

Strahlende Defektübergänge in multikristallinem Silicium

Von der Fakultät für Chemie und Physik
der Technische Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademische Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

von Diplom Naturwissenschaftler Felix Dreckschmidt

geboren am 10.04.1980 in Frankfurt am Main

Gutachter: Prof. Dr. Hans-Joachim Möller, Freiberg
Prof. Dr. Jörg Weber, Dresden

Tag der Verleihung: 27.01.2012

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Multikristallines Silicium.....	3
2.1.1	Kristalldefekte.....	3
2.1.2	Elektrische Aktivität von Kristalldefekten	5
2.1.3	Verteilung von Fremdatomen	6
2.1.4	Bildung der Kristalldefekte.....	8
2.2	Rekombination von Ladungsträgern	10
2.3	Lumineszenz in Silicium.....	13
2.3.1	Band-Band-Rekombination	13
2.3.2	Lumineszenz über Defektzustände	15
2.3.3	Andere Lumineszenzmechanismen.....	17
2.4	Ratengleichungssystem (RGS) zur Beschreibung der Ladungsträger- Rekombination	18
2.5	Temperaturabhängigkeit von Defektübergängen	21
2.6	Vergleich des RGS dieser Arbeit mit Lebensdauer-Analysen nach Shockley, Read und Hall.....	28
2.7	Spezielle elektrische Eigenschaften von Korngrenzen.....	32
3	Experimentelle Methoden	38
3.1	Elektrolumineszenz-Methoden.....	38
3.1.1	Bildgebende Elektrolumineszenz	39
3.1.2	Elektrolumineszenz-Spektroskopie.....	42
3.2	LBIC-Messungen	45
3.3	Mikroskopische Untersuchungen	47
3.4	Raman-Spektroskopie.....	49
3.5	Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA / XRF).....	50

4	Ergebnisse	53
4.1	Untersuchte Proben	53
4.2	Elektrolumineszenz-Spektroskopie	53
4.2.1	Vergleich mit der bekannten D1-Lumineszenz	57
4.3	Lage der Defektlumineszenz-Zentren	59
4.3.1	Mikroskopische Untersuchungen	59
4.3.2	Verteilung im Block	63
4.4	Elektrische Eigenschaften der strahlenden Rekombinationszentren	68
4.4.1	Konzentration der strahlenden Defektzentren	74
4.5	Optische Eigenschaften – Polarisation	75
4.6	Untersuchung auf Verunreinigungen	77
4.6.1	Infrarot-Durchlicht-Mikroskopie	77
4.6.2	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA / XRF)	78
4.6.3	Einfluss von Temperaturschritten	81
4.6.4	Raman-Spektroskopie	83
4.7	Temperaturabhängigkeiten und Defektmodelle	86
4.7.1	Temperaturabhängigkeit der GB4-Lumineszenz	87
4.7.2	Temperaturabhängigkeit der GB2-Lumineszenz	88
4.7.3	Temperaturabhängigkeit der GB1-Lumineszenz	91
4.7.4	Zusammenfassung der Defektmodelle	93
4.7.5	Weitere Einflüsse auf temperaturabhängige Rekombinationsraten	95
5	Zusammenfassung und Ausblick	99
5.1	Zusammenfassung der Ergebnisse	99
5.2	Modell der Defektlumineszenz an Korngrenzen	101
5.3	Ausblick	102
6	Anhänge	103
6.1	Das Ratengleichungssystem im Detail	103
6.2	Die Software RateTransitions	105
7	Literatur	108
8	Danksagung	114

1 Einleitung

Kristallines Silicium ist mit einem geschätzten Marktanteil von 80 % im Jahr 2010 das wichtigste Material zur Produktion von Solarzellen [1]. Multikristallines („mc-silicon“) Silicium wird in Form von großen, mehrere hundert Kilogramm schweren Blöcken produziert. Dazu wird polykristallines Rohsilicium in geeigneten Tiegeln geschmolzen und von unten nach oben gerichtet erstarrt. Dieser Prozess ist aufgrund des geringeren Energieverbrauches und der höheren Ausbeute die kostengünstigere Alternative zur Produktion von monokristallinem Silicium („mono-Si“). Es befinden sich allerdings mehr Defekte in multikristallinem Material, die die elektronische Qualität negativ beeinflussen. Solarzellen aus multikristallinem Silicium haben daher bis heute einen etwas geringeren Wirkungsgrad als solche aus mono-Silicium. Dieser geringere Wirkungsgrad macht einen Großteil des Kostenvorteils aus der günstigeren Kristallzucht wieder wett. Deshalb konnte sich bis heute keine der beiden Techniken zur Kristallzucht für die Produktion von Silicium-Solarzellen durchsetzen. Multikristallines Silicium hat aktuell einen geschätzten Marktanteil von 60% in diesem Bereich [2]. Wenn sich die elektrische Qualität des multikristallinen Materials gegenüber mono-Silicium verbessert, wird dieser Anteil sicher schnell wachsen. Für eine solche Entwicklung ist es notwendig, die limitierenden Defekte zu kennen und geeignet analysieren zu können.

In dieser Arbeit wurden neuartige Lumineszenzverfahren zur Defektanalyse in multikristallinem Silicium entwickelt und angewandt. Aus mehreren Gründen sind Lumineszenzmethoden vielversprechend. In multikristallinem Silicium kann eine große Anzahl von unterschiedlichen Defekten gleichzeitig auftreten. Die Detektierung von strahlenden Rekombinationsvorgängen ermöglicht die getrennte Analyse solcher Defekte von anderen Fehlstellen. Mit anderen Methoden der Defektanalytik lässt sich nur der gesamte Einfluss der unterschiedlichen Materialdefekte bestimmen. Weiterhin ist die Energie der emittierten Strahlung ein wichtiger und leicht zugänglicher Defektparameter. Bei nicht strahlenden Übergängen ist diese Größe nur über aufwändige temperatur- und injektionsabhängige Untersuchungen bestimmbar. Außerdem sind in den letzten Jahren geeignete Flächendetektoren auf den Markt gekommen, die den passenden Wellenlängenbereich im nahen Infrarot zur Analyse von strahlenden Defekten in Silicium abdecken. Damit sind moderne spektroskopische Messverfahren, wie das in dieser Arbeit angewandte „push-broom hyperspectral imaging“ möglich. Mit dieser Methode können mehrere Spektren einer zu untersuchenden Probe gleichzeitig aufgezeichnet werden. Messzeiten werden so um Größenordnungen gegenüber üblichen Spektroskopieaufbauten reduziert. Großflächige spektroskopische Untersuchungen von ganzen Probenserien wurden erst durch solche Verfahren realisierbar. Weiterhin sind strahlende Defektübergänge in multikristallinem Silicium bereits experimentell nachgewiesen worden, wobei deren Ursprung und Bedeutung für die Materialeigenschaften bisher nicht vollständig aufgeklärt wurden.

Diese Arbeit ist in drei Bereiche gegliedert. Im Teil „Grundlagen“ werden die für diese Arbeit wesentlichen Eigenschaften von multikristallinem Silicium beschrieben. Das beginnt mit der Entstehung der unterschiedlichen Defekttypen und deren elektrischen Eigenschaften. Dann wird die Rekombination von Ladungsträgern im Allgemeinen und im Speziellen Lumineszenzübergänge inklusive der bereits bekannten Phänomene erläutert. Die für die Interpretation der experimentellen Ergebnisse in dieser Arbeit wichtige, exakte Beschreibung der Ladungsträger-Rekombination über ein allgemeines Ratengleichungssystem wird gezeigt.

Im zweiten Teil werden die verwendeten experimentellen Methoden beschrieben. Insbesondere wird dabei auf den entwickelten Elektrolumineszenz-Messplatz eingegangen. Weitere wichtige Untersuchungsmethoden sind die Kurzschlussstrom-Topographie mittels LBIC, mikroskopische Untersuchungen der Defektstruktur und die Röntgenfluoreszenz-Analyse (μ -XRF).

Im letzten Teil sind die experimentellen Ergebnisse und deren Interpretation gezeigt. Ein Schwerpunkt sind die spektroskopischen und die hoch orts aufgelösten Lumineszenzuntersuchungen. Es wird gezeigt, welche wesentlichen strahlenden Übergänge in multikristallinem Silicium existieren und wo diese Defekte lokalisiert sind. Die elektrischen Eigenschaften der Lumineszenz-Zentren wurden ausführlich analysiert. Dabei sollte vor allem die Frage beantwortet werden, in wie weit diese strahlenden Defekte den Wirkungsgrad von multikristallinen Solarzellen beeinflussen. Es wurde gezielt nach Verunreinigungen gesucht, die mit den strahlenden Defektübergängen in Verbindung gebracht werden können. Weiterhin wurden temperaturabhängige Lumineszenzmessungen durchgeführt und mit Hilfe von Simulationsrechnungen, die auf detaillierten Ratengleichungsmodellen basieren, analysiert. Daraus wurden geeignete Defektmodelle der unterschiedlichen Lumineszenz-Zentren erstellt. Im Anschluss werden die Ergebnisse noch einmal zusammengefasst. Aus diesen experimentellen Ergebnissen wird ein aktuelles Bild der Lumineszenz über Defektzustände in multikristallinem Silicium gezeichnet.

2 Grundlagen

2.1 Multikristallines Silicium

Ausgangsmaterial für die Produktion von multikristallinem Silicium ist polykristallines Silicium oder kurz Polysilicium. Dieses wird mit passenden Dotierelementen in geeigneten Tiegeln geschmolzen. Multikristallines Silicium wird normalerweise mit Bor p-dotiert. Als Tiegelmateriale wird Quarz mit einer Siliciumnitridbeschichtung (Si_3N_4) verwendet. Das flüssige Silicium mit einem Schmelzpunkt bei 1410°C wird dann von unten nach oben gerichtet erstarrt. Die Wachstumsgeschwindigkeiten des Kristalls liegen dabei im Bereich von Zentimetern pro Stunde. Es dauert einige Stunden bis ein Block vollständig kristallisiert und abgekühlt ist. Multikristalline Blöcke haben typischerweise ein Gewicht von mehreren hundert Kilogramm. Nach dem Erstarren werden diese Blöcke in quadratische Säulen mit für aktuelle Solarzellengrößen passenden Kantenlängen von 156 mm zersägt. Aus diesen Säulen werden mit Drahtsägen etwa 0,2 mm dicke Scheiben, die Wafer, hergestellt. Die fertigen Solarzellen werden über einen Solarzellenprozess aus diesen Wafern produziert.

Multikristallines Silicium ist durch verschiedene Defekte gekennzeichnet, die die elektronische Qualität negativ beeinflussen. Der Wirkungsgrad von Solarzellen aus multikristallinem Silicium wird durch diese Defekte reduziert. Um welche Defekte es sich dabei handelt, wird in den folgenden Abschnitten gezeigt.

2.1.1 Kristalldefekte

Anhand der räumlichen Ausdehnung unterscheidet man zwischen nulldimensionalen, eindimensionalen, zweidimensionalen und dreidimensionalen Kristalldefekten. Punktförmige, nulldimensionale Defekte sind Fremdatome, die entweder in das Kristallgitter eingebaut sind (substitutionelle Position), oder sich auf einem Zwischengitterplatz befinden können (interstitielle Position). Oft auftretende Verunreinigungen sind dabei zum Beispiel Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff, aber auch metallische Fremdatome wie zum Beispiel Eisen oder Kupfer. Die Quellen der Fremdatome sind das polykristalline Ausgangsmaterial, der Tiegel in dem der Siliciumblock erstarrt und die umgebende Atmosphäre.

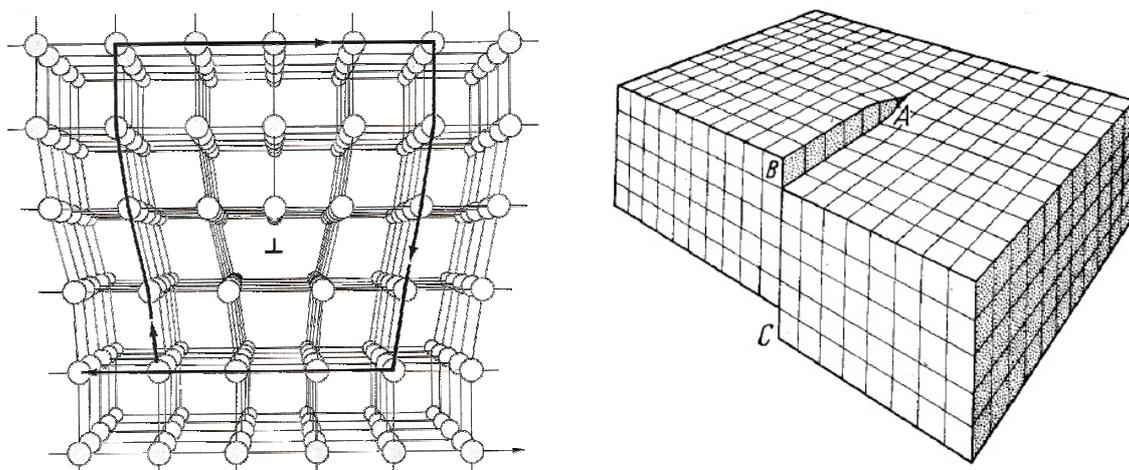


Abbildung 2-1: Die beiden grundlegenden Versetzungstypen Stufenversetzung (links) und Schraubenversetzung (rechts) [3], [4].

Versetzungen sind eindimensionale, ausgedehnte Defekte, die sich linienförmig durch den Kristall ziehen. Sie treten vor allem in multikristallinem Silicium auf, wo Versetzungsdichten von bis zu 10^7 $1/\text{cm}^2$ gemessen werden können. Versetzungen findet man aber auch, wenn auch in viel geringeren Dichten, in monokristallinem Silicium. Man unterscheidet zwei grundlegende Versetzungstypen, die Stufenversetzung („edge dislocation“) und die Schraubenversetzung („screw dislocation“). Bei der Stufenversetzung ist eine zusätzliche Ebene in das Kristallgitter eingefügt. Eine Schraubenversetzung entsteht, wenn der Kristall entlang einer Schnittebene um eine Gitterkonstante gegeneinander verschoben wird (Abbildung 2-1). Entlang der Versetzungslinien ist das Kristallgitter aufgrund der abweichenden Bindungsabstände mechanisch verspannt. Versetzungen sind von einem Spannungsfeld umgeben. In multikristallinem Blocksilicium verlaufen Versetzungslinien bevorzugt entlang der Erstarrungsrichtung des Kristalls [5].

Korngrenzen sind zweidimensionale, flächige Defekte. Sie sind das Erkennungsmerkmal von multikristallinem Silicium. Es ist aus verschiedenen zueinander orientierten Kristallkörnern zusammengesetzt. Dort wo die unterschiedlichen Kristallorientierungen aufeinander treffen, befinden sich Korngrenzen. Sie werden anhand der Orientierung der benachbarten Körner zueinander beschrieben. Wenn möglich, werden Korngrenzen anhand von Koinzidenzpunkten nach der „coincidence site lattice“ (CSL) Theorie eingeteilt. Koinzidenzpunkte sind Positionen, die in ein Übergitter über die benachbarten Körner passen. Der reziproke Wert dieser Positionen wird als Σ -Wert bezeichnet. Niedrige Σ -Werte bedeuten eine hohe Symmetrie zwischen den benachbarten Körnern und umgekehrt. Die Zwillingkorngrenze ist die Korngrenze mit der höchsten Symmetrie zwischen zwei benachbarten Körnern mit einem Sigma-Wert von $\Sigma=3$. Jedes dritte Atom der benachbarten Körner passt in das Übergitter. Die Kristallstruktur der benachbarten Körner ist an der Zwillingkorngrenze gespiegelt (Abbildung 2-2). Die Bindungslängen und Winkel der Siliciumatome bleiben dabei unverändert. Reine Zwillingkorngrenzen verspannen daher das Kristallgitter nicht. Korngrenzen mit geringerer Symmetrie zwischen den benachbarten Körnern und größerer Gitterfehlpassung besitzen aber ein Spannungsfeld. Die Zwillingkorngrenze ist hier eine Ausnahme. Ist es nicht möglich, eine Korngrenze nach der CSL-Theorie zu beschreiben, wird der Winkel zwischen den verdrehten Körnern angegeben. Wenn die Körner nur leicht zueinander verdreht sind (bis maximal 15°) spricht man von Kleinwinkelkorngrenzen, sonst von Großwinkelkorngrenzen.

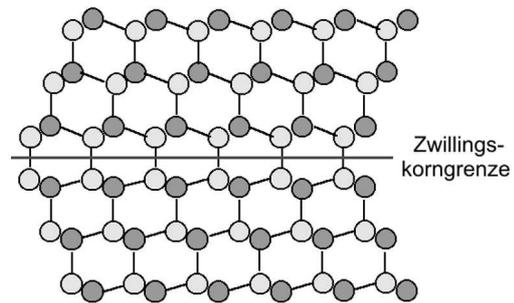


Abbildung 2-2: Modell einer Zwillingkorngrenze [6].

Ausscheidungen und Einschlüsse von Verunreinigungen sind dreidimensionale, ausgedehnte Defekte. Sie bilden sich bei hohen Konzentrationen von Fremdatomen, wenn die Löslichkeitsgrenze der Verunreinigung beim Erstarren des Kristalls überschritten wird. Ausscheidungen können auch zu einer Verspannung des Kristallgitters führen und ein Spannungsfeld besitzen.

2.1.2 Elektrische Aktivität von Kristalldefekten

Wenn Verunreinigungen als Punktdefekte im Volumen des Kristalls gelöst sind, liegen sie in der elektrisch aktivsten Form vor. Die Konzentration an gelösten Fremdatomen im Material darf eine gewisse Grenze nicht überschreiten, damit sie den Wirkungsgrad der daraus produzierten Solarzelle nicht reduzieren. Dieses elektrische Limit hängt von der Art der Verunreinigung ab. Isoelektrische Fremdatome wie Kohlenstoff oder Germanium haben auch in höheren Konzentrationen keinen negativen Einfluss. Besonders schädlich sind dagegen metallische Verunreinigungen wie zum Beispiel Eisen, Kupfer oder Chrom. Einer der am besten untersuchten Verunreinigungen in Silicium ist Eisen. Zum Beispiel sollte die Konzentration an interstitiell gelöstem Eisen Fe_i nicht über $1E12 \text{ 1/cm}^3$ liegen. Zahlreiche Studien haben aber gezeigt, dass die mittels Neutronenaktivierungs-Analyse (NAA) gemessenen Gesamtkonzentrationen von Verunreinigungen in multikristallinem Silicium deutlich über diesen Grenzen liegen [7]-[9]. Deutlich bedeutet hier, dass die Gesamtkonzentration um zwei Größenordnungen und mehr über dem eigentlichen elektrischen Limit liegen kann. Ein großer Teil der Fremdatome liegt also in einer elektrisch wenig aktiven Form vor. Dabei kommen gebildete Komplexe, Ansammlungen von Fremdatomen und Ausscheidungen in Frage. Besonders in Form von Ausscheidungen ist die elektrische Aktivität von Verunreinigungen wesentlich geringer als in gelöster Form. Von entscheidender Bedeutung bei der Beurteilung der elektrischen Qualität von multikristallinem Silicium ist also nicht nur die Konzentration von Fremdatomen, sondern vor allem auch deren Verteilung. Bei dieser Verteilung spielen Versetzungen und Korngrenzen als ausgedehnte Defekte eine wichtige Rolle. Diese ausgedehnten Defekte sind in der Lage, erhöhte Konzentrationen von Fremdatomen aufzunehmen und an sich zu binden.

