs. 3.4.3 und Abb. 3.13).

3.4.2 Absorption durch freie Ladungsträger

Photonen, deren Energie kleiner als die Bandlücke von Silizium (sub-bandgap-Strahlung) ist, können durch freie Ladungsträger absorbiert werden. Dabei ist der Absorptionskoeffizient der Strahlung proportional zur Dichte der freien Ladungsträger [96], so dass auch auf diesem Weg die Lebensdauer der Ladungsträger bestimmt werden kann [97, 98, 99, 100]. Experimentell wird die Überschussladungsträgerdichte bestimmt, indem die Intensitätsänderung der transmittierten sub-bandgap-Strahlung vor und nach einer Anregung des Siliziums gemessen wird. Die Lebensdauer wird dann, wie schon bei den Lumineszenz-basierten Methoden, im stationären Gleichgewicht nach Gl. (3.22) berechnet. Dabei wird die Generationsrate wieder mit Hilfe einer Referenzsolarzelle gemessen. Das Detektorsignal wird

mittels unterschiedlich dotierter Referenzwafer kalibriert. Um die Überschussladungsträgerdichte anschließend in Messproben bestimmen zu können, muss allerdings die Oberfläche der zu messenden Proben identisch mit der Oberfläche der Referenzwafer sein. Andernfalls würden Unterschiede in der Emissivität das Messsignal stark verfälschen. Werden hochauflösende Infrarotkameras als Detektoren verwendet, können orts aufgelöste Lebensdauerbilder von Siliziumwafern mit Messzeiten im Minutenbereich aufgenommen werden.

3.4.3 Messung von Solarzellparametern

Lichtinduzierter Kurzschlussstrom

Zur orts aufgelösten Bestimmung der Ladungsträgerlebensdauer bzw. deren Diffusionslänge in Solarzellen kann der lichtinduzierte Kurzschlussstrom gemessen werden (LBIC, light beam induced current). Das Messprinzip beruht darauf, dass der Diffusionsweg zu den Kontakten für tiefer im Silizium erzeugte Ladungsträger länger ist. Werden nun Ladungsträger in unterschiedlichen Abständen zur Oberfläche bzw. zu den Kontakten generiert, kann man aus der Anzahl der Ladungsträger, die die Kontakte erreichen, auf deren Diffusionslänge bzw. Lebensdauer schließen (spectral response (SR)-LBIC). Zur Erzeugung der Ladungsträger werden Laser mit unterschiedlicher Wellenlänge benutzt. Die Auswertung der gemessenen Ströme ist identisch zur Auswertung von Elektronenstrahl induzierten Kurzschlussströmen (EBIC) [96], wobei nur die Generationsfunktion der Ladungsträger in Abhängigkeit von der Tiefe bei SR-LBIC-Messungen eine andere ist. Bei der Auswertung wird angenommen, dass die Dicke der Solarzelle w größer ist als die Diffusionslänge L der Ladungsträger ($w > 3L$), um die Diffusionslänge verlässlich berechnen zu können. Dies steht natürlich im Widerspruch zum Ziel Solarzellen mit möglichst großer Effizienz herzustellen. In diesen Solarzellen sollte die Diffusionslänge möglichst ein Vielfaches der Solarzeldicke betragen. Es werden daher, ähnlich wie bei den Lebensdauern (s. Abb. 2.5), nur effektive Diffusionslängen bestimmt, die eine untere Grenze der tatsächlichen Diffusionslänge darstellen. Ein weiteres Problem für die Auswertung stellt eine stark von der Überschussladungsträgerdichte abhängige Volumenlebensdauer (s. Abb. 2.4) dar. Die Ladungsträger sind insbesondere bei kurzwelligeren Anregungslasern im stationären Gleichgewicht inhomogen verteilt, so dass die Diffusionslänge ortsabhängig und dadurch das Ergebnis verfälscht wird. Abb. 3.13 zeigt die Verteilung der Diffusionslänge in einer multikristallinen Silizium-Solarzelle, die mit Hilfe einer SR-LBIC-Messung berechnet wurde. Die unterschiedlichen Wellenlängen der drei Anregungslaser waren jeweils $\lambda_1 = 851$ nm, $\lambda_2 = 947$ nm und $\lambda_3 = 976$ nm. Da für SR-LBIC-Messungen die Proben Punkt für Punkt abgescannt werden müssen, benötigt man sehr lange Messzeiten. Für die in Abb. 3.13 gezeigte SR-LBIC-Messung einer $125 \cdot 125$ mm²

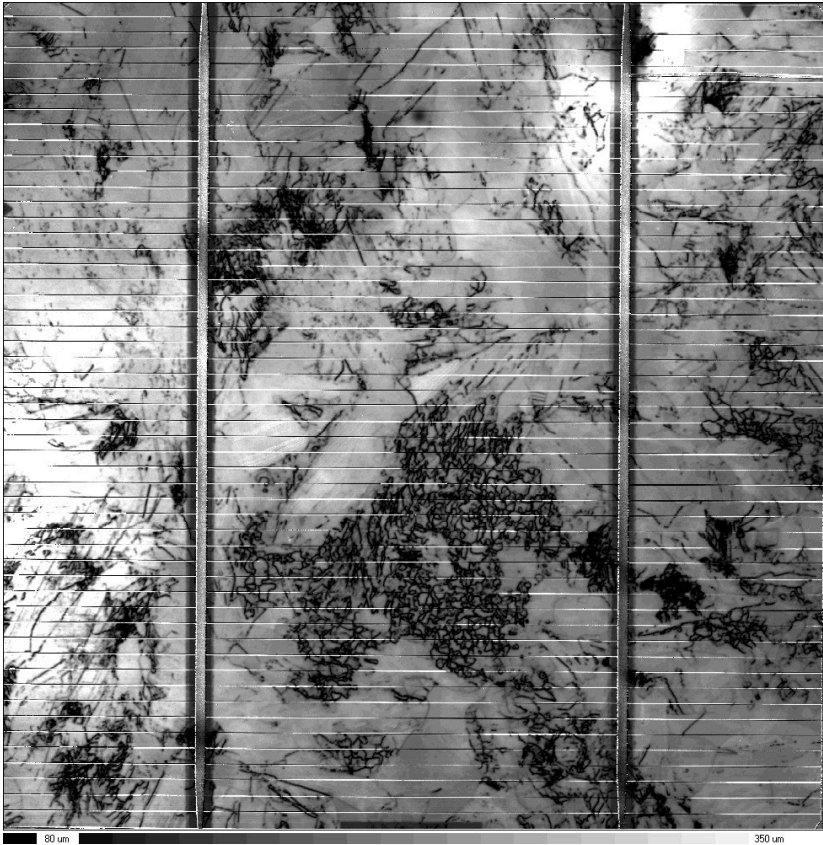


Abbildung 3.13: Verteilung der mittels SR-LBIC bestimmten Diffusionslänge der Ladungsträger in der multikristallinen Silizium-Solarzelle aus Abb. 3.12

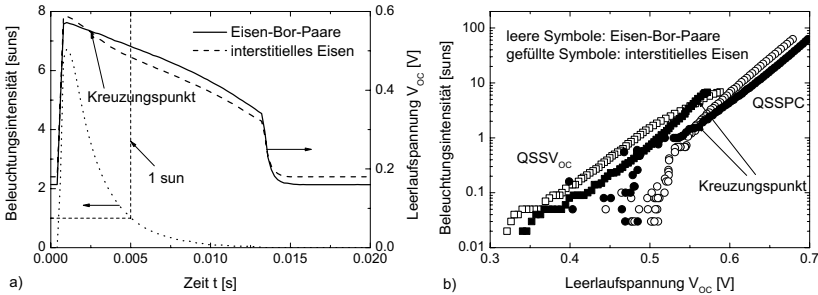


Abbildung 3.14: a) Ergebnis der $QSSV_{oc}$ -Messungen an einem laserdotierten und Eisen-kontaminierten CZ-Siliziumwafer in beiden Zuständen der Eisen-Bor-Paare. Die Leerlaufspannung und die Beleuchtungsintensität sind in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. b) Vergleich der $QSSV_{oc}$ -Messungen aus Teil a) mit $QSSPC$ -Messungen an einem Siliziumnitrid-passivierten Stück aus demselben CZ-Siliziumwafer. Der Kreuzungspunkt der Kurven in beiden Zuständen der Eisen-Bor-Paare liegt bei der gleichen Leerlaufspannung.

großen multikristallinen Solarzelle wurde bei einer Auflösung von $\Delta x = 125 \mu\text{m}$ eine Messzeit von $t_m = 66 \text{ h}$ benötigt. Deutlich zu erkennen sind die niedrigeren Diffusionslängen an den Korngrenzen.

Leerlaufspannung in Abhängigkeit von der Beleuchtungsintensität

Da die Leerlaufspannung V_{oc} einer Solarzelle unter Beleuchtung nach Gl. (2.34) eine direkte Funktion der Überschussladungsträgerdichte ist, kann durch Messung der Leerlaufspannung prinzipiell auch die Ladungsträgerlebensdauer bestimmt werden. Das Messprinzip ist vergleichbar mit einer $QSSPC$ -Messung, mit dem Unterschied, dass die Leerlaufspannung während eines Lichtblitzes mittels eines Kontakts an der Vorder- und Rückseite der Solarzelle gemessen wird. Die Zeitkonstante des Lichtblitzes wird wieder so gewählt, dass zu jedem Zeitpunkt der Messung ein stationäres Gleichgewicht zwischen Generation und Rekombination der Ladungsträger vorliegt. Aus diesem Grund wird die Methode $QSSV_{oc}$ genannt. Neben der Leerlaufspannung wird die Beleuchtungsintensität in Abhängigkeit von der Zeit mit Hilfe einer Referenzsolarzelle gemessen. Mit dieser Messung kann nun die I - V -Kennlinie der Solarzelle ohne den Einfluss des seriellen Widerstands R_s bestimmt werden [101]. Das Ergebnis einer typischen $QSSV_{oc}$ -Messung ist in Abb. 3.14a dargestellt.

Um die Vergleichbarkeit zwischen $QSSPC$ - und $QSSV_{oc}$ -Messungen zu demonstrieren,

wurden zwei Proben speziell präpariert. Es wurde ein CZ-Siliziumwafer, der in der Schmelze mit Eisen verunreinigt wurde, zerteilt und für beide Messmethoden vorbereitet [102]. Bei einem Teilstück wurden die Oberflächen mit Siliziumnitrid passiviert, so dass QSSPC-Messungen die Volumenlebensdauer wiedergeben. Auf dem anderen Teilstück wurde auf der Vorderseite mit Hilfe eines Laserdotierschrittes [103] ein p - n -Übergang erzeugt. Der Vorteil des Laserdotierschrittes ist, dass das Eisen nicht wie in den üblichen Hochtemperaturdiffusionsschritten geteigert wird. Die Rückseite des Siliziumwafers wurde durch Aufdrucken und Sintern einer Aluminiumpaste kontaktiert. In Abb. 3.14a sind die $QSSV_{oc}$ -Messungen in beiden Zuständen der Eisen-Bor-Paare (s. Abs. 2.4.2) dargestellt. Deutlich zu erkennen ist der Kreuzungspunkt zwischen beiden Messkurven. Um beide Messmethoden vergleichen zu können, wurde die Überschussladungsträgerdichte aus der QSSPC-Messung nach Gl. (2.34) in eine Leerlaufspannung umgerechnet. Die Messungen mit QSSPC und $QSSV_{oc}$ in beiden Zuständen der Eisen-Bor-Paare sind in Abb. 3.14b dargestellt. Wie zu erwarten war, tritt der Kreuzungspunkt der Kurven in beiden Zuständen der Eisen-Bor-Paare bei der selben Leerlaufspannung auf. Die Verschiebung bzgl. der y -Achse zwischen beiden Messungen wird durch die schlechtere Oberflächenpassivierung der $QSSV_{oc}$ -Probe und der damit verbundenen niedrigeren effektiven Lebensdauer hervorgerufen.

3.4.4 Oberflächenphotospannung

Wird ein Halbleiter beleuchtet, tritt zwischen dem Volumen und der Oberfläche des Halbleiters eine Spannungsdifferenz, die Oberflächenphotospannung (SPV, surface photo voltage), auf [104]. Diese kann z. B. mit Hilfe einer MIS (metal insulator silicon)-Struktur gemessen werden. Ursache der Spannungsdifferenz sind einmal Bandverbiegungen an der Oberfläche auf Grund von Oberflächenladungen, Grenzflächenzuständen, p - n -Übergängen etc. und zum anderen die inhomogene Ladungsträgerdichteverteilung auf Grund des Absorptionsgesetzes von Licht (DEMBER-Effekt). Ähnlich wie bei den SR-LBIC-Messung wird auch bei der SPV-Methode der Diffusionsweg der Ladungsträger an die Oberfläche ausgewertet, um eine Diffusionslänge zu extrahieren. Das SPV-Signal wird dabei in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichtes im stationären Gleichgewicht zwischen Generation und Rekombination der Ladungsträger gemessen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das SPV-Signal einer MIS-Struktur nach dem Abschalten einer Anregung, also im transienten Modus, simuliert. Es wurde gezeigt, dass die Möglichkeit besteht mit dieser neuartigen Messmethode Silizium und dessen Oberflächen zu charakterisieren [105]. Die Simulationen wurden mit der Software *Atlas* des Herstellers *Silvaco* [106] durchgeführt. Es wurde ein $p_0 = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ dotierter 300 μm dicker Siliziumwafer mit einer Volumenlebensdauer von $\tau_b = 1 \text{ ms}$ angenommen. Die ORG auf der Rück-

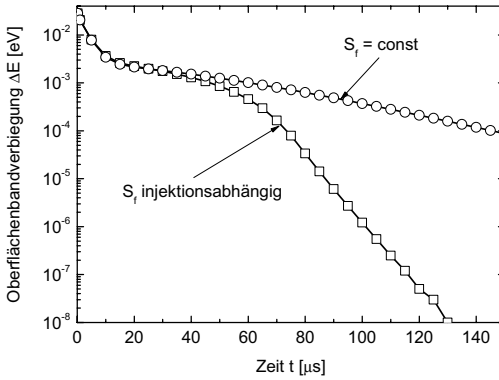


Abbildung 3.15: Simuliertes SPV-Signal in Abhängigkeit von der Zeit nach einer pulsförmigen Anregung bei unterschiedlichen Eigenschaften der ORG auf der Vorderseite

seite wurde konstant gehalten und auf $S_r = 1000 \text{ cm s}^{-1}$ gesetzt. Auf der Vorderseite wurde die ORG variiert. Zum einen wurde eine von der Überschussladungsträgerdichte unabhängige ORG von $S_f = 100 \text{ cm s}^{-1}$ angenommen und zum anderen wurde ein Oberflächendefekt mit stark asymmetrischen Einfangquerschnitt für Elektronen und Löcher, der zu einer von der Überschussladungsträgerdichte an der Oberfläche abhängigen ORG führt, simuliert. Die Parameter dieses Defektes sind: Störstellendichte $N_t = 1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, Einfangquerschnitt für Löcher $\sigma_p = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^2$, Einfangquerschnitt für Elektronen $\sigma_n = 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^2$ und Energieniveau $E_t = E_V + 0.45 \text{ eV}$. Als Anregungsquelle wurde ein Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 904 \text{ nm}$ bei einer Pulsdauer von $t_p = 200 \text{ ns}$ und einer Intensität von $I = 16.4 \text{ W cm}^{-2}$ angenommen. Das Ergebnis der Simulationen ist in Abb. 3.15 dargestellt. Der Unterschied der Valenzbandkante an der Vorder- und Rückseite ist in Abhängigkeit von der Zeit nach einer pulsförmigen Anregung für zwei verschiedene ORG an der Vorderseite dargestellt. Deutlich zu erkennen ist der Unterschied zwischen den Simulationen bei konstanter und bei injektionsabhängiger ORG, so dass diese Messung prinzipiell für die Charakterisierung von Siliziumoberflächen geeignet ist. Allerdings gestaltet sich die Auswertung dieser Messung schwierig, da das SPV-Messsignal nur in erster Näherung proportional zu Ladungsträgerdichte an der Oberfläche ist und die Oberflächenladungsträgerdichte nur durch vollständige Lösung der Diffusionsgleichung auf eine ORG zurückgeführt werden kann.

Kapitel 4

Auswertung der MWPCD-Messung

In diesem Kapitel wird basierend auf Kapitel 3 eine neue, zeitaufgelöste Methode zur Auswertung des MWPCD-Signals entwickelt und zur Charakterisierung des Siliziums angewendet [107]. Im folgenden wird zunächst die Ladungsträgerdichte im Silizium während einer MWPCD-Messung an Hand von Simulationsrechnungen untersucht. Mit dem dadurch gewonnenen Verständnis werden unterschiedliche Auswerteverfahren entwickelt. Es werden die monoexponentielle Auswertung und die Auswertung mit einer Hintergrundbeleuchtung während der MWPCD-Messung diskutiert. Die zeitaufgelöste Methode zur Auswertung des MWPCD-Signals wird vorgestellt und detailliert untersucht. Mit Hilfe dieser Methode ist es möglich den interstitiellen Eisengehalt zu bestimmen. Das MWPCD-Messsystem erlaubt damit orts aufgelöste Messungen des interstitiellen Eisengehalts, die in diesem Kapitel zur Untersuchung von Silizium für Solarzellen genutzt werden. Zuletzt wird eine Methode entwickelt, die es ermöglicht aus dem MWPCD-Signal die Dichte von Minoritätsladungsträgertraps zu extrahieren. Für die Untersuchungen in diesem Kapitel wird, falls nicht anders angegeben, die Rekombination an der Oberfläche von Siliziumwafern vernachlässigt.

4.1 Ladungsträgerdichteverteilung während einer MWPCD-Messung

Für das Verständnis des MWPCD-Signals ist es wichtig die Verteilung der Ladungsträgerdichte im Siliziumwafer während der Messung zu kennen. Da die Messung der Ladungsträgerdichteverteilung nach einer pulsformigen Anregung mit den in dieser Arbeit verwendeten Methoden nicht möglich ist, werden Simulationsrechnungen zur Veranschaulichung der Ladungsträgerdichteverteilung benutzt. Das verwendete MWPCD-Messsystem (s. Abs. 3.2) erzeugt mit Hilfe eines Lasers innerhalb einer kreisförmigen Fläche von $a_{\text{laser}} = 1 \text{ mm}^2$

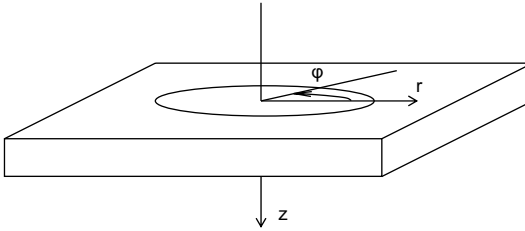


Abbildung 4.1: Prinzipische Skizze zur Simulation der Ladungsträgerdichteverteilung während einer MWPCD-Messung. Die Zylinderkoordinaten r , φ und z sind eingezeichnet.

Ladungsträger. Für die Simulationsrechnungen lässt sich das Problem daher in Zylinderkoordinaten r , φ und z betrachten. Eine Skizze der Anordnung ist in Abb. 4.1 angegeben. Die Diffusionsgleichung der Überschussladungsträger Gl. (2.5) ergibt sich in Zylinderkoordinaten zu

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = G - \frac{\Delta n}{\tau(\Delta n)} + D_n \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \Delta n \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Delta n + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \Delta n \right\}. \quad (4.1)$$

Zur Vereinfachung werden zwei Grenzfälle diskutiert. Einmal wird angenommen, dass die Diffusion in der r - φ -Ebene vernachlässigbar ist und die Ladungsträger somit homogen in dieser Ebene verteilt sind. In dem Fall wird nur die vertikale Diffusion in z -Richtung betrachtet. Im zweiten Grenzfall wird die Diffusion in z -Richtung vernachlässigt, so dass nur die horizontale Diffusion in der r - φ -Ebene untersucht werden muss.

4.1.1 Vertikale Diffusion

Die Verteilung der Überschussladungsträger nach dem Abschalten des Laserpulses wurde mit Hilfe der Software *Atlas* des Herstellers *Silvaco* [106] simuliert. Diese Software löst die Halbleitergleichungen unter Vorgabe der Anfangs- und Randbedingungen numerisch und ist in der Lage auch schnelle Prozesse im Bereich von Nanosekunden zu simulieren. Die Parameter für die Simulation sind in Tab. 4.1 angegeben. Angenommen wurde ein Siliziumwafer, dessen Oberflächen passiviert sind und somit eine niedrige ORG besitzen. Die Volumenlebensdauer im Silizium wurde für die Simulation konstant gehalten, so dass sie unabhängig von der Überschussladungsträgerdichte ist. Als Anregungsquelle wurde der Laser des MWPCD-Messsystems bei der höchstmöglichen Intensität simuliert. Das Ergebnis der Simulationsrechnungen ist in Abb. 4.2 dargestellt. Die Überschussladungsträgerdichte wurde darin in Abhängigkeit von der z -Koordinate für unterschiedliche Zeiten berechnet.

Parameter	numerischer Wert
Basisdotierung	$p_0 = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Dicke	$w = 200 \text{ } \mu\text{m}$
Volumenlebensdauer (konstant)	$\tau_b = 10 \text{ } \mu\text{s}$
ORG Vorderseite	$S_f = 100 \text{ cm s}^{-1}$
ORG Rückseite	$S_r = 100 \text{ cm s}^{-1}$
Laserwellenlänge	$\lambda_{\text{laser}} = 904 \text{ nm}$
Laserpulsdauer	$t_{\text{laser}} = 200 \text{ ns}$
Laserintensität	$I_{\text{laser}} = 16.4 \text{ W cm}^{-2}$

Tabelle 4.1: Parameter für die Simulation der vertikalen Ladungsträgerdichteverteilung nach einer pulsförmigen Anregung

Der Zeitnullpunkt liegt beim Einschalten des Lasers. Nach $t = 200 \text{ ns}$ (Dauer des Laserpulses) wird die erste Ladungsträgerdichteverteilung ausgegeben. Deutlich zu erkennen ist der exponentielle und damit sehr inhomogene Verlauf der Ladungsträgerdichte über die Waferdicke, was durch das exponentielle Absorptionsgesetz des Lichts hervorgerufen wird. Allerdings gleicht sich das Ladungsträgerprofil auf Grund des durch die Inhomogenität hervorgerufenen großen Diffusionsgradienten sehr schnell aus. Schon nach etwa $t \approx 3 \text{ } \mu\text{s}$ sind die Ladungsträger nahezu homogen verteilt, so dass ab diesem Zeitpunkt keine Diffusion in z -Richtung mehr auftritt. Trotzdem macht sich die inhomogene Verteilung der Ladungsträger zu Beginn der MWPCD-Messung bemerkbar (s. Abs. 4.6). Die Inhomogenität der Ladungsträgerdichteverteilung hängt von mehreren Faktoren ab. Zum einen gilt: Je dicker der Wafer ist, desto länger dauert es bis die Ladungsträger homogen verteilt sind. Weiterhin hat die Rekombination an der Oberfläche einen Einfluss auf die Homogenität. Für eine hohe ORG wird das Ladungsträgerprofil während der MWPCD-Messung zu keinem Zeitpunkt homogen sein [108]. Auch die Volumenlebensdauer stellt eine Begrenzung dar. Ist die Dicke eines Siliziumwafers $w = 200 \text{ } \mu\text{m}$ und die Lebensdauer $\tau_b < 1 \text{ } \mu\text{s}$, dann sind bei einem MWPCD-Signal, das drei Größenordnungen der Überschussladungsträgerdichte detektiert, die Ladungsträger während ungefähr 60 % der MWPCD-Messung inhomogen verteilt.