Die elektrische Aktivität der ausgedehnten Defekte Versetzungen und Korngrenzen beruht auf zwei Effekten. Zum einen können ungesättigte Bindungen („dangling bonds“) der Siliciumatome an der gestörten Kristallstruktur eine Rekombinationsaktivität erzeugen. Dieser Effekt ist aber eher gering. Reine Versetzungen sind elektrisch kaum oder gar nicht aktiv [10], [11]. Die eigentliche elektrische Aktivität der ausgedehnten Defekte erfolgt erst durch die Anlagerung von Fremdatomen, der „Dekoration“. Die Fremdatome lagern sich zum einen bevorzugt im Spannungsfeld in der Umgebung des ausgedehnten Defektes an. Das ist auf die unterschiedlichen Atomvolumina der Verunreinigungen im Vergleich zu Silicium zurückzuführen. Größere Atome passen besser in ein gedehntes Kristallgitter, kleinere in ein gestauchtes Gitter. Das verunreinigte Spannungsfeld von ausgedehnten Defekten wird auch als „Cottrell“-Atmosphäre bezeichnet. Weiterhin können Fremdatome direkt am Kern des ausgedehnten Defektes eingebaut werden. Das Zentrum der Defekte dient dabei als Keim bei der Bildung von Ausscheidungen. Sie ermöglichen die Ausscheidung über die heterogene Keimbildung. Im Fall von Versetzungen kann die erhöhte elektrische Aktivität und damit der Grad der Dekoration auch experimentell quantifiziert werden [12]-[14]. Bei Korngrenzen hängt der Grad der Dekoration und damit die elektrische Aktivität von der Gitterfehlpassung ab. Je höher der Σ -Wert der Korngrenze ist, umso mehr Verunreinigungen können sich an der Korngrenze anlagern. Zum Beispiel ist die sehr symmetrische Zwillingkorngrenze aufgrund der geringen Gitterfehlpassung in multikristallinem Silicium elektrisch kaum aktiv [15].

In einer Ausscheidung stehen nur die Atome am Rand in Kontakt mit der Silicium-Matrix. Die geringe elektrische Aktivität von Ausscheidungen im Vergleich zum gelösten Punktdefekt wird damit erklärt. Im Idealfall sollten alle Verunreinigungen in Form von solchen

Ausscheidungen vorliegen. Der dekorierte, ausgedehnte Defekt hat dann zwar eine erhöhte elektrische Aktivität, die Fremdatome sind dort aber insgesamt weniger schädlich als im Volumen des Kristalls. Auch Ausscheidungen können von einer Cottrell-Atmosphäre umgeben sein und als Keim für weitere Ausscheidungen dienen. Zu große und leitfähige Ausscheidungen können auch weitere negative elektrische Eigenschaften haben. Sie verursachen lokale Kurzschlüsse („shunts“) im pn-Übergang [16].

2.1.3 Verteilung von Fremdatomen

Wie in den vorangegangenen Abschnitten erläutert, spielt die Verteilung von Verunreinigungen in multikristallinem Silicium eine entscheidende Rolle. Daher sollen hier einige Aspekte betrachtet werden, wie diese Verteilung entsteht. Bei der Erstarrung des Kristalls bestimmt zunächst der Segregationskoeffizient, ob eine Verunreinigung an der Phasengrenze bevorzugt in den Kristall eingebaut wird oder in der Schmelze bleibt. Der Segregationskoeffizient k_0 ist das Konzentrationsverhältnis der Verunreinigung zwischen Festkörper und Schmelze an der Phasengrenze. Für fast alle Verunreinigungen in Silicium ist k_0 kleiner eins, sodass sie sich während der gerichteten Erstarrung in der Schmelze anreichern. Mit zunehmender Anreicherung vor der Phasengrenze steigt die Konzentration an Fremdatomen, die in den Kristall eingebaut werden. Eine Ausnahme mit k_0 größer eins ist Sauerstoff. Dieser wird bevorzugt in den Kristall eingebaut, sodass die Sauerstoffkonzentration mit zunehmender Blockhöhe im Kristall abnimmt. Die ideale Verteilung von Verunreinigungen aufgrund von Segregation an der Phasengrenze wird von der bekannten Scheil-Gleichung beschrieben (Gleichung 2-1).

$$C_S = C_0 k_0 (1 - V)^{k_0 - 1} \quad \text{mit} \quad k_0 = \frac{C_S}{C_L} \quad \text{2-1}$$

Darin ist C_S die Konzentration im Festkörper, C_L die Konzentration in der Schmelze, C_0 die Ausgangskonzentration in der Schmelze und V der erstarrte Volumenanteil. Beispiele für eine ideale Verteilung von Fremdatomen in Silicium nach Gleichung 2-1 sind in Abbildung 2-3 gezeigt. Die Konzentration von Fremdatomen mit $k_0 < 1$ nimmt mit der fortschreitenden Erstarrung im Kristall zu. Bei $k_0 > 1$ nimmt die Konzentration ab.

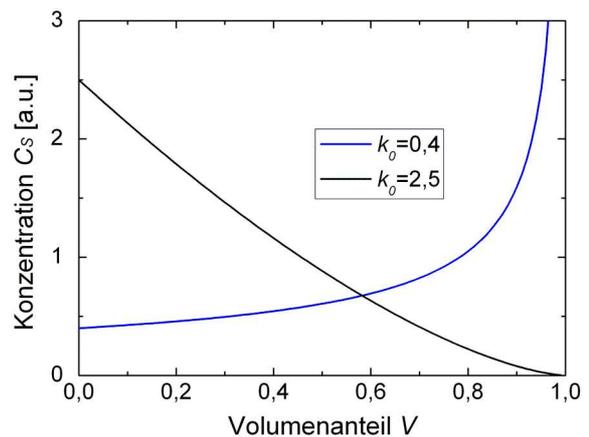


Abbildung 2-3: Konzentrationsverlauf nach Gleichung 2-1 für Fremdatome mit verschiedenen Segregationskoeffizienten im erstarrten Kristall.

Im Kristall hat jedes Fremdatom dann eine bestimmte temperaturabhängige Beweglichkeit, die durch die Diffusionskonstante beschrieben wird. Bei erhöhten Temperaturen können Fremdatome im Siliciumkristall diffundieren. Die Beweglichkeit nimmt mit sinkender Temperatur ab. Bei Raumtemperatur sind die Fremdatome dann unbeweglich in ihrer endgültigen Position. Besonders leicht diffundieren gelöste metallische Verunreinigungen in Silicium. In Abbildung 2-4 ist gezeigt, wie weit auf einer Siliciumoberfläche aufgebracht Eisen bei 500° C in das Volumen diffundieren kann [17]. Nach einer Stunde hat sich das Eisen innerhalb einer typischen Waferdicke von 200 μm homogen verteilt. Andere Metalle wie Cr, Cu und Mn verhalten sich ähnlich.

Während die Fremdatome noch beweglich sind, finden Wechselwirkungen mit ausgedehnten Defekten statt. Wie oben beschrieben, stellen diese besonders attraktive Positionen für Verunreinigungen im Kristall dar. Das Einfangen von Fremdatomen im Spannungsfeld von externen Defekten (internes „Gettern“) wird durch Gleichung 2-2 beschrieben [18].

$$p = \frac{1}{1 + 1/c_0 \exp(-E_{ww} / kT)} \quad 2-2$$

Darin ist p die Besetzungswahrscheinlichkeit für eine Position mit der Wechselwirkungsenergie E_{ww} , c_0 die Konzentration der Verunreinigung außerhalb des Spannungsfeldes und k die Boltzmannkonstante. Neben E_{ww} und c_0 ist die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Fremdatom eine attraktivere Position im Kristallgitter besetzt, vor allem temperaturabhängig. Bei sehr hohen Temperaturen geht p gegen null und die ausgedehnten Defekte sind kaum attraktiv. Die Fremdatome sind dann gleichmäßig im Kristall verteilt. Mit sinkender Temperatur steigt p immer weiter an, bis alle freien Plätze mit hohen Wechselwirkungsenergien E_{ww} von Fremdatomen besetzt sind. Die Atome, die eine solche Position erreicht haben, sind weniger beweglich als im Volumen gelöste. Sie werden diese Position erst wieder verlassen, wenn die Temperatur hoch genug ist, um E_{ww} zu überwinden. Die übrigen Fremdatome müssen sich mit weniger attraktiven Positionen zufrieden geben oder im Kristallvolumen gelöst bleiben. Qualitativ ist das Verhalten von Gleichung 2-2 in Abbildung 2-10 gezeigt. Die Besetzung von Energieniveaus mit Ladungsträgern wird auch entsprechend beschrieben.

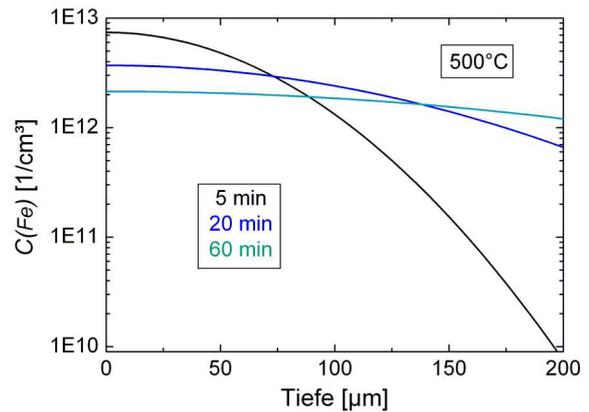


Abbildung 2-4: Diffusion von Eisen von einer Siliciumoberfläche in das Kristallvolumen nach unterschiedlichen Zeiten bei 500°C.

2.1.4 Bildung der Kristalldefekte

Um eine Vorstellung von der komplexen Defektverteilung in multikristallinem Silicium zu bekommen, wird die Erstarrung eines Siliciumblockes von Schmelztemperatur bis Raumtemperatur betrachtet. Die drei wesentlichen Prozesse bei der Defektbildung sind die Ausscheidungsbildung, die Bildung von Korngrenzen und Versetzungen und die Verteilung von gelösten Fremdatomen. Dabei finden diese drei Prozesse in unterschiedlichen Temperaturbereichen statt.

Die wesentlichen Verunreinigungen, die Ausscheidungen in multikristallinem Silicium bilden sind Kohlenstoff und Stickstoff. Sie treten in ausreichend hohen Konzentrationen auf und reichern sich mit fortschreitender Erstarrung an der fest-flüssig Phasengrenze an ($k_0 < 1$). Wenn die maximale Löslichkeit in der Schmelze überschritten wird, können sie ausgeschieden werden. Besonders im zuletzt erstarrten oberen Blockbereich findet man dann Kohlenstoff- und Stickstoffausscheidungen in Form von SiC-Filamenten beziehungsweise Si_3N_4 -Nadeln. Diese charakteristischen Formen können Durchmesser von mehreren μm haben. Solche großen Ausscheidungen können sich nicht erst im erstarrten Kristall bilden, weil die Beweglichkeit der Verunreinigungen dann zu klein ist. Daher wird in [19] von einem Wachstum in der Schmelze an der fest-flüssig Phasengrenze ausgegangen. In der Schmelze sind die Verunreinigungen viel beweglicher als im Kristall, und es kann sich eine ausreichende Anzahl an Fremdatomen ansammeln, um entsprechend große Ausscheidungen zu bilden [20]. Man findet diese ausgedehnten Ausscheidungen auch in Korngrenzen. In [21] wird dies mit einer erhöhten Beweglichkeit der Verunreinigungen in Korngrenzen im Vergleich zum ungestörten Kristall erklärt. Metallische Ausscheidungen wurden erst selten in multikristallinem Silicium nachgewiesen. In [22] wurden sehr kleine FeSi_2 -Ausscheidungen im Nanometerbereich beobachtet. Aufgrund der geringen Größe, müssen sich solche Ausscheidungen nicht in der Schmelze bilden. Sie könnten auch im bereits erstarrten Kristall entstehen.

Die in multikristallinem Silicium typischen Korngrenzen und Versetzungen können ebenfalls bei sehr hohen Temperaturen an der Phasengrenze entstehen. Allerdings bilden sich diese Defekte auch noch beim weiteren Abkühlen des Blockes. Beim Abkühlen treten mechanische Spannungen im Material auf. Diese werden durch die Bildung von Versetzungen abgebaut. Bei Temperaturen von etwa 800°C haben Korngrenzen und Versetzungen als ausgedehnte Defekte ihre endgültige Form erreicht. Die Mikrostruktur des multikristallinen Materials ist dann festgelegt [20].

Die für die elektrischen Eigenschaften so entscheidenden metallischen Fremdatome sind bei diesen Temperaturen noch sehr beweglich und gleichmäßig im Kristall verteilt. Die Dekoration der Versetzungen und Korngrenzen findet erst statt, wenn diese bereits endgültig ausgebildet sind. Dann sind die Temperaturen niedrig genug, damit die Fremdatome in den entsprechenden Spannungsfeldern haften bleiben. Bei welchen Temperaturen das stattfindet, hängt von der Wechselwirkungsenergie zwischen ausgedehntem Defekt und Fremdatom ab (E_{VW} in Gleichung 2-2). Je kleiner E_{VW} ist, umso länger bleibt ein Fremdatom mobil. Nicht an ausgedehnte Defekte gebundene Metalle sind auch bei 500°C noch sehr beweglich, wie es am Beispiel Eisen in Abbildung 2-4 gezeigt ist. Allerdings spielt bei der Verteilung der Fremdatome auch die Zeit, in der der Kristall abkühlt, eine entscheidende Rolle. Gleichung 2-2 beschreibt nur den stationären Zustand bei der Besetzung von bevorzugten Positionen im Kristall. Wenn der Kristall zu schnell abkühlt, erreichen die Verunreinigungen ihre energetisch günstigeren Positionen nicht. Im Extremfall, wenn der

Kristall auf Raumtemperatur abgeschreckt wird, bleiben die Fremdatome homogen verteilt. Nur bei einem ideal langsamen Abkühlen, können alle günstigeren Positionen besetzt und die ausgedehnten Defekte vollständig dekoriert werden.

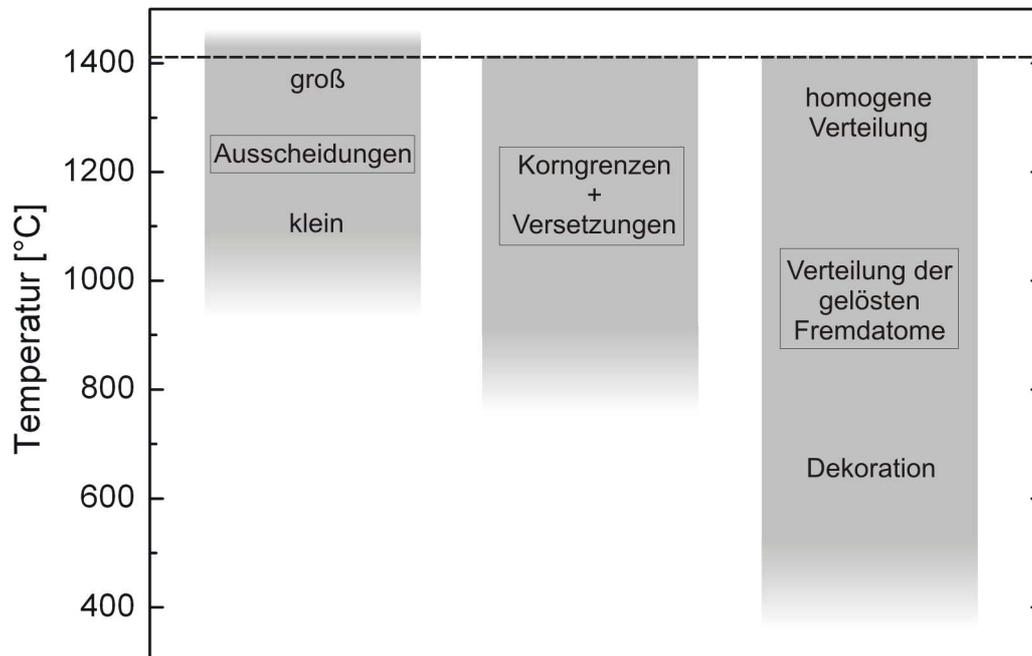


Abbildung 2-5: Skizze der Temperaturbereiche, in denen die Prozesse zur Bildung der verschiedenen Defekttypen stattfinden. Der Schmelzpunkt von Silicium ist als gestrichelte Linie eingezeichnet.

In Abbildung 2-5 sind die Temperaturbereiche, in denen die Prozesse zur Defektbildung stattfinden, noch einmal grob skizziert. Größere Ausscheidungen bilden sich bereits in der Schmelze beziehungsweise an der Phasengrenze. Tendenziell wird mit abnehmender Temperatur die mögliche Ausscheidungsgröße immer kleiner. Bei Temperaturen um 800°C hat sich die multikristalline Mikrostruktur aus Korngrenzen und Versetzungen vollständig ausgebildet. Die gelösten Fremdatome sind bei hohen Temperaturen homogen im Kristall verteilt. Erst wenn Korngrenzen und Versetzungen sich ausgebildet haben, werden sie von den Fremdatomen dekoriert.

2.2 Rekombination von Ladungsträgern

Ein Halbleiter ist durch ein mit Ladungsträgern voll besetztes Valenzband und ein leeres Leitungsband gekennzeichnet. Diese Zustandsbänder mit den Zustandsdichten N_C und N_V sind durch die energetische Bandlücke getrennt, in der im Idealfall keine Zustände existieren. Die Bandlücke von Silicium hat mit etwa 1,1 eV die passende Größe, um das sichtbare Spektrum bis zum nahen Infrarot zu absorbieren. Die absorbierten Photonen regen Ladungsträger aus dem Valenzband ins Leitungsband an. Diese angeregten Ladungsträger werden von einer geeigneten Solarzellenstruktur als Strom an den externen Kontakten der Zelle zur Verfügung gestellt. Je mehr angeregte Ladungsträger zur Verfügung gestellt werden können, umso effizienter ist die Solarzelle. Einmal durch Licht angeregte Ladungsträger verbleiben aber nicht ewig in dem angeregten Zustand. Die angeregten Ladungsträger können rekombinieren. Dass heißt, dass die angeregten Elektronen aus dem Leitungsband wieder in Ihren Ausgangszustand ins Valenzband zurückfallen und ihre vom Licht aufgenommene Energie dabei wieder abgeben. Diese Rekombination reduziert die Anzahl an nutzbaren Ladungsträgern. Dadurch sinkt der elektrische Strom, den eine Solarzelle zur Verfügung stellen kann und damit deren Effizienz.

Es gibt zwei mögliche Wege der Ladungsträger-Rekombination (Abbildung 2-6). Erstens die Band-Band-Rekombination, bei der die Elektronen aus dem Leitungsband direkt wieder ins Valenzband wechseln. Weil Silicium ein indirekter Halbleiter ist, ist dieser Übergang sehr unwahrscheinlich. Die angeregte Ladungsträgerkonzentration wird dadurch praktisch nicht reduziert. Zweitens kann die Ladungsträger-Rekombination indirekt über Defektniveaus in der Bandlücke erfolgen. Materialdefekte wie Fremdatome oder andere Kristalldefekte erzeugen solche zusätzlichen Niveaus in der eigentlich zustandsfreien Bandlücke. In realem Silicium findet man immer Defektniveaus in der Bandlücke. Die Ladungsträger-Rekombination über diese Defektniveaus ist der dominierende Verlustmechanismus in Silicium.

Bei kontinuierlicher Beleuchtung beziehungsweise Anregung von Ladungsträgern stellt sich eine Gleichgewichtskonzentration von angeregten Ladungsträgern im Leitungsband ein. In diesem stationären Zustand werden genauso viele Ladungsträger angeregt wie rekombinieren. Die Generationsrate G ist gleich der Rekombinationsrate R .

$$G = R$$

2-3

Solarzellen werden immer unter diesen Bedingungen betrieben und fast alle elektrischen Charakterisierungsmethoden für Silicium arbeiten in diesem stationären Zustand. Die zusätzlich erzeugte, stationäre Ladungsträgerkonzentration nennt man Überschussladungsträger-Konzentration Δn . Von Shockley, Read und Hall [23], [24] wurde

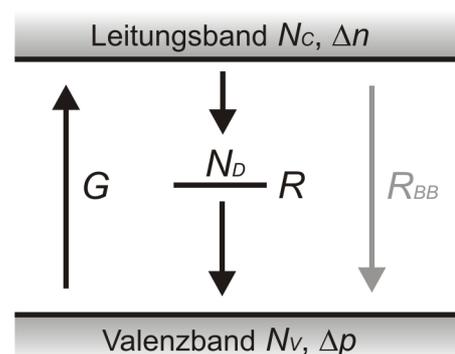


Abbildung 2-6: Rekombination über Defektniveaus R und Band-Band-Rekombination R_{BB} . G ist die Generationsrate, mit der Ladungsträger in das Leitungsband angeregt werden.

bereits 1952 ein einfaches Ratengleichungssystem mit einem Defektniveau in der Bandlücke analysiert. Daraus ergab sich die Definition einer Lebensdauer τ der Überschussladungsträger.

$$\tau \equiv \Delta n / R \quad \text{2-4}$$

Die Lebensdauer τ ist die mittlere Zeit, welche die Ladungsträger im angeregten Zustand verbleiben, bis sie wieder rekombinieren. Wenn die Anregung plötzlich abgeschaltet wird, fällt Δn innerhalb von τ auf den $1/e$ -ten Teil ab. Diese Überschussladungsträger-Lebensdauer ist eine der wichtigsten Kenngrößen für die elektrischen Eigenschaften von Silicium. Im Gegensatz zu Δn ist sie unabhängig von der Generationsrate. Weiterhin ist τ bei einem Defektniveau in der Bandlücke umgekehrt proportional zur Defektkonzentration N_D . Das heißt eine Verdopplung der Defektkonzentration resultiert in einer Halbierung der Ladungsträgerlebensdauer (Gleichung 2-5).

$$\tau = 1 / N_D v_{th} \sigma \quad \text{2-5}$$

Darin ist v_{th} die thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger und σ der Einfangsquerschnitt des Niveaus. Der Wert von $1/\tau$ mit der Einheit s^{-1} kann auch als Wahrscheinlichkeit, mit der ein Elektron in das Defektniveau fällt, interpretiert werden. Entscheidend bei der elektrischen Beurteilung von Silicium ist daher die Überschussladungsträger-Konzentration und die sich daraus ergebende Lebensdauer der Ladungsträger. Diese Lebensdauer ist ein Maß für die Konzentration der Defektniveaus in der Bandlücke. Häufig hört man Aussagen wie: „in den defektreichen Gebieten findet mehr Rekombination statt“. Das ist nicht richtig. Egal wie hoch die Defektkonzentration auch ist, es gilt immer Rekombination ist gleich Generation (Gleichung 2-3). In defektreichen Gebieten stellt sich eine niedrigere Überschussladungsträger-Konzentration ein, ist die richtige Beschreibung der Rekombination von Ladungsträgern.

Oft wird anstelle der Lebensdauer auch von der Diffusionslänge L der Überschussladungsträger gesprochen. Die angeregten Ladungsträger bewegen sich während ihrer Lebensdauer im Kristall. Die mittlere Wegstrecke, die sie dabei zurücklegen, ist die Diffusionslänge. Wenn freie Ladungsträger an einer Oberfläche erzeugt werden, nimmt deren Konzentration im Halbleiter exponentiell ab. Nach der Länge L ist die Konzentration auf den $1/e$ -ten Teil abgefallen. Sie ist über Gleichung 2-6 mit der Lebensdauer τ verknüpft. Darin ist D die Diffusionskonstante der Ladungsträger.

$$L = \sqrt{D\tau} \quad \text{2-6}$$

Es können auch mehrere Rekombinationspfade über verschiedene Defektzustände beschrieben werden, welche die Überschussladungsträger-Konzentration beeinflussen. Im Allgemeinen, auch bei multikristallinem Silicium, geht man davon aus, dass verschiedene elektrisch aktive Defektniveaus sich nicht gegenseitig beeinflussen. Dafür sind die Konzentrationen, die im Bereich von $1E12 \text{ cm}^{-3}$ liegen, zu gering. Die räumliche Entfernung bei einer homogenen Verteilung ist für eine Wechselwirkung einfach zu groß. Die reziproke Gesamtlebensdauer τ^{-1} in einem Halbleiter mit mehreren Rekombinationspfaden setzt sich

dann aus der reziproken Summe der Lebensdauern der einzelnen Rekombinationspfade zusammen (Gleichung 2-7).

$$\tau^{-1} = \tau_1^{-1} + \tau_2^{-1} + \tau_3^{-1} + \dots \quad \mathbf{2-7}$$

Die Lebensdauern τ_1 , τ_2 , τ_3 usw. der einzelnen Rekombinationspfade sind diejenigen, welche die Ladungsträger in einem Halbleiter mit jeweils nur dem einzelnen Defekt hätten. Jeder zusätzliche Rekombinationspfad reduziert die Ladungsträgerlebensdauer weiter. Man beachte die Analogie zur Beschreibung des Gesamtwiderstandes bei der Parallelschaltung von elektrischen Widerständen. Die Gesamtlebensdauer wird von dem effizientesten Rekombinationszentrum („kleinsten Widerstand“) dominiert. Effiziente Rekombinationszentren, wie zum Beispiel gelöste Metalle, werden deshalb auch als Lebensdauer bestimmend oder dominierend bezeichnet. Weniger wahrscheinliche Rekombinationspfade, wie zum Beispiel der Band-Band Übergang oder Defektniveaus mit sehr kleiner Konzentration, haben einen vernachlässigbaren Einfluss auf τ .

Gemessen wird die Ladungsträgerlebensdauer über die Konzentration der erzeugten Überschussladungsträger bei zusätzlicher Anregung. Dabei kommen verschiedene Methoden zum Einsatz. Zum Beispiel kann dies über eine Leitfähigkeitsmessung erfolgen (MDP, μ -PCD, QSSPC). Bei kontaktierten Proben können die angeregten Ladungsträger auch über die Messung eines elektrischen Stromes bestimmt werden (LBIC, Kapitel 3.2).

2.3 Lumineszenz in Silicium

Rekombinierende Ladungsträger können ihre überschüssige Energie entweder nicht strahlend als Wärme an das Kristallgitter abgeben. Oder sie können diese als elektromagnetische Strahlung beziehungsweise Licht emittieren. Dann spricht man von strahlenden oder Lumineszenzübergängen.

In Silicium gibt es strahlende Rekombination von optisch oder elektrisch angeregten Überschussladungsträgern. Die strahlende Rekombination der Ladungsträger in Silicium kann auf zwei Wegen erfolgen. Erstens ist die Band-Band-Rekombination in Silicium ein strahlender Übergang. Zweitens kann Rekombination über Defektzustände in der Bandlücke strahlend sein. Ob ein solcher Rekombinationsvorgang strahlend oder nicht strahlend stattfindet, wird in dieser experimentellen Arbeit einfach als Eigenschaft des entsprechenden Defektes betrachtet. Dass liegt daran, dass die Einzelheiten dieser beiden physikalisch unterschiedlichen Prozesse noch nicht vollständig verstanden sind [25]. Nach Kenntnis des Autors konnte bisher, auch für den gut untersuchten Halbleiter Silicium, keine prinzipielle Verbindung zwischen der Art oder Struktur eines Defektes und der Form der Energieabgabe eines entsprechenden Übergangs hergestellt werden.

Lumineszenzmessungen unterscheiden sich grundsätzlich von den im vorangegangenen Kapitel erwähnten Charakterisierungsmethoden. Bei diesen Methoden wird die Änderung der Überschussladungsträger-Konzentration als Folge der Rekombination von Ladungsträgern gemessen. Bei der Lumineszenzmessung misst man direkt die Rekombinationsrate des entsprechenden Überganges. Dies ermöglicht die separate Analyse von Defekten, auch wenn unterschiedliche Defekttypen gleichzeitig auftreten.

Am Ende dieses Kapitels ist noch die Lumineszenz an Durchbrüchen von in Rückwärtsrichtung betriebenen pn-Übergängen in Silicium erwähnt. Dieser Lumineszenztyp hat nichts mit der zuvor beschriebenen Rekombination von Ladungsträgern gemein. Der Mechanismus ist hier nur der Vollständigkeit halber kurz erläutert und ist nicht Gegenstand dieser Arbeit.

2.3.1 Band-Band-Rekombination

Das Messen der Band-Band-Rekombination war in den letzten Jahren Thema zahlreicher wissenschaftlicher Arbeiten im Bereich der Silicium-Photovoltaik. Die grundlegenden Möglichkeiten solcher Analysen werden hier gezeigt. Silicium ist ein indirekter Halbleiter und die Band-Band-Rekombination kann nur mit Hilfe von Phononen erfolgen. Daher ist dieser Übergang unwahrscheinlicher im Vergleich zum Band-Band-Übergang bei direkten Halbleitern wie zum Beispiel GaAs. Mit einer Bandlücke von etwa 1,1 eV bei Raumtemperatur zeigt Silicium Band-Band-Lumineszenz im nicht sichtbaren, nahen Infrarotbereich. Die Übergangsrate dieser intrinsischen Lumineszenz BB_{LUM} wird nach Gleichung 2-8 beschrieben und ist direkt proportional zu den Ladungsträgerkonzentrationen n und p in den Bändern.

$$BB_{LUM} = \int_0^V Bnp \, dV \quad 2-8$$

Darin ist B der strahlende Übergangskoeffizient, n die Elektronenkonzentration im Leitungsband und p die Löcherkonzentration im Valenzband. Multikristalline Solarzellen werden hauptsächlich aus p-dotiertem Silicium hergestellt. Die Löcherkonzentration im Valenzband ist darin wesentlich größer als die Elektronenkonzentration im Leitungsband. Durch die Anregung von Ladungsträgern nimmt dann vor allem die Elektronenkonzentration im Leitungsband zu. Die Band-Band-Lumineszenzintensität BB_{LUM} ist in p-Silicium daher näherungsweise proportional zur Elektronenkonzentration n im Leitungsband. Genau genommen setzt sich die Elektronenkonzentration n unter Anregung aus der Elektronenkonzentration ohne Anregung n_0 und den zusätzlich angeregten Überschussladungsträgern Δn zusammen. Bei Raumtemperatur kann n_0 aber gegenüber Δn vernachlässigt werden und n entspricht dann etwa Δn . Bei einer gegebenen Generationsrate G ist die Elektronenkonzentration n im Leitungsband nach Gleichung 2-9 dann direkt proportional zur Lebensdauer τ der Ladungsträger.

$$n = n_0 + \Delta n \approx \Delta n = G\tau \quad 2-9$$

Aus den Gleichungen 2-8 und 2-9 ergibt sich, dass die Intensität der Band-Band-Lumineszenz unter den oben genannten Voraussetzungen direkt proportional zur Lebensdauer der Überschussladungsträger ist. In einem einfachen Model, in dem ein Defektniveau diese Lebensdauer bestimmt, ist τ umgekehrt proportional zur Defektkonzentration (Gleichung 2-5). In diesem Fall zeigt ein entsprechendes Topogramm der Band-Band-Lumineszenzintensität also direkt die lokale Verteilung des Defektes. Dabei entsprechen hohe Intensitäten von BB_{LUM} einer geringen Defektkonzentration und umgekehrt.

Dass die Lebensdauerbestimmung über die Band-Band-Lumineszenz möglich ist, liegt daran, dass dieser Übergang sehr unwahrscheinlicher ist und τ nicht beeinflusst. Die Ladungsträgerlebensdauer in Silicium wird durch andere Rekombinationspfade über Defektniveaus dominiert. Jeder zusätzliche Rekombinationspfad reduziert zwar die Ladungsträgerlebensdauer des Siliciums nach Gleichung 2-7 weiter. Grundsätzlich wird die Ladungsträgerlebensdauer also auch durch Band-Band-Rekombination reduziert. Dieser Einfluss ist jedoch vernachlässigbar klein. Wenn nur Band-Band-Rekombination stattfindet, würde man mit dem bekannten Übergangskoeffizient B von BB_{LUM} eine Lebensdauer im Bereich von Sekunden erwarten. Selbst in sehr sauberem monokristallinen Silicium werden nur um mehrere Größenordnungen kleinere Lebensdauern im Bereich von Millisekunden erreicht. Ein zusätzlicher Rekombinationspfad mit einer um mehrere Größenordnungen höheren Lebensdauer spielt bei der Bestimmung der Gesamtlebensdauer nach Gleichung 2-7 keine Rolle. Die Rekombinationsrate beziehungsweise die Intensität der Band-Band-Lumineszenz zeigt deshalb die durch andere Defekte im Silicium bestimmte Überschussladungsträger-Konzentration an.

Aufgrund dieser Eigenschaften und den heutigen Möglichkeiten, die Band-Band-Lumineszenz mit günstigen Siliciumdetektoren fotografisch abzubilden, wurden in den letzten Jahren zahlreiche Arbeiten zu diesem Thema veröffentlicht. Bekannt ist die Methode der Lebensdauerermessung in Silicium über den Band-Band-Übergang aber schon seit etwa 50 Jahren [26]. Das Messen der Band-Band-Lumineszenzintensität ist zwar sehr einfach und schnell im Vergleich mit anderen Charakterisierungsmethoden. Die Schwierigkeit besteht jedoch darin, quantitative elektrische Kenngrößen, wie die Ladungsträgerlebensdauer oder

die damit verknüpfte Diffusionslänge der Ladungsträger, aus der reinen Intensitätsmessung zu extrahieren. Vor allem müssen die Abhängigkeiten von der Probendicke, der Basisdotierung und den optischen und elektrischen Eigenschaften der Oberflächen in der Praxis berücksichtigt werden. Einige Ansätze sind in [27]-[29] erläutert. In [30] und [31] werden Möglichkeiten gezeigt, wie noch weitergehende Kenngrößen von Solarzellen, die die Rekombination an den Oberflächen beschreiben, bestimmt werden können. Es wurden auch Vorschläge zur lokal aufgelösten Bestimmung des Serienwiderstandes gemacht [32], [33]. Jedoch erfordert auch hier eine exakte quantitative Analyse aufwändige Modelle, wie es in [34] angedeutet wurde.

2.3.2 Lumineszenz über Defektzustände

Der zweite Lumineszenzmechanismus in Silicium ist die Lumineszenz über Defektniveaus in der Bandlücke. Die rekombinierenden Ladungsträger geben ihre überschüssige Energie als Strahlung ab. Dies vereinfacht die Charakterisierung von Defektniveaus mit strahlenden Übergängen im Vergleich zu nicht strahlenden Defekten. Die Wellenlänge beziehungsweise die Energie dieser Strahlung entspricht dem Abstand des Defektniveaus zu einer Bandkante. Diese Energie ist entsprechend kleiner als die der Silicium Bandlücke. Prinzipiell können beide Übergänge, vom Leitungsband in das Defektniveau und vom Defektniveau in das Valenzband, strahlend sein. Weiterhin ist die Intensität der strahlenden Übergänge unter bestimmten Bedingungen direkt proportional zur Konzentration der Defektzentren. Das ist der Fall für nicht zu hohe Konzentrationen und für nicht Lebensdauer bestimmende Defekte. Bei sehr hohen Konzentrationen können die Defektzentren sich gegenseitig beeinflussen. Durch die räumliche Nähe von Lumineszenz-Zentren kann es zu Paarbildungen kommen. Die energetischen Zustände solcher Defektpaare unterscheiden sich von denen der isoliert vorliegenden Zentren und ein entsprechender Lumineszenzübergang kann nicht mehr stattfinden. Die Lumineszenzintensität nimmt dann aufgrund der gegenseitigen Störung der Zentren bei höheren Konzentrationen wieder ab („concentration quenching“). Solche Effekte werden zum Beispiel bei der Lumineszenz von seltenen Erden beobachtet und sind in [35] beschrieben. Dem Autor ist nicht bekannt, dass so ein Verhalten auch in Silicium beobachtet worden ist. Wenn der strahlende Defekt Lebensdauer bestimmend ist, gilt nach Gleichung 2-3 Rekombinationsrate gleich Generationsrate. Die Intensität hängt dann nur noch von der Generationsrate ab und nicht mehr von der Konzentration des Niveaus. In diesem Fall ist die Lumineszenzintensität auch nicht mehr proportional zur Defektkonzentration. Weiterhin kann die in Kapitel 2.5 beschriebene Temperaturabhängigkeit diese Proportionalität einschränken. Im Folgenden soll nun ein Überblick über bekannte Defektlumineszenz-Phänomene in Silicium gegeben werden.