4.1.2 Horizontale Diffusion

Da das MWPCD-Messsystem optimiert ist für hohe Ortsauflösungen, ist das Gebiet, in dem Ladungsträger erzeugt werden, relativ klein verglichen mit dem Gebiet, das die Mikrowellen reflektiert. Die Ausmaße des Anregungsvolumens werden dadurch vergleichbar

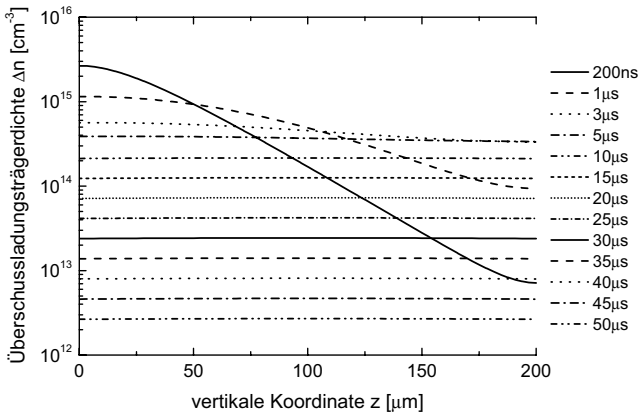


Abbildung 4.2: Simulation der Ladungsträgerdichte in einem Siliziumwafer zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach einer pulsförmigen Anregung. Die Anregung durch einen Laserpuls erfolgt in den ersten 200 ns.

zur Diffusionslänge der Ladungsträger und die horizontale Diffusion der Ladungsträger beeinflusst das MWPCD-Signal. Zur Untersuchung dieses Einflusses wurde die Diffusionsgleichung Gl. (4.1) mit Hilfe von *Mathematica* [76] numerisch gelöst. Dabei wurde auf Grund der Radialsymmetrie die Ableitung nach der φ -Koordinate gleich null gesetzt. Zudem wurde die Diffusion in z -Richtung vernachlässigt. Die Diffusionsgleichung wurde auf dem Gebiet $0 \text{ mm} < r < 4 \text{ mm}$ unter Vorgabe von symmetrischen Randbedingungen gelöst. Als Anfangsbedingung wurde eine konstante Überschussladungsträgerdichte von $\Delta n = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ im Bereich von $0 \text{ mm} < r < 0.5 \text{ mm}$ festgelegt. Im restlichen Gebiet befinden sich zu Beginn der Simulation keine Überschussladungsträger. Das Ergebnis der Simulationen für unterschiedliche Volumenlebensdauern, die jeweils nicht von der Überschussladungsträgerdichte abhängen, ist in Abb. 4.3 dargestellt. Darin ist die Überschussladungsträgerdichte in Abhängigkeit von der radialen Koordinate für den Ausgangszustand und nach jeweils einem Zeitraum, der der Volumenlebensdauer entspricht, abgebildet. Deutlich ist zu erkennen, dass mit anwachsender Volumenlebensdauer sich das radiale Profil der Überschussladungsträgerdichte verbreitert. Dadurch repräsentiert das MWPCD-Signal von Silizium mit hohen Volumenlebensdauern nicht mehr einen scharfen Wert der Überschussladungsträgerdichte, sondern einen Mittelwert der gesamten Verteilung, was insbesondere die zeitaufgelöste Auswertung der Transiente zu jedem Zeitpunkt erschwert. Wenn eine niedrige und konstante Volumenlebensdauer vorliegt, hat das Verschmieren der Ladungsträgerdichte

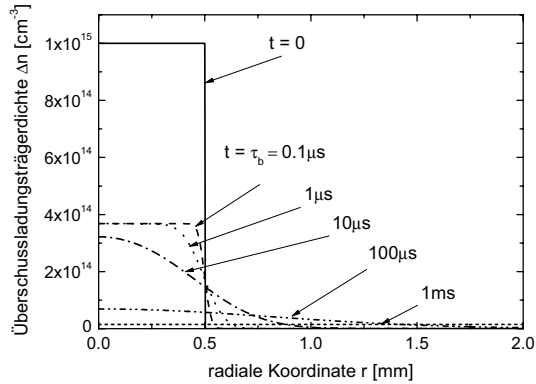


Abbildung 4.3: Numerische Lösung der Diffusionsgleichung (4.1) in der radialen Dimension. Der Verlauf der Überschussladungsträgerdichte ist zu Beginn der Simulation und nach Zeitpunkten, die der jeweiligen Volumenlebensdauer entsprechen dargestellt.

während der MWPCD-Messung keinen Einfluss auf die gemessenen Lebensdauer [109], da das Messvolumen während der MWPCD-Messung deutlich größer ist als das Anregungsvolumen. Der Einfluss einer von der Überschussladungsträgerdichte abhängigen Lebensdauer wurde in dieser Simulation nicht berücksichtigt, kann sich aber durchaus auf die Verteilung der Ladungsträger auswirken.

4.2 Monoexponentielle Auswertung

Die einfachste Methode zur Auswertung des MWPCD-Signals ist das Anpassen einer monoexponentiellen Funktion an das Messsignal. Dabei wird angenommen, dass die Volumenlebensdauer τ_b konstant ist und somit nicht von der Überschussladungsträgerdichte abhängt. Die Diffusionsgleichung Gl. (2.5) kann auf Grund dieser Annahme über das Messvolumen V_m integriert werden [s. Gl. (3.6)], um eine Bestimmungsgleichung für die gemittelte Überschussladungsträgerdichte Δn_{av} , die proportional zum MWPCD-Signal ΔU ist (s. Abs. 3.2.2), zu erhalten. Die Auswertung des MWPCD-Signals erfolgt nach dem Abschalten des Laserpulses, so dass der Generationsterm in Gl. (2.5) wegfällt. Aus der Diffusionsgleichung Gl. (2.5) ergibt sich damit

$$\frac{d\Delta n_{av}}{dt} = -\frac{\Delta n_{av}}{\tau_b} - \frac{D_n}{V_m} \oint_{\partial V_m} \vec{J}_{n,diff} d\vec{A}. \quad (4.2)$$

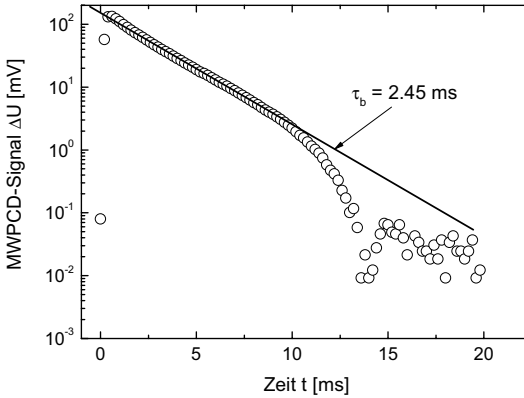


Abbildung 4.4: MWPCD-Signal in Abhängigkeit von der Zeit gemessen an einem Siliziumoxid-passivierten FZ-Siliziumwafer mit einem spezifischen Widerstand von $\rho = 10 \text{ k}\Omega\text{cm}$. Der monoexponentielle Fit zur Bestimmung der Volumenlebensdauer ist eingezeichnet. Ab etwa $t = 10 \text{ ms}$ macht sich die Ausdiffusion von Ladungsträgern aus dem Messvolumen durch ein Absinken der gemessenen Lebensdauer bemerkbar.

Dabei wurde das Volumenintegral über den Diffusionsterm zur Erleichterung der Diskussion mit Hilfe des Satzes von GAUSS durch ein Oberflächenintegral über den Rand des Messvolumens ∂V_m ersetzt. Das Oberflächenvektorelement $d\vec{A}$ steht senkrecht auf der Fläche und zeigt nach außen. Wenn kein Diffusionsstrom $\vec{J}_{n,\text{diff}}$ aus dem Messvolumen heraus auftritt, verschwindet das Oberflächenintegral. Dies ist der Fall, wenn das Messvolumen groß ist verglichen zum Anregungsvolumen und wenn die Rekombination an den Siliziumoberflächen vernachlässigbar ist. Die genaue Verteilung der Ladungsträger innerhalb des Messvolumens hat keinen Einfluss auf das Oberflächenintegral, so dass die Ladungsträger im Messvolumen inhomogen verteilt sein können. Nach Vernachlässigung des Oberflächenintegrals ergibt sich als Bestimmungsgleichung für die gemittelte Überschussladungsträgerdichte

$$\frac{d\Delta n_{\text{av}}}{dt} = -\frac{\Delta n_{\text{av}}}{\tau_b} \quad (4.3)$$

mit der Lösung

$$\Delta n_{\text{av}}(t) = \Delta n_{\text{av},0} e^{-\frac{t}{\tau_b}}. \quad (4.4)$$

In logarithmischer Skalierung wird an das Messsignal eine Gerade angefitet, deren negativer inverser Anstieg die Volumenlebensdauer angibt. Dies ist beispielhaft in Abb. 4.4 an

einer MWPCD-Messung eines FZ-Siliziumwafers mit einem spezifischen Widerstand von $\rho = 10 \text{ k}\Omega\text{cm}$ dargestellt. Die Oberflächen dieses Wafers wurden mit einem thermischen Oxid passiviert. Bis etwa $t = 10 \text{ ms}$ klingt das MWPCD-Signal monoexponentiell mit einer Volumenlebensdauer von $\tau_b = 2.45 \text{ ms}$ ab. Danach sinkt die gemessene Lebensdauer. Das liegt daran, dass ab diesem Zeitpunkt Ladungsträger aus dem Messvolumen heraus diffundieren und somit das Oberflächenintegral nicht mehr vernachlässigbar ist. Der damit verbundene Verlust an Ladungsträgern im Messvolumen äußert sich in der scheinbar geringeren Lebensdauer [110]. Dieses Problem ist allerdings nur von Bedeutung für Volumenlebensdauern größer als 1 ms . Eine viel größere Schwierigkeit für die Auswertung des MWPCD-Signals stellt eine stark von der Überschussladungsträgerdichte abhängige Volumenlebensdauer, wie sie häufig in Silizium für Solarzellen auftritt (s. Abb. 2.4), dar. Das Anfitzen einer monoexponentiellen Funktion ist in solchen Fällen nur noch möglich im Bereich niedriger Injektion ($\Delta n < 1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ in Abb. 2.4), da hier die Lebensdauer wieder konstant ist. Dieses Vorgehen hat allerdings drei entscheidende Nachteile. (i) Da die Gleichgewichtsladungsträgerkonzentration in Silizium für Solarzellen gewöhnlich bei $p_0 \approx 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ liegt, verschlechtert sich das Signal-Rausch-Verhältnis während der MWPCD-Messung in Niedriginjektion. (ii) Die Überschussladungsträgerdichte in einer Solarzelle unter Arbeitsbedingungen liegt bei $\Delta n \approx 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, so dass die auf diese Weise gemessene Lebensdauer nicht die tatsächliche Volumenlebensdauer in einer Solarzelle widerspiegelt. (iii) In Niedriginjektion ist die MWPCD-Messung an Silizium für Solarzellen oft zum einen durch Trapping von Ladungsträgern [111] und zum anderen durch trapping-artige Artefakte [112] gestört. Um dennoch mittels MWPCD-Messungen relevante Lebensdauerermessungen durchführen zu können, gibt es zwei Möglichkeiten, die im folgenden diskutiert werden.

4.3 Auswertung mit Hintergrundbeleuchtung

Um die Lebensdauern bei Überschussladungsträgerdichten, die denen in Solarzellen am Arbeitspunkt entsprechen, besser messen zu können, wurde eine konstante Hintergrundbeleuchtung während der MWPCD-Messung eingeführt [72]. Dabei wird die Intensität der pulsformigen Laseranregung so geregelt, dass sie klein gegenüber der Hintergrundbeleuchtung (bias) ist. An das gemessene MWPCD-Signal wurde, wie in Abs. 4.2 beschrieben, eine monoexponentielle Funktion angefitzt und die Zeitkonstante als Lebensdauer interpretiert. Diese Interpretation ist, wie unten gezeigt, nicht korrekt, da die Zeitkonstante in diesem Fall nur eine differentielle Lebensdauer $\tau_{b,\text{diff}}$ darstellt [21, 113, 114]. Diese differentielle Lebensdauer wird im folgenden durch die Betrachtung der Diffusionsgleichung der Überschussladungsträger Gl. (2.5) während einer MWPCD-Messung mit Hintergrundlicht

abgeleitet. Die Überschussladungsträgerdichte lässt sich in diesem Fall in einen zeitunabhängigen Anteil im stationären Gleichgewicht, der vom Hintergrundlicht stammt $n_{ss}(\vec{x})$, und einen dynamischen Anteil, der von der pulsförmigen Laseranregung stammt $n_d(\vec{x}, t)$, zerlegen. Es gilt

$$\Delta n(\vec{x}, t) = n_{ss}(\vec{x}) + n_d(\vec{x}, t). \quad (4.5)$$

Durch Einsetzen in die Diffusionsgleichung Gl. (2.5) folgt

$$\frac{\partial n_d}{\partial t} = G_{ss} + G_d - U(n_{ss} + n_d) + D_n \nabla^2 \Delta n_{ss} + D_n \nabla^2 \Delta n_d, \quad (4.6)$$

wobei G_{ss} und G_d jeweils die Generationsrate durch die Hintergrundbeleuchtung und die Laseranregung darstellt. Ohne die pulsförmige Laseranregung wird Gl. (4.6) zeitunabhängig und es gilt

$$0 = G_{ss} - U(n_{ss}) + D_n \nabla^2 \Delta n_{ss}. \quad (4.7)$$

Da die Intensität der Laseranregung klein gegenüber dem Hintergrundlicht ist, gilt $n_d \ll n_{ss}$ und die Rekombinationsrate $U(\Delta n)$ lässt sich in eine TAYLOR-Reihe um n_{ss} entwickeln

$$U(\Delta n) = U(n_{ss}) + \left[\frac{\partial U}{\partial \Delta n} \right]_{\Delta n = n_{ss}} (\Delta n - n_{ss}) + \dots, \quad (4.8)$$

wobei Terme höherer Ordnungen vernachlässigt werden können. Wird Gl. (4.8) in Gl. (4.6) eingesetzt und anschließend Gl. (4.7) von Gl. (4.6) subtrahiert, ergibt sich als Differentialgleichung für den dynamischen Anteil der Überschussladungsträgerdichte

$$\frac{\partial n_d}{\partial t} = G_d - \frac{n_d}{\tau_{b,diff}} + D_n \nabla^2 \Delta n_d. \quad (4.9)$$

Darin ist die differentielle Lebensdauer wie folgt definiert

$$\tau_{b,diff} = \left[\frac{\partial U}{\partial \Delta n} \right]_{\Delta n = n_{ss}}^{-1}. \quad (4.10)$$

Formal ist die Differentialgleichung Gl. (4.9) für den dynamischen Anteil der Überschussladungsträgerdichte identisch zur Diffusionsgleichung für die gesamten Überschussladungsträger (2.5). Der Unterschied besteht nur in den jeweiligen Lebensdauern. Das Anfitzen einer monoexponentiellen Funktion an das MWPCD-Signal bei zusätzlicher Hintergrundbeleuchtung ergibt eine differentielle Lebensdauer. Die Volumenlebensdauer kann durch Integration der differentielle Lebensdauer über die Überschussladungsträgerdichte

$$\tau_b(n_{ss}) = n_{ss} \left(\int_0^{n_{ss}} \tau_{b,diff}^{-1}(\Delta n) d\Delta n \right)^{-1} \quad (4.11)$$

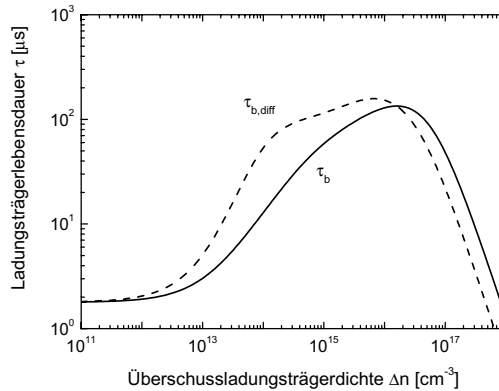


Abbildung 4.5: Vergleich von differentieller Lebensdauer und Volumenlebensdauer. Die Volumenlebensdauer wurde dabei aus Abb. 2.4 entnommen.

gewonnen werden. In Abb. 4.5 wird die differentielle Lebensdauer mit der Volumenlebensdauer verglichen. Als Beispiel für die Volumenlebensdauer wurde die für Abb. 2.4 benutzte Berechnung verwendet. Die differentielle Lebensdauer wurde nach Gl. (4.10) berechnet. Deutlich zu erkennen ist, dass, wenn die Volumenlebensdauer sich mit der Überschussladungsträgerdichte ändert, die differentielle Lebensdauer von der Volumenlebensdauer abweicht. Die unter Hintergrundbeleuchtung aus MWPCD-Messungen extrahierte Lebensdauer darf also prinzipiell nicht als Volumenlebensdauer interpretiert werden. Zur Bestimmung der Volumenlebensdauer mittels MWPCD-Messungen mit Hintergrundlicht wird die differentielle Lebensdauer bei unterschiedlichen Intensitäten des Hintergrundlichtes gemessen. Die Volumenlebensdauer wird dann durch Integration nach Gl. 4.11 berechnet. Problematisch ist, dass zur Bestimmung der Volumenlebensdauer mehrere MWPCD-Messungen benötigt werden und dass die durch das Hintergrundlicht erzeugte Überschussladungsträgerdichte nicht durch MWPCD-Messungen selbst bestimmt werden kann. Dafür müssen andere Messmethoden oder Simulationsrechnungen verwendet werden.

4.4 Zeitaufgelöste Auswertung

Um die Probleme, die in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Methoden, zur Auswertung von MWPCD-Messungen zu vermeiden, wird im folgenden eine dritte Mög-

lichkeit zur Auswertung entwickelt. Bei dieser Methode wird ausgenutzt, dass das MWPCD-Signal einen großen Bereich der Überschussladungsträgerdichte überstreicht. Wird die MWPCD-Messung zu jedem Zeitpunkt ausgewertet, lässt sich die Lebensdauer bei unterschiedlichen Überschussladungsträgerdichten extrahieren. Aus einer einzigen MWPCD-Messung kann man damit die Lebensdauer in Abhängigkeit von der Überschussladungsträgerdichte bestimmen.

Für diese Auswertemethode ist es entscheidend, dass der gemittelten Überschussladungsträgerdichte $\Delta n_{av}(t)$ (s. Gl. (3.6)), die proportional zum MWPCD-Signal $\Delta U(t)$ ist, ein einzelner Wert der Überschussladungsträgerdichte $\Delta n(\vec{x}, t)$ zugeordnet werden kann. Mit V_m als Messvolumen und V_a als Volumen, in dem die Laseranregung stattfindet, wird bei dieser Auswertemethode vorausgesetzt, dass gilt:

$$\Delta U(t) \propto \Delta n_{av}(t) = \Delta n(t) \frac{V_a}{V_m}. \quad (4.12)$$

Das bedeutet, dass während der MWPCD-Messung die Überschussladungsträger im Anregungsvolumen V_a homogen verteilt sein müssen. Die Verteilung der Überschussladungsträger während der MWPCD-Messung wurde in den Abschnitten 4.1.1 und 4.1.2 untersucht und es wurde festgestellt, dass die vertikale Verteilung der Ladungsträger während der MWPCD-Messung an dünnen, oberflächenpassivierten Siliziumwafern mit Lebensdauern von $\tau_b > 1 \mu\text{s}$ in guter Näherung homogen ist. Die horizontale Verteilung hängt stark von der Lebensdauer und der Größe des Anregungsgebietes ab. Aus dem Vergleich der MWPCD-Messungen mit QSSPC-Messungen (s. Abs. 4.5) geht hervor, dass die Annahme der Homogenität bis zu Lebensdauern von $\tau_b < 100 \mu\text{s}$ erfüllt ist.

Die Gleichung, die der zeitaufgelösten Auswertung zugrundeliegt, wird aus der Diffusionsgleichung Gl. (2.5) abgeleitet und ist vergleichbar zur Auswertegleichung transientser Messungen mit dem QSSPC-Messgerät in Abs. 3.3.2. Unter der Annahme, dass die Ladungsträger während der MWPCD-Messung homogen verteilt sind, lässt sich der Diffusionsterm in Gl. (2.5) vernachlässigen. Nach dem Laserpuls ($G = 0$) erhält man somit als Bestimmungsgleichung für die Lebensdauer aus Gl. (2.5) [107]

$$\tau_b(t) = - \left(\frac{d[\ln \Delta n(t)]}{dt} \right)^{-1}. \quad (4.13)$$

Damit kann aus dem MWPCD-Messsignal zu jedem Zeitpunkt der Messung eine momentane Lebensdauer berechnet werden. Wird die Zeit als Parameter verwendet, lässt sich mit Hilfe des gemessenen MWPCD-Signals $\Delta U(t)$ die Lebensdauer in Abhängigkeit vom MWPCD-Signal darstellen. Um die Lebensdauer in Abhängigkeit von der Überschussladungsträgerdichte zu erhalten, muss das MWPCD-Signal kalibriert werden. Ein Verfahren dazu wird im nächsten Abschnitt 4.5 beschrieben.

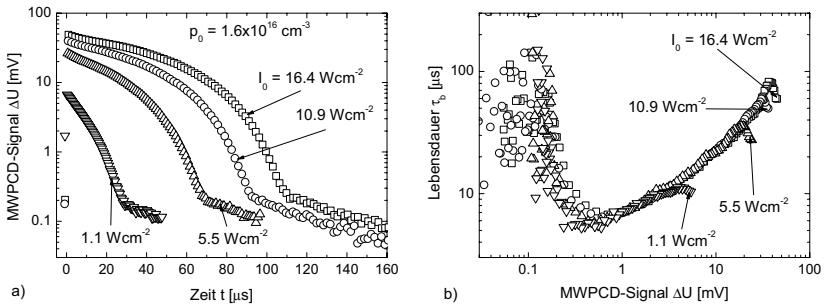


Abbildung 4.6: a) Messung des MWPCD-Signals an einem Siliziumnitrid-passivierten, multikristallinen Siliziumwafer bei unterschiedlichen Intensitäten des Anregungslasers. b) Die in Teil a) gemessenen Transienten wurden mit Hilfe von Gl. (4.13) ausgewertet. Die berechnete Lebensdauer ist in Abhängigkeit vom MWPCD-Signal dargestellt. Die Pfeile markieren jeweils den Beginn der MWPCD-Messung.