Strahlende Defektübergänge in bei hohen Temperaturen verformtem monokristallinen Silicium sind schon seit den siebziger Jahren bekannt [36]. Durch die Kombination aus mechanischem Stress und Temperaturbehandlung werden Versetzungen in dem Kristall erzeugt, denen diese D1-D4 genannten Lumineszenzniveaus zugeordnet werden. Man spricht auch von „dislocation related luminescence“ oder kurz DRL. Diese vier strahlenden Übergänge werden aber nur bei tiefen Temperaturen beobachtet. Bei Raumtemperatur werden die Übergänge über die flachen Niveaus thermisch unterdrückt und es bleibt nur noch die D1-Lumineszenz übrig [37]. Die Energie dieser D1-Lumineszenz liegt bei Raumtemperatur, je nach Quelle, zwischen 0,77 und 0,81 eV. Es existiert eine gewisse Spannweite von Lumineszenzbanden, die mit der D1-Lumineszenz in Verbindung gebracht

werden. Weiterhin werden Lumineszenzbanden in diesem Bereich auch Sauerstoffausscheidungen („oxygen precipitates“, OP) zugeordnet [38]. Auch in [39] werden Defektlumineszenz-Übergänge um 0,78 eV in monokristallinem Silicium Sauerstoffausscheidungen zugeordnet. Eine Diskussion zu diesem Thema mit unzählbar vielen Veröffentlichungen in den letzten Jahrzehnten führt hier zu weit und gehört deshalb nicht in diese Arbeit. Entscheidend ist die Tatsache, dass man DRL durch thermische und mechanische Behandlung von Silicium erst erzeugt. Auf diese Art erzeugte Defektlumineszenz wird in dieser Arbeit allgemein als DRL beziehungsweise bei Raumtemperatur im Bereich um 0,8 eV als D1-Lumineszenz bezeichnet. Im Laufe der Zeit wurden verschiedenste Methoden entwickelt, um Versetzungen und die damit verbundene Lumineszenz zu erzeugen. Sie reichen von Verspannen bei hohen Temperaturen [36], über ein oberflächliches Aufschmelzen der Proben mittels Laserbehandlung [37], [40], bis hin zu Wafer-Bonding-Methoden [38]. Die meisten dieser Untersuchungen hatten die Entwicklung einer effizienten, Silicium basierten Leuchtdiode für den nahen Infrarotbereich zum Ziel. Nach dem Kenntnisstand des Autors ist dies bis heute nicht gelungen. Intensiv wurde auch an der Entwicklung von Defektmodellen gearbeitet, die diese Lumineszenz der Versetzungen beschreiben [41], [42]. Dabei geht man davon aus, dass Versetzungen zusätzliche, bandartige Energieniveaus oberhalb des Valenzbandes und unterhalb des Leitungsbandes in der Bandlücke verursachen. Zwischen diesen Energieniveaus der Versetzungen findet dann der strahlende D1-Übergang statt.

Neben der Lumineszenz von Versetzungen wurden in rein thermisch behandeltem Czochralski-(Cz)-Silicium auch noch Defektlumineszenz um 0,7 eV bei Raumtemperatur beobachtet. Diese strahlenden Übergänge wurden thermischen Donatoren zugeordnet [43]. Thermische Donatoren findet man vor allem in Sauerstoffreichem Cz-Silicium. Auch diese strahlenden Übergänge werden also mit Sauerstoff in Verbindung gebracht.

Mit der aufkommenden Photovoltaikindustrie wuchs das Interesse an der Charakterisierung von multikristallinem Silicium. Die ersten Arbeiten zur Lumineszenz über Defektniveaus in multikristallinem Material stammen nach Kenntnis des Autors von Ostapenko et. al. [44], [45] aus den Jahren 1999 und 2000. In diesen frühen Arbeiten zur Defektlumineszenz vor etwa zehn Jahren sind viele Eigenschaften der Defektlumineszenz in multikristallinem Silicium bereits beschrieben. Mittels Photolumineszenz wurden strahlende Defektübergänge um 0,8 eV bei Raumtemperatur in multikristallinem Block- und EFG-Silicium gemessen. Bei tiefen Temperaturen fanden sich weitere Lumineszenzübergänge im Spektrum, die den bekannten D-Linien der Versetzungen sehr ähnlich sind. Daher wurde diese Defektlumineszenz im multikristallinen Silicium den Versetzungen im Kristall zugeschrieben, und ebenfalls als D1-Lumineszenz bezeichnet. In späteren Arbeiten an multikristallinem Silicium von anderen Autoren wurde diese Zuordnung übernommen und weiterhin von DRL („dislocation related luminescence“) gesprochen. Es wurde auch eine Temperaturabhängigkeit der emittierten Strahlung, eine thermische Deaktivierung, beobachtet. Weiterhin wurde gezeigt, dass das emittierte Licht stark polarisiert ist. In [45] und [46] wurde der Quotient von Defekt- und Band-Band-Lumineszenzintensität als Größe, die proportional zur Defektkonzentration ist, eingeführt. Die Bedeutung dieser Größe hinsichtlich der elektrischen Aktivität der strahlenden Defekte wird in Kapitel 4.4 ausführlich erläutert. Außerdem wurde gezeigt, dass diese Defektlumineszenz bereits in den nicht prozessierten Wafern zu beobachten ist. Dieses Lumineszenzphänomen ist keine Folge des Solarzellenprozesses, sondern eine Materialeigenschaft des erstarrten Kristalls. Es wurde

aber beschrieben, dass der Solarzellenprozess die Konzentration der strahlenden Defektzentren um etwa den Faktor zwei reduziert. Wenn man bedenkt, dass durch den Solarzellenprozess die optischen und elektrischen Eigenschaften der Wafer stark verändert werden, ist eine Reduzierung um den Faktor zwei nicht viel.

2.3.3 Andere Lumineszenzmechanismen

Andere Lumineszenztypen in Silicium findet man bei in Rückwärtsrichtung betriebenen pn-Dioden beziehungsweise Solarzellen. Diese Lumineszenz unterscheidet sich fundamental von den oben genannten Lumineszenzmechanismen und wird hier nur zur Abgrenzung grob erläutert. Beim Anlegen einer Rückwärtsspannung an einen pn-Übergang bricht dieser ab einer gewissen Spannung zusammen („breakdown“), und ein Strom fließt durch den eigentlich gesperrten pn-Übergang. Es können zwei prinzipiell unterschiedliche Durchbruchmechanismen, der Lawinendurchbruch („avalanche breakdown“) oder der Zener-Effekt („internal field emission“) stattfinden. An dem Durchbruch des pn-Übergangs entstehen lokal hohe elektrische Spannungen. Dabei wird ein sehr breites Spektrum, vom nahen Infrarot bis in den sichtbaren Bereich, an Strahlung emittiert. Obwohl diese Art der Lumineszenz bereits seit den 1950er Jahren bekannt ist [47], wird der genaue Mechanismus weiter diskutiert. Dabei wird sowohl Rekombinationsstrahlung [48] als auch Bremsstrahlung [49], [50] als Lumineszenzmechanismus in Betracht gezogen. Genutzt werden kann diese Art der Lumineszenz, um Durchbrüche in multikristallinen Solarzellen zu lokalisieren. Das Durchbruchverhalten von Solarzellen ist ebenfalls ein aktuelles Forschungsgebiet im Bereich der Photovoltaik [51].

2.4 Ratengleichungssystem (RGS) zur Beschreibung der Ladungsträger-Rekombination

Um das Rekombinationsverhalten von Defekten in Halbleitern zu untersuchen ist es notwendig, die Besetzungsdynamik der Defektniveaus und der Bänder möglichst realistisch zu beschreiben. Ein System von Ratengleichungen ist dafür besonders gut geeignet. Dabei wird jeder mögliche Übergang in einem erstellten Defektmodell durch eine Ratengleichung beschrieben. Die zeitabhängige numerische Lösung eines solchen Systems aus gewöhnlichen Differentialgleichungen („ODE“) liefert die Besetzung der einzelnen Defektniveaus, der Bänder und die entsprechenden Übergangsraten. Weil die numerische Lösung eines solchen Systems keinerlei Herausforderung für einen aktuellen Arbeitsplatzrechner ist, können praktisch beliebig komplizierte Defektmodelle erstellt werden. Dieses macht sonst übliche Näherungen bei der Beschreibung des Rekombinationsverhaltens von Defekten in Halbleitern überflüssig. Es ist zum Beispiel nicht mehr notwendig thermische Band-Band-Anregung oder thermische Anregung in tiefe Defektniveaus zu vernachlässigen. Auch müssen Vereinfachungen hinsichtlich des Injektionsniveaus nicht mehr berücksichtigt werden. Für diese Arbeit ist die Möglichkeit der Berücksichtigung von direkten Wechselwirkungen zwischen Defektniveaus von besonderer Bedeutung. Nur so lassen sich geeignete Modelle finden, die zu den in 4.7 gezeigten Messergebnissen passen. Ein weiterer entscheidender Vorteil ist der einfache Formalismus mit dem solche Ratengleichungssysteme (RGS) aufgestellt werden können. Dies soll an einem einfachen Beispiel gezeigt werden [52].

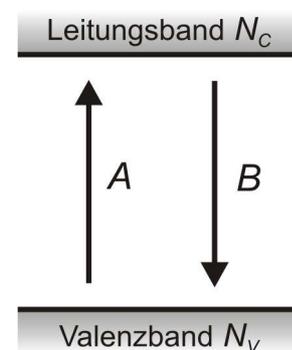


Abbildung 2-7: Einfaches Rekombinationsmodell mit thermischer Band-Band-Anregung und Rekombination.

Beschrieben werden soll ein Modell, in dem nur thermische Band-Band-Anregung A und Band-Band-Rekombination B als mögliche Übergänge berücksichtigt werden (Abbildung 2-7). Die Übergangsraten R zwischen zwei möglichen Energieniveaus kann allgemein so formuliert werden:

$$R = \text{Quellkonzentration} \times \text{Übergangsparameter} \times \text{Zielkonzentration} \quad \text{2-10}$$

Die Zielkonzentration ist dabei die Konzentration an freien Plätzen im Zielniveau. Die Übergangsparameter sind das Produkt aus der thermischen Geschwindigkeit der Ladungsträger v_{th} und des Einfangquerschnittes σ des (Defekt-)Niveaus. Handelt es sich um eine thermische Anregung, muss der energetische Abstand ΔE zwischen beiden Niveaus entsprechend berücksichtigt werden. Betrachtet werden im Folgenden nur Elektronenkonzentrationen und entsprechende Übergänge. Es ist sinnvoll, sich bei der Beschreibung auf eine Ladungsträgersorte zu konzentrieren, um bei komplizierteren Modellen die Übersicht nicht zu verlieren. Die beiden Übergangsraten A und B für Elektronen in Abbildung 2-7 sehen dann nach dem Schema in Gleichung 2-10 so aus:

$$\begin{aligned}
 A &= (N_V - p(t)) \times v_{th} \sigma \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \times (N_C - n(t)) \\
 B &= n(t) \times v_{th} \sigma \times p(t)
 \end{aligned}
 \tag{2-11}$$

In den Gleichungen 2-11 ist p die Löcherkonzentration im Valenzband und n die Elektronenkonzentration im Leitungsband. N_C und N_V sind die entsprechenden Zustandsdichten und E_g der Bandabstand. Die Ausgangskonzentration für die thermische Anregung A ist die Elektronenkonzentration im Valenzband. Diese entspricht der Zustandsdichte N_V vermindert um die Löcherkonzentration p . Die freien Plätze im Leitungsband entsprechen der Zustandsdichte N_C vermindert um die bereits mit Elektronen besetzten Plätze n . Mit diesen beiden Ratengleichungen lässt sich nun das Gleichungssystem zur Beschreibung der Elektronenkonzentration n im Leitungsband und der Löcherkonzentration p im Valenzband aufstellen. Die Konzentrationsänderung in dem jeweiligen Band entspricht der Summe der zufließenden und abfließenden Ladungsträger.

$$\frac{dn(t)}{dt} = A - B \qquad \frac{dp(t)}{dt} = A - B
 \tag{2-12}$$

Bei der numerischen Lösung des Gleichungssystems stellt sich nach einer gewissen Anzahl von Zeitschritten ein Gleichgewicht ein. In diesem Beispiel erhält man die intrinsische Ladungsträgerkonzentration, die bei Raumtemperatur im Fall von Silicium bei etwa $1 \times 10^{10} \text{ 1/cm}^3$ liegt. Zur Analyse der untersuchten strahlenden Übergänge in dieser Arbeit wurde mit einem erweiterten Defektmodell gearbeitet.

Das vollständige in dieser Arbeit verwendete Ratengleichungssystem ist in Abbildung 2-8 skizziert. Alle möglichen Übergänge sind mit Großbuchstaben gekennzeichnet. Neben der thermischen Band-Band-Anregung ist noch ein weiterer Anregungsterm A_0 berücksichtigt, der der Generationsrate entspricht. Die energetische Lage der Defektzustände ist nur beispielhaft eingezeichnet. Die Niveaus können beliebig innerhalb der Bandlücke positioniert werden. Es können bis zu vier verschiedene Defektniveaus betrachtet werden. Auf den ersten Blick erscheint das übertrieben. Allerdings werden die ersten zwei Niveaus bereits benötigt, um die grundlegenden Eigenschaften des untersuchten Siliciums einzustellen. Das erste Niveau repräsentiert die Bordotierung und macht das Material p-leitend. Das zweite Niveau ist ein Rekombinationszentrum, über das eine realistische Ladungsträgerlebensdauer eingestellt wird. Dieses Niveau repräsentiert die in Silicium dominierende Rekombination über Defekte. Damit stehen also nur noch zwei Defektniveaus für die Untersuchung von strahlenden Übergängen zur Verfügung. Zwischen den Niveaus zwei und drei und drei und vier können Übergänge stattfinden. Die Übergänge O und P beschreiben die mögliche Wechselwirkung zwischen den Niveaus zwei und drei. U und V sind die Übergangsraten für eine mögliche Wechselwirkung zwischen den Niveaus drei und vier. Bei den Einfangsquerschnitten, die für jeden Übergang angegeben werden müssen, wird davon ausgegangen, dass diese für Generations- und Rekombinationsprozesse gleich sind. Das heißt für die Prozesse C und D zum Beispiel können keine unterschiedlichen Einfangsquerschnitte eingestellt werden. Das bedeutet, wenn ein Rekombinationspfad über ein Defektniveau erlaubt ist, muss immer auch die entgegen gerichtete thermische Generation erlaubt sein.

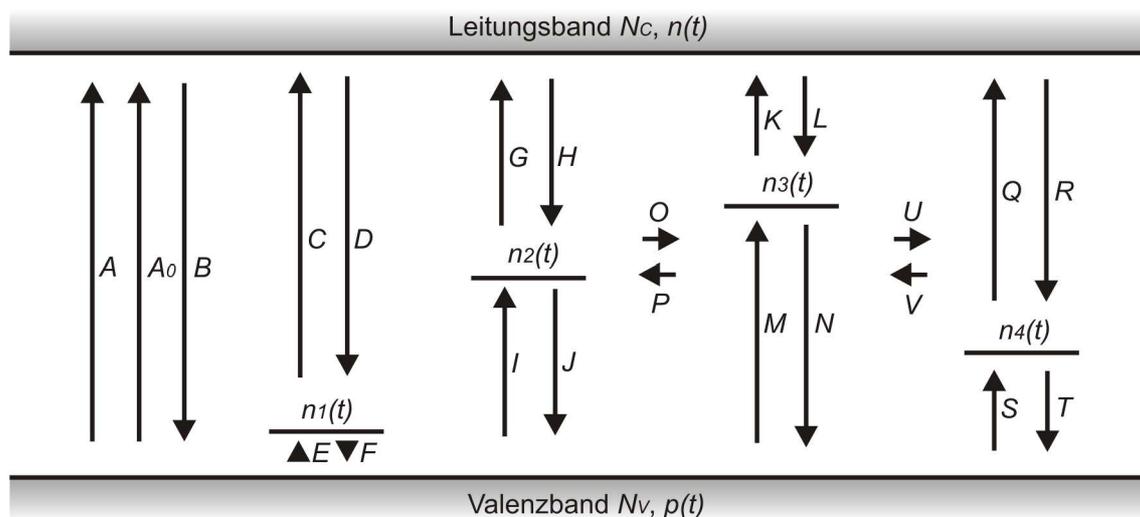


Abbildung 2-8: Das vollständige in dieser Arbeit verwendete Ratengleichungssystem. Die möglichen Übergangsraten sind mit Großbuchstaben und die Ladungsträgerkonzentration mit Kleinbuchstaben gekennzeichnet. Die Lage der Energieniveaus ist variabel und nur beispielhaft eingezeichnet.

Die entsprechenden Ratengleichungen der einzelnen Prozesse und das vollständige Ratengleichungssystem sind im Anhang 6.1 gezeigt. Dieses System wurde in eine komfortable Windows-Anwendung namens „RateTranstions“ implementiert. Die Software wurde in der Programmiersprache Delphi in einer entsprechenden Entwicklungsumgebung geschrieben. Einzelheiten zu dem Programm finden sich im Anhang 6.2.

2.5 Temperaturabhängigkeit von Defektübergängen

Die oben beschriebenen Ratengleichungen werden in dieser Arbeit vor allem zur Analyse der Temperaturabhängigkeit von Lumineszenzübergängen benutzt. Die folgenden Betrachtungen zu der Temperaturabhängigkeit sind aber nicht auf strahlende Rekombinationsprozesse beschränkt, sie gelten genauso für nicht strahlende Prozesse. Betrachtet werden hier die Temperaturabhängigkeiten der Übergangsraten, weil das die mit Lumineszenzuntersuchungen zugängliche Größe ist. Eine Temperaturabhängigkeit der Übergangsraten lässt sich nur beobachten, wenn das entsprechende Defektniveau nicht alleine die Überschussladungsträger-Lebensdauer bestimmt. Ein Rekombinationsprozess kann nur thermisch unterdrückt werden, wenn auch andere effiziente Rekombinationsprozesse möglich sind. Der Band-Band-Übergang ist dafür nicht effizient genug. Nach Gleichung 2-3 ist die Rate an erzeugten Ladungsträgern G immer gleich der Rekombinationsrate R . Wenn Rekombination hauptsächlich nur über ein Niveau möglich ist, wird diese bei jeder Temperatur immer konstant bleiben und hängt nur von der Anregung ab. Über Lumineszenzmessungen kann man deshalb prinzipiell nur die Temperaturabhängigkeit von nicht Lebensdauer bestimmenden Niveaus beobachten. Um die Temperaturabhängigkeit von Lebensdauer bestimmenden Defekten zu untersuchen, muss die Abhängigkeit der Überschussladungsträger-Konzentration gemessen werden und nicht die Rekombinationsrate über das Defektniveau (siehe auch Kapitel 2.2).

An einem Beispiel soll nun die Temperaturabhängigkeit der Rekombinationsrate über ein Defektniveau in der Bandlücke erläutert werden. Das Defektniveau ist 0,15 eV unterhalb der Leitungsbandkante positioniert und die vier möglichen Übergänge sind als A , B , C und D gekennzeichnet (Abbildung 2-9 links). Vernachlässigt man zunächst die thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger und andere Materialparameter, sind nur die thermischen Anregungsprozesse A und C temperaturabhängig. Diese Übergangsraten wachsen exponentiell mit steigender Temperatur entsprechend der Beziehung $\exp(-\Delta E/kT)$. Dies macht sich in einem Temperaturbereich um Raumtemperatur aber nur bemerkbar, wenn ΔE nicht zu groß ist. In diesem Beispiel macht sich nur die exponentielle Zunahme des Prozesses A aufgrund des geringeren Abstandes zum Leitungsband bemerkbar. Die genaue Temperaturabhängigkeit der einzelnen Prozessraten und der Elektronenkonzentration im Defektniveau n_{def} ist in Abbildung 2-9 rechts gezeigt. Aufgrund der exponentiellen Zunahme von Prozess A nimmt die Elektronenkonzentration im Defektniveau immer weiter ab. Die gegenläufigen Prozesse A und B neutralisieren sich. Das Niveau wird thermisch entleert. Damit stehen keine Ladungsträger für den Rekombinationsprozess D mehr zur Verfügung. Die Rekombination von Ladungsträgern über dieses Defektniveau wird so thermisch unterdrückt („thermal quenching“). Wenn die Temperatur hoch genug ist, findet der Prozess D nicht mehr statt. Wenn sich das Defektniveau nicht wie in Abbildung 2-9 unter der Leitungsbandkante sondern oberhalb des Valenzbandes befindet, findet auch ein thermischer Deaktivierungsprozess statt. Dabei wird das Niveau nicht thermisch entleert sondern über den Prozess C mit Ladungsträgern gefüllt. Wenn dann immer mehr Zustände des Niveaus mit Elektronen besetzt werden, stehen keine freien Plätze mehr für den Rekombinationsprozess B zur Verfügung. Auch in diesem Fall kommt die Rekombination von Ladungsträgern über das Defektniveau zum Erliegen.