Abb. 4.6a zeigt MWPCD-Messungen an Siliziumnitrid-passivierten, multikristallinen Siliziumwafern bei unterschiedlichen Intensitäten des Anregungslasers. Dargestellt ist jeweils der Mittelwert von 1024 MWPCD-Messungen. Der Einfluss der veränderlichen Volumenlebensdauer ist an Hand der Nichtlinearität in der halblogarithmischen Darstellung der gemessenen Transienten deutlich zu erkennen. Eine monoexponentielle Auswertung, wie in Abb. 4.4 dargestellt, ist bei diesen Transienten nicht möglich und würde zu einem Verlust an Information führen. Das Ergebnis der Auswertung nach Gl. (4.13) ist in Abb. 4.6b dargestellt. Wenn das MWPCD-Signal kalibriert ist, lässt sich mit Hilfe dieser Auswertemethode aus einer einzelnen MWPCD-Messung die Lebensdauer in Abhängigkeit von der Überschussladungsträgerdichte bestimmen. Für den größten Teil der Siliziumwafer, die zu Solarzellen verarbeitet werden, treffen die Voraussetzungen dieser Auswertemethode zu, so dass sie zu deren Charakterisierung verwendet werden kann. Die Dicke dieser Wafer ist meist geringer als $200 \mu\text{m}$ und die Lebensdauern der Ladungsträger liegen im Bereich zwischen $1 \mu\text{s} < \tau_b < 100 \mu\text{s}$. Die Rekombination an der Oberfläche muss allerdings durch eine geeignete Passivierung, z. B. mit Siliziumnitrid, unterbunden werden.

4.5 Kalibrierung des MWPCD-Signals mittels QSSPC-Messungen

Nach Gl. (3.4) bzw. (3.5) ist das gemessene MWPCD-Signal proportional zur Überschussladungsträgerdichte. Absolute Werte der Überschussladungsträgerdichte können daher nur bestimmt werden, wenn das MWPCD-Signal kalibriert bzw. der Proportionalitätsfaktor bekannt ist. Für die Kalibrierung gibt es verschiedene Möglichkeiten. Der Proportionalitätsfaktor in Gl. (3.5) kann, ähnlich wie in Abs. 3.2.4, unter Kenntnis der Details der Messapparatur mit einem angepassten Modell berechnet werden. Um diesen Weg zu beschreiben, fehlen allerdings die Details insbesondere der verwendeten Mikrowellenantenne. Auch könnte man die Überschussladungsträgerdichte nach dem Abschalten der Laseranregung aus der Intensität des Lasers berechnen [115]. Hierbei ist jedoch die vertikale Inhomogenität der Ladungsträger direkt nach dem Abschalten des Lasers problematisch. Diese führt dazu, dass die Beziehung zwischen gemittelter und ortsabhängiger Überschussladungsträgerdichte, wie in Gl. (4.12) vorausgesetzt, nicht mehr gültig ist. Eine weitere Möglichkeit wäre das MWPCD-Signal mit Hilfe von Referenzwafern, wie in Abb. 3.8b dargestellt, zu kalibrieren. Bei dieser Methode besteht das Problem, dass das Signal von der Dicke der Wafer abhängt und man somit für viele verschiedene Dicken einen Satz von Referenzwafern benötigen würde. Die praktikabelste Möglichkeit, die daher in dieser Arbeit verwendet wird, ist die Kalibrierung durch einen Vergleich der MWPCD-Lebensdauermessung mit einer QSSPC-Lebensdauermessung. Voraussetzung dafür ist, dass die Lebensdauer eine Funktion der Überschussladungsträgerdichte ist. Das zeitaufgelöst ausgewertete MWPCD-Signal wird in logarithmischer Darstellung entlang der x -Achse verschoben, bis es mit dem Ergebnis der QSSPC-Messung übereinstimmt. Dies wurde in Abb. 4.7 an Hand eines Siliziumnitrid-passivierten CZ-Siliziumwafers durchgeführt. Aus dieser Transformation lässt sich der Proportionalitätsfaktor A' in Gl. (3.5) bestimmen. Da sich die Messbereiche zwischen MWPCD ($a_{\text{MWPCD}} = 1 \text{ mm}^2$) und QSSPC ($a_{\text{MWPCD}} = 1 \text{ cm}^2$) stark unterscheiden, muss für die Kalibriermessungen ein Gebiet auf dem Wafer ausgewählt werden, in dem die Ladungsträgerlebensdauer homogen verteilt ist. Andernfalls können die Ergebnisse beider Messungen stark voneinander abweichen und die Kalibrierung wäre fehlerhaft. In Abb. 4.7 wurde daher ein monokristalliner CZ-Siliziumwafer mit einer homogenen Lebensdauerverteilung verwendet. Die hier verwendete Kalibrierung muss jeweils nur einmal für einen Wafer einer Charge vergleichbarer Wafer durchgeführt werden.

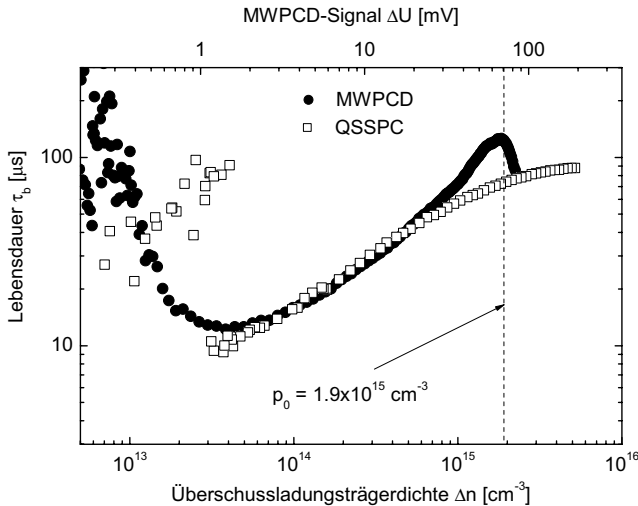


Abbildung 4.7: Vergleich von Lebensdauermessungen mittels MWPCD und QSSPC zur Kalibrierung des MWPCD-Signals. Die Messungen wurden an einem Siliziumnitrid-passivierten CZ-Siliziumwafer durchgeführt.

4.6 Interpretation der MWPCD-Messung

Die Abbildungen 4.6 und 4.7 können benutzt werden, um das MWPCD-Signal zu untersuchen. Der Vergleich zwischen MWPCD- und QSSPC-Lebensdauermessungen in Abb. 4.7 zeigt eine gute Übereinstimmung im Intervall der Überschussladungsträgerdichte von $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3} \lesssim \Delta n \lesssim 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Unterhalb von $\Delta n \approx 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ steigt die mittels MWPCD gemessene Lebensdauer drastisch an. Dieser Anstieg wird durch Ladungsträgertrapping [111] und trapping-artige Artefakte [112] hervorgerufen und kann verwendet werden, um weitere Informationen über die Qualität des Siliziums aus MWPCD-Messungen zu extrahieren (s. Abs. 4.8). Wie in Abb. 4.7 zu erkennen ist, verfälschen die Trapping-Artefakte allerdings nur einen geringen Teil der MWPCD-Messung. Im Bereich der Überschussladungsträgerdichte von $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3} \lesssim \Delta n \lesssim 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ist ein leichter Anstieg der MWPCD-Lebensdauer gegenüber der QSSPC-Lebensdauer zu beobachten. Dieser ist auf den Einfluss der horizontalen Diffusion, wie in Abb. 4.3 veranschaulicht, zurückzuführen. Die Mittelung der Überschussladungsträgerdichte während der MWPCD-Messung führt zu einer Überschätzung der tatsächlichen Überschussladungsträgerdichte, bei der die meisten

Elektron-Loch-Paare rekombinieren. Letztere kann man errechnen, indem die ortsabhängige Überschussladungsträgerdichte mit sich selbst gewichtet wird [116]. Durch die Überschätzung der Ladungsträgerdichte vergrößert sich auch die gemessene Lebensdauer. Der Einfluss auf das MWPCD-Ergebnis ist allerdings minimal. In Abb. 4.7 ist zusätzlich die Löcherdichte im thermischen Gleichgewicht dargestellt. Diese wurde aus der mittels 4-Spitzen Messung bestimmten Leitfähigkeit des Siliziumwafers berechnet. Damit lässt sich der Bereich, in dem das MWPCD-Signal proportional zur Überschussladungsträgerdichte ist, für diesen Wafer auf $\Delta\sigma < 0.3\sigma_0$ bestimmen. In der Literatur gibt es hierzu keine Vergleichswerte, stattdessen wird pauschal angegeben, dass die Änderung der Leitfähigkeit bzw. die Überschussladungsträgerdichte viel kleiner sein muss als die Grundleitfähigkeit bzw. die Ladungsträgerdichte im thermischen Gleichgewicht $\Delta\sigma \ll \sigma_0$ (s. Ref. [60, 69] und Referenzen darin). Zwischen dem Bereich, der durch den Trapping-Einfluss gestört ist, und dem Bereich, der durch die Nichtlinearität des MWPCD-Signals verfälscht wird, entspricht die mittels MWPCD gemessene Lebensdauer der Volumenlebensdauer.

In Abb. 4.7 ist zu Beginn der MWPCD-Messung, also bei den höchsten Überschussladungsträgerdichten, ein Anstieg der Ladungsträgerlebensdauer zu erkennen. Um diesen zu untersuchen, wurde bei den MWPCD-Messungen an einem multikristallinen Siliziumwafer in Abb. 4.6b die Intensität der Laseranregung variiert. Da der Anstieg unabhängig von der Laserintensität I ist, ist er nicht auf die Nichtlinearität des MWPCD-Signals zurückzuführen. Der Grund für den Anstieg der Lebensdauer ist die Inhomogenität der Ladungsträger direkt nach dem Abschalten des Lasers. Wie in Abs. 3.2.3 diskutiert, schwächt sich die Amplitude der Mikrowellen beim Eindringen in Silizium exponentiell ab. Daher hängt das MWPCD-Signal in geringem Maß von der Verteilung der Ladungsträger im Siliziumwafer ab [74]. Ladungsträger, die sich direkt an der Vorderseite des Wafers befinden, sind im MWPCD-Signal stärker gewichtet als Ladungsträger, die sich tiefer im Volumen befinden. Die Diffusion der Ladungsträger von der Vorderseite zur Rückseite nach dem Abschalten der Laseranregung (s. Abb. 4.2) erzeugt also eine Verringerung des MWPCD-Signals. Dieser Effekt wirkt sich in einer reduzierten Lebensdauer zu Beginn der MWPCD-Messung aus. Bis die Ladungsträger homogen über die Dicke des Wafers verteilt sind, steigt daher die Lebensdauer an.

4.7 Anwendung der MWPCD-Messung zur Bestimmung des interstitiellen Eisengehalts

In Abs. 2.4 wurden die Eigenschaften des Eisens als eine der häufigsten und rekombinationsaktivsten Verunreinigungen in Silizium für Solarzellen diskutiert. Insbesondere wurde auch

eine Methode zur Bestimmung des interstitiellen Eisengehalts mittels Lebensdauermessungen eingeführt. Diese soll nun auf Lebensdauermessungen mittels MWPCD angewendet werden, um zweidimensionale Karten (Maps) des interstitiellen Eisengehalts aufnehmen zu können. In Abb. 4.8 ist der Einfluss der Eisen-Bor-Paar-Dissoziation auf das MWPCD-Signal dargestellt. Die Messungen wurden an einem Siliziumnitrid-passivierten, multikristallinen Siliziumwafer durchgeführt. Im Zustand der Eisen-Bor-Paare wurde nur über vier MWPCD-Messungen gemittelt, um die Aufspaltung der Paare durch den Anregungslaser zu minimieren. Dies erzeugt ein erhöhtes Rauschen im MWPCD-Signal. Die Eisen-Bor-Paare wurden mit Hilfe des Anregungslasers aufgespalten und das MWPCD-Signal wurde in verschiedenen Mischzuständen von interstitiellem Eisen und Eisen-Bor-Paaren aufgenommen. In diesen Mischzuständen ist das MWPCD-Signal jeweils über 1024 Messungen gemittelt worden. Nach ungefähr 10^5 Laserpulsen der Intensität $I = 16.4 \text{ Wcm}^{-2}$ wurde keine Änderung des MWPCD-Signals mehr beobachtet, wodurch zu erkennen ist, dass alle Eisen-Bor-Paare aufgespalten wurden und nur noch interstitielles Eisen vorliegt. Nach 20 min ohne Beleuchtung des Wafers assoziieren die Eisen-Bor-Paare erneut und das MWPCD-Signal geht wieder in den Ausgangszustand über (s. Abb. 4.8).

4.7.1 Messmethode

Wird die MWPCD-Messung in beiden Zuständen der Eisen-Bor-Paare zeitaufgelöst nach Gl. (4.13) ausgewertet und kalibriert, kann der interstitielle Eisengehalt mit der in Abschnitt 2.4.3 beschriebenen Methode bestimmt werden [107]. In Abb. 4.9a ist die aus den Messungen in Abb. 4.8 berechnete Lebensdauer in Abhängigkeit von der Überschussladungsträgerdichte dargestellt. Es wurde jeweils die Messkurve im Zustand interstitielles Eisen und im Zustand Eisen-Bor-Paar verwendet. Nach Gleichung (2.27) lässt sich für jede Überschussladungsträgerdichte der interstitielle Eisengehalt berechnen (s. Abb. 4.9b). Der interstitielle Eisengehalt hängt natürlich nicht von der Überschussladungsträgerdichte ab, so dass man an Hand des Verlaufs des Eisengehalts Rückschlüsse auf die Qualität der Messmethode ziehen kann. Die Konstanz des in Abb. 4.9b berechneten interstitiellen Eisengehalts bedeutet also, dass die Annahmen zur Auswertung der Messung (wie z. B. SRH-Parameter der Störstellen, Homogenität der Überschussladungsträger während der MWPCD-Messung) angemessen waren. Im Bereich von $\Delta n \lesssim 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ führt das Rauschen der MWPCD-Messung im Zustand der Eisen-Bor-Paare zu einer großen Streuung des interstitiellen Eisengehalts. Der interstitielle Eisengehalt wird schließlich durch eine Mittelung der Messpunkte in einem bestimmten Intervall der Überschussladungsträgerdichte gewonnen.

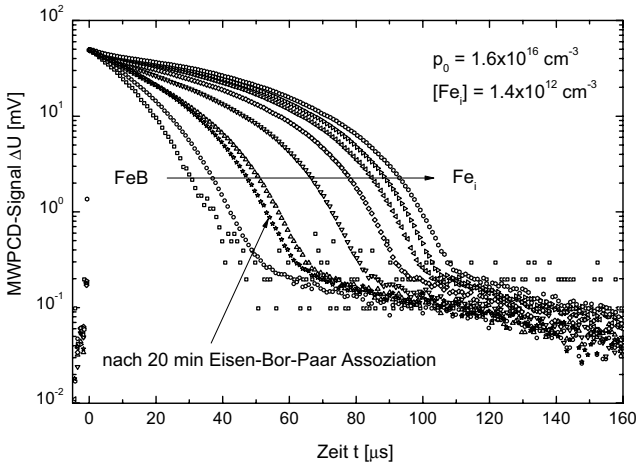


Abbildung 4.8: MWPCD-Messungen an einem Siliziumnitrid-passivierten, multikristallinen Siliziumwafer in verschiedenen Zuständen der Eisen-Bor-Paare. Die Eisen-Bor-Paare wurden mittels des Anregungslasers des MWPCD-Messsystems aufgespalten.

4.7.2 Ortsaufgelöste Messung des interstitiellen Eisengehalts

Unter Anwendung der Methode zur Bestimmung des interstitiellen Eisengehalts mit Hilfe von MWPCD-Messungen kann nun das MWPCD-Messsystem dazu benutzt werden orts aufgelöste Karten des interstitiellen Eisengehalts aufzunehmen [117]. In der Literatur werden verschiedene Ansätze zur orts aufgelösten Bestimmung des interstitiellen Eisengehalts diskutiert und angewendet. Die Methode zur Bestimmung der Diffusionslänge mittels SPV kann für zweidimensionale Maps des interstitiellen Eisengehalts verwendet werden [31]. Diese Methode arbeitet in Niedriginjektion bei einer Überschussladungsträgerdichte von etwa $\Delta n \approx 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Kritisch ist allerdings die lange Messdauer, was zu Fehlern auf Grund der Assoziation der Eisen-Bor-Paare führt.

Der Effekt der Eisen-Bor-Paar-Dissoziation auf die Lebensdauer kann auch durch Messungen mittels Absorption von sub-bandgap-Strahlung [118] (s. Abs 3.4.2) und durch Photolumineszenz [119] (s. Abs 3.4.1) visualisiert werden. Bei diesen Methoden werden hochauflösende Kamerasysteme verwendet, die den gesamten Wafer mit einer einzelnen Messung erfassen. Dadurch werden sehr kurze Messzeiten realisiert. Für eine exakte Bestimmung des Eisengehalts muss jedoch die Gleichung zur Berechnung des interstitiellen Eisengehalts Gl. (2.27) erweitert werden, um unterschiedliche Überschussladungsträgerdichten während

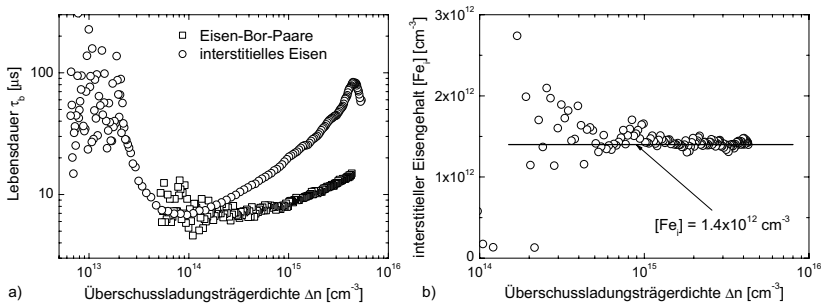


Abbildung 4.9: a) Lebensdauer in Abhängigkeit von der Überschussladungsträgerdichte in beiden Zuständen der Eisen-Bor-Paare. Dargestellt sind die zeitaufgelöst ausgewerteten MWPCD-Messungen an einem Siliziumnitrid-passivierten, multikristallinen Siliziumwafer aus Abb. 4.8. b) Nach Gl. (2.27) wurde aus den in Teil a) abgebildeten Lebensdauern der interstitielle Eisengehalt berechnet.

der Lebensdaueremessung in beiden Zuständen der Eisen-Bor-Paare mit zu berücksichtigen [119]. Bei den Kamera-basierten Methoden wird die Lebensdauer im stationären Gleichgewicht bei konstanter Generationsrate bestimmt. Ändert sich die Lebensdauer auf Grund der Dissoziation der Eisen-Bor-Paare, verändert sich infolgedessen bei konstanter Generation im stationären Gleichgewicht auch die Überschussladungsträgerdichte. Die Auswertung führt daher zu einem fehlerhaften Ergebnis, falls der Anteil der Lebensdauer, der auf andere Defekte zurückzuführen ist, auch von der Überschussladungsträgerdichte abhängt. In diesem Fall gilt die Annahme, dass die Änderung der Lebensdauer während der Eisen-Bor-Paar-Dissoziationsroutine nur auf die Dissoziation der Eisen-Bor-Paare zurückzuführen ist, nicht mehr.

Auch die MWPCD-Methode wurde benutzt, um den interstitiellen Eisengehalt zu bestimmen [120]. Allerdings musste bei diesem Verfahren vorausgesetzt werden, dass die injizierten Überschussladungsträgerdichten in dem Bereich liegen, in dem die Lebensdauer noch nicht von der Überschussladungsträgerdichte abhängt. Da zum einen das MWPCD-Signal monoexponentiell ausgewertet wurde und zum anderen der Vorfaktor in der Berechnung des interstitiellen Eisengehalts (s. Gl. (2.27)) als konstant angenommen wurde. Für die Bestimmung des interstitiellen Eisengehalts in Silizium für Solarzellen ist dieser Ansatz allerdings ungeeignet, da, wie in Abs. 4.2 diskutiert, das MWPCD-Signal in Niedriginjektion durch Trapping verfälscht wird und ein sehr schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis aufweist.

Diese Probleme können mit der zeitaufgelösten Auswertung des MWPCD-Signals, wie

in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben, umgangen werden, so dass mit dem MWPCD-Messsystem, wenn man einen Wafer abrastert, auch orts aufgelöste Messungen des interstitiellen Eisengehalts an Silizium für Solarzellen durchgeführt werden können.

Untersuchung eines multikristallinen Siliziumwafers

Der interstitielle Eisengehalt wurde an zwei Siliziumwafern mit der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Methode gemessen. Dabei wurde das vollständige MWPCD-Signal orts aufgelöst in beiden Zuständen der Eisen-Bor-Paare aufgenommen und zeitaufgelöst ausgewertet. Die Eisen-Bor-Paare wurden nach dem ersten MWPCD-Map durch 25 Blitze der in der QSSPC-Messapparatur verwendeten Blitzlampe aufgespalten. Ein Map des MWPCD-Signals auf einer Fläche von $2 \cdot 2 \text{ cm}^2$ mit einer Auflösung von $200 \mu\text{m}$ dauert etwa 5 min. Die Messzeit ließe sich allerdings durch eine Optimierung der Steuerungssoftware des MWPCD-Messsystems noch um ein Vielfaches reduzieren.

In Abb. 4.10a und Abb. 4.13a ist jeweils der interstitielle Eisengehalt eines multikristallinen Siliziumwafers und der eines CZOCHRALSKI-Siliziumwafers abgebildet. Beide Wafer wurden zur Passivierung mit Siliziumnitrid beschichtet. Zum Vergleich des interstitiellen Eisengehalts im multikristallinen Siliziumwafer mit der Kornstruktur des Siliziums wurde ein Bild des Wafers mit Hilfe eines Scanners aufgenommen (s. Abb. 4.10b). Die Helligkeit des Scans wurde zur besseren Darstellung invertiert. Deutlich zu erkennen ist ein reduzierter interstitieller Eisengehalt an den Korngrenzen (Pfeile 1 und 2 in Abb. 4.10), der durch internes Gettern an den Korngrenzen hervorgerufen wird. Allerdings gibt es auch Korngrenzen, an denen kein internes Gettern auftritt (Pfeil 3 in Abb. 4.10). Bei einigen Korngrenzen ist der Kontrast zu gering, so dass sie auf dem Scan leider nicht zu erkennen sind (Pfeil 4 in Abb. 4.10).

Zur genaueren Untersuchung der Korngrenzen wurde die Siliziumnitridschicht durch eine HF-Ätzung entfernt und der Wafer glanzgeätzt. Anschließend wurde eine SECCO-Ätzung [121] durchgeführt, um die Kristallfehler sichtbar zu machen. Diese Ätzung greift bevorzugt an den Kristallfehlern, wie Versetzungen oder Korngrenzen, an und ätzt dort kleine Grübchen, die auf einem Mikroskopbild als schwarze Punkte erscheinen. In Abb. 4.11 und Abb. 4.12 ist jeweils die Mikroskopaufnahme nach einer SECCO-Ätzung an den Stellen 1 und 3 in Abb. 4.10 dargestellt. Die Korngrenzen, an denen kein internes Gettern stattgefunden hat, erscheinen in den Mikroskopaufnahmen als zwei parallele Linien. Dies deutet darauf hin, dass es Zwilling-Korngrenzen sind. Das sind Kristallfehler mit einer hohen Symmetrie, die wenig freie Siliziumbindungen aufweisen, so dass sich nur wenig Fremdatome anlagern können und dadurch kein internes Gettern stattfinden kann [122, 123].

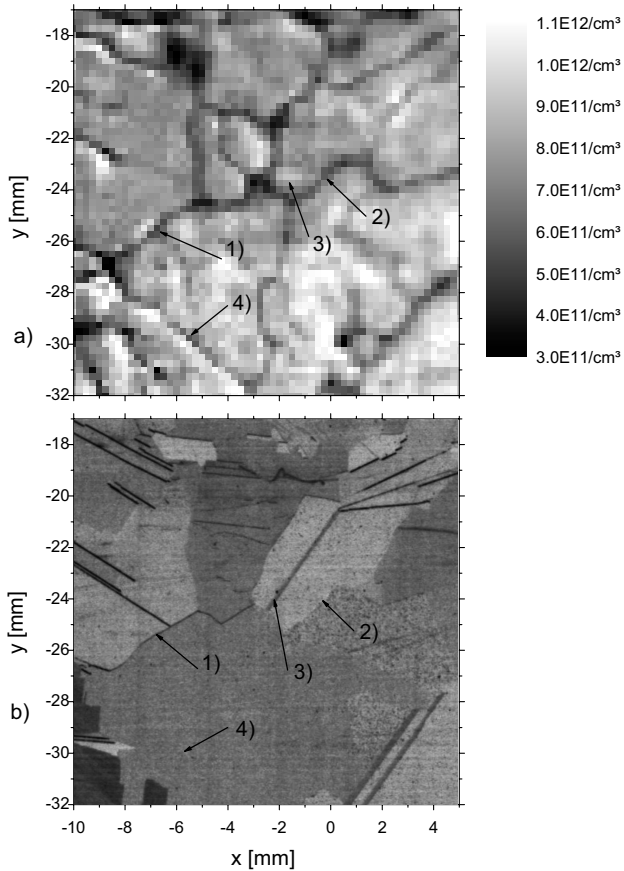


Abbildung 4.10: a) Map des aus zeitaufgelöst ausgewerteten MWPCD-Messungen berechneten interstitiellen Eisengehalts eines Siliziumnitrid-passivierten, multikristallinen Siliziumwafers. b) Zum Vergleich mit der Kornstruktur des Siliziums wurde das optische Abbild des Siliziumwafers mit Hilfe eines Scans aufgenommen. Die Helligkeit des Scans wurde zur besseren Darstellung invertiert.

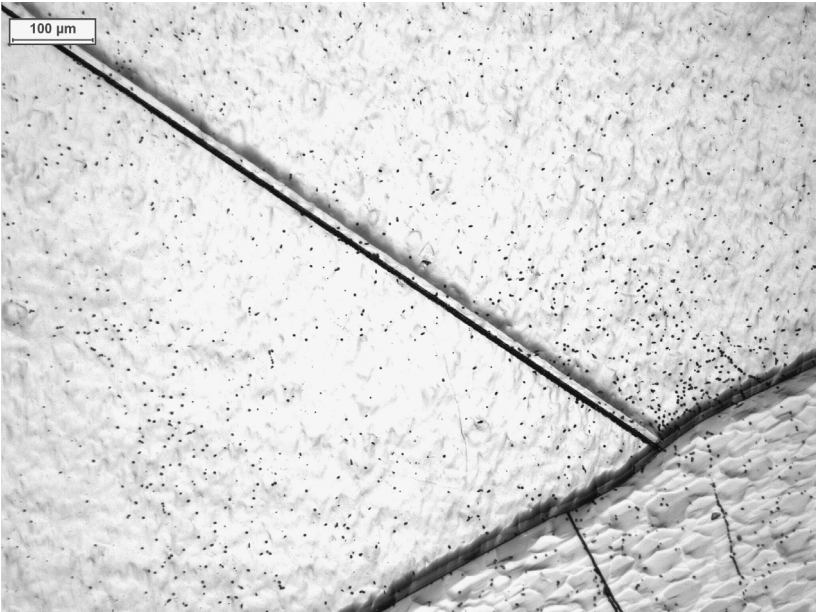


Abbildung 4.11: Mikroskopbild der Position 1 in Abb. 4.10. Nach dem Entfernen der Siliziumnitridschicht und einer Glanzätzung wurde zum Sichtbarmachen der Kristalldefekte eine SECCO-Ätzung [121] des multikristallinen Siliziumwafers durchgeführt. Die zwei parallel verlaufenden Korngrenzen sind Zwillingskorngrenzen.

Untersuchung des Randes eines CZ-Siliziumeinkristalls

Der in Abb. 4.13a vermessene Ausschnitt eines CZOCHRALSKI-Siliziumwafers stammt vom Rand des Siliziumeinkristalls. Der Rand des Kristalls befindet sich bei $x = 0$ mm. Der interstitielle Eisengehalt steigt in Richtung des Kristallrandes an. Dies deutet daraufhin, dass während des Kristallziehprozesses Eisen aus der Gasatmosphäre in das Silizium hineindiffundiert [124]. Um diese Annahme zu bestätigen, wurde die Diffusion aus der Gasatmosphäre während des Ziehprozesses simuliert. Dafür wurde die Diffusionsgleichung für den Gesamteisengehalt numerisch mit Hilfe von *Mathematica* [76] gelöst. Das Verhältnis von Gesamteisengehalt zu interstitiellem Eisengehalt wurde näherungsweise als konstant betrachtet und auf $[Fe_i]/[Fe] = 0.01$ gesetzt. Tatsächlich hängt dieses Verhältnis von den Abkühlraten ab. Als Randbedingung der Simulation wurde ein konstanter Eisengehalt im Inneren des

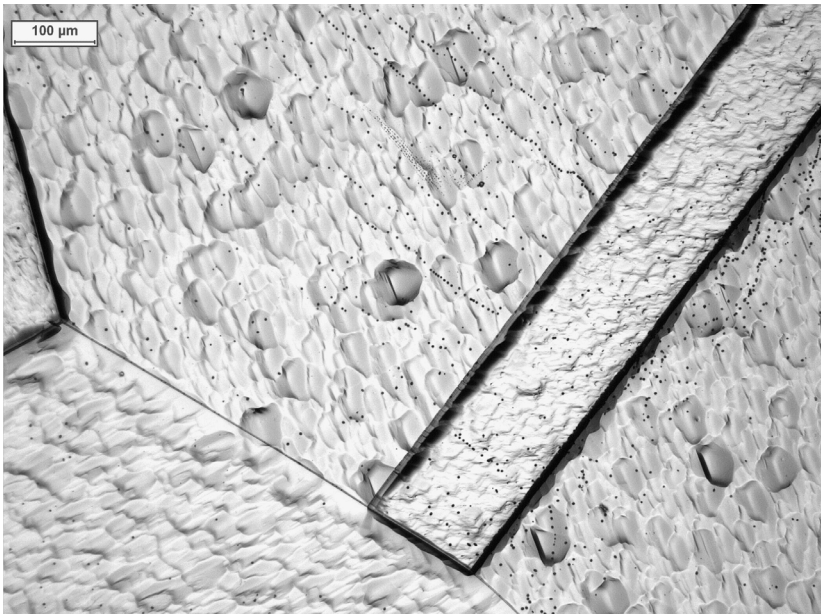


Abbildung 4.12: Mikroskopbild der Position 3 in Abb. 4.10. Nach dem Entfernen der Siliziumnitridschicht und einer Glanzätzung wurde zum Sichtbarmachen der Kristalldefekte eine SECCO-Ätzung des multikristallinen Siliziumwafers durchgeführt. Die zwei parallel verlaufenden Korngrenzen sind Zwillingskorngrenzen.

Kristalls von $[\text{Fe}] = 3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ und eine unendliche Quelle bei einem Eisengehalt am Rand des Kristalls von $[\text{Fe}] = 3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ angesetzt. Für den Kristallziehprozess wurde näherungsweise angenommen, dass er 7 h andauert und das kristallisierte Silizium währenddessen eine Temperatur von $T = 1000 \text{ °C}$ besitzt. Das genaue Temperaturprofil während des Ziehvorgangs ist unbekannt, da solche Daten von den Firmen geschützt sind. Die Diffusionskonstante von Eisen in Silizium bei $T = 1000 \text{ °C}$ ist $D_{\text{Fe}} = 2.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ (s. Abb. 2.6) [16]. In Abb. 4.13b ist der Mittelwert des gemessenen interstitiellen Eisengehalts in y -Richtung mit dem Ergebnis der Simulation verglichen. Die sehr gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung belegt, dass der Anstieg des interstitiellen Eisengehalts in Richtung des Kristallrandes durch die Eindiffusion von Eisen aus der Gasatmosphäre erklärt werden kann. Der konstante interstitielle Eisengehalt im Inneren des Kristalls stammt von einer Eisenverunreinigung in der Siliziumschmelze.

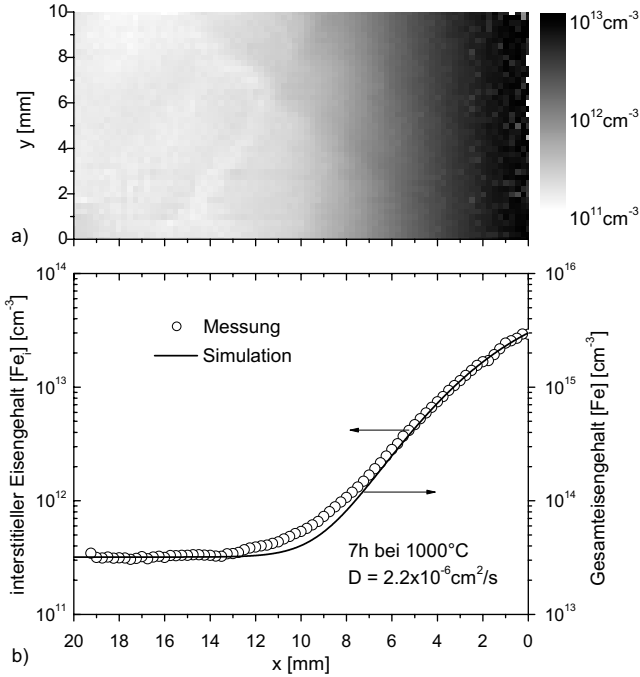


Abbildung 4.13: a) Map des aus zeitaufgelöst ausgewerteten MWPCD-Messungen berechneten interstitiellen Eisengehalts eines Siliziumnitrid-passivierten CZOCHRALSKI-Siliziumwafers. Der Rand des Siliziumkristalls befindet sich bei $x = 0$ mm. b) Vergleich des über die y -Achse gemittelten interstitiellen Eisengehalts mit dem Simulationsergebnis der Diffusion von Eisen aus der Gasatmosphäre in den Siliziumkristall während des Ziehprozesses.

4.8 Bestimmung der Minoritätsladungsträgertrapedichte

Bei MWPCD-Messungen an Siliziumwafern, die als Ausgangsmaterial für Solarzellen verwendet werden, wird häufig ein abruptes Abknicken des Signals bei niedrigen Überschussladungsträgerdichten beobachtet. Zum Beispiel vergrößert sich in den Abbildungen 4.6a und 4.8 der Anstieg des MWPCD-Signals bei niedrigen Ladungsträgerdichten bzw. kleinem MWPCD-Signal drastisch. Das führt dazu, dass auch die mit Hilfe der zeitaufgelösten Auswertung berechnete Lebensdauer stark ansteigt (s. Abb. 4.6b). Offensichtlich lässt sich das MWPCD-Signal in zwei Regionen aufteilen. In Region I wird ein stark multiexponentielles Abklingverhalten der Überschussladungsträger beobachtet, das durch eine von der Überschussladungsträgerdichte abhängige Lebensdauer (s. Abb. 2.4) verursacht wird. Dagegen klingt in Region II die Überschussladungsträger monoexponentiell ab. Für den Siliziumnitrid-passivierten Siliziumwafer, dessen MWPCD-Signal in Abb. 4.14 dargestellt ist, lässt sich die Grenze zwischen beiden Regionen bei etwa $t = 100 \mu\text{s}$ finden. Region II kann benutzt werden, um weitere Informationen über die Qualität des Siliziums zu extrahieren [107].

Es gibt zwei Ursachen, die zu dem in Region II (s. Abb. 4.14) beobachteten MWPCD-Signal führen. Die erste Ursache ist ein Energiezustand (Trap) innerhalb der Bandlücke des Siliziums, der nur mit einem Band wechselwirkt. Diese Situation wird mit Hilfe des HORNBECK-HAYNES-Trapping-Modells [37] (s. Abs. 2.5) beschrieben. Die zweite Ursache sind die positiven Ladungen innerhalb der Siliziumnitridschicht an der Grenzfläche zwischen Siliziumnitrid und Silizium. Dadurch bildet sich an der Grenzfläche im Silizium eine Verarmungszone der Löcher und es sammeln sich Elektronen an. Durch das Fehlen einer Ladungsträgersorte wird die Rekombination an der Oberfläche minimiert. Wenn die gesamte Überschussladungsträgerdichte im Wafer vergleichbar zu der Ladungsträgerdichte wird, die sich an der Oberfläche angesammelt hat, misst man auf Grund dieser reduzierten Rekombination an der Oberfläche eine vergrößerte Lebensdauer [115]. Dieser trapping-artige Messartefakt wird DRM-Effekt genannt (depletion region modulation) [112, 125]. Bei den für industrielle Siebdruck-Solarzellen verwendeten Siliziumwafern, die mit einer Siliziumnitridschicht passiviert wurden, überwiegt allerdings das Trapping der Ladungsträger im Volumen [126], weswegen im Folgenden nur auf das HH-Trapping-Modell eingegangen wird.

Durch Anwendung des HH-Trapping-Modells (s. Abs. 2.5) auf das MWPCD-Signal lässt sich die Dichte der Störstellen extrahieren, welche dann als Qualitätskriterium für das Silizium verwendet werden kann. Zur Beschreibung des MWPCD-Signals mittels des HH-

Trapping-Modells muss das Differentialgleichungssystem (2.32) vollständig gelöst werden. Vereinfachungen des Differentialgleichungssystems z. B. durch eine Vernachlässigung der Zeitableitung der Überschussladungsträgerdichte, wie bei quasi-stationären Lebensdauer-messungen [111], sind in diesem Fall nicht möglich. Trotzdem lässt sich die Trapdichte N_t auf vereinfachte Weise bestimmen. In Region I der MWPCD-Messung (s. Abb. 4.14) wird angenommen, dass die Überschussladungsträgerdichte viel größer ist als die Dichte der Ladungsträger in den Traps n_t ($\Delta n \gg n_t$) und dass alle Traps gefüllt sind $n_t = N_t$. In diesem Fall stimmt die gemessene scheinbare Überschussladungsträgerdichte Δn_a in Gl. (2.33) mit der Überschussladungsträgerdichte überein $\Delta n_a \approx \Delta n$. Dies ändert sich in Region II. Dort wird auf Grund der spezifischen Parameter der Traps [111] die Überschussladungsträgerdichte vernachlässigbar gegenüber der Dichte der Ladungsträger in den Traps $\Delta n \ll n_t$. Ein niedriges Verhältnis der Einfangszeitkonstanten zur Emissionszeitkonstanten $\tau_{n,t}/\tau_{n,e}$ in der Größenordnung von 0.1 – 0.01 im Zusammenhang mit einer niedrigen Lebensdauer τ_b bewirkt, dass die Ladungsträger sofort, nachdem sie aus dem Trap emittiert wurden, rekombinieren. Dadurch ergibt sich aus Gl. (2.33) in Region II für die gemessene scheinbare Überschussladungsträgerdichte

$$\Delta n_a \approx \frac{\mu_p}{\mu_p + \mu_n} n_t, \quad (4.14)$$

worin μ_n und μ_p jeweils die Beweglichkeiten der Elektronen und Löcher sind. Damit gibt die gemessene Überschussladungsträgerdichte am Knick $\Delta n_{a, \text{kink}}$ des MWPCD-Signals (Übergang zwischen Region I und Region II) die Trapdichte N_t wieder. Dieses Vorgehen wurde mit Hilfe der durchgezogenen Linie in Abb. 4.14 veranschaulicht.

Um diese Aussagen zu überprüfen, wurden Modellrechnungen durchgeführt. Dabei wurden die MWPCD-Messung mit den theoretischen Vorhersagen verglichen, indem das Differentialgleichungssystem (2.32) mit Hilfe von *Mathematica* [76] numerisch gelöst wurde. Die Volumenlebensdauer $\tau_b(\Delta n)$ wurde dem in Abb. 2.4 verwendeten Modell entnommen, wobei die Löcherdichte im Gleichgewicht mit $p_0 = 1.6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und der interstitielle Eisengehalt mit $[\text{Fe}_i] = 1.4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ an den in Abb. 4.14 untersuchten Wafer angepasst wurden. Die zweite SRH-Lebensdauer, die in Abb. 2.4 durch eine Verunreinigung mit Chrom hervorgerufen wurde, wurde in den Berechnungen konstant auf $\tau_{\text{SRH},2} = 200 \mu\text{s}$ gesetzt. Damit bleiben vier freie Parameter für die numerische Simulation übrig, die so angepasst werden, dass die beste Übereinstimmung mit der Messkurve erreicht wird. Zu den Parametern zählen: (i) die Überschussladungsträgerdichte zu Beginn der MWPCD-Messung Δn_0 , (ii) die Trapdichte N_t , (iii) die Einfangszeitkonstante $\tau_{n,t}$ und (iv) die Emissionszeitkonstante $\tau_{n,e}$ der Störstelle. Das Ergebnis der Simulationsrechnungen ist in Abb. 4.14 dargestellt. Mit den angegebenen Parametern ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen

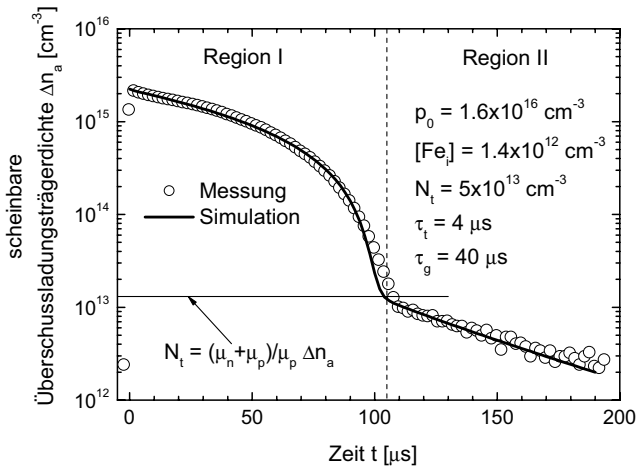


Abbildung 4.14: Die an einem Siliziumnitrid-passivierten, multikristallinen Siliziumwafer gemessene scheinbare Überschussladungsträgerdichte ist in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Die Messung wird verglichen mit der numerischen Simulation des HH-Trapping-Modells unter Verwendung des Lebensdauermodells aus Abb. 2.4 (durchgezogene Linie).

MWPCD-Messung und der Simulation des Abklingens der Überschussladungsträgerdichte. Die Anwendbarkeit des Lebensdauermodells aus Abschnitt 2.2.4 und des HH-Modells zur Beschreibung des Messsignals wurde somit bestätigt. Es zeigt sich auch, dass messgerätspezifische Einflüsse, wie horizontale und vertikale Inhomogenitäten der Überschussladungsträgerdichte und die Nichtlinearität zwischen dem Mikrowellensignal und der Leitfähigkeit, vernachlässigbar sind. Die leichte Abweichung der Messung von der Simulation kurz vor dem Abknicken des MWPCD-Signals ist auf die horizontale Diffusion und die damit verbundene Inhomogenität der Überschussladungsträgerdichte zurückzuführen.

Der physikalische Ursprung der Traps in Silizium für Solarzellen ist bisher noch nicht abschließend geklärt. Als die wahrscheinlichste Ursache wurden kristallografische Defekte, wie z.B. Versetzungen, identifiziert [111, 126, 127]. Auch der Bor-Sauerstoff-Komplex kann eine Ursache der Traps sein [128]. Neuere Untersuchungen zeigen, dass wahrscheinlich Kristalldefekte, die mit Sauerstoffausscheidungen dekoriert sind, diese Art von Störstellen generieren [129]. Zuletzt wurde auch noch ein Sauerstoff-Komplex mit einer unbekannt, schnell-diffundierenden Verunreinigung, die nicht Eisen ist, als Ursache für die Traps

gefunden [130]. Jedenfalls steht die gemessene Trapdichte immer im Zusammenhang mit Kristalldefekten oder Verunreinigungen des Siliziums, so dass sie als Qualitätsmerkmal des Siliziums verwendet werden kann.

Kapitel 5

Charakterisierung von Silizium für Solarzellen

In diesem Kapitel wird Silizium, das zur Herstellung von Solarzellen verwendet wird, mit Hilfe von Ladungsträgerlebensdauermessungen charakterisiert und der Einfluss der Lebensdauer auf den Wirkungsgrad der Solarzelle wird analysiert. Dabei wird insbesondere die Kontamination von Silizium mit Eisen als häufigste und leicht messbare Verunreinigung untersucht. Der Einfluss von interstitiellem Eisen und Eisen-Bor-Paaren auf die Solarzellparameter wird simuliert [102].