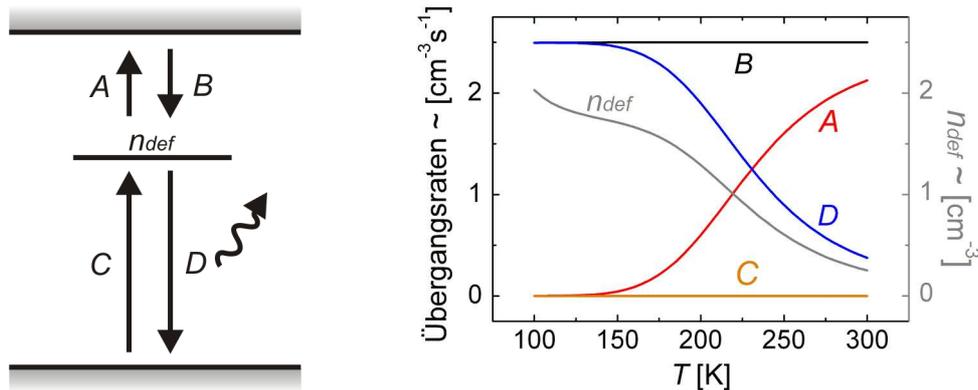


Abbildung 2-9: Skizze der vier möglichen Übergänge A, B, C und D über ein Defektniveau 0,15 eV unterhalb des Leitungsbandes (links). Rechts ist die Temperaturabhängigkeit der vier Übergangsraten und der Elektronenkonzentration im Defektniveau n_{def} gezeigt. Mit steigender Temperatur wird der thermisch angeregte Prozess A immer intensiver und unterdrückt so den Rekombinationsprozess D.

Grundsätzlich werden Rekombinationsprozesse über Defektniveaus in der Bandlücke also mit zunehmender Temperatur unterdrückt. Diese Prozesse sind auch für die grundlegende Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerlebensdauer in den Bändern verantwortlich. Deren Lebensdauer steigt mit zunehmender Temperatur an, wenn die Rekombination über entsprechende Defektniveaus thermisch deaktiviert wird.

Weiterhin wird deutlich, dass man das Rekombinationsverhalten von Defekten in dem Temperaturbereich messen sollte, in dem das Bauelement auch betrieben wird. Silicium-Solarzellen werden in einem Temperaturbereich um Raumtemperatur betrieben. Daher sollten auch die bei Raumtemperatur aktiven Defekte von besonderem Interesse sein. Gerade bei Lumineszenzuntersuchungen werden häufig Tieftemperaturuntersuchungen durchgeführt, mit dem Argument, dass man zahlreichere und intensivere strahlende Übergänge findet. Wenn diese Übergänge aber bei Raumtemperatur deaktiviert sind, findet keine Ladungsträger-Rekombination mehr über das entsprechende Niveau statt. Dieser Defekt ist dann hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften der Solarzelle nicht mehr relevant. Eine Ausnahme wäre eine extrem hohe Defektkonzentration im Bereich der Basisdotierung. Wenn ein solcher Defekt zum Beispiel in p-Silicium durch thermisches Füllen deaktiviert wird, würde dies zu einer zusätzlichen Dotierung führen. Dem Autor ist nicht bekannt, dass ein solches Verhalten in Silicium beobachtet worden ist.

Aus den oben beschriebenen Prozessen ergibt sich die grundlegende Temperaturabhängigkeit eines Rekombinationsprozesses über ein Defektniveau (Kurve D in Abbildung 2-9). Der Intensitätsverlauf entspricht näherungsweise der Besetzungsänderung des Defektniveaus mit Ladungsträgern. In Anlehnung an die Fermi-Dirac-Funktion (Gleichung 2-22), die die Besetzung von Energieniveaus beschreibt, wird die Temperaturabhängigkeit von Rekombinationsprozessen von Gleichung 2-13 wiedergegeben.

$$I(T) = \frac{I(0)}{1 + b \cdot \exp(-E_a / kT)}$$

2-13

Darin ist b ein Parameter, der die Starttemperatur des Deaktivierungsprozesses bestimmt, k die Boltzmannkonstante und E_a die Aktivierungsenergie. Die Aktivierungsenergie ist der Abstand des Niveaus zu der entsprechenden Bandkante. Obwohl der Prozess entsprechend dieses Abstandes eigentlich thermisch deaktiviert wird, wird diese Energie im Allgemeinen als Aktivierungsenergie bezeichnet. Wenn man die Deaktivierung von Prozess D als Aktivierung von Prozess A betrachtet, passt der Begriff Aktivierungsenergie besser ins Bild. Der temperaturabhängige Intensitätsverlauf $I(T)$ wird durch die beiden Parameter b und E_a beschrieben, deren Einfluss in Abbildung 2-10 verdeutlicht ist. Die Aktivierungsenergie, also der Abstand zur Bandkante bestimmt zum Einen die Starttemperatur, bei der die Deaktivierung einsetzt. Je tiefer das Niveau sich in der Bandlücke befindet umso höher ist auch die Starttemperatur. Zum Anderen bestimmt E_a die Steigung der Deaktivierung. Dieser Effekt wird genutzt, um aus temperaturabhängigen Daten den Abstand zum entsprechenden Band zu bestimmen. Der Parameter b beeinflusst nur die Starttemperatur der thermischen Deaktivierung.

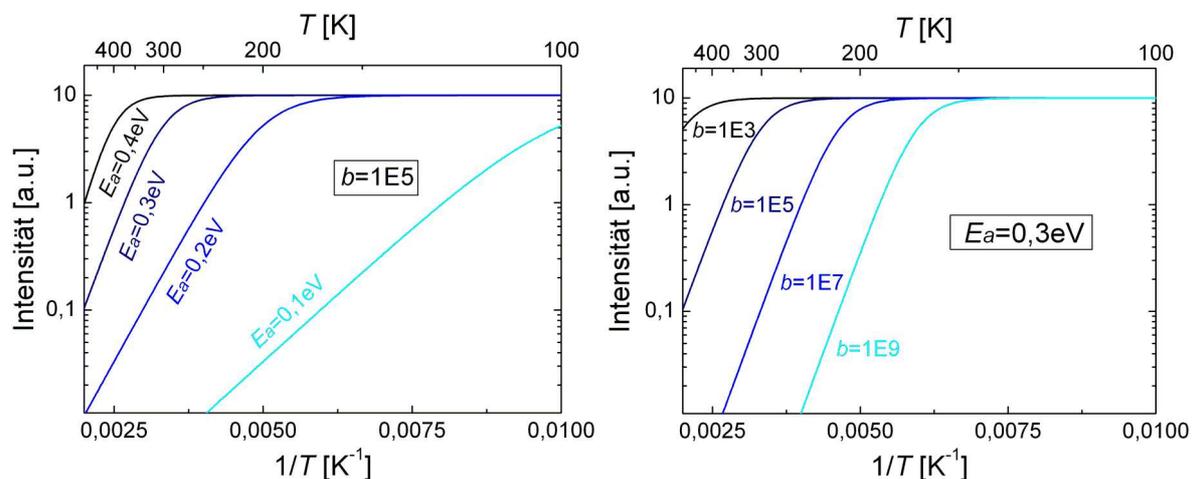


Abbildung 2-10: Einfluss der Aktivierungsenergie E_a (links) und des Parameters b (rechts) auf den temperaturabhängigen Intensitätsverlauf eines thermisch deaktivierten Defektübergangs nach Gleichung 2-13. Die Steigung der Intensitätsabnahme wird durch E_a bestimmt. Bei welcher Temperatur dieser Prozess einsetzt, wird sowohl durch E_a als auch durch den Parameter b bestimmt.

Leider beeinflussen aber auch noch andere temperaturabhängige Materialeigenschaften des Siliciums das Temperaturverhalten von Rekombinationsprozessen. Dazu gehören insbesondere die Temperaturabhängigkeiten der Zustandsdichten in den Bändern, der Silicium-Bandlücke und die thermischen Geschwindigkeiten der Ladungsträger. Deshalb liefert ein Anpassen von Gleichung 2-13 an temperaturabhängige Messdaten nicht den richtigen Bandabstand des Defektniveaus. In dem hier verwendeten Ratengleichungssystem wird der Einfluss dieser temperaturabhängigen Materialparameter berücksichtigt. Die Temperaturabhängigkeiten der Zustandsdichten werden nach Gleichung 2-14 angenähert.

$$N_{c,v}(T) = N_{c,v}(300K) \left(\frac{T}{300K} \right)^{3/2} \quad \text{2-14}$$

Darin ist $N_{C,V}(300\text{K})$ die entsprechende Zustandsdichte bei Raumtemperatur. Die Werte für $N_{C,V}(300\text{K})$ wurden aus [53] übernommen. Die Näherung nach Gleichung 2-14 wird unter anderem auch in der weit verbreiteten Simulationssoftware PC1D verwendet. Man geht dabei von idealisierten parabolischen Bändern aus. Aus der realen Bandstruktur von Silicium ergibt sich eine weitere Temperaturabhängigkeit von N_C und N_V durch die Temperaturabhängigkeit der effektiven Massen der Ladungsträger. Der zusätzliche Einfluss der Temperaturabhängigkeit der effektiven Massen wird in [54] gezeigt. Die Abweichungen der Näherung nach Gleichung 2-14 in dem hier interessanten Temperaturbereich von 100-300 K sind danach gering und vernachlässigbar.

$$E_G(T) = E_G(0) - \frac{T^2 \alpha}{T + \beta} \quad \mathbf{2-15}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Silicium-Bandlücke wird nach Gleichung 2-15 angenähert [55]. Die beiden Koeffizienten α und β betragen $\alpha=4,73\text{E-}4$ eV/K und $\beta=636$ K, die Bandlücke bei 0 K beträgt $E_G(0)=1,17$ eV. Ein zusätzlicher Einfluss der Dotierung auf die Bandlücke wird nach den Betrachtungen in [54] vernachlässigt. Die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke hat zur Folge, dass auch der Abstand von Defektniveaus zu den Bandkanten temperaturabhängig wird. Während die Temperaturabhängigkeit der Siliciumbandlücke gut untersucht ist, existieren nur sehr wenige Daten zur temperaturabhängigen Lage von Defektzuständen. Deren Temperaturverhalten ist nach Kenntnis des Autors weitgehend unbekannt. Deshalb werden hier die prinzipiellen Möglichkeiten beschrieben, um zu erläutern welches Modell in dieser Arbeit benutzt wird. Es gibt grundsätzlich drei Möglichkeiten bei der Behandlung von Defektniveaus.

(1) Die Position in der Bandlücke bleibt konstant und die Bandkanten nähern sich entsprechend ihres Temperaturverhaltens. Diese Variante hat den Nachteil, dass Defektniveaus bei erhöhten Temperaturen die Bandlücke verlassen können und sich dann im Leitungs- beziehungsweise Valenzband befinden. Bei Variante (2) wird ein konstanter Abstand zu einer Bandkante festgelegt. Hier besteht die Schwierigkeit darin, zu entscheiden, welcher der beiden Abstände konstant bleibt. Weiterhin muss bei einem konstanten Abstand die Energie des zweiten Übergangs dann der Abnahme der Bandlückenenergie folgen. Außerdem können hier wie bei Variante (1) ebenfalls Defektniveaus die Bandlücke verlassen. Variante (3) geht von konstanten relativen Abständen von Defektniveaus zu den Bandkanten aus. Das Verhältnis der Abstände zum Leitungs- und Valenzband bleibt konstant. Ein Niveau in der Bandmitte verbleibt so für alle Temperaturen in der Mitte. Hierbei können Defektzustände die Bandlücke nicht verlassen.

Experimentelle Daten in [56] haben gezeigt, dass die Temperaturabhängigkeit der Energie eines strahlenden Defektübergangs in multikristallinem Silicium schwächer ist als die der Bandlücke. Variante (2) mit einem konstanten Abstand des Defektniveaus kann so ausgeschlossen werden. Weitere physikalische Gründe für eine Entscheidung zwischen Variante (1) und (3) sind dem Autor nicht bekannt. In dieser Arbeit wird deshalb die einfachere in ein entsprechendes Programm zu integrierende Variante (3) verwendet, bei der kein Defektniveau die Bandlücke verlassen kann. Daraus ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit der absoluten Positionen von Defektniveaus in der Bandlücke E_{Def} nach Gleichung 2-16.

$$E_{Def}(T) = E_{Def}(300K) \frac{E_G(T)}{E_G(300K)} \quad \text{2-16}$$

$E_G(T)$ ist dabei der temperaturabhängige Bandabstand. Entsprechend werden auch die absoluten Abstände von Defektniveaus zu den Bandkanten temperaturabhängig. Daher sollte bei der Positionsangabe von Defektniveaus die Temperatur eigentlich mit angegeben werden. Alle in dieser Arbeit angegebenen Positionen von Defektniveaus entsprechen dem Wert bei 300 K, wenn es nicht anders gekennzeichnet ist.

Erstaunlicherweise wird der Temperaturabhängigkeit von Defektniveaus in der Literatur wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Selbst in sehr umfangreichen Werken zur temperaturabhängigen Lebensdauerermessung [54], wird nicht deutlich gemacht, welche der drei möglichen Varianten benutzt wird. Dabei sind außer bei Variante (2) immer beide Abstände eines Defektniveaus zu den Bandkanten temperaturabhängig. Ein lineares Anpassen nach Arrhenius von temperaturabhängigen Daten kann nicht die passenden Aktivierungsenergien liefern, wenn diese selber temperaturabhängig sind. In Gleichung 2-13 müsste nach den obigen Betrachtungen also eigentlich $E_a(T)$ stehen.

$$v_{th} = \sqrt{\frac{3kT}{m^*}} \quad \text{2-17}$$

Weiterhin wird die thermische Geschwindigkeit der freien Ladungsträger nach Gleichung 2-17 beschrieben. Darin ist k die Boltzmann Konstante und m^* eine effektive Ladungsträgermasse von $0,258 m_{elektron}$. Aufgrund der Zunahme der thermischen Geschwindigkeit mit der Temperatur werden Rekombinationsprozesse mit steigender Temperatur intensiver. Dieser Effekt wirkt also entgegengesetzt zu der weiter oben beschriebenen thermischen Deaktivierung von Defektniveaus. Die Temperaturabhängigkeit der thermischen Geschwindigkeit ist aber schwächer als die eines thermischen Deaktivierungsprozesses. Die thermische Deaktivierung ist aufgrund der exponentiellen Temperaturabhängigkeit der dominierende Mechanismus, wenn die entsprechende Starttemperatur erreicht wird.

In dem folgenden Abschnitt soll an einem Beispiel gezeigt werden, welchen Einfluss die Temperaturabhängigkeiten der verschiedenen Materialparameter auf die bestimmte Aktivierungsenergie aus temperaturabhängigen Daten haben. Dazu wird neben dem Basismodell, bestehend aus der Bordotierung in Höhe von $1,5E16 \text{ cm}^{-3}$ und einem Rekombinationszentrum in der Bandmitte (N_{Rek}) ein weiteres Defektniveau $0,15 \text{ eV}$ unterhalb der Leitungsbandkante platziert (N_{Def}). Dieses Niveau wird thermisch entleert und die Temperaturabhängigkeit der Rekombinationsrate über dieses Niveau beobachtet (Prozess D in Abbildung 2-9). Die Ergebnisse der Simulation sind in Abbildung 2-11 gezeigt.

Durch die Temperaturabhängigkeit der Materialparameter ändert sich auch das Temperaturverhalten von Defektübergängen. Den größten Einfluss hat dabei die Zunahme der Zustandsdichten in den Bändern mit steigender Temperatur. Weiterhin macht sich die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke und die daraus folgende Temperaturabhängigkeit der Position des Defektniveaus bemerkbar. Wenn man den Abstand des Defektniveaus zu der Bandkante nach der oben beschriebenen, unwahrscheinlichen Variante (2) konstant lassen würde (E_a konstant), entfielen diese Abhängigkeit.

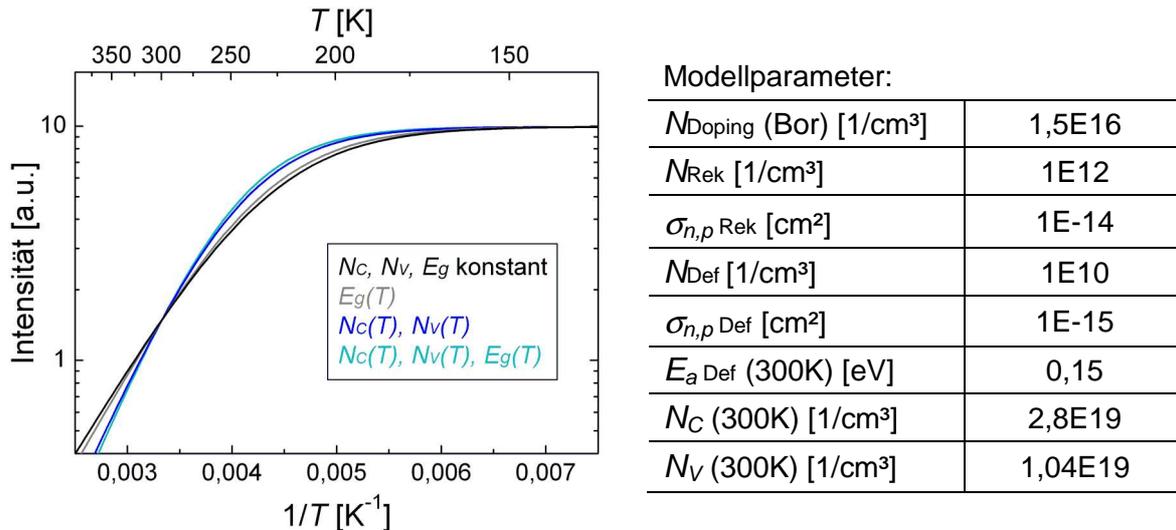


Abbildung 2-11: Einfluss der Temperaturabhängigkeit der Bandlücke E_g und der Zustandsdichten N_C und N_V in den Bändern auf die Intensität eines thermisch deaktivierten Rekombinationsprozesses über ein Defektniveau bei $E_C - 0,15\text{eV}$. Aufgrund von identischen Eingabeparametern für Raumtemperatur schneiden sich die Kurven bei 300 K.