Das zur Herstellung von Solarzellen verwendete Silizium kann in zwei Sorten unterteilt werden. Zum einen gibt es blockerstartes oder bandgezogenes, multikristallines (mc) Silizium [131, 132], zum anderen im CZOCHRALSKI (CZ)-Verfahren gezogenes, monokristallines Silizium. Die Marktanteile beider Materialsorten halten sich ungefähr die Waage, wobei multikristallines Silizium auf Grund der schlechteren Materialqualität zu niedrigeren Wirkungsgraden in der Solarzelle führt. Beide Materialsorten werden in diesem Kapitel untersucht. In multikristallinem Silizium wird die Lebensdauer, die Trapdichte und der interstitielle Eisengehalt in Abhängigkeit von der Blockhöhe bestimmt [133]. Zudem wird die Lebensdauer in Abhängigkeit von der Blockhöhe mit dem Wirkungsgrad der Solarzellen verglichen [134]. In CZOCHRALSKI-Silizium wird die Lebensdauer, der interstitielle Eisengehalt und die Solarzellparameter an drei verschiedenen Stellen eines Siliziumkristalls, der aus stark verunreinigtem Silizium gezogen wurde, untersucht. Die Lebensdauer und der interstitielle Eisengehalt werden dabei nach verschiedenen Prozessschritten des Solarzellprozesses bestimmt. An Wafern aus einem weiteren verunreinigten Siliziumkristall werden zusätzlich Neutronen-Aktivierungs-Analysen durchgeführt, um einen Überblick über die Fremdatome im Silizium zu bekommen [25].

5.1 Einfluss von Eisen auf die Solarzelle

5.1.1 Simulation der Solarzellparameter

Da Eisen die häufigste Verunreinigung in Silizium für Solarzellen darstellt, soll in diesem Abschnitt der Einfluss einer Eisenverunreinigung auf die Solarzellparameter beispielhaft an Hand von Simulationen untersucht werden. Dabei wird nur der elektrisch aktive, interstitiell gelöste Anteil des Eisens und der Eisen-Bor-Paar-Komplex betrachtet. Innerhalb der industriellen Siebdruck-Solarzelle wird der interstitielle Eisengehalt durch Getterprozesse [135] während der Solarzellerstellung deutlich reduziert, so dass in diesen Zellen zumeist kein Einfluss des interstitiellen Eisens zu beobachten ist.

Für die Simulationsrechnungen wurde die Software *AFORS-HET* v2.2 [136] verwendet, da sie in der Lage ist mehrere Defekte gleichzeitig zu simulieren. Als Ausgangspunkt wurde eine typische industriell gefertigte Siebdrucksolarzelle (s. Abs. 2.6) angenommen. Die Details der simulierten Solarzelle sind in Tab. 5.1 zusammengefasst. Neben einer konstanten Lebensdauer von $\tau_{\text{other}} = 200 \mu\text{s}$ wurden zwei SRH Störstellen in der Bandlücke angenommen, die das interstitielle Eisen und die Eisen-Bor-Paare repräsentieren. Dabei wurden die SRH Parameter Energieniveau und Einfangquerschnitte für Elektronen und Löcher im interstitiellen Eisen und Eisen-Bor-Paar Zustand jeweils aus Ref. [16] und Ref. [34] entnommen. Die Solarzellparameter wurden für unterschiedliche Defektdichten des interstitiellen Eisens $[\text{Fe}_i]$ und der Eisen-Bor-Paare $[\text{FeB}]$ berechnet [102].

Wirkungsgrad und Kurzschlussstrom

Das Ergebnis der Simulationsrechnungen ist in Abb. 5.1 dargestellt. Erwartungsgemäß degradieren die Solarzellparameter mit steigender Defektdichte [137, 138, 139]. Die Kurzschlussstromdichte und der Wirkungsgrad (s. Abb. 5.1c und d) fallen in beiden Zuständen der Eisen-Bor-Paare monoton ab, wobei bei gleicher Defektdichte im Zustand interstitielles Eisen diese Parameter stärker degradieren. Dies hängt damit zusammen, dass der Wirkungsgrad und insbesondere der Kurzschlussstrom bei einer Überschussladungsträgerdichte in der Solarzelle bestimmt wird, die unterhalb des Kreuzungspunktes der Lebensdauerkurven in beiden Zuständen der Eisen-Bor-Paare (s. Abb. 2.8a) liegt. Die Lebensdauer im Zustand interstitielles Eisen ist in diesem Bereich immer kleiner als die Lebensdauer im Zustand der Eisen-Bor-Paare, wodurch der Kurzschlussstrom und der Wirkungsgrad verringert werden.

Parameter	numerischer Wert
Basisdotierung	$p_0 = 2.2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und $p_0 = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Dicke	$w = 200 \text{ }\mu\text{m}$
Emitterdotierung (konstant)	$n_0 = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Emittiertiefe	$d = 1 \text{ }\mu\text{m}$
Lebensdauer	$\tau_{\text{other}} = 200 \text{ }\mu\text{s}$
ORG Vorderseite	$S_f = 5 \cdot 10^4 \text{ cm s}^{-1}$
ORG Rückseite	$S_r = 5 \cdot 10^3 \text{ cm s}^{-1}$
Beleuchtung	AM1.5G 1 sun

Tabelle 5.1: Parameter der simulierten Solarzelle

Leerlaufspannung

Ein interessanter Verlauf in Abhängigkeit von der Defektdichte wird für die Leerlaufspannung und den Füllfaktor (s. Abb. 5.1a und b) beobachtet. Die Leerlaufspannung im Zustand interstitielles Eisen liegt für $p_0 = 2.2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ im Intervall von $1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3} \lesssim \Delta n \lesssim 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ und für $p_0 = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ im Intervall von $1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3} \lesssim \Delta n \lesssim 6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ über der Leerlaufspannung, die im Eisen-Bor-Paar Zustand berechnet wird. Oberhalb dieser Intervalle verringert sich die Leerlaufspannung nach der Dissoziation der Eisen-Bor-Paare wieder. Der Verlauf der Leerlaufspannungen spiegelt indirekt den Verlauf der Lebensdauern in Abb. 2.8a in beiden Zuständen der Eisen-Bor-Paare wider. Bei niedrigen Defektdichten liegt die Überschussladungsträgerdichte in der Solarzelle unter Leerlaufbedingungen oberhalb des Kreuzungspunktes der Lebensdauerkurven. Die höhere Lebensdauer im interstitiellen Eisen Zustand oberhalb des Kreuzungspunktes bewirkt eine im Vergleich zum Eisen-Bor-Paar-Zustand erhöhte Leerlaufspannung. Mit zunehmender Defektdichte allerdings sinkt die Lebensdauer und damit auch die Überschussladungsträgerdichte in der Solarzelle unter Leerlaufbedingungen. Dabei wird der Kreuzungspunkt unterschritten und die niedrigere Lebensdauer im interstitiellen Eisen Zustand generiert eine niedrigere Leerlaufspannung.

Füllfaktor

Der Verlauf des Füllfaktors im interstitiellen Eisen Zustand lässt sich durch die starke Abhängigkeit der Lebensdauer von der Überschussladungsträgerdichte (s. Abb. 2.8a) erklären [140, 141]. Während der Aufnahme der I - U -Kennlinie einer Solarzelle unter Beleuchtung

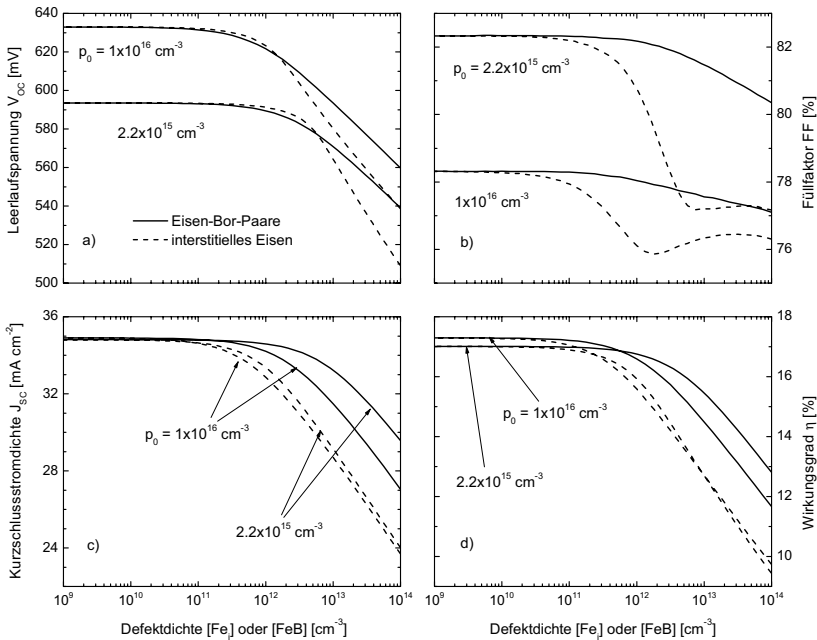


Abbildung 5.1: Die Kenngrößen der Solarzelle: a) Leerlaufspannung, b) Füllfaktor, c) Kurzschlussstromdichte und d) Wirkungsgrad wurden in Abhängigkeit von der Defektdichte jeweils im interstitiellen Eisen und Eisen-Bor-Paar Zustand und für zwei unterschiedliche Basisdotierungen berechnet.

wird ausgehend von Leerlaufbedingungen ein bestimmtes Intervall der Überschussladungsträgerdichte überstrichen. Hängt nun die Lebensdauer stark von der Überschussladungsträgerdichte ab, wirkt sich das auf die Kennlinie und schließlich auf den Füllfaktor aus. Je stärker die Lebensdauer unterhalb der Überschussladungsträgerdichte, die im Leerlauf der Solarzelle erreicht wird, absinkt, desto kleiner wird der Füllfaktor. Der Verlauf des Füllfaktors in Abb. 5.1b lässt sich nun wie folgt erklären: Bei niedrigen Defektdichten ist die Lebensdauer wegen der Konstanz von τ_{other} unabhängig von der Überschussladungsträgerdichte. Steigt die Defektdichte, wird die Lebensdauer in der Zelle durch die SRH Störstelle des interstitiellen Eisens dominiert. Der Füllfaktor sinkt auf Grund der starken Abhängigkeit der Lebensdauer von der Überschussladungsträgerdichte (s. Abb. 2.8a). Bei weiter steigender Defektdichte sinkt nun die Überschussladungsträgerdichte, die im Leerlauf der Solar-

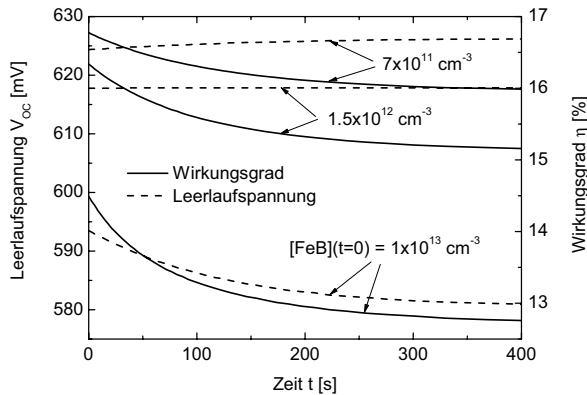


Abbildung 5.2: Leerlaufspannung und Wirkungsgrad der simulierten Solarzelle sind für unterschiedliche Defektdichten in Abhängigkeit von der Zeit während der Eisen-Bor-Paar-Dissoziation dargestellt.

zelle erreicht wird, in den Bereich, in dem die Lebensdauer unterhalb dieses Punktes wieder konstant wird. Dies führt zum dem beobachteten Anstieg des Füllfaktors. Das Absinken des Füllfaktors bei hohen Defektdichten, das sowohl im interstitiellen Eisen als auch im Eisen-Bor-Paar Zustand beobachtet wird, ist eine Folge der niedrigen Lebensdauer. In diesem Bereich wird die Diffusionslänge kleiner als die Zeldicke, so dass unter Leerlaufbedingungen die Ladungsträger inhomogen verteilt sind [140].

Aus der Simulation des Wirkungsgrades (s. Abb. 5.1d) geht hervor, dass ab einer Konzentration des interstitiellen Eisens von $[\text{Fe}_i] \approx 1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ die Verunreinigung mit Eisen den Wirkungsgrad reduziert. Für kristalline Silizium-Solarzellen mit Wirkungsgraden von $\eta \approx 17 \%$ stellt dieser Wert die obere Grenze des tolerierbaren interstitiellen Eisengehalts in der Solarzelle dar.

5.1.2 Einfluss der Eisen-Bor-Paar-Dissoziation

Um die Auswirkung der Eisen-Bor-Paar-Dissoziation auf den Wirkungsgrad und die Leerlaufspannung zu veranschaulichen, werden beide Größen während der Dissoziation simuliert. Dafür wurden die Leerlaufspannung und der Wirkungsgrad bei drei verschiedenen Defektdichten für unterschiedliche Verhältnisse der Anzahl von interstitiellen Eisenatomen zu Eisen-Bor-Paaren $[\text{Fe}_i]/[\text{FeB}]$ berechnet. Der zeitliche Verlauf der Eisen-Bor-Paar-Konzen-

tration wurde durch eine monoexponentielle Funktion mit der Dissoziationszeitkonstanten $\tau_{\text{diss}} = 0.0075 \text{ s}^{-1}$ beschrieben [33]. Das Ergebnis der Simulation ist in Abb. 5.2 dargestellt. Erwartungsgemäß sinkt der Wirkungsgrad während der Dissoziation der Eisen-Bor-Paare bei allen drei simulierten Defektdichten. Beispielsweise verringert sich bei einer Defektdichte von $[\text{FeB}](t = 0) = 1.5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ der Wirkungsgrad von $\eta = 16.3 \%$ im Eisen-Bor-Paar-Zustand auf $\eta = 15.1 \%$ im Zustand interstitielles Eisen. Für die Leerlaufspannung ergibt sich ein differenzierteres Bild. Wie schon in Abb. 5.1a angedeutet kann die Leerlaufspannung in Abhängigkeit von der Defektdichte steigen, konstant bleiben oder fallen. Bei einer Defektdichte von $[\text{FeB}](t = 0) = 1.5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ bleibt die Leerlaufspannung während der Eisen-Bor-Paar-Dissoziation konstant. Unterhalb dieses Wertes steigt sie leicht an und oberhalb fällt sie ab.

5.2 Multikristallines Silizium

Das wichtigste Verfahren zur Herstellung von multikristallinem (mc) Silizium ist die gerichtete Blockerstarung. Dabei befindet sich geschmolzenes Silizium in einem quadratischen Tiegel, in dem es dann, beginnend am Boden des Tiegels, gerichtet erstarrt. Das Temperaturprofil während des Abkühlens des Tiegels wird so geregelt, dass sich eine einzelne planare Phasengrenze zwischen fest und flüssig ausbildet. Da sich während des Erstarrens verschiedene Prozesse abspielen, wie z. B. Segregation von Verunreinigungen in die flüssige Phase, ist die Blockhöhe h , aus der ein Wafer entstammt, ein wichtiges Kriterium für die Qualität von multikristallinem Silizium. In diesem Abschnitt werden sieben multikristalline Siliziumblöcke A bis G untersucht. Ein Überblick über die Blöcke ist in Tab. 5.2 gegeben.

5.2.1 Blockhöhenabhängigkeit in multikristallinem Silizium

Zur blockhöhenabhängigen Charakterisierung von multikristallinem Silizium wurden Wafer, deren Positionen im Block bekannt sind, untersucht. Dabei wurde die Lebensdauer, der interstitielle Eisengehalt und die Minoritätsladungsträgertrapdichte bestimmt [133]. Um die Volumenlebensdauer messen zu können, wurden die Oberflächen der Wafer mit einer PECVD-Siliziumnitridschicht passiviert (s. Abs. 3.1.4). Die Lebensdauer wurde ortsaufgelöst mit Hilfe der monoexponentiell ausgewerteten MWPCD-Messung bestimmt, wobei jeweils der Mittelwert der Lebensdauer über den gesamten Wafer für die Auswertung verwendet wurde. Der interstitielle Eisengehalt wurde aus zwei QSSPC-Lebensdauermessungen in der Mitte des Wafers im jeweiligen Zustand der Eisen-Bor-Paare nach Gl. (2.27) bestimmt. Zur Berechnung der Trapdichte wurde das HORNBECK-HAYNES-Trapping-Modell [37] (s.

Blöcke	A	B	C	D	E	F	G
aus Ingot	1	2	3	4	4	5	6
innenliegender Block	X	X		X		X	X
Randblock			X		X		

Tabelle 5.2: Übersicht über die Herkunft der Blöcke

Abs. 2.5) an die QSSPC-Lebensdauermessungen bei niedrigen Überschussladungsträgerdichten angefitet [111].

Ladungsträgerlebensdauer

Die Ergebnisse der blockhöhenabhängigen Messungen an fünf verschiedenen Blöcken A bis E sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Blöcke stammen aus vier verschiedenen Ingots, wobei sie teilweise aus dem Inneren und vom Rand des Ingots entnommen wurden (s. Tab. 5.2). An Hand des Verlaufs der Lebensdauer lassen sich alle Blöcke in die drei Bereiche Boden, Mitte und Kappe einteilen. Im Boden- und Kappenbereich sinkt die Lebensdauer stark ab. Dazwischen befindet sich ein Plateau der Lebensdauer bei etwa 40 bis 60 μs . Bei den Blöcken D und E wurde der Kappenbereich vor dem Sägen der Wafer abgetrennt, so dass hier keine Daten gemessen werden konnten.

Interstitieller Eisengehalt

Als eine typische Verunreinigungen in multikristallinem Silizium wurde der interstitielle Eisengehalt in allen Blöcken untersucht. Im Boden- und Kappenbereich der Blöcke steigt der interstitielle Eisengehalt an. Dazwischen im mittleren Bereich wird ein nahezu konstanter Eisengehalt von $[\text{Fe}_i] \approx 1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ gemessen. Dieser typische Verlauf des interstitiellen Eisengehalts in Abhängigkeit von der Blockhöhe [142, 143, 144] kann wie folgt erklärt werden. Im mittleren Bereich des Blocks wird der Eisengehalt durch die Segregation des Eisens in die flüssige Phase bestimmt. Das führt zu einer hohen Eisenkonzentration im Kappenbereich, wobei ein Teil des Eisens während des Abkühlprozesses durch Festphasendiffusion wieder aus dem Kappenbereich in Richtung Mitte des Blocks diffundiert. Der hohe Eisengehalt im Bodenbereich resultiert aus der Eindiffusion des Eisens aus dem Tiegel und aus der Tiegelbeschichtung während des Abkühlprozesses. Das Verhältnis von interstitiellem Eisen zu Gesamteisengehalt $[\text{Fe}_i]/[\text{Fe}]$ ist nahezu konstant und liegt bei 0.5 % [145]. Im Bodenbereich der Blöcke A, B, D und E wird ein Maximum des interstitiellen Eisengehalts beobachtet. Der interstitielle Eisengehalt fällt also in Richtung Tiegelboden wieder ab. Der

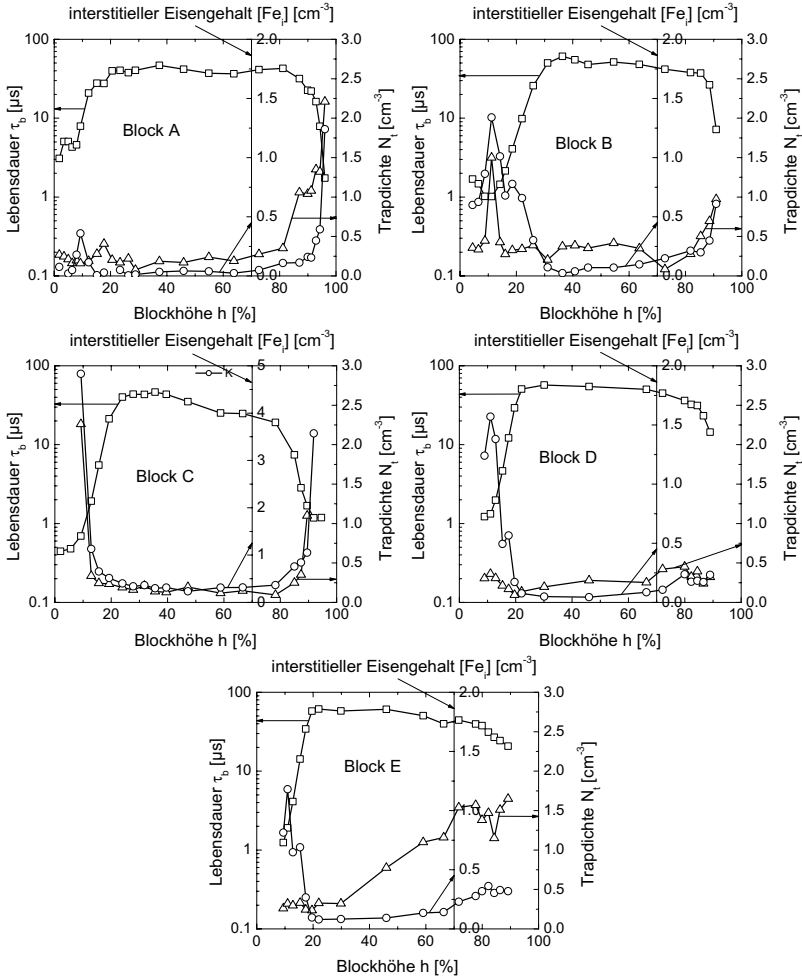


Abbildung 5.3: Die Ladungsträgerlebensdauer, der interstitielle Eisengehalt und die Minoritätsladungsträgertrapdichte ist für fünf unterschiedliche multikristalline Blöcke A, B, C, D und E in Abhängigkeit von der Blockhöhe dargestellt. Die Messungen wurden jeweils an Siliziumnitrid-passivierten Wafern durchgeführt.

Grund dafür ist noch nicht ausreichend untersucht. Wahrscheinlich ändert sich hier bedingt durch das Auftreten einer hohen Dichte von anderen Verunreinigungen (z. B. Sauerstoff) und Kristalldefekten der Ausscheidungsmechanismus von Eisen, so dass sich das Verhältnis von interstitiellem Eisen zu Gesamteisengehalt ändert. Der Verlauf des interstitiellen Eisengehalts und der Verlauf der Lebensdauer korrelieren in allen Blöcken stark. Insbesondere das Maximum des interstitiellen Eisengehalts fällt mit einem Minimum der Lebensdauer im Bodenbereich von Block A und B zusammen.

Minoritätsladungsträgertrapdichte

Der Verlauf der Trapdichte ändert sich von Block zu Block. Als Hauptursache für die Traps wurden in Abs. 4.8 Versetzungen diskutiert. Diese werden durch thermische Spannungen im Siliziumkristall während des Erstarrungsprozesses hervorgerufen. Da die Abkühlbedingungen von Block zu Block variieren, lassen sich ohne genaue Kenntnis dieser Bedingungen keine Aussagen bezüglich des Verlaufs der Trapdichte treffen. Aus den Messungen geht hervor, dass die Trapdichte teilweise mit den anderen Messgrößen korreliert (s. Block B und C in Abb. 5.3) teilweise aber auch nicht (s. Block D und E in Abb. 5.3). Diese Ergebnisse spiegeln sich auch in der Literatur wider. Teilweise wird eine Korrelation der Lebensdauer mit der Trapdichte beobachtet [143], teilweise wiederum nicht [146, 147].

Lebensdauermessung am Block

Die Lebensdauer der Ladungsträger kann mittels des MWPCD Systems auch direkt am Block gemessen werden. Da die Blöcke allerdings keine Passivierung der Oberfläche besitzen, wird die Messung durch die Rekombination der Ladungsträger an der Oberfläche des Blocks stark verfälscht. Es kann nur eine effektive Lebensdauer bestimmt werden, die insbesondere im mittleren Bereich des Blocks bei vergleichsweise hohen Volumenlebensdauern durch die ORG bestimmt wird (s. Abs. 2.3). Trotzdem können durch diese Messungen die Bereiche des Blocks, die eine sehr niedrige Volumenlebensdauer besitzen, lokalisiert und vor dem Sägen der Wafer verworfen werden. In Abb. 5.4 ist ein Lebensdauermap einer Seite eines multikristallinen Siliziumblocks und der dazugehörige Linienscan der Lebensdauer in Abhängigkeit von der Blockhöhe dargestellt. Diese Messungen zeigen den schon in Abb. 5.3 beobachteten Verlauf der Lebensdauer. Deutlich zu erkennen ist die niedrige Lebensdauer im Bodenbereich des Blocks. Die Kappe des Blocks wurde schon vor der Messung abgetrennt, so dass im oberen Bereich des Blocks kein Abfall der Lebensdauer beobachtet wird. Im mittleren Bereich des Blocks werden effektive Lebensdauern von etwa $\tau_{\text{eff}} \approx 6 \mu\text{s}$ gemessen. Im Vergleich zu den am passivierten Wafer gemessenen Werten der Volumenle-

bensdauer von 40 bis 60 μs in der Mitte des Blocks (s. Abb. 5.3) sieht man deutlich den Einfluss der Rekombination an der Oberfläche. Lebensdauerermessungen mittels MWPCD an unpassivierten Blöcken können daher nur einen qualitativen Überblick über den Verlauf der Lebensdauer im Block liefern.

5.2.2 Korrelation zwischen Lebensdauer und Wirkungsgrad

Im Folgenden wird der Zusammenhang zwischen Lebensdauer und Wirkungsgrad in multikristallinen Siliziumwafern in Abhängigkeit von der Blockhöhe untersucht [134]. Dafür wurde Block G (s. Tab. 5.2) in Wafer gesägt. An allen Wafern wurde direkt nach dem Sägen (as-cut) eine Lebensdauerermessung mittels QSSPC durchgeführt. Anschließend wurden die Wafer nach dem in Abs. 2.6.3 beschriebenen Prozess zu Solarzellen verarbeitet und der Wirkungsgrad bestimmt. An ausgewählten Wafern wurde die Lebensdauer zusätzlich auch nach dem Phosphor-Diffusionsschritt gemessen. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Abb. 5.5 in Abhängigkeit von der Blockhöhe dargestellt. Da bei den Lebensdauerermessungen die Oberflächen nicht passiviert wurden, kann die gemessene effektive Lebensdauer nur für niedrige Volumenlebensdauern als Maß für die Volumenlebensdauer verwendet werden (s. Abs. 2.3 und s. Abb. 2.5). Bei den Lebensdauerermessungen nach dem Phosphor-Diffusionsschritt befand sich auf beiden Seiten der Wafer ein Emitter und eine PSG Schicht. Dies führt auf Grund der Feldeffektpassivierung im hochdotierten n^{++} -Bereich zu einer reduzierten ORG.

Lebensdauer

Die am unpassivierten Rohwafer gemessene effektive Lebensdauer (s. Abb. 5.5a) zeigt den schon in Abb. 5.3 beobachteten typischen Verlauf in multikristallinen Siliziumblöcken. Der Unterschied ist, dass das Plateau der Lebensdauer in diesem Fall durch die Rekombination an der Oberfläche hervorgerufen wird. Steigt die Volumenlebensdauer, wird die effektive Lebensdauer nahezu unabhängig von der Volumenlebensdauer und das in Abb. 5.5a beobachtete Plateau der Lebensdauer entsteht. Im Vergleich zu den Lebensdauerermessungen an passivierten Rohwafern in Abb. 5.3 ist dadurch bei as-cut Rohwafern der Beginn und das Ende des Plateaus jeweils zu kleineren und größeren Blockhöhen verschoben. Nach der Diffusion erhöht sich die effektive Lebensdauer im gesamten Block. Dafür gibt es zwei Ursachen. Einmal sinkt die Oberflächenrekombination auf Grund der Passivierung durch den Emitter und zum anderen diffundieren Verunreinigungen in den Emitter (Gettern) [148, 149, 150, 151], in dem sie weniger rekombinationsaktiv sind. Die Erhöhung der effektiven Lebensdauer im Plateaubereich der Lebensdauer ist auf die verbesserte ORG zurückzuführen. Im Boden-

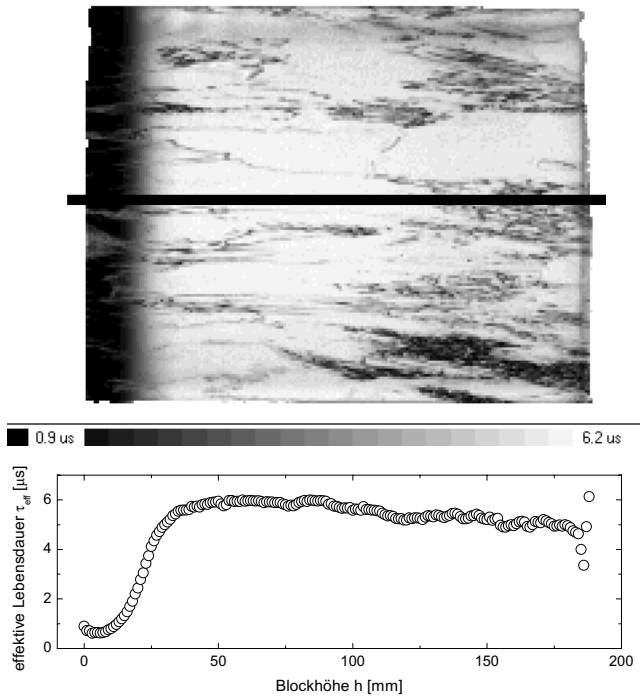


Abbildung 5.4: Oben: MWPCD-Lebensdauermap einer unpassivierten Seite des multikristallinen Siliziumblocks F. Unten: Linienscan der Lebensdauer in Abhängigkeit von der Blockhöhe. Dieser wurde aus dem Lebensdauermap entlang der durchgezogenen Linie (oben) ermittelt.

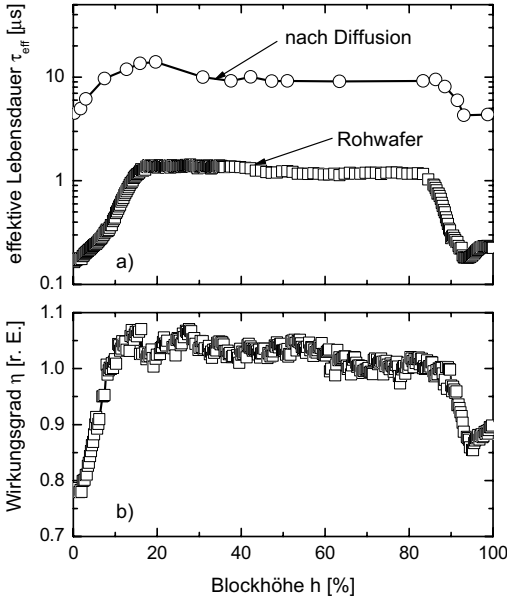


Abbildung 5.5: a) QSSPC-Messungen der effektiven Lebensdauer in Abhängigkeit von der Blockhöhe an unpassivierten, multikristallinen Rohwafern und an Phosphor-diffundierten Wafern aus Block G. b) Wirkungsgrad der aus diesen Wafern industriell gefertigten Solarzellen (s. Abs. 2.6.3) in Abhängigkeit von der Blockhöhe.

und Kappenbereich dagegen wird die Erhöhung der effektiven Lebensdauer hauptsächlich durch das Gettern während der Phosphor-Diffusion hervorgerufen.

Wirkungsgrad

Abb. 5.5b zeigt den Wirkungsgrad der Solarzellen in Abhängigkeit von der Blockhöhe. Der Wirkungsgrad wurde dabei auf den Mittelwert aller Zellen normiert. Deutlich sind wieder die drei Bereiche Boden, Mitte und Kappe des Blocks zu erkennen. Dabei ist allerdings der Beginn und das Ende des Plateaus im Wirkungsgrad im Vergleich zur Lebensdauer in Abb. 5.5a jeweils zu kleineren bzw. größeren Blockhöhen verschoben.

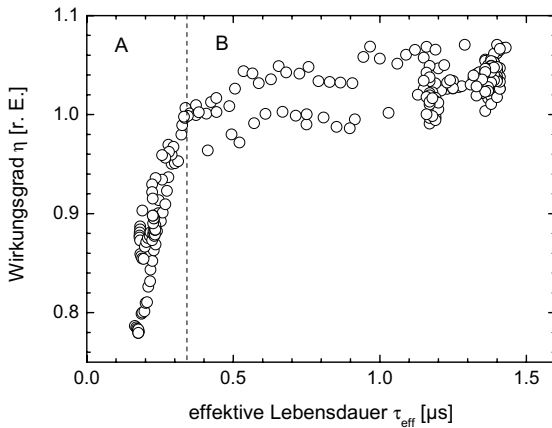


Abbildung 5.6: Der Wirkungsgrad der Solarzelle ist in Abhängigkeit von der am Rohwafer gemessenen effektiven Lebensdauer dargestellt. Ein Messpunkt repräsentiert einen Wafer.

Korrelation

Um die Korrelation zwischen der am unpassivierten Rohwafer gemessenen effektiven Lebensdauer und dem Wirkungsgrad der späteren Solarzelle untersuchen zu können, wurde mit Hilfe der Daten aus Abb. 5.5 in Abb. 5.6 der Wirkungsgrad in Abhängigkeit von der effektiven Lebensdauer dargestellt. Jeder einzelne Wafer stellt dabei einen Messpunkt dar. Prinzipiell spiegelt der gemessene Verlauf des Wirkungsgrads in Abhängigkeit von der effektiven Lebensdauer die Ergebnisse der Simulation in Abb. 2.12 wider. Die Messergebnisse in Abb. 5.6 lassen sich in zwei Bereiche A und B aufteilen. Im Bereich A steigt der Wirkungsgrad mit zunehmender Lebensdauer im Rohwafer und eine eindeutige Korrelation zwischen Lebensdauer und Wirkungsgrad existiert. Im Bereich B hingegen bleibt der Wirkungsgrad bei steigender Lebensdauer nahezu konstant. Hier wird der Wirkungsgrad nicht mehr nur durch die Materialqualität limitiert sondern auch durch den Solarzellprozess. Insbesondere ist eine Aufspaltung der Kurven zu beobachten. Bei gleicher Lebensdauer werden unterschiedliche Wirkungsgrade erzielt. Die höheren Wirkungsgrade werden für Wafer aus dem Bodenbereich und die niedrigeren Wirkungsgrade werden für Wafer aus dem Kappenbereich erzielt. Auf Grund der unterschiedlichen Siliziumqualität in den verschiedenen Blockregionen wirken die Getterschritte während des Solarzellprozesses (Phosphor-Diffusions-

Gettern, Aluminium-Gettern, Wasserstoff-Passivierung) unterschiedlich auf die Wafer. Dadurch lässt sich im Bereich B keine eindeutige Korrelation zwischen der Lebensdauer im Rohwafer und dem Wirkungsgrad beobachten. Die effektive Lebensdauer ist oberhalb von etwa $1 \mu\text{s}$ vollständig durch die Oberflächenrekombination begrenzt. Die Ergebnisse zeigen, dass für niedrige Lebensdauern eine eindeutige Korrelation zwischen Wirkungsgrad und der am Rohwafer gemessenen effektiven Lebensdauer existiert. Es wird zudem deutlich, dass neben der Lebensdauer im Rohwafer auch die Veränderung des Siliziums während des Solarzellprozesses einen wichtigen Einfluss auf den Wirkungsgrad besitzt. Eine exakte Vorhersage des Wirkungsgrads einer Solarzelle aus den Lebensdauern im Rohwafer ist daher nicht möglich. Es lässt sich allerdings eine untere Grenze definieren, ab der die Lebensdauer im Rohwafer nicht mehr der limitierende Faktor im Wirkungsgrad ist.

5.3 CZOCHRALSKI-Silizium

Die zweite zur industriellen Herstellung von Solarzellen verwendete Materialsorte neben multikristallinem Silizium ist CZOCHRALSKI-Silizium. Dieses monokristalline Silizium wird im CZOCHRALSKI-Ziehverfahren hergestellt. Dabei wird ein monokristalliner Impfkristall in geschmolzenes Silizium getaucht und anschließend unter einer Drehbewegung aus der Schmelze herausgezogen. Die Kristallstruktur des Impfkristalls setzt sich während der Kristallisation im Siliziumeinkristall (Ingot) fort. Nach dem Ziehprozess wird der zylinderförmige Ingot zunächst quadriert, so dass eine quadratische Grundfläche entsteht, und danach in Wafer zersägt. Das CZOCHRALSKI-Verfahren wird standardmäßig in der Halbleiterindustrie zur Herstellung hoch reiner Siliziumwafer verwendet, aus denen beispielsweise Computerchips gefertigt werden. Um die Kosten für Solarzellen zu senken, wird zunehmend stark verunreinigtes Silizium als Ausgangsmaterial für den Ziehprozess verwendet. Allerdings sind die Auswirkungen der Verunreinigungen im CZOCHRALSKI-Silizium auf die spätere Solarzelle im Vergleich zu multikristallinem Silizium nur spärlich untersucht [139, 152].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei CZOCHRALSKI-Ingots (bezeichnet mit I und II) analysiert, die jeweils aus stark verunreinigtem Silizium gezogen wurden [25]. Aus Ingot I wurde je eine Wafergruppe aus dem Kappen-, Mitten- und Endbereich des Ingots entnommen, welche entsprechend mit I_t, I_c und I_b bezeichnet wurden. Dabei ist der Endbereich des Ingots der Bereich, der als letztes aus der Schmelze gezogen wurde. Der spezifische Widerstand wurde im Ausgangszustand der Wafer bestimmt. Aus den Wafern wurden Solarzellen nach dem industriellen Standardverfahren (s. Abs. 2.6.3) hergestellt und die Solarzellparameter gemessen. Zur Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Prozessschritte auf das Silizium wurde die Lebensdauer und der interstitielle Eisengehalt am Rohwafer, nach

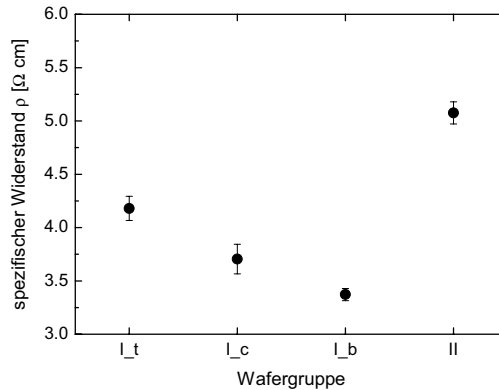


Abbildung 5.7: Messung des spezifischen Widerstands mittels des Vier-Spitzen-Messplatzes an einem Wafer aus jeder Gruppe. Dabei wurde der Mittelwert aus fünf Messungen an verschiedenen Stellen des Wafers dargestellt. Vor der Messung wurden die Wafer bei einer Temperatur von $T = 600$ °C für 15 min getempert, um eine Verfälschung der Messung durch thermische Donatoren zu vermeiden.

der Phosphor-Diffusion und in der fertigen Solarzelle ermittelt. Zudem wurde die Konzentration verschiedener Verunreinigungsatome im Silizium am Rohwafer und an der fertigen Solarzelle gemessen.

5.3.1 Materialanalyse

Spezifischer Widerstand

In Abb. 5.7 ist der spezifische Widerstand für die verschiedenen Wafergruppen dargestellt. Die Werte wurden mittels des Vier-Spitzen-Messplatzes [96] durch Mittelung über fünf Messpunkte auf dem Wafer bestimmt. Vor der Messung wurden die Proben bei einer Temperatur von $T = 600$ °C für 15 min getempert, um eine Verfälschung der Ergebnisse durch thermische Donatoren [153] zu unterbinden. Deutlich zu erkennen ist, dass der Widerstand zum Ende des Blocks hin abnimmt. Während des Ziehprozesses reichert sich Bor auf Grund seines Segregationskoeffizienten [154] im flüssigen Silizium an, so dass mehr Bor in das Silizium eingebaut wird und folglich der Widerstand im Silizium sinkt.

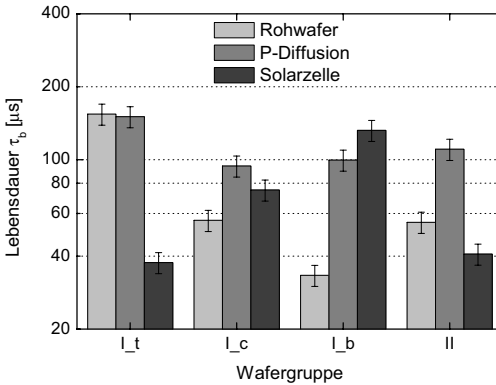


Abbildung 5.8: QSSPC-Lebensdauerermessungen an SiN_x -passivierten Siliziumwafern nach verschiedenen Schritten des Solarzellprozesses. Die Wafergruppen stammen aus zwei CZOCHRALSKI-Ingots I und II, wobei die Gruppen aus dem Ingot I jeweils aus dem Kappen-, Mitten- und Endbereich (I_t, I_c und I_b) entnommen wurden. Die Lebensdauern wurden im dissoziierten Zustand der Eisen-Bor-Paare gemessen.

Lebensdauer und interstitieller Eisengehalt

Zur Bestimmung der Volumenlebensdauer im Silizium wurden sämtliche Schichten auf der Oberfläche der Wafer entfernt. Bei den Rohwafern wurde auf beiden Seiten etwa $10 \mu\text{m}$ des Siliziums mittels KOH-Lösung (Kalilauge) abgeätzt, um die durch das Sägen geschädigte Siliziumschicht zu entfernen. Die Phosphor-diffundierten Wafer wurden zunächst in HF- und anschließend in KOH-Lösung geätzt, um einmal das PSG und zum anderen den Emitter zu entfernen. Um die Metallisierung, die Siliziumnitridschicht und den Emitter der Solarzelle zu entfernen, wurden die Wafer der Reihe nach in HF, HCL (Salzsäure), HF, NH_4OH (Ammoniumhydroxid) und KOH geätzt. Nach einer RCA-Reinigung aller Wafer wurde eine PECVD-Siliziumnitridschicht zur Passivierung der Oberfläche aufgebracht (s. Abs. 3.1.4). Da eine Gruppe aus identischen Wafern bestand, wurde nach jedem Prozessschritt jeweils ein Wafer aus jeder Gruppe für die Lebensdauerermessungen entnommen.

Die Lebensdauerermessungen an den Wafern wurden mit der QSSPC-Messmethode (s. Abs. 3.3) durchgeführt. Dabei wurde der Wert der Lebensdauer jeweils bei einer Überschussladungsträgerdichte von $\Delta n = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ aus der Messkurve entnommen. Zur Bestimmung des interstitiellen Eisengehalts wurden die Lebensdauern jeweils in beiden Zuständen der Eisen-Bor-Paare gemessen und in Gl. (2.27) eingesetzt. In den Abbildungen 5.8

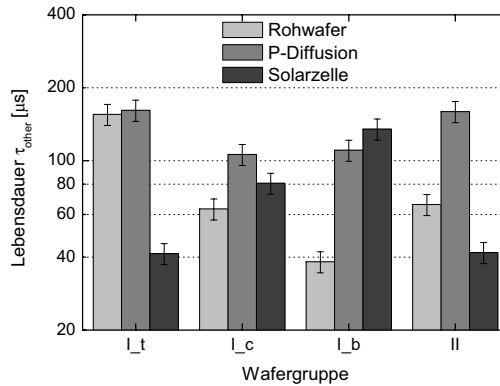


Abbildung 5.9: Lebensdauer in den Wafergruppen ohne den Einfluss des interstitiellen Eisens. Die Lebensdauer wurde nach Gl. (5.1) aus den Messungen der Lebensdauer in Abb. 5.8 und des interstitiellen Eisengehalts in Abb. 5.10 berechnet.

und 5.10 ist die Lebensdauer im Zustand interstitielles Eisen und der interstitielle Eisengehalt dargestellt. Die Lebensdauern wurden im Zustand interstitielles Eisen angegeben, da dies der Zustand der Eisen-Bor-Paare in einer beleuchteten Solarzelle ist. Der in Abb. 5.10 angegebene Fehler im interstitiellen Eisengehalt spiegelt die Konstanz des interstitiellen Eisengehalts in Abhängigkeit von der Überschussladungsträgerdichte wider (s. Abb. 4.9b). Wenn der interstitielle Eisengehalt bekannt ist, kann die Lebensdauer $\tau_{\text{SRH,Fe}_i}$ (s. Gl. (2.28)), die durch das interstitielle Eisen bestimmt ist, aus der Gesamtlebensdauer τ_b nach Gl. 2.17 herausgerechnet werden. Es folgt

$$\frac{1}{\tau_b} = \frac{1}{\tau_{\text{SRH,Fe}_i}} + \frac{1}{\tau_{\text{other}}}. \quad (5.1)$$

Dadurch erhält man eine Lebensdauer τ_{other} , die ein Maß für die Rekombination durch alle Defekte mit Ausnahme des interstitiellen Eisens ist. Diese Lebensdauer ist in Abb. 5.9 dargestellt. Der Anteil des interstitiellen Eisens an der gesamten Rekombination lässt sich damit beurteilen.

Rohwafer An den Rohwafern aus Ingot I lässt sich die Siliziumqualität in Abhängigkeit von der Position im Ingot untersuchen. In den Abbildungen 5.8 und 5.10 erkennt man deutlich eine Korrelation zwischen Lebensdauer und interstitiellem Eisengehalt. Während die Lebensdauer in Richtung des Ingotendes sinkt, steigt der interstitielle Eisengehalt an.