In dem hier benutzten Modell von konstanten relativen Bandabständen ändert sich die Aktivierungsenergie E_a außerdem in Abhängigkeit von der Tiefe des Defektniveaus. Je tiefer das Niveau in der Bandlücke liegt, umso größer ist die absolute Änderung der Aktivierungsenergie. Die graue Kurve in Abbildung 2-7 würde also noch stärker von dem Fall temperaturunabhängiger Materialparameter abweichen (schwarze Kurve), wenn das Niveau sich tiefer in der Bandlücke befinden würde. Bei sehr flachen Niveaus wird die temperaturabhängige absolute Änderung von E_a nach Variante (3) klein und vernachlässigbar. Die Temperaturabhängigkeit der thermischen Geschwindigkeit nach Gleichung 2-17 hat keinen Einfluss auf die Intensitätsverläufe in Abbildung 2-11 und ist deshalb nicht gezeigt. Die wesentlichen Faktoren, die den temperaturabhängigen Intensitätsverlauf eines thermisch deaktivierten Rekombinationsprozesses beeinflussen, sind die Temperaturabhängigkeiten der Zustandsdichten und der Bandlücke. Insgesamt führen die temperaturabhängigen Materialgrößen zu deutlichen Abweichungen im Vergleich zum Fall mit konstanten Materialparametern. Um dies zu quantifizieren, wurden aus den berechneten Intensitätsverläufen in Abbildung 2-11 mit verschiedenen Modellen die Aktivierungsenergien bestimmt und verglichen. Neben dem in Gleichung 2-13 gezeigten einfachen Modell wurde der temperaturabhängige Intensitätsverlauf noch nach Gleichung 2-18 angepasst.

$$I(T) = \frac{I(0)}{1 + bT^{3/2} \exp(-E_a / kT)} \quad \text{2-18}$$

Gleichung 2-18 wurde unter anderem auch in [57] verwendet. Sie unterscheidet sich nur durch den temperaturabhängigen Faktor $T^{3/2}$ im Nenner von Gleichung 2-13. Der Term $T^{3/2}$ berücksichtigt zusätzlich die Temperaturabhängigkeit der Zustandsdichten in den Bändern. Da ein Abstand von $E_C - 0,15\text{eV}$ bei 300 K im Ratengleichungssystem eingestellt worden ist, ist dies der Zielwert, den eine Kurvenanpassung liefern sollte.

E_a in eV nach	alles konstant	$v_{th}(T)$	$E_g(T)$	$N_{C,V}(T)$	alles T -abhängig
2-13	0,1500	0,1498	0,1594	0,1837	0,1934
2-18	0,1172	0,1171	0,1265	0,1501	0,1596

Tabelle 2-1: Vergleich von nach Gleichung 2-13 und Gleichung 2-18 bestimmten Aktivierungsenergien aus berechneten Intensitätsverläufen entsprechend des in Abbildung 2-11 gezeigten Modells. Bei den Rechnungen sind die temperaturabhängigen Materialparameter nicht (alles konstant), jeweils einzeln oder komplett (alles T -abhängig) berücksichtigt worden. Die Anpassung der beiden Gleichungen erfolgte jeweils im Temperaturbereich von 100-300 K. Im RGS-Modell war eine Aktivierungsenergie von 0,15 eV eingestellt. Weder Gleichung 2-13 noch Gleichung 2-18 liefern diesen Wert, wenn alle Temperaturabhängigkeiten im Modell berücksichtigt werden (rechte Spalte).

Wenn keiner der Materialparameter temperaturabhängig ist, liefert Gleichung 2-13 wie erwartet die richtige Aktivierungsenergie. Die thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger v_{th} hat praktisch keinen Einfluss auf den Intensitätsverlauf und die bestimmte Aktivierungsenergie. Der Einfluss der temperaturabhängigen Zustandsdichten auf den Intensitätsverlauf ist dagegen erheblich. In Gleichung 2-18 ist die Temperaturabhängigkeit der Zustandsdichten zusätzlich berücksichtigt. Wenn nur N_C und N_V temperaturabhängig sind, liefert Gleichung 2-18 deshalb die passende Aktivierungsenergie. Wenn dies nicht berücksichtigt wird (Gleichung 2-13), überschätzt man den Abstand des Defektes zum Band um mehr als 20%. Gleichung 2-18 liefert deshalb wesentlich genauere Werte für E_a als Gleichung 2-13 und ist in jedem Fall vorzuziehen. In realem Silicium sind aber alle Materialparameter temperaturabhängig. Deshalb wird in diesem Fall auch mit Gleichung 2-18 die Aktivierungsenergie um etwa 7 % überschätzt. Wie bereits oben erwähnt, hängt dieser Wert von der Tiefe des Niveaus in der Bandlücke ab. Bei einem Abstand von 0,1 eV würde man die Aktivierungsenergie um etwa 5 % überschätzen, bei einem Abstand von 0,2 eV um etwa 8 %.

Insgesamt beschreibt das in dieser Arbeit entwickelte und in Kapitel 2.4 vorgestellte Ratengleichungssystem das Temperaturverhalten von Defektübergängen sehr realistisch. Darin sind alle oben beschriebenen Temperaturabhängigkeiten berücksichtigt. Deshalb werden die in dieser Arbeit ermittelten Aktivierungsenergien auch darüber bestimmt und nicht über Gleichung 2-18 angenähert. Die weit reichenden Möglichkeiten des Ratengleichungssystems sollen in dem folgenden Kapitel angerissen werden.

2.6 Vergleich des RGS dieser Arbeit mit Lebensdauer-Analysen nach Shockley, Read und Hall.

Die Ladungsträger-Rekombination über Defektniveaus in Halbleitern wird oft auch als Shockley-Read-Hall-(SRH)-Rekombination bezeichnet. Diese Autoren haben bereits 1952 die Ladungsträger-Rekombination über ein Defektniveau in der Bandlücke mittels Ratengleichungen beschrieben und analysiert [23], [24]. Dabei wurde auch die Überschussladungsträger-Lebensdauer definiert, die ein Maß für die Konzentration und die Rekombinationsaktivität des entsprechenden Defektes ist (Gleichung 2-4). Oft nennt man diese Lebensdauer deshalb auch SRH-Lebensdauer τ_{SRH} . Die Bedeutung dieser Lebensdauer wurde bereits in Kapitel 2.2 erläutert. Aus der detaillierten Analyse der Ratengleichungen ergab sich eine Verbindung zwischen τ_{SRH} und verschiedenen Materialparametern. Der vollständige von den Autoren beschriebene Zusammenhang ist in Gleichung 2-19 gezeigt. Heutzutage wird die Ladungsträger-Rekombination häufig auf Grundlage dieser Analysen beschrieben und die Lösung entsprechender Gleichungssysteme umgangen. In diesem Kapitel soll gezeigt werden, dass das hier verwendete RGS für ein einfaches Defektmodell die gleichen Ergebnisse liefert wie die Analysen von SRH. Weiterhin soll deutlich werden, dass die Temperaturabhängigkeit von Rekombinationsvorgängen sehr komplex ist. Es ist daher sinnvoll, entsprechende Gleichungssysteme vollständig zu lösen und nicht mit vereinfachten Lösungen zu arbeiten.

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{p0}(n_0 + n_1 + \Delta n) + \tau_{n0}(p_0 + p_1 + \Delta p)}{n_0 + p_0 + \Delta n} \quad \text{2-19}$$

$$\text{mit} \quad \tau_{n0} = 1/\sigma_n v_{th} N_D \quad \tau_{p0} = 1/\sigma_p v_{th} N_D \quad \text{2-20}$$

$$\text{und} \quad n_1 = N_C \exp((E_D - E_C)/kT) \quad p_1 = N_V \exp((E_V - E_D)/kT) \quad \text{2-21}$$

In Gleichung 2-19 sind n_0 und p_0 die Ladungsträgerkonzentrationen ohne Anregung, Δn und Δp die angeregten Überschussladungsträger-Konzentrationen, n_1 und p_1 die so genannten SRH-Ladungsträgerdichten und τ_{n0} und τ_{p0} die so genannten SRH-Lebensdauern. In den Gleichungen 2-20 und 2-21 sind $\sigma_{n,p}$ die jeweiligen Einfangsquerschnitte, v_{th} die thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger, N_D die Defektkonzentration, $N_{C,V}$ die Zustandsdichten in den Bändern, E_D die Lage des Defektes in der Bandlücke und $E_{C,V}$ die Positionen der Bandkanten.

Eine detaillierte Analyse hat gezeigt, dass es in vielen Fällen gar nicht notwendig ist, die komplette Gleichung 2-19 zu lösen. Oft lässt sich die SRH-Lebensdauer aus nur wenigen Defekt- und Materialparametern bestimmen. Die unterschiedlichen Vereinfachungen von Gleichung 2-19 sind in Tabelle 2-2 zusammengestellt. Generell werden nur Rekombinationszentren behandelt, so dass $\Delta n = \Delta p$ gilt. Eine übliche Vereinfachung ist weiterhin die Annahme von kleinen Überschussladungsträger-Konzentrationen bei Niedriginjektion. Es gilt dann $\Delta n \ll n_0 + p_0$ und Δn kann vernachlässigt werden (SRH 1). Weiterhin geht man bei Dotierung davon aus, dass die Konzentration von Ladungsträgern in einem Band viel größer als in dem anderen ist. In einem p-dotierten Halbleiter gilt dann $p_0 \gg n_0$ und n_0 kann zusätzlich vernachlässigt werden (SRH 2).

Annahmen	Vereinfachung	Bezeichnung
$\Delta n \ll n_0 + p_0$	$\tau_{SRH} \approx \tau_{n0} \left[\left(\frac{p_0 + p_1}{p_0 + n_0} \right) + k \left(\frac{n_0 + n_1}{p_0 + n_0} \right) \right]$	SRH 1
$\Delta n \ll n_0 + p_0$ $p_0 \gg n_0$	$\tau_{SRH} \approx \tau_{n0} \left[\left(1 + \frac{p_1}{p_0} \right) + k \frac{n_1}{p_0} \right]$	SRH 2
$\Delta n \ll n_0 + p_0$ $p_0 \gg n_0$ $n_1 \gg p_1$	$\tau_{SRH} \approx \tau_{n0} \left(1 + k \frac{n_1}{p_0} \right)$	SRH 3
$\Delta n \ll n_0 + p_0$ $p_0 \gg n_0$ $p_1 \gg n_1$	$\tau_{SRH} \approx \tau_{n0} \left(1 + \frac{p_1}{p_0} \right)$	SRH 4

Tabelle 2-2: Verschiedene Vereinfachungen der nach Gleichung 2-19 bestimmten SRH-Lebensdauer. Der Faktor k ist das Verhältnis der Einfangsquerschnitte σ_n/σ_p für Elektronen und Löcher.

Bei der Beschreibung von Temperaturabhängigkeiten sind die exponentiellen Terme n_1 und p_1 von Bedeutung. Sie geben die in Kapitel 2.5 erläuterte thermische Deaktivierung von Defektniveaus wieder. Auch dabei können weitere Vereinfachungen vorgenommen werden. Wenn sich ein Defektniveau näher am Leitungsband befindet, wächst n_1 viel schneller als p_1 und p_1 kann dann vernachlässigt werden (SRH 3). Bei einem Defekt, der näher an der Valenzbandkante liegt, ist das umgekehrt (SRH 4).

Anhand eines Beispiels wird nun gezeigt, welchen Einfluss die verschiedenen Annahmen auf die berechneten temperaturabhängigen Lebensdauern haben. Verglichen werden die Ergebnisse mit denen des in dieser Arbeit verwendeten Ratengleichungssystems, in dem keine der oben erläuterten Vereinfachungen berücksichtigt ist. Berechnet wurden die temperaturabhängigen Lebensdauern für interstitielles Eisen (Fe_i). Für diesen gut untersuchten Defekt in Silicium sind alle notwendigen Defektparameter, die Position in der Bandlücke und die Einfangsquerschnitte, bekannt. Die Berechnung der Überschussladungsträger-Lebensdauer aus dem RGS erfolgte nach deren Definition $\tau \equiv \Delta n/G$ (Gleichung 2-4). Für die Bestimmung der Lebensdauer nach Gleichung 2-19 und den in Tabelle 2-2 aufgelisteten Varianten wurden die entsprechenden temperaturabhängigen Ladungsträgerkonzentrationen n_0 , p_0 , Δn und Δp aus dem RGS übernommen. Unterschiedliche Ergebnisse zwischen RGS und SRH 1-4 sind deshalb nur auf die Vereinfachungen zurückzuführen und systematische Fehler. Alle weiteren temperaturabhängigen Materialgrößen wurden wie in Kapitel 2.5 beschrieben berücksichtigt. Lediglich die Position des Fe_i – Niveaus bleibt temperaturunabhängig bei $E_V+0,38$ eV. Die benutzten Defekt- und Materialparameter sind in Tabelle 2-3 aufgelistet. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Abbildung 2-12 gezeigt.

N_V [1/cm ³]	1,04 E19	E_{Fe} [eV]	$E_V+0,38$
N_C [1/cm ³]	2,8 E19	N_{Fe} [1/cm ³]	5 E11
N_{dop} [1/cm ³]	1,5 E16	σ_n [cm ²]	4 E-14
G [1/cm ³ s]	1 E17	σ_p [cm ²]	7,2 E-17

Tabelle 2-3: Material- und Defektparameter der in Abbildung 2-12 gezeigten Rechnungen. Die Defektparameter entsprechen denen von interstitiellem Eisen in Silicium.

Zwei wesentliche Einflüsse auf die temperaturabhängige Lebensdauer sind erkennbar. Im Bereich von 100 bis etwa 450 K macht sich zunächst die Temperaturabhängigkeit der thermischen Geschwindigkeit bemerkbar. Hier ist die Überschussladungsträger-Lebensdauer proportional zu $T^{1/2}$ (Gleichung 2-17). Ab etwa 450 K wird das Defektniveau des interstitiellen Eisens dann thermisch gefüllt und so deaktiviert. Die Trägerlebensdauer nimmt dadurch exponentiell zu. Dieser exponentielle Einfluss ist dann dominierend.

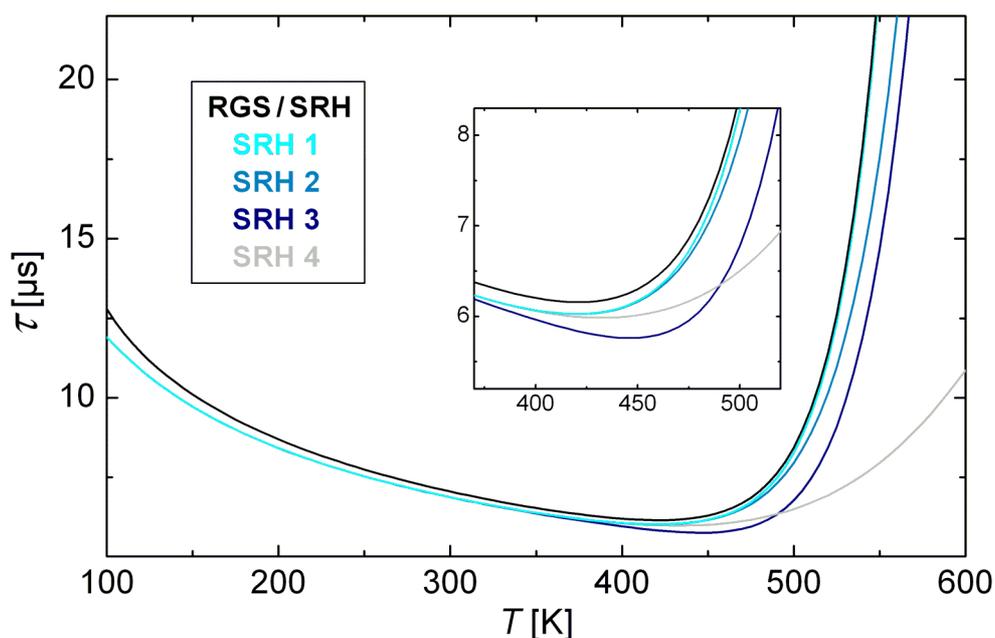


Abbildung 2-12: Berechnete Temperaturabhängigkeiten der Überschussladungsträger-Lebensdauer für p-Silicium mit einer Fe_i Konzentration von $5E11$ 1/cm³. Die schwarze Kurve zeigt die Ergebnisse des in dieser Arbeit benutzten RGS und die nach SRH (Gleichung 2-19) bestimmten Lebensdauern. Die beiden Methoden liefern identische Ergebnisse. Weiterhin sind die Ergebnisse der vier vereinfachten Varianten SRH1-4 von Gleichung 2-19 eingezeichnet, um die entsprechenden Abweichungen vom vollständigen Modell zu verdeutlichen.

Die schwarze Kurve in Abbildung 2-12 zeigt die Ergebnisse des Ratengleichungssystem dieser Arbeit (RGS) und der Lebensdauerberechnung nach dem vollständigen SRH-Modell (Gleichung 2-19). Beide Methoden liefern identische Ergebnisse im gezeigten Temperaturbereich. Die relativen Abweichungen liegen unterhalb von einem Prozent. Die Annahme von Niedriginjektion (SRH 1, hellblaue Kurve) hat kaum Einfluss auf die Lebensdauerberechnung, wenn die thermische Deaktivierung ab etwa 450 K einsetzt.

Bei niedrigeren Temperaturen führt dies aber zu einer leichten Unterschätzung der Trägerlebensdauer. Diese Unterschätzung zeigt sich dann auch bei den weiter vereinfachten Modellen. In dem niedrigen Temperaturbereich liefern SRH 1-4 die gleichen Ergebnisse. In dem RGS wurde mit einer Generationsrate von $1E17 \text{ 1/cm}^3\text{s}$ gerechnet. Daraus ergibt sich eine Überschussladungsträger-Konzentration von etwa $\Delta n \approx 7E11 \text{ 1/cm}^3$ im Leitungsband bei Raumtemperatur. Diese ist also um mehr als vier Größenordnungen kleiner als n_0+p_0 , was im Bereich der Dotierung von $1,5E16 \text{ 1/cm}^3$ liegt. Trotzdem führt die Vereinfachung $\Delta n \ll n_0+p_0$ noch zu Abweichungen bei der Lebensdauerberechnung. Die Abweichungen nehmen bei sehr niedrigen Temperaturen leicht zu, weil die Störstellen der Dotierung nicht mehr vollständig ionisiert sind. In diesem Bereich wird p_0 temperaturabhängig, was bei SRH 1-4 auch nicht mehr berücksichtigt wird.

Die Vernachlässigung von n_0 bei p-Dotierung führt zu einer später einsetzenden thermischen Deaktivierung (SRH 2, blaue Kurve). Die Temperaturen bei der thermischen Deaktivierung von Eisen sind so hoch, dass sich die zunehmende intrinsische Leitfähigkeit bemerkbar macht. Dieser Effekt wird von SRH 2 und den folgenden vereinfachten Gleichungen nicht mehr richtig wiedergegeben. Die letzten beiden Annahmen betreffen die SRH-Ladungsträgerdichten n_1 und p_1 . Weil das Energieniveau von interstitiellem Eisen näher am Valenzband liegt, sollte $p_1 \gg n_1$ gelten (SRH 4). Allerdings liegt das Defektniveau von Fe_i relativ tief in der Bandlücke und hat außerdem noch asymmetrische Einfangsquerschnitte. Daher führt die Vernachlässigung sowohl von n_1 als auch von p_1 zu weiteren Ungenauigkeiten. Bei interstitiellem Eisen würde SRH 3 die temperaturabhängige Ladungsträgerlebensdauer sogar besser beschreiben als SRH 4.

Zusammengefasst zeigen diese Betrachtungen, dass das hier verwendete RGS genauso wie Gleichung 2-19 (SRH) Rekombinationsvorgänge sehr realistisch beschreibt. Weitere Annahmen und Vereinfachung von Gleichung 2-19 führen zu zusätzlichen Ungenauigkeiten. Wenn man das Verhalten eines Defektes nur bei Raumtemperatur schätzen möchte, genügt auch die sehr einfache Gleichung 2-20 mit $\tau \approx \tau_{n0}$. Das temperaturabhängige Verhalten von Rekombinationsvorgängen ist aber selbst in einfachen Fällen (interstitielles Eisen in Silicium) sehr komplex und wird nur von der vollständigen SRH-Gleichung 2-19 wiedergegeben. In dem Fall kann man auch gleich das dahinter stehende Ratengleichungssystem numerisch lösen, wie es in dieser Arbeit gemacht worden ist. Damit können alle Temperaturabhängigkeiten berücksichtigt werden. Weiterhin kann das Problem der Bestimmung der in Gleichung 2-19 eingehenden Ladungsträgerkonzentrationen umgangen werden. In dem RGS braucht man neben den Defekt- und Materialparametern lediglich die Generationsrate als Eingabeparameter. Man muss also nur wissen, mit wie viel Licht oder Strom Ladungsträger angeregt werden. Als Lösung bekommt man automatisch alle Ladungsträgerkonzentrationen und Übergangsraten des Systems. Die Überschussladungsträger-Konzentration Δn und die sich daraus ergebende Lebensdauer ist ebenfalls Teil der Lösung. Diese Ergebnisse sind auch noch zeitabhängig, was zusätzlich die Interpretation von zeitabhängigen Messwerten ermöglicht.

2.7 Spezielle elektrische Eigenschaften von Korngrenzen

Aus der erhöhten Defektdichte an Korngrenzen ergeben sich besondere elektrische Eigenschaften. Zum Einen ist die Rekombinationsaktivität an Korngrenzen in der Regel höher als im Volumen des Kristalls. Diese Ladungsträger-Rekombination über Rekombinationszentren ist bereits in Kapitel 2.2 beschrieben worden. Weiterhin stehen durch die höhere Defektdichte an Korngrenzen mehr Zustände in der Bandlücke zur Verfügung, die mit Ladungsträgern besetzt werden können. Aus der möglichen Besetzung dieser Korngrenzenzustände können sich weitere elektrische Eigenschaften von Korngrenzen ergeben. Wie diese Besetzung erfolgt hängt von dem Störstellentyp (Donator oder Akzeptor) und den Wechselwirkungen mit den Bändern ab. Aufgrund der Vielzahl von möglichen Defekten an Korngrenzen sind diese Eigenschaften zunächst unbekannt. Energetisch liegen diese Korngrenzenzustände etwa in der Mitte der Bandlücke und können in höheren Konzentrationen, als es für Defekte im Volumen üblich ist, vorkommen [58]. In diesem Kapitel wird zunächst erläutert, wie die Besetzung von Zuständen in der Bandlücke beschrieben wird. Im Anschluss soll an einigen Beispielen gezeigt werden, welche Korngrenzenzustände diese Besetzung besonders beeinflussen. Weiterhin wird diskutiert, inwieweit dies die Ergebnisse dieser Arbeit betrifft.

Die Besetzung der Bänder und Defektniveaus mit Ladungsträgern kann mit der Fermi-Dirac-Funktion beschrieben werden. $F(E)$ gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Zustand der Energie E besetzt wird.

$$F(E) = \left(1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) \right)^{-1} \quad \text{2-22}$$

Darin ist k die Boltzmann Konstante, T die Temperatur und E_F die Fermi-Energie. Die Fermi-Energie ist diejenige Energie, bei der Zustände halb besetzt sind. Sie ist der entscheidende Parameter, um die Besetzung von Energieniveaus zu beschreiben. In p-dotiertem Silicium mit einer Akzeptorkonzentration von $1,5 \cdot 10^{16} \text{ 1/cm}^3$ liegt E_F $0,195 \text{ eV}$ über der Valenzbandkante. Defektzustände bei dieser Position wären zur Hälfte mit Elektronen besetzt. Unterhalb von E_F steigt die Wahrscheinlichkeit der Besetzung von Zuständen mit Elektronen stark an und oberhalb nimmt diese Wahrscheinlichkeit schnell ab. Die Bor-Störstellen bei $E_V + 0,045 \text{ eV}$ sind bei Raumtemperatur in p-Silicium praktisch vollständig mit Elektronen besetzt, während sich im Leitungsband keine Elektronen befinden. Die Fermi-Energie ist immer so positioniert, dass die Summe der negativen und positiven Ladungen in allen Zustandsniveaus null ergibt und Ladungsneutralität vorherrscht. Diese Position ergibt sich aus den möglichen Zuständen für Ladungsträger in den Bändern und der Bandlücke. Eine hohe Konzentration von zusätzlichen Zuständen in der Bandlückenmitte kann die normalerweise durch die Dotierung festgelegte Lage der Fermi-Energie verändern. Zusätzliche Korngrenzenzustände müssen dafür Konzentrationen im Bereich der Basisdotierung oder höher erreichen.

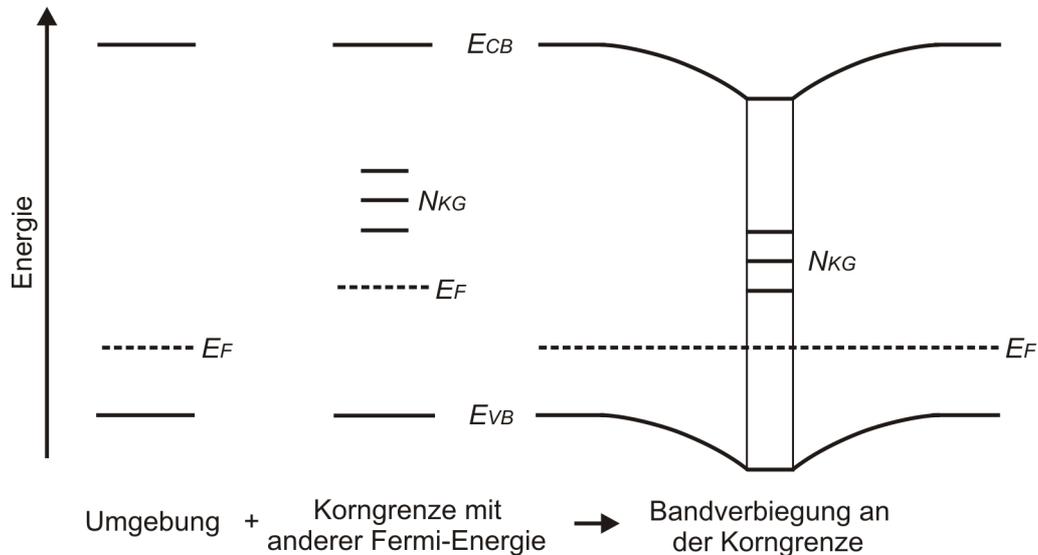


Abbildung 2-13: Skizze zur Entstehung einer Bandverbiegung an einer Korngrenze in p-Silizium. Zusätzliche Korngrenzenzustände N_{KG} in der Bandlückenmitte können die Position der Fermi-Energie E_F verändern. Unterschiedliche Lagen der Fermi-Energie innerhalb eines Halbleiters sind nicht möglich. Deshalb verschieben sich die Bandkanten an der Korngrenze, bis E_F die gleiche Lage wie in der ungestörten Umgebung einnimmt.

Innerhalb eines Halbleiters nimmt die Fermi-Energie immer eine konstante Lage ein. Wenn an einer Korngrenze die Lage von E_F aufgrund von vielen Korngrenzenzuständen verändert ist, wird die Position der Fermi-Energie an die Umgebung angepasst. Dadurch ändert sich die Lage der Bandkanten an solchen Korngrenzen im Vergleich zur Umgebung. Es entsteht eine Bandverbiegung (Abbildung 2-13). Eine solche Bandverbiegung oder Potentialbarriere erschwert den Ladungsträgertransport an diesen Korngrenzen und kann zum Beispiel über einen erhöhten spezifischen Widerstand nachgewiesen werden [59], [60]. Die Fermi-Energie kann dabei bis in die Bandmitte verschoben werden. In Silizium wurden Bandverbiegungen bis zu 0,4 eV gemessen [61]. Solche Bandverbiegungen ändern lokal die Besetzung der Bänder und Defektniveaus mit Ladungsträgern. An der skizzierten Korngrenze in Abbildung 2-13 befinden sich mehr Elektronen im Leitungsband und weniger Löcher im Valenzband, weil E_F weiter in die Bandlückenmitte verschoben ist. Deshalb wurde in einigen Modellen zur Beschreibung der Ladungsträger-Rekombination an ausgedehnten Defekten diese Bandverbiegung und veränderte Besetzung von Defektniveaus berücksichtigt [41], [62]. Allerdings ist die Abweichung der Fermi-Energie von der normalerweise durch die Dotierung vorgegebenen Lage nicht nur von den zusätzlichen Korngrenzenzuständen abhängig, sondern auch vom Anregungszustand.

Solarzellen arbeiten unter Beleuchtung, das heißt unter kontinuierlicher Anregung von Ladungsträgern. Die Besetzung der beiden Bänder und der entsprechenden Defektzustände wird dann nicht mehr durch eine, sondern durch zwei so genannte Quasifermi-Energien beschrieben. Die Quasifermi-Energie für Elektronen eE_F beschreibt die Besetzung des Leitungsbandes und die für Löcher hE_F die Besetzung des Valenzbandes mit Ladungsträgern. Welche dieser beiden Fermi-Energien die Besetzung eines Defektniveaus in der Bandlücken beschreibt, hängt von der Wechselwirkung mit den Bändern ab. Ein Niveau, das nur mit dem Leitungsband Ladungsträger austauscht wird durch eE_F beschrieben. Ein Niveau mit ausschließlicher Wechselwirkung mit dem Valenzband wird

nach hE_F besetzt. Die Besetzung von Rekombinationszentren mit symmetrischen Einfangsquerschnitten in der Bandmitte wird aufgrund der dominierenden Wechselwirkung mit dem Valenzband ebenfalls durch hE_F beschrieben (in p-Silicium).

Anhand von berechneten Fallbeispielen soll nun gezeigt werden, welchen Einfluss zusätzliche Zustände in der Bandlückenmitte und die Anregung von Ladungsträgern auf die Lage der Fermi-Energien in p-Silicium haben. Die Behandlung solcher Grenzfälle ist notwendig, weil die genauen elektrischen Eigenschaften, wie Störstellentyp und Einfangsquerschnitte, der zahlreichen und möglicherweise unterschiedlichen Defektzustände an Korngrenzen nicht bekannt sind. Dafür werden einige Annahmen getroffen. Zunächst werden die Rekombinationseigenschaften der Korngrenzen und die mögliche Besetzung von Korngrenzenzuständen getrennt behandelt. Dass heißt Zustände mit asymmetrischen Einfangsquerschnitten werden ausgeschlossen, um eine überschaubare Anzahl von möglichen Grenzfällen betrachten zu können.

Die Ladungsträger-Rekombination wird von einem reinen Rekombinationszentrum mit symmetrischen Einfangsquerschnitten in der Bandlückenmitte beschrieben. Ein solches Rekombinationszentrum wird kaum mit Ladungsträgern besetzt. Die Position der Fermi-Energien wird durch diese Rekombinationszentren deshalb nicht verändert. Die zusätzliche Besetzung von Zuständen in der Bandlückenmitte und die Verschiebung der Fermi-Energie wird von reinen Haftstellen („traps“) beschrieben. Haftstellen sind Energieniveaus, die nur mit einem der beiden Bänder wechselwirken. Über ein reines Haftstellenniveau findet keine Rekombination von Ladungsträgern statt. Entsprechend wird die Ladungsträgerlebensdauer durch Haftstellen auch nicht reduziert. Nur die Lage der Fermi-Energie kann durch solche Haftstellen verändert werden. Es genügt deshalb die Eigenschaften dieser Haftstellen zu variieren und den Einfluss auf E_F zu betrachten. Hinsichtlich des Störstellentyps wird von einer effektiven Donator- beziehungsweise Akzeptorkonzentration ausgegangen. Wenn beide Störstellentypen an einer Korngrenze vorliegen werden Sie sich gegenseitig kompensieren.

Eine effektive Akzeptorkonzentration im Bereich der Basisdotierung in der Bandlückenmitte kann die Fermi-Energie entsprechend einer zusätzlichen p-Dotierung verschieben. E_F rückt dann näher an die Valenzbandkante. Eine solche Verschiebung ist nur bei einer reinen Wechselwirkung mit dem Leitungsband und unter Anregung von Ladungsträgern möglich. In allen anderen Fällen werden Akzeptoren in der Bandlückenmitte nicht besetzt und E_F bleibt an der durch die Dotierung festgelegten Position. Wenn sich hauptsächlich Akzeptorzustände an Korngrenzen in p-Silicium befinden, resultiert das entweder in keiner oder einer unter Beleuchtung zunehmenden Bandverbiegung. Dem Autor ist nicht bekannt, dass ein solches Verhalten in p-Silicium schon beobachtet worden ist.

Interessanter wird es, wenn es sich bei den Haftstellen um Elektronendonatoren handelt. So wird eine Verschiebung der Fermi-Energie in Richtung der Bandlückenmitte gewährleistet. Donatoren, die nur mit dem Valenzband Ladungsträger austauschen, kompensieren die Basisdotierung. Die Lage der Fermi-Energie entspricht der Position in Silicium mit einer geringeren Basisdotierung. Diese Position und eine entsprechende Bandverbiegung an einer solchen Korngrenze ist unabhängig vom Anregungszustand immer vorhanden.

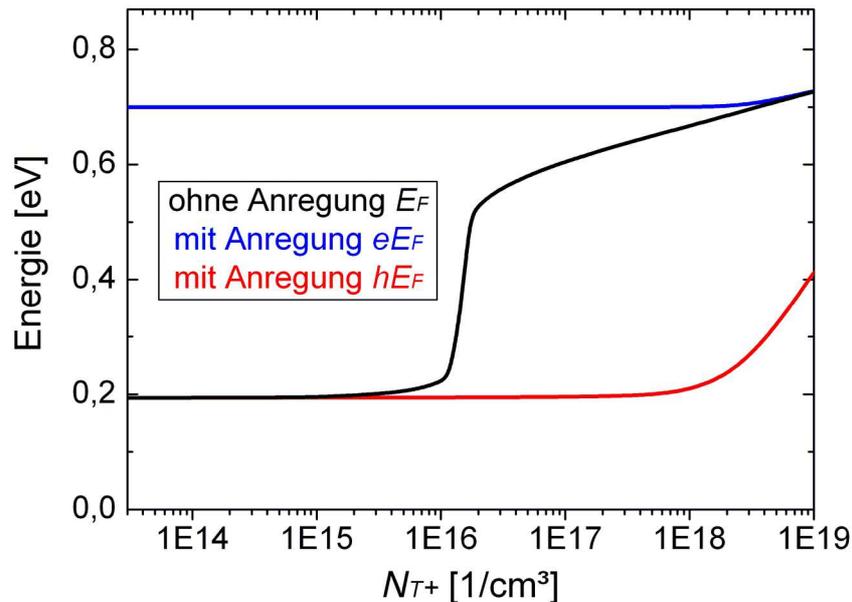


Abbildung 2-15: Position der Fermi-Energien in Abhängigkeit von der Haftstellenkonzentration N_{T+} mit und ohne Anregung von Überschussladungsträgern. Entsprechend Abbildung 2-14 sind die Haftstellen Elektronendonatoren, die nur mit dem Leitungsband Ladungsträger austauschen. Die Valenzbandkante liegt bei 0 eV. Die Beleuchtung verringert den Einfluss der Haftstellen auf die Lage der Fermi-Energien. Es müssen sehr hohe Konzentrationen solcher Haftstellen oberhalb von $1E18$ $1/cm^3$ vorliegen, damit eine Verschiebung der Fermi-Energien und eine entsprechende Bandverbiegung unter Beleuchtung bestehen bleibt.

Selbst hohe Potentialbarrieren von 0,4 eV können von Anregungsintensitäten unterhalb einer Sonne abgebaut werden. Die Besetzung von Zuständen unter Anregung wird durch solche Haftstellen entsprechend kaum beeinflusst. Bandverbiegungen und Potentialbarrieren an Korngrenzen mit überwiegend Donatorzuständen, die nur mit dem Leitungsband wechselwirken, sind vor allem ohne Anregung von Überschussladungsträgern zu beobachten.

Die Analyse der möglichen Grenzfälle für zusätzliche Korngrenzenzustände in der Bandlückenmitte lässt sich folgendermaßen zusammenfassen. Liegen hauptsächlich Akzeptoren vor, ist eine Bandverbiegung nur unter Anregung möglich. Ein solches Verhalten ist nach Kenntnis des Autors bisher nicht beobachtet worden. Entsprechende Bandverbiegungen durch zusätzliche Akzeptoren werden deshalb in dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Handelt es sich hauptsächlich um Elektronendonatoren, sind zwei Grenzfälle denkbar, die eine Bandverbiegung verursachen. Bei einer reinen Wechselwirkung mit dem Valenzband wird die Basisdotierung unabhängig von dem Anregungszustand kompensiert. Bei ausschließlicher Wechselwirkung mit dem Leitungsband wird die Bandverbiegung unter Beleuchtung wieder abgebaut. Experimentelle Untersuchungen an einzelnen Korngrenzen haben gezeigt, dass Bandverbiegungen unter Anregung abgebaut werden [60], [61], [64]. Es ist deshalb davon auszugehen, dass zusätzliche Donatorzustände an Korngrenzen zumindest teilweise mit dem Leitungsband Ladungsträger austauschen. Sonst wären solche Beobachtungen nicht möglich. Auch wenn an realen Korngrenzen Mischformen zwischen einer reinen Wechselwirkung mit dem Leitungsband beziehungsweise dem Valenzband existieren, bleibt die prinzipielle Abhängigkeit von der Anregung erhalten. Sie fällt vielleicht nicht so stark aus, wie in dem berechneten Beispiel in Abbildung 2-15 gezeigt. Trotzdem

können unter Beleuchtung Störstellenkonzentrationen an Korngrenzen oberhalb der Basisdotierung existieren, ohne die Lage der Fermi-Energien zu beeinflussen. Alle Lumineszenzuntersuchungen in dieser Arbeit wurden unter Anregung von Ladungsträgern durchgeführt. Mögliche Bandverbiegungen an Korngrenzen werden hier deshalb nicht weiter berücksichtigt.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Elektrolumineszenz-Methoden

Ein Hauptbestandteil dieser Arbeit war der Aufbau eines Elektrolumineszenz-Messplatzes. Die Entscheidung für die elektrische Anregung und gegen die Photolumineszenz ist dabei in der wesentlich einfacheren Handhabung begründet. Die elektrische Anregung hat zwar den Nachteil, dass nur Proben mit ohmschen Kontakten untersucht werden können, also keine unprozessierten Wafer. Ein Netzgerät als Anregungsquelle ermöglicht jedoch einen wesentlich einfacheren und günstigeren Versuchsaufbau als das homogene Beleuchten einer ca. 250 cm² großen Probe.