Der Anstieg des interstitiellen Eisengehalts lässt sich durch die Anreicherung von Eisen in der Siliziumschmelze durch Segregation in die flüssige Phase während des Ziehprozesses erklären. Die Konzentration von Eisen nimmt daher in der Schmelze mit zunehmender Prozessdauer zu, wodurch in den Siliziumkristall mehr Eisen eingebaut wird. Der Vergleich der gemessenen Lebensdauer τ_b mit der nach Gl. (5.1) berechneten Lebensdauer τ_{other} , die auf andere Defekte als Eisen zurückzuführen ist, zeigt, dass in allen Wafern nahezu kein Unterschied zwischen beiden Größen besteht. Der interstitielle Eisengehalt ist also ein Indikator für eine starke Verunreinigung des Siliziums mit Fremdatomen. Ursächlich für die Lebensdaueränderung in Abhängigkeit von der Ingotposition sind daher andere Fremdatome, die ein ähnliches Segregationsverhalten wie Eisen besitzen.

Phosphor-Diffusion Nach der Phosphor-Diffusion steigen die Lebensdauern in allen Wafergruppen an (s. Abb. 5.8 und Abb. 5.9). Eine Ausnahme bildet die gemessene Gesamtlebensdauer τ_b im Kappenbereich von Ingot I. Diese sinkt leicht. Die Phosphor-Diffusion hat durch das Gettern der Verunreinigungen in den Emitter den schon in multikristallinem Silizium beobachteten positiven Effekt auf die Lebensdauer. Eine klare Abhängigkeit von der Ingotposition der Wafergruppen des Ingot I ist nach der P-Diffusion nicht mehr zu erkennen. Der interstitielle Eisengehalt zeigt ein differenziertes Bild (s. Abb. 5.10). Während im Kappenbereich des Ingot I im Vergleich zum Rohwafer der interstitielle Eisengehalt steigt, sinkt er in den anderen Wafergruppen. Das Niveau des interstitiellen Eisengehalts nach dem Phosphor-Diffusionsschritt ist allerdings im Vergleich zu multikristallinem Silizium sehr hoch [155]. Eine Erklärung dafür ist das Fehlen des intrinsischen Getterns an Versetzungen oder Korngrenzen, die es im Gegensatz zu CZOCHRALSKI-Silizium in multikristallinem Silizium gibt. In dem stark verunreinigten Silizium (s. Abb. 5.11), das hier untersucht wird, liegt der größte Teil des Eisen in Ausscheidungen vor. Diese Ausscheidungen sind Cluster, in denen sich eine große Anzahl von Eisenatomen angesammelt hat. Die Rekombinationsaktivität ist in diesem Zustand niedrig, da nicht jedes Eisenatom eine Störstelle innerhalb der Bandlücke erzeugt. Lösen sich diese Cluster allerdings auf, erzeugt jedes einzelne Atom eine Störstelle im Silizium, wodurch die Rekombination von Ladungsträgern stark ansteigt und damit die gemessene Lebensdauer sinkt [26, 156]. Während des Phosphor-Diffusionsprozesses bildet sich ein stationäres Gleichgewicht zwischen der Ausdiffusion von Eisen aus den Ausscheidungen und der Diffusion der Eisenatome an Getterstellen (Emitter oder Kristalldefekte) [157, 158]. Dieser Zustand wird nach dem Ende des Diffusionsprozesses auf Grund der hohen Abkühlrate eingefroren. Gibt es wenig Getterstellen, wie es in CZOCHRALSKI-Silizium auf Grund der hohen Kristallqualität der Fall ist, wird sich das Gleichgewicht, wie in diesem Versuch beobachtet, bei höheren Konzentrationen einstellen.

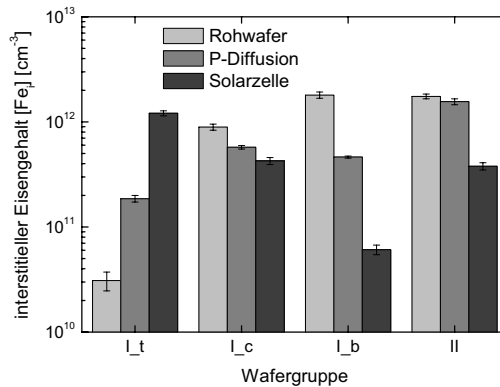


Abbildung 5.10: Interstitieller Eisengehalt in den Wafergruppen nach verschiedenen Schritten des Solarzellprozesses. Der interstitielle Eisengehalt wurde nach Gl. (2.27) aus QSSPC-Lebensdauermessungen vor und nach der Dissoziation der Eisen-Bor-Paare bestimmt.

nen des interstitiellen Eisengehalts einstellen. Einen entscheidenden Einfluss auf den interstitiellen Eisengehalt nach der Phosphor-Diffusion haben die Abkühlbedingungen nach dem Hochtemperaturschritt. Die Löslichkeit und der Diffusionskoeffizient von Eisen in Silizium hängen stark von der Temperatur ab (s. Abb. 2.6). Eine langsamer Abkühlprozess würde dazu führen, dass sich das interstitielle Eisen wieder in den wenig rekombinationsaktiven Ausscheidungen ansammelt [159].

Solarzelle Im letzten Prozessschritt der Solarzellherstellung (s. Abs. 2.6.3) bildet sich auf der Rückseite der Solarzelle ein Aluminium-Silizium-Eutektikum, in dem Verunreinigungen des Siliziums, wie z. B. Metallatome, eine sehr hohe Löslichkeit besitzen. Die Verunreinigungen diffundieren daher während des Hochtemperaturschrittes in das Eutektikum, wo sie unschädlich für die Solarzelle sind (Aluminium-Gettern) [151]. Problematisch ist allerdings, dass dieser Hochtemperaturschritt im Solarzellprozess nur wenige Sekunden andauert, wodurch in stark verunreinigtem Silizium mehr Fremdatome aus Ausscheidungen herausgelöst werden als im Eutektikum gegettert werden können. Dieser Effekt ist auch an den hier untersuchten Wafergruppen zu beobachten. Die Lebensdauer in der Solarzelle sinkt im Vergleich zur Lebensdauerermessung nach der Phosphor-Diffusion. Insbesondere in den Wafergruppen aus dem Kappenbereich des Ingot I und aus Ingot II verringert sich die Lebensdauer durch

den Sinterprozess deutlich.

In den Solarzellen aus Ingot I steigt die Lebensdauer und sinkt der interstitielle Eisengehalt vom Kappen- zum Endbereich des Ingots. Dies ist genau entgegengesetzt zum Verlauf beider Messgrößen im Rohwafer und kann nicht durch die Segregation von Eisen in die flüssige Phase während des Ziehprozesses erklärt werden. Vermutlich sind die Ausscheidungsprozesse der Verunreinigungen insbesondere von Eisen für diesen Verlauf verantwortlich. Beispielsweise scheidet sich Eisen heterogen aus [26], d.h. es benötigt andere Defekte, wie z.B. Sauerstoff, zur Ausscheidung. Der Sauerstoffgehalt in einem CZ-Siliziumkristall steigt vom Kappen- zum Endbereich des Ingots an. Zur Klärung dieses Effekts sind allerdings noch weitere Untersuchungen notwendig.

Neutronen-Aktivierungs-Analyse

Um einen Überblick über die Verunreinigungen im Ingot II zu erhalten, wurde das Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie in Berlin beauftragt einen Rohwafer und eine Solarzelle mittels Neutronen-Aktivierungs-Analyse (NAA) zu untersuchen. Beide Wafer wurden vor der Analyse bis auf das reine Silizium zurückgeätzt, RCA gereinigt und in kleine Stücke im Format $2 \cdot 4 \text{ cm}^2$ zerteilt. Für die NAA werden die Proben mit thermischen Neutronen bestrahlt und es entstehen, wenn die Atomkerne Neutronen einfangen, radioaktive Isotope. Anschließend wird die Strahlung der Probe spektral aufgelöst detektiert. Da jedem Isotop spezifische Zerfallsprozesse zugeordnet werden können, kann an Hand des Spektrums der Strahlung auf die Elemente und deren Anzahl in der Probe zurückgeschlossen werden [96, 160, 161]. Da damit nur die Anzahl der Atomkerne bestimmt wird, lassen sich mit der NAA keine Aussagen über den chemischen Zustand der Fremdatome im Silizium machen. Der Fehler und das Detektionslimit (DL) der NAA ist auf Grund der spezifischen Zerfallsreaktionen von Element zu Element stark unterschiedlich und hängt auch von der jeweiligen Zusammensetzung der Probe ab. Teilweise reicht die Auflösung der NAA nicht, um alle rekombinationsaktiven Verunreinigungen zu erfassen. Da auch Verunreinigungen, deren Dichten unterhalb von $1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ liegen, die Rekombination und damit die Lebensdauer deutlich beeinflussen können. Für Eisen beispielsweise lag das Detektionslimit bei diesen Proben etwa bei $[\text{Fe}] \approx 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Die NAA Ergebnisse des Rohwafers und der Solarzelle sind in Abb. 5.11 dargestellt. Im Rohwafer werden eine Vielzahl von Elementen detektiert, die wahrscheinlich durch das verunreinigte Siliziumrohmaterial induziert wurden. Insbesondere Eisen, Arsen, Barium, Chrom, Cobalt, Silber und Zink werden in hohen Konzentrationen beobachtet. Die Konzentrationen sind teilweise sogar höher als Konzentrationen, die an multikristallinem Silizium gemessen wurden [24, 162]. Nach dem Solarzellprozess sind viele Elemente verschwun-

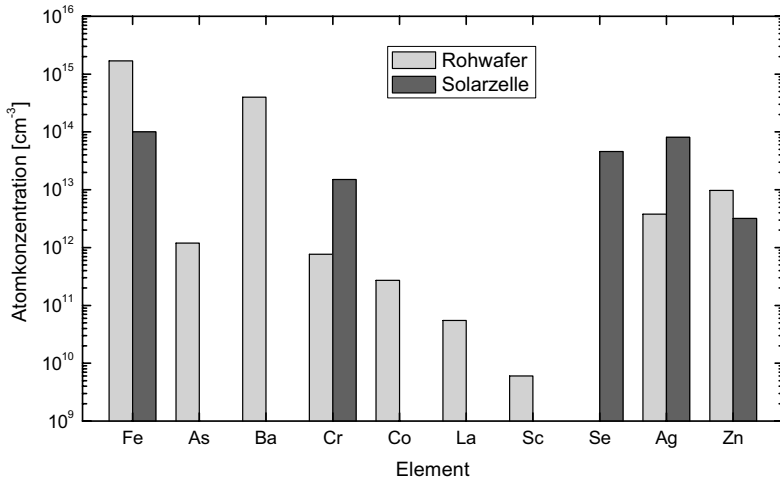


Abbildung 5.11: Atomkonzentration verschiedener Elemente in Ingot II vor und nach dem Solarzellprozess. Die Werte wurden durch Neutronen-Aktivierungs-Analyse (NAA) an vollständig zurückgeätzten und RCA-gereinigten Siliziumwafern bestimmt.

den. Diese wurden im Emitter oder im Aluminium-Silizium-Eutektikum gegetert und sind somit durch das Abätzen dieser Schichten aus der Probe entfernt worden. Der Einfluss der Getterschritte wird auch an Eisen und Zink deutlich. Bei beiden nimmt die Konzentration in der Solarzelle ab. Bei Chrom, Selen und Silber hingegen steigt die Konzentration an. Diese Elemente müssen also während des Solarzellprozesses in das Silizium gelangt sein. Die höhere Silberkonzentration in der Solarzelle kann durch den Sinterprozess erzeugt worden sein. Da die Metallpaste der Vorderseitenkontakte größtenteils aus Silber besteht, ist anzunehmen, dass während des Sinterschrittes ein Teil in das Silizium hineindiffundiert. Die hohen Konzentrationen an Chrom und Silber sind auch ein Grund, dass die Lebensdauer in der Solarzelle drastisch absinkt (s. Wafergruppe II in Abb. 5.8 und Abb. 5.9). Würde allerdings die gemessene Chromkonzentration vollständig in interstitieller Form vorliegen, würde man nach Gl. (2.15) eine Lebensdauer von $\tau_b = 0.6 \mu\text{s}$ erwarten. Da eine deutlich höhere Lebensdauer von $\tau_b = 38 \mu\text{s}$ gemessen wird, muss ein großer Teil des Chroms in wenig rekombinationsaktiven Ausscheidungen vorliegen.

An Hand der Messung des totalen Eisengehalts (s. Abb. 5.11) und des interstitiellen Eisengehalts (s. Abb. 5.10) lässt sich das Verhältnis zwischen gelöstem und ausgeschiedenem

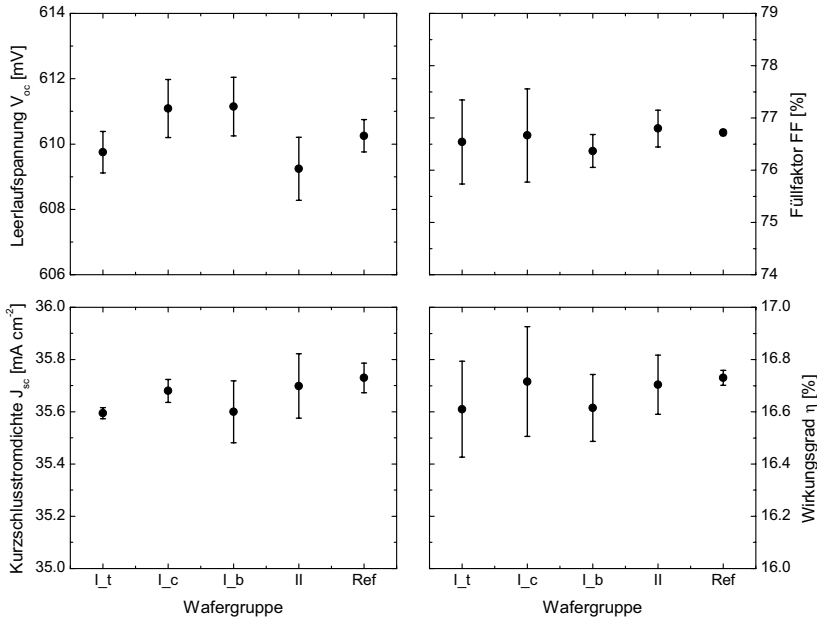


Abbildung 5.12: Messung der Solarzellparameter in den verschiedenen Gruppen

Eisen untersuchen. Im Rohwafer beträgt das Verhältnis $[\text{Fe}_i]/[\text{Fe}] = 0.1 \%$. Nach dem Solarzellprozess steigt dieses Verhältnis leicht an auf $[\text{Fe}_i]/[\text{Fe}] = 0.4 \%$. Dieses Verhältnis ist in der Literatur wenig untersucht, da zumeist nur das interstitielle Eisen detektiert wird [16]. Die hier bestimmten Werte liegen allerdings in der Größenordnung, die auch in multikristallinem Silizium beobachtet wurden [145]. Der Anstieg des Verhältnisses in der Solarzelle zeigt, dass in diesem stark kontaminierten Material die Getterprozesse während der Solarzellherstellung nicht ausgereicht haben, um das Herauslösen von Eisen aus Ausscheidungen zu kompensieren.

5.3.2 Solarzellanalyse

Alle Wafergruppen aus den Ingots I und II wurden nach dem industriellen Standardverfahren (s. Abs. 2.6.3) zu Solarzellen prozessiert. Zur Bestimmung der Solarzellparameter wurden die I - U -Kennlinien der Solarzellen unter Beleuchtung mittels eines Messplatzes

der Firma *h.a.l.m. elektronik GmbH* aufgenommen und ausgewertet. Zum Vergleich wurden zusätzlich zu den Solarzellen aus Ingot I und II Referenzsolarzellen vermessen, die aus Standard-Siliziumwafern (nicht verunreinigt) nach dem Standardsolarzellprozess hergestellt wurden. Die Ergebnisse für Leerlaufspannung, Kurzschlussstromdichte, Füllfaktor und Wirkungsgrad sind in Abb. 5.12 für jede Wafergruppe dargestellt. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung vom Mittelwert in der jeweiligen Gruppe an, wobei die Anzahl der Solarzellen in den Gruppen I_t, I_c, I_b, II und Ref jeweils 2, 31, 4, 15 und 2 betrug. Deutlich zu erkennen ist, dass der Wirkungsgrad, trotz der starken Kontamination mit Fremdatomen (s. Abb. 5.11), im Vergleich zu der Referenz nicht gesunken ist. Selbst eine hohe Verunreinigung mit Eisen von über 10^{15} Atomen pro Kubikzentimeter im Rohwafer beeinflusst den Wirkungsgrad der im Standardsiebdruckverfahren hergestellten Solarzelle nicht. Eine Abhängigkeit der Solarzellparameter von der Position im Ingot I ist außer in der Leerlaufspannung nicht zu beobachten. In der Leerlaufspannung wirkt sich der unterschiedliche Widerstand gemäß Gl. (2.34) der Wafergruppen (s. Abb. 5.7) aus. Nach der Simulation der Standardsolarzelle in Abb. 2.12 würde sich eine Erhöhung der Lebensdauer in der Zelle von $\tau_b = 38 \mu\text{s}$ (Gruppe I_t) auf $\tau_b = 130 \mu\text{s}$ (Gruppe I_b) in einer Erhöhung des Wirkungsgrades von $\Delta\eta = 0.3 \%$ absolut auswirken. Diese Änderung liegt innerhalb der prozessbedingten Variation des Wirkungsgrades und ist daher nicht auswertbar.

Kapitel 6

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Ladungsträgerlebensdauer und deren Messmethodik in kristallinem Silizium, das zur Herstellung von Solarzellen verwendet wird, eingehend betrachtet. Insbesondere werden die Messmethoden zur Bestimmung der Lebensdauer detailliert untersucht, weiterentwickelt und zur Charakterisierung von Silizium angewendet. Die wichtigsten Ergebnisse, durch die der bisherige Kenntnisstand erweitert werden konnte, sind:

- Es wird eine neue, zeitaufgelöste Methode zur Auswertung des Mikrowellen-detektierten Photoleitfähigkeitsabklings (MWPCD) entwickelt und zur Charakterisierung von Silizium angewendet. Diese zeitaufgelöste Methode erlaubt die Bestimmung der Lebensdauer in Abhängigkeit von der Überschussladungsträgerdichte mittels einer einzelnen MWPCD-Messung.
- Diese Methode ermöglicht den interstitiellen Eisengehalt mittels MWPCD ortsaufgelöst zu messen und die Minoritätsladungsträgerdichte zu untersuchen.
- Durch Simulationen der Ladungsträgerdichteverteilung im Siliziumwafer während einer MWPCD-Messung und durch Vergleich der mittels MWPCD und QSSPC (Quasi-stationäre Photoleitfähigkeit) gemessenen Lebensdauer wird gezeigt, dass die zeitaufgelöste Auswertung für oberflächenpassivierte Siliziumwafer, deren Dicke geringer als $200 \mu\text{m}$ ist und deren Lebensdauer im Bereich von $1 \mu\text{s} < \tau_b < 100 \mu\text{s}$ liegt, angewendet werden kann. Der Vergleich der MWPCD-Lebensdauerermessung mit der QSSPC-Lebensdauerermessung ergibt eine sehr gute Übereinstimmung beider Lebensdauerkurven.
- Die Simulation des MWPCD-Signals mit Hilfe der SHOCKLEY-READ-HALL-Statistik und des HORNBECK-HAYNES-Trapping-Modells ergibt eine sehr gute Übereinstim-

mung zwischen Simulation und Messung. Die Kombination beider Modelle kann also zur Beschreibung des MWPCD-Signals angewendet werden.

- Für kristalline Silizium-Solarzellen mit Wirkungsgraden von $\eta \approx 17\%$ wirkt sich interstitielles Eisen ab einer Konzentration von $[\text{Fe}_i] \approx 1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ negativ auf den Wirkungsgrad der Solarzelle aus.
 - Der Solarzellprozess verändert das Silizium z. B. durch Getterprozesse stark, so dass eine exakte Vorhersage des Wirkungsgrads an Hand von Lebensdauermessungen am Rohwafer nicht möglich ist.
 - In stark verunreinigtem CZOCHRALSKI-Silizium wurde ein Verhältnis von interstitiell gelöstem Eisen und Gesamteisengehalt von $[\text{Fe}_i]/[\text{Fe}] = 0.1\%$ gefunden.
-

Literaturverzeichnis

- [1] W. P. Hirshman, *Photon* **4** (2009) S. 54
- [2] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, New York, zweite Auflage (1981)
- [3] M. A. Green, *Solar Cells: Operating Principles, Technology and System Applications*, UNSW, Kensington (1992)
- [4] W. van Roosbroeck, W. Shockley, *Phys. Rev.* **94** (1954) S. 1558
- [5] G. Lasher, F. Stern, *Phys. Rev.* **133** (1964) S. A553
- [6] W. Gerlach, H. Schlangenotto, H. Maeder, *phys. stat. sol. (a)* **13** (1972) S. 277
- [7] R. J. Nelson, R. G. Sobers, *J. Appl. Phys.* **49** (1978) S. 6103
- [8] A. R. Beatti, P. T. Landsberg, *Proc. Royal Soc. A* **429** (1958) S. 16
- [9] J. Dziewor, W. Schmid, *Appl. Phys. Lett.* **31** (1977) S. 346
- [10] R. A. Sinton, R. M. Swanson, *IEEE Trans. Electron. Dev.* **ED-34** (1987) S. 1380
- [11] A. Hangleiter, R. Häcker, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) S. 215
- [12] M. J. Kerr, A. Cuevas, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) S. 2473
- [13] W. Shockley, W. Read, *Phys. Rev.* **87** (1952) S. 835
- [14] R. N. Hall, *Phys. Rev.* **87** (1952) S. 387
- [15] D. Macdonald, A. Cuevas, *Phys. Rev. B* **67** (2003) S. 075203
- [16] A. A. Istratov, H. Hieslmair, E. R. Weber, *Appl. Phys. A* **69** (1999) S. 13
- [17] J. Schmidt, R. Krain, K. Bothe, G. Pensl, S. Beljakowa, *J. Appl. Phys.* **102** (2007) S. 123701

-
- [18] W. D. Eades, R. M. Swanson, *J. Appl. Phys.* **58** (1985) S. 4267
- [19] A. G. Aberle, S. W. Glunz, W. Warta, *J. Appl. Phys.* **71** (1992) S. 4422
- [20] R. B. M. Girisch, R. P. Mertens, R. F. de Keersmaecker, *IEEE Trans. Electron. Dev.* **35** (1988) S. 203
- [21] J. Schmidt, A. G. Aberle, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) S. 6186
- [22] K. L. Luke, L. Cheng, *J. Appl. Phys.* **61** (1987) S. 2282
- [23] A. A. Istratov, H. Hieslmair, E. R. Weber, *Appl. Phys. A* **70** (2000) S. 489
- [24] A. Istratov, T. Buonassisi, R. McDonald, A. Smith, R. Schindler, J. Rand, J. Kalejs, E. R. Weber, *J. Appl. Phys.* **94** (2003) S. 6552
- [25] A. Laades, K. Lauer, M. Bähr, C. Maier, A. Lawerenz, D. Alber, J. Nutsch, J. Lossen, C. Koitzsch, R. Kibizov, in *Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, WIP-Munich, Germany (2008), S. 769
- [26] K. Graff, *Metal impurities in silicon-device fabrication*, Springer-Verlag, Berlin, zweite Auflage (2000)
- [27] D. Gilles, W. Schroter, W. Bergholz, *Phys. Rev. B* **41** (1990) S. 5770
- [28] J. E. Birkholz, *Eisen-korrelierte Photodegradation in mono- und multikristallinem Silizium*, Diplomarbeit, ISFH (2004)
- [29] K. Graff, H. Pieper, *J. Electrochem. Soc.* **128** (1981) S. 669
- [30] H. Reiss, C. S. Fuller, F. J. Morin, *Bell Syst. Tech. J.* **35** (1956) S. 535
- [31] G. Zoth, W. Bergholz, *J. Appl. Phys.* **67** (1990) S. 6764
- [32] D. Macdonald, T. Roth, P. Deenapanray, K. Bothe, P. Pohl, J. Schmidt, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) S. 083509
- [33] L. J. Geerligs, D. Macdonald, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) S. 5227
- [34] D. Macdonald, A. Cuevas, J. Wong-Leung, *J. Appl. Phys.* **89** (2001) S. 7932
- [35] S. Rein, S. W. Glunz, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) S. 113711
- [36] D. Macdonald, L. Geerligs, A. Azzizi, *J. Appl. Phys.* **95** (2004) S. 1021
-

-
- [37] J. Hornbeck, J. Haynes, *Phys. Rev.* **97** (1955) S. 311
- [38] A. Goetzberger, B. Voß, J. Knobloch, *Sonnenergie: Photovoltaik*, Teubner, Stuttgart (1997)
- [39] J. Szlufcik, F. Duerinckx, E. van Kerschaver, R. Einhaus, A. Ziebakowski, E. Vazsonyi, K. D. Clercq, J. Horzel, L. Frisson, J. Nijs, R. Mertens, in *Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, WIP-Munich, Germany (1997), S. 380
- [40] P. A. Basore, D. A. Clugston, in *Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaics Specialists Conference*, IEEE, New York (1997), S. 207
- [41] E. Yablonovitch, D. L. Allara, C. C. Chang, T. Gmitter, T. B. Bright, *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) S. 249
- [42] G. W. Trucks, K. Raghavachari, G. S. Higashi, Y. J. Chabal, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) S. 504
- [43] V. Lehmann, H. Foell, *J. Electrochem. Soc.* **135** (1988) S. 831
- [44] A. Schoenecker, K. Heasman, J. Schmidt, J. Poortmans, T. Bruton, W. Koch, in *Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, WIP-Munich, Germany (1997), S. 666
- [45] T. S. Horanyi, T. Pavelka, P. Tüttö, *Appl. Surf. Sci.* **63** (1993) S. 306
- [46] W. Kern, *RCA Rev.* **31** (1970) S. 207
- [47] A. W. Stephens, M. A. Green, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **45** (1997) S. 255
- [48] W. Arndt, K. Graff, P. Heim, *Electrochem. Soc. Proc.* **95** (1995) S. 30
- [49] H. Mäckel, R. Lüdemann, *J. Appl. Phys.* **92** (2002) S. 2602
- [50] R. Hezel, K. Jaeger, *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) S. 518
- [51] T. Lauinger, J. Schmidt, A. G. Aberle, R. Hezel, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1999) S. 1232
- [52] W. Füssel, M. Schmidt, H. Angermann, G. Mende, H. Flietner, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **377** (1996) S. 177
- [53] M. J. Kerr, A. Cuevas, *Semi. Sci. Tec.* **17** (2002) S. 35
-

-
- [54] J. Zhao, A. H. Wang, M. A. Green, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **66** (2001) S. 27
- [55] P. E. Gruenbaum, R. A. Sinton, R. M. Swanson, in *Proceedings of the 20th IEEE Photovoltaics Specialists Conference*, IEEE, New York (1988), S. 423
- [56] M. Taguchi, K. Kawamoto, S. T. S. T. Baba, H. S. M. Morizane, K. Uchihashi, N. Nakamura, S. Kiyama, O. Oota, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **8** (2000) S. 503
- [57] U. Rau, N. Jensen, J. H. Werner, in *11th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processes*, NREL, Golden (2001), S. 49
- [58] S. Dauwe, J. Schmidt, R. Hezel, in *Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaics Specialists Conference*, IEEE, New York (2002), S. 1246
- [59] I. Martin, M. Vetter, A. Orpella, J. Puigdollers, A. Cuevas, R. Alcubilla, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) S. 2199
- [60] M. Schöfthaler, R. Brendel, *J. Appl. Phys.* **77** (1995) S. 3162
- [61] J. Schmidt, A. G. Aberle, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **6** (1998) S. 259
- [62] B. Hoex, J. Schmidt, P. Pohl, M. C. M. van de Sanden, W. M. Kessels, *J. Appl. Phys.* **104** (2008) S. 044903
- [63] J. Schmidt, A. Merkle, B. Hoex, M. C. M. van de Sanden, W. M. Kessels, R. Brendel, in *Proceedings of the 33rd IEEE Photovoltaics Specialists Conference*, IEEE, New York (2008)
- [64] J. R. Haynes, J. A. Hornbeck, *Phys. Rev.* **90** (1953) S. 152
- [65] R. L. Watters, G. W. Ludwig, *J. Appl. Phys.* **27** (1953) S. 489
- [66] D. T. Stevenson, R. J. Keyes, *J. Appl. Phys.* **26** (1955) S. 190
- [67] A. P. Ramsa, H. Jacobs, F. A. Brand, *J. Appl. Phys.* **30** (1959) S. 1054
- [68] S. Deb, B. R. Nag, *J. Appl. Phys.* **33** (1962) S. 1604
- [69] M. Kunst, G. Beck, *J. Appl. Phys.* **60** (1986) S. 3558
- [70] M. Kunst, G. Beck, *J. Appl. Phys.* **63** (1988) S. 1093
- [71] www.semilab.hu
-

-
- [72] P. A. Basore, B. R. Hansen, in *Proceedings of the 21st IEEE Photovoltaics Specialists Conference*, IEEE, New York (1990), S. 374
- [73] W. Greiner, *Classical Electrodynamics*, Springer-Verlag, New York (1998)
- [74] F. P. Giles, R. J. Schwartz, J. L. Gray, in *Proceedings of the 23rd IEEE Photovoltaics Specialists Conference*, IEEE, New York (1993), S. 299
- [75] D. M. Caughey, R. E. Thomas, in *Proceedings of the IEEE*, **55** (1967), S. 2192
- [76] I. Wolfram Research, *Mathematica Edition: Version 6*, Wolfram Research, Inc. (2007)
- [77] R. M. Lichtenstein, H. J. W. Jr., *Rev. Sci. Instrum.* **63** (1967) S. 306
- [78] H. W. Curtis, R. L. Verkul, in R. D. Westbrook, Hg., *Lifetime Factors in Silicon*, ASTM Report No. STP712 (1980), S. 210
- [79] D. E. Kane, R. M. Swanson, in *Proceedings of the 18th IEEE Photovoltaics Specialists Conference*, IEEE, New York (1985), S. 578
- [80] R. Sinton, A. Cuevas, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) S. 2510
- [81] H. Nagel, C. Berge, A. G. Aberle, *J. Appl. Phys.* **86** (1999) S. 6218
- [82] www.sintonconsulting.com
- [83] K. R. McIntosh, R. A. Sinton, in *Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, WIP-Munich, Germany (2008), S. 77
- [84] R. Sinton, User manual wct100 (2001)
- [85] M. A. Green, J. Zhao, A. Wang, P. J. Reece, M. Gal, *Nature* **412** (2001) S. 805
- [86] T. Trupke, J. Zhao, A. Wang, R. Corkish, M. A. Green, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) S. 2996
- [87] Y. Koshka, S. Ostapenko, I. Tarasov, S. McHugo, J. P. Kalejs, *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) S. 1555
- [88] T. Trupke, R. Bardos, F. Hudert, P. Würfel, A. Wang, J. Zhao, M. Green, in *Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, WIP-Munich, Germany (2004), S. 758
-

-
- [89] T. Trupke, R. A. Bardos, in *Proceedings of the 31st IEEE Photovoltaics Specialists Conference*, IEEE, New York (2005)
- [90] T. Trupke, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) S. 063631
- [91] T. Fuyuki, H. Kondo, T. Yamazaki, Y. Takahashi, Y. Uraoka, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) S. 262108
- [92] T. Trupke, R. A. B. M. D. Abbott, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) S. 184102
- [93] P. Würfel, T. Trupke, T. Puzzer, E. Schäffer, W. Warta, S. W. Glunz, *J. Appl. Phys.* **101** (2007) S. 123110
- [94] T. Trupke, R. A. Bardos, J. Nyhus, in *Proceedings of the 18th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules*, NREL, Vail (2008)
- [95] T. Trupke, R. A. Bardos, M. C. Schubert, W. Warta, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) S. 044107
- [96] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, Wiley, New York, zweite Auflage (1989)
- [97] F. Sani, R. J. Schwartz, R. F. Pierret, W. M. Au, in *Proceedings of the 20th IEEE Photovoltaics Specialists Conference*, IEEE, New York (1988), S. 575
- [98] S. W. Glunz, W. Warta, *J. Appl. Phys.* **77** (1995) S. 3243
- [99] M. Bail, J. Kentsch, R. Brendel, M. Schulz, in *Proceedings of the 28th IEEE Photovoltaics Specialists Conference*, IEEE, New York (2000), S. 99
- [100] J. Isenberg, S. Riepe, S. W. Glunz, W. Warta, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) S. 4268
- [101] R. A. Sinton, A. Cuevas, in *Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, WIP-Munich, Germany (2000), S. 1152
- [102] K. Lauer, A. Laades, A. Lawerenz, M. Bähr, C. Maier, G. Andrä, C. Sachse, in *Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, WIP-Munich, Germany (2008), S. 1660
- [103] E. A. Al-Nuaimy, J. M. Marshall, S. Muhl, *J. Non-Cryst. Sol.* **227** (1998) S. 949
- [104] L. Kronik, Y. Shapira, *Surf. Sci. Rep.* **37** (1999) S. 1
-

-
- [105] L. Korte, A. Laades, K. Lauer, R. Stangl, D. Schaffarzik, M. Schmidt, submitted to *Thin Solid Films*
- [106] www.silvaco.com
- [107] K. Lauer, A. Laades, H. Übensee, H. Metzner, A. Lawerenz, *J. Appl. Phys.* **104** (2008) S. 104503
- [108] Y. Ogita, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) S. 6954
- [109] M. Y. Ghannam, S. F. Mahmoud, J. F. Nijs, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) S. 2665
- [110] J. Storgards, H. Väinölä, M. Yli-Koski, J. Sinkkonen, *Physica Scripta* **T101** (2002) S. 61
- [111] D. Macdonald, A. Cuevas, *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) S. 1710
- [112] D. H. Neuhaus, P. J. Cousins, A. G. Aberle, in *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, IEEE, New York (2003)
- [113] R. Brendel, *Appl. Phys. A* **60** (1995) S. 523
- [114] J. Schmidt, *IEEE Trans. Electron. Dev.* **46** (1999) S. 2018
- [115] H. Hashizume, S. Sumie, Y. Nakai, in D. C. Gupta, W. M. Hughes, F. R. Bacher, Hg., *Recombination Lifetime Measurements in Silicon*, ASTM Report No. STP1340 (1998), S. 47
- [116] S. Bowden, R. A. Sinton, *J. Appl. Phys.* **102** (2007) S. 124501
- [117] K. Lauer, A. Laades, M. Blech, A. Lawerenz, in *Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, WIP-Munich, Germany (2008), S. 1648
- [118] J. Henze, P. Pohl, C. Schmiga, M. Dhamrin, T. Saitoh, I. Yamaga, J. Schmidt, in *Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, WIP-Munich, Germany (2005), S. 769
- [119] D. Macdonald, J. Tan, T. Trupke, *J. Appl. Phys.* **103** (2008) S. 073710
- [120] C. Swiatkowski, in D. C. Gupta, W. M. Hughes, F. R. Bacher, Hg., *Recombination Lifetime Measurements in Silicon*, ASTM Report No. STP1340 (1998), S. 80
- [121] F. S. d' Aragona, *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) S. 948
-

-
- [122] T. Buonassisi, A. Istratov, M. Pickett, M. Marcus, T. Ciszek, E. Weber, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) S. 042102
- [123] A. Ihlal, R. Rizk, O. Duparc, *J. Appl. Phys.* **80** (1996) S. 2665
- [124] K. Harada, H. Tanaka, J. Matsubara, Y. Shimanuki, H. Furuya, *J. Cryst. Gr.* **154** (1995) S. 47
- [125] P. J. Cousins, D. H. Neuhaus, J. E. Cotter, *J. Appl. Phys.* **95** (2004) S. 1854
- [126] M. C. Schubert, S. Riepe, S. Bermejo, W. Warta, *J. Appl. Phys.* **99** (2006) S. 114908
- [127] P. Pohl, J. Schmidt, C. Schmiga, R. Brendel, *J. Appl. Phys.* **101** (2007) S. 073701
- [128] J. Schmidt, K. Bothe, R. Hezel, *Appl. Phys. Lett.* **83** (1999) S. 4395
- [129] P. Gundel, M. C. Schubert, W. Warta, *J. Appl. Phys.* **104** (2008) S. 073716
- [130] D. Macdonald, M. Kerr, A. Cuevas, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) S. 1571
- [131] A. Cuevas, D. Macdonald, in *Proceedings of the 15th International Photovoltaic Science and Engineering Conference*, IEEE, New York (2005), S. 521
- [132] S. Pizzini, M. Acciarri, S. Binetti, *phys. stat. sol. (a)* **202** (2005) S. 2928
- [133] K. Lauer, M. Ghosh, A. Lawrenz, S. Dauwe, in *Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, WIP-Munich, Germany (2006), S. 1362
- [134] J. Lossen, L. Mittelstädt, S. Dauwe, K. Lauer, C. Beneking, in *Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, WIP-Munich, Germany (2005), S. 1411
- [135] S. M. Myers, M. Seibt, W. Schröter, *J. Appl. Phys.* **88** (2000) S. 3795
- [136] R. Stangl, M. Kriegel, M. Schmidt, in *Proceedings of the 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, IEEE, New York (2006)
- [137] J. R. Davis, A. Rohatgi, P. Rai-Choudhury, P. Blais, R. H. Hopkins, in *Proceedings of the 13th IEEE Photovoltaics Specialists Conference*, IEEE, New York (1978), S. 490
- [138] J. Schmidt, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **13** (2005) S. 325
- [139] S. Dubois, O. Palais, M. Pasquinelli, S. Martinuzzi, C. Jaussaud, N. Rondel, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) S. 024510
-

-
- [140] D. Macdonald, A. Cuevas, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **8** (2000) S. 363
- [141] H. Nagel, B. Lenkeit, W. Schmidt, in *Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, WIP-Munich, Germany (2005), S. 1271
- [142] L. J. Geerligs, in *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, IEEE, New York (2003)
- [143] R. Sinton, T. Mankad, S. Bowden, N. Enjalbert, in *Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, WIP-Munich, Germany (2004), S. 520
- [144] J. Tan, A. Cuevas, D. Macdonald, T. Trupke, R. Bardos, K. Roth, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **16** (2008) S. 129
- [145] D. Macdonald, A. Cuevas, A. Kinomura, Y. Nakano, L. J. Geerligs, *J. Appl. Phys.* **97** (2005) S. 033523
- [146] A. Bentzen, H. Tathgar, R. Kopecek, R. Sinton, A. Holt, in *Proceedings of the 31st IEEE Photovoltaics Specialists Conference*, IEEE, New York (2005), S. 1074
- [147] A. Bentzen, H. Tathgar, J. Barthez, A. Holt, in *Proceedings of the 15th International Photovoltaic Science and Engineering Conference*, IEEE, New York (2005), S. 1074
- [148] A. Goetzberger, W. Shockley, *J. Appl. Phys.* **31** (1960) S. 1821
- [149] J. S. Kang, D. K. Schroder, *J. Appl. Phys.* **65** (1989) S. 2974
- [150] A. Cuevas, M. Stocks, S. Armand, M. Stuckings, A. Blakers, F. Ferrazza, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) S. 1017
- [151] M. Seibt, A. Sattler, C. Rudolf, O. Voß, V. Kveder, W. Schröter, *phys. stat. sol. (a)* **203** (2006) S. 696
- [152] J. Libal, S. Novaglia, M. Acciarri, S. Binetti, R. Petres, J. Arumughan, R. Kopecek, A. Prokopenko, *J. Appl. Phys.* **104** (2008) S. 104507
- [153] A. Bourret, in L. C. Kimerling, J. J. M. Parsey, Hg., *Proceedings of the XIII International Conference on Defects in Semiconductors*, TMS-AIME, New York (1985), S. 129
- [154] H. Kodaera, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2** (1963) S. 212
-

- [155] J. Tan, D. Macdonald, N. Bennett, D. Kong, A. Cuevas, I. Romijn, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) S. 043505
- [156] T. Buonassisi, A. Istratov, M. Marcus, B. Lai, Z. Cai, S. Heald, E. Weber, *Nature Materials* **4** (2005) S. 676
- [157] I. Hanke, M. Apel, W. Schröter, in *Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, WIP-Munich, Germany (1997), S. 735
- [158] P. S. Plekhanov, R. Gafiteanu, U. M. Gösele, T. Y. Tan, *J. Appl. Phys.* **86** (1999) S. 2453
- [159] M. Pickett, T. Bounassisi, *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) S. 122103
- [160] E. W. Haas, R. Hofmann, *Solid-State Electron.* **30** (1987) S. 329
- [161] C. C. Swanson, A. J. Filo, J. P. Lavine, *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **248** (2001) S. 69
- [162] D. Macdonald, A. Cuevas, A. Kinomura, Y. Nakano, in *Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaics Specialists Conference*, IEEE, New York (2002), S. 285
-

Veröffentlichungen und Vorträge

Veröffentlichungen

K. Lauer, A. Laades, H. Übensee, H. Metzner, A. Lawerenz, *Detailed analysis of the microwave-detected photoconductance decay in crystalline silicon*, Journal of Applied Physics **104** (2008) S. 104503

K. Lauer, A. Laades, H. Übensee, A. Lawerenz, *Study on the time decay of excess carriers in solar silicon*, Materials Science & Engineering B, **159-160** (2009) S. 202

L. Korte, A. Laades, K. Lauer, R. Stangl, D. Schaffarzik, M. Schmidt, *Surface photovoltage investigation of recombination at the a-Si/c-Si heterojunction*, Thin Solid Films, im Druck (2008)

K. Lauer, A. Laades, M. Blech, A. Lawerenz, *Mapping of the interstitial iron content in multicrystalline silicon by MWPCD measurements*, Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, (2008) S. 1648

K. Lauer, A. Laades, A. Lawerenz, M. Bähr, C. Maier, G. Andrä, C. Sachse, *Effect of iron-boron pairs on crystalline silicon solar cells*, Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia (2008) S. 1660

A. Laades, K. Lauer, M. Bähr, C. Maier, A. Lawerenz, D. Alber, J. Nutsch, J. Lossen, C. Koitzsch, R. Kibizov, *Impact of iron contamination on CZ-silicon solar cells*, Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia (2008) S. 1728

K. Lauer, A. Laades, H. Übensee, A. Lawerenz, H. Metzner, *Evaluation of the Microwave Detected Photoconductance Decay in Multicrystalline Silicon*, Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milano (2007) S. 1344

G. Andrä, J. Plentz, A. Gawlik, E. Ose, F. Falk, K. Lauer, *Advances in Multicrystalline LLC-Si Thin Film Solar Cells*, Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milano (2007) S. 1967

K. Lauer, M. Ghosh, A. Lawerenz, S. Dauwe, *Minority Carrier Lifetime, Trap Density and Interstitial Iron Content in Multicrystalline Silicon Raw Wafers Versus Ingot Position*, Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden (2006) S. 1362

J. Lossen, L. Mittelstädt, S. Dauwe, K. Lauer, C. Beneking, *Making Use of Silicon Wafers with Low Lifetimes by Adequate $POCl_3$ Diffusion*, Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona (2005) S. 1411

Vorträge

K. Lauer, A. Laades, H. Übensee, A. Lawerenz, *Measurement of the interstitial iron content in multicrystalline silicon by the MWPCD method*, DPG Frühjahrstagung, Berlin (2008)

K. Lauer, A. Laades, H. Übensee, A. Lawerenz, H. Metzner, *Ortsaufgelöste Messung des interstitiellen Eisengehalts in mc-Silizium*, SiliconForest, Falkau (2007)

K. Lauer, *Iron boron pair concentration and minority carrier trap density in multicrystalline silicon raw wafers for solar cell production*, DPG Frühjahrstagung, Dresden (2006)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein Dank gilt insbesondere:

Herrn Prof. **Gerhard Gobsch** für die kontinuierliche Betreuung und die Übernahme des Erstgutachtens;

Herrn PD **Heiner Metzner** für die zahlreichen wertvollen Hinweise und die Übernahme des Zweitgutachtens;

Herrn PD **Fritz Falk** für die Übernahme des Drittgutachtens;

meinen Betreuern am CiS Dr. **Alexander Lawrenz** und Dr. **Stefan Dauwe** für die vielen aufschlussreichen Diskussionen;

Dr. **Abdelazize Laades** und **Michael Blech** für Siliziumnitridabscheidungen;

Dr. **Hartmut Übensee** für die Hilfestellung zur Bedienung der Simulationssoftware *Atlas*;

Jan Lossen für das Prozessieren von Solarzellen und die Bereitstellung der Solarzellergebnisse;

Mario Bähr und **Christian Maier** für das Bedrucken und Sintern von Solarzellen;

Dr. **Gudrun Andrä** und **Christoph Sachse** für die Herstellung von laserdotierten Proben;

Dr. **Dorothea Alber** für Neutronen-Aktivierungs-Analysen;

Michael Ghosh und **Jana Nutsch** für die Bereitstellung der untersuchten Siliziumwafer;

Gabriela Gütt für die unzähligen nasschemischen Aktivitäten im Rahmen dieser Arbeit;

allen im CiS SolarZentrum Erfurt für die gute Zusammenarbeit und die tolle Arbeitsatmosphäre;

meinen **Eltern** und meinen **Schwiegereltern** für die Betreuung der Kinder und die damit verbundenen schlauerfüllten Nächte während der entscheidenden Phasen dieser Arbeit;

meinen Söhnen **Finn** und **Ben** für das erquickende Leben neben der Arbeit;

meiner Frau **Kristin** für ihre Geduld und ihre liebevolle Unterstützung.