Grundsätzlich beeinflusst die Art der Anregung, elektrisch oder optisch, nicht das Lumineszenzspektrum in anorganischen Festkörpern [65]. Der Lumineszenzvorgang ist die Folge einer Wechselwirkung zwischen dem streng geordneten Kristallgitter und einer Störung in diesem Gitter. Weder mit elektrischer Anregung noch durch Anregung mit elektromagnetischer Strahlung in einem üblichen Wellenlängenbereich kann genug Energie aufgebracht werden, um diese Wechselwirkung zu stören. Bei gleicher Anregungsintensität werden also für Silicium mit Elektro- und Photolumineszenz-Untersuchungen identische Ergebnisse erzielt. Feine Unterschiede zwischen elektrischer und optischer Anregung können allerdings durch unterschiedliche Anregungstiefen in einer Probe entstehen. Bei der optischen Anregung können durch die Wahl der Wellenlänge des anregenden Lichtes unterschiedliche Anregungstiefen erzielt werden. Bei Proben mit inhomogenen Eigenschaften würde man dann abweichende Messergebnisse erhalten.

Die beiden in dieser Arbeit aufgebauten Elektrolumineszenz-Methoden unterscheiden sich im Wesentlichen nur durch die Art der Trennung von unterschiedlichen Spektralbereichen. Im einfachsten Fall werden größere Wellenlängenbereiche durch optische Filter getrennt. Dabei geht wenig Signalintensität verloren. Das ermöglicht hohe Ortsauflösungen, die spektrale Auflösung ist aber gering. Bei dem zweiten Aufbau wird das Lumineszenzlicht mit einem Spektrometer in seine spektralen Anteile zerlegt. Die spektrale Auflösung ist dabei viel höher, allerdings nimmt die Signalintensität dadurch ab. Daher ist die mögliche Ortsauflösung in diesem Fall gering. Erst die Kombination dieser beiden Methoden ermöglicht die Analyse der Defektlumineszenz in Silicium mit hoher Ortsauflösung, um die Lage der Lumineszenzzentren zu bestimmen sowie mit ausreichender spektraler Auflösung, um die energetische Lage der Defekte in der Bandlücke zu bestimmen.

3.1.1 Bildgebende Elektrolumineszenz

Der im Folgenden beschriebene Versuchsaufbau dient zur bildgebenden Elektrolumineszenz-Messung („electroluminescence imaging“). Die wesentlichen Bestandteile sind die ungekühlte InGaAs-Kamera SU320MS-1.7RT von Sensors Unlimited, die Licht im nahen Infrarotbereich von 900-1700 nm detektieren kann. Das für den untersuchten Spektralbereich hinsichtlich der chromatischen Abberation korrigierte Objektiv OLES22 von Spectral Imaging Ltd., das Netzgerät Genesys 20-76 von Densei-Lambda und der Verschiebetisch LIMES 150 von Owis. Gesteuert wird das Ganze von einer unter C++ selbst entwickelten Software. Mit optionalen Langpassfiltern vor dem Objektiv wird der gewünschte Wellenlängenbereich ausgewählt. Die Ortsauflösung wird über den Abstand zwischen Kamera und Probe eingestellt. Die größte mögliche Auflösung liegt bei etwa 40 μm . Höhere Ortsauflösungen wären nur mit einer Mikroskop Optik möglich. Bei hohen Auflösungen wird der Bildausschnitt der Kamera mit 256x320 Pixel sehr klein. Mit dem Probenstisch können dann automatische Aufnahmeserien angefertigt werden, die größere Bereiche abdecken. Die an der Solarzelle angelegte Vorwärtsspannung wird so gewählt, dass sich Stromdichten von 3-10 mA/cm^2 einstellen. Niedrige Vorwärtsspannungen gewährleisten eine homogene Anregung über die gesamte Probenfläche sowie die Messung im Niedriginjektionsbereich.

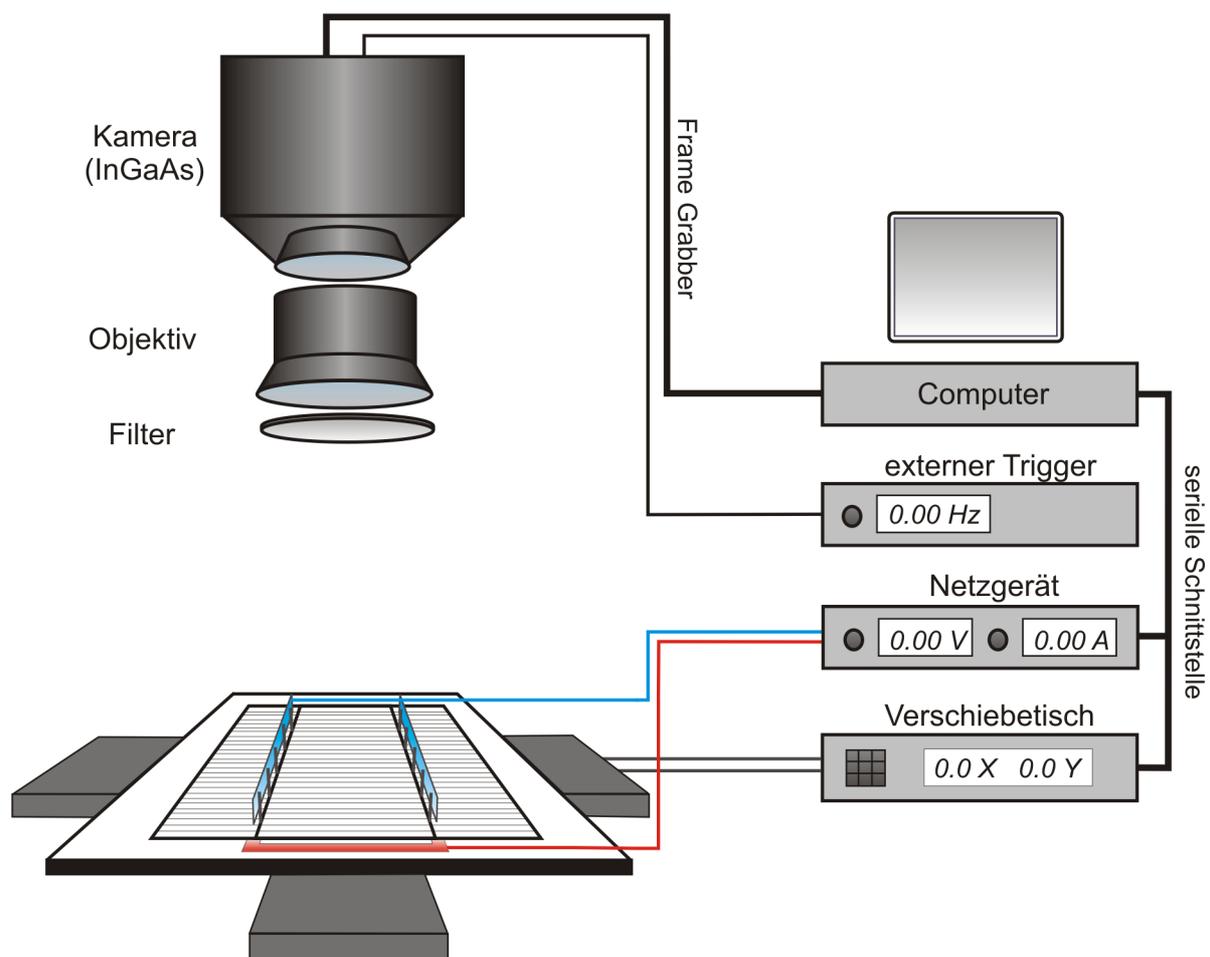


Abbildung 3-1: Aufbau und Funktionsweise des entwickelten Elektrolumineszenz-Messplatzes.

Sowohl die Lumineszenzsignale des Band-Band-Übergangs als auch von strahlenden Defektübergängen sind im indirekten Halbleiter Silicium sehr klein. Die Messung von sehr kleinen Signalen mit den hier verwendeten InGaAs-Detektoren erfordert besondere Aufnahmetechniken. In ungekühlten InGaAs-Detektoren treten hohe Dunkelströme auf. Die maximale Belichtungszeit wird dadurch begrenzt. Selbst ohne Beleuchtung des Detektors ist dieser nach etwa 150 ms mit Ladungsträgern gesättigt und kann kein Signal mehr detektieren. Weiterhin ist die Empfindlichkeit der einzelnen Pixel unterschiedlich, was nicht zu vernachlässigen ist. Diese beiden systematischen Fehler werden durch eine Bildverarbeitung nach Gleichung 3-1 korrigiert.

$$I_{\text{korr}} = \frac{I - I_{\text{Dunkel}}}{F_{\text{weiß}}} \quad 3-1$$

Dabei ist I die gemessene Intensität, I_{Dunkel} die Intensität des Dunkelstromes ohne Belichtung, $F_{\text{weiß}}$ ein Korrekturfaktor für die unterschiedliche Pixelempfindlichkeit und I_{korr} die dann bezüglich der oben genannten Fehler korrigierte Intensität. I_{Dunkel} erhält man durch eine Aufnahme ohne den Detektor zu belichten (schwarze Referenz) und $F_{\text{weiß}}$ durch eine Aufnahme bei homogen ausgeleuchtetem Detektor (weiße Referenz). Da sich die Empfindlichkeit der Pixel normalerweise nicht mehr ändert, kann eine einmal angefertigte weiße Referenz immer wieder verwendet werden. Der Dunkelstrom des Detektors ist dagegen stark temperaturabhängig und wird für jede Aufnahme zusätzlich bestimmt. Weiterhin ist ein Aufsummieren von mehreren Aufnahmen vorteilhaft, um ein angemessenes Signal/Rausch Verhältnis zu erhalten. Daraus ergab sich das in Abbildung 3-2 skizzierte, automatisierte Aufnahmeschema.

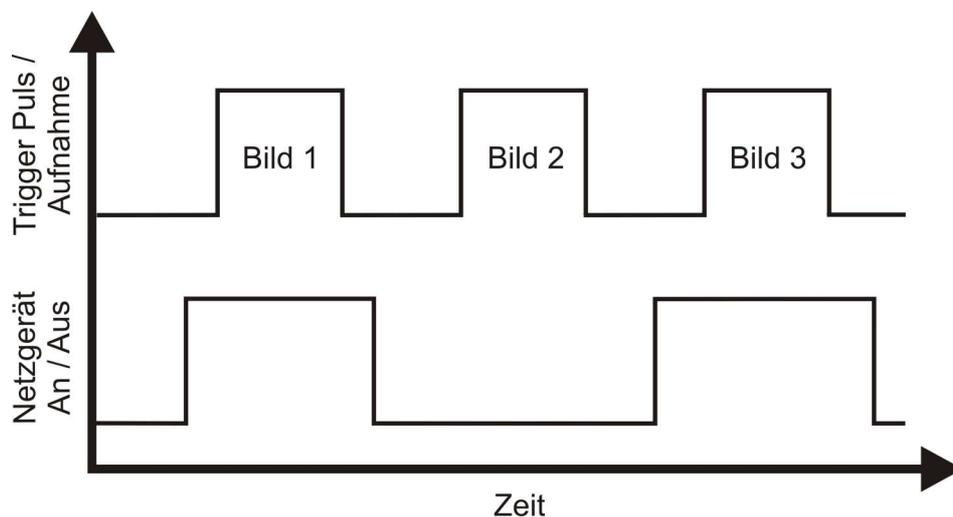


Abbildung 3-2: Aufnahmeschema der Elektrolumineszenz-Messungen. Die Schaltung des Netzgerätes und die Bildaufnahme erfolgen nacheinander und sind nicht synchronisiert.

Die Bildaufnahme der Kamera wird durch einen externen Triggerpuls ausgelöst, dessen Länge die Belichtungszeit bestimmt. Vor und nach der ersten Aufnahme wird das Netzgerät ein- bzw. ausgeschaltet. Die Bildaufnahme und das Schalten des Netzgerätes erfolgen nacheinander und sind nicht synchronisiert. Je nach eingestellter Bildfrequenz kann

die Zeit zwischen Schaltung des Netzgerätes und der Bildaufnahme zwischen wenigen ms bis etwa 100 ms liegen. Zeitabhängige Einflüsse durch den Schaltvorgang des Netzgerätes bei der Bildaufnahme sind so ausgeschlossen. Nach der ersten Aufnahme wird Bild zwei dann bei ausgeschaltetem Netzgerät aufgezeichnet und ist die schwarze Referenz zu Bild eins. Dieser Vorgang wird zur Rauschunterdrückung mehrfach wiederholt. Die Messsoftware liefert dann als Messergebnis M_{EL} ein aufsummiertes Bild, das hinsichtlich des Dunkelstromes bereits korrigiert ist (Gleichung 3-2).

$$M_{EL} = \sum_{i=2,4,\dots}^n (B_{i-1} - B_i) \quad \mathbf{3-2}$$

Darin steht B_i für das aufgezeichnete Bild mit der Nummer i . Diese Aufnahmetechnik ist im Prinzip eine sehr einfache Variante der Lock-In-Technik, wie sie zum Beispiel bei der Lock-In-Thermographie zur Untersuchung von Solarzellen eingesetzt wird. Bei der Lock-In-Thermographie werden ebenfalls sehr kleine Signale mit Infrarotdetektoren gemessen, die gleichzeitig hohe Dunkelströme liefern. Die Möglichkeiten der Lock-In-Thermographie sind in [66] ausführlich beschrieben. In dem Versuchsaufbau hier wird allerdings mit einer festen Samplingrate, die nur doppelt so groß wie die Lock-In-Frequenz ist, gearbeitet. Im Anschluss an die Messung erfolgt dann die Korrektur hinsichtlich der unterschiedlichen Empfindlichkeit der Pixel mit der weißen Referenz. Dazu wurde die in dieser Arbeit entwickelte Software „EL-Image“ verwendet.

3.1.2 Elektrolumineszenz-Spektroskopie

Das Aufnahmeschema und die Steuerung bei der spektral aufgelösten Elektrolumineszenz-Messung entspricht der oben beschriebenen bildgebenden Messung. Im Aufbau wird als dispersives Element der ImSpector N17E von Spectral Imaging Ltd. zwischen Objektiv und Kamera eingefügt. Optionale Langpassfilter werden nicht mehr benötigt. Der Spektroskopieaufbau und die Funktionsweise sind in Abbildung 3-3 skizziert. Dieser spezielle Aufbau ermöglicht das so genannte „push-broom hyperspectral imaging“ was bedeutet, dass gleichzeitig die Spektren von jedem Punkt auf einer Zeile der Probe aufgezeichnet werden. Die zu untersuchende Solarzelle wird dabei nur Zeilenweise und nicht wie üblicherweise in spektroskopischen Aufbauten Punkt für Punkt gerastert. Dadurch ist diese Methode vergleichsweise schnell und ermöglicht die komplette spektroskopische Untersuchung von Solarzellen bei akzeptablem Zeitaufwand.

Das Objektiv bildet die Probe auf dem Eintrittsspalt des Spektrometers ab. Der Eintrittsspalt lässt nur das Licht von einer Zeile des Bildes passieren. Das Licht dieser Zeile wird dann von den dispersiven Elementen in seine spektralen Anteile zerlegt und auf dem Flächendetektor abgebildet. Die unterschiedlichen Farben in Abbildung 3-3 sollen die spektralen Anteile des Lichtes symbolisieren. Die Intensitätsverteilung auf dem Detektor entspricht dann einer Ortsachse und einer spektralen Achse. Ein Beispiel für ein solches Bild ist in Abbildung 3-4 gezeigt.

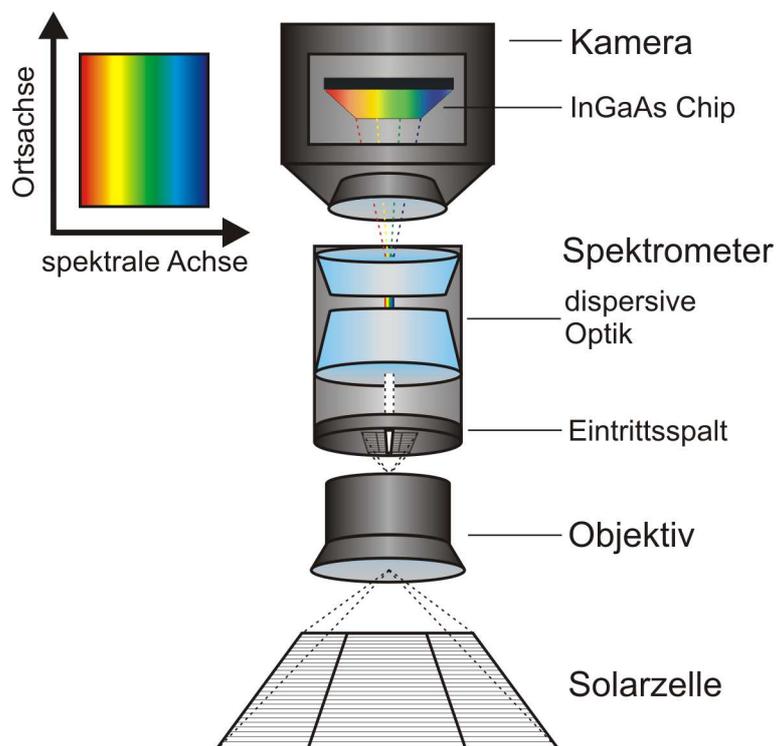


Abbildung 3-3: Funktionsweise der spektroskopischen Elektrolumineszenz-Messung. Der Eintrittsspalt des Spektrometers lässt nur das Signal von einer Zeile der Probe passieren. Dieses wird dann von der dispersiven Optik in seine spektralen Anteile zerlegt und auf dem Detektor abgebildet.

In Abbildung 3-4 sind die NIR-Spektren einer Zeile einer 156 mm breiten Solarzelle abgebildet. Entlang der spektralen Y-Achse sind die einzelnen Spektren zu sehen und die Ortsachse gibt die X-Position der Messpunkte der abgebildeten Zeile auf der Probe wieder. Dabei wird noch einmal deutlich, welchen Zeitvorteil diese Messtechnik bietet. Mit einer üblichen spektralen Messung Punkt für Punkt erhält man eine Spalte aus Abbildung 3-4 pro Messdurchgang. Mit dem hier angewandten Verfahren werden die etwa 300 in Abbildung 3-4 gezeigten Spektren gleichzeitig in einem Durchgang aufgezeichnet. Neben dem intensiven Band-Band-Übergang von Silicium bei etwa 1130 nm sind auch noch zwei Positionen mit Defektübergängen in dem gezeigten Beispiel erkennbar. Zum Einen bei etwa 1350 nm und 25 mm und zum Anderen bei etwa 1600 nm und 105 mm. Die regelmäßigen Intensitätsschwankungen des Band-Band Übergangs stammen von den Kontaktfingern der Solarzelle, die senkrecht zum Eintrittsspalt des Spektrometers verlaufen.

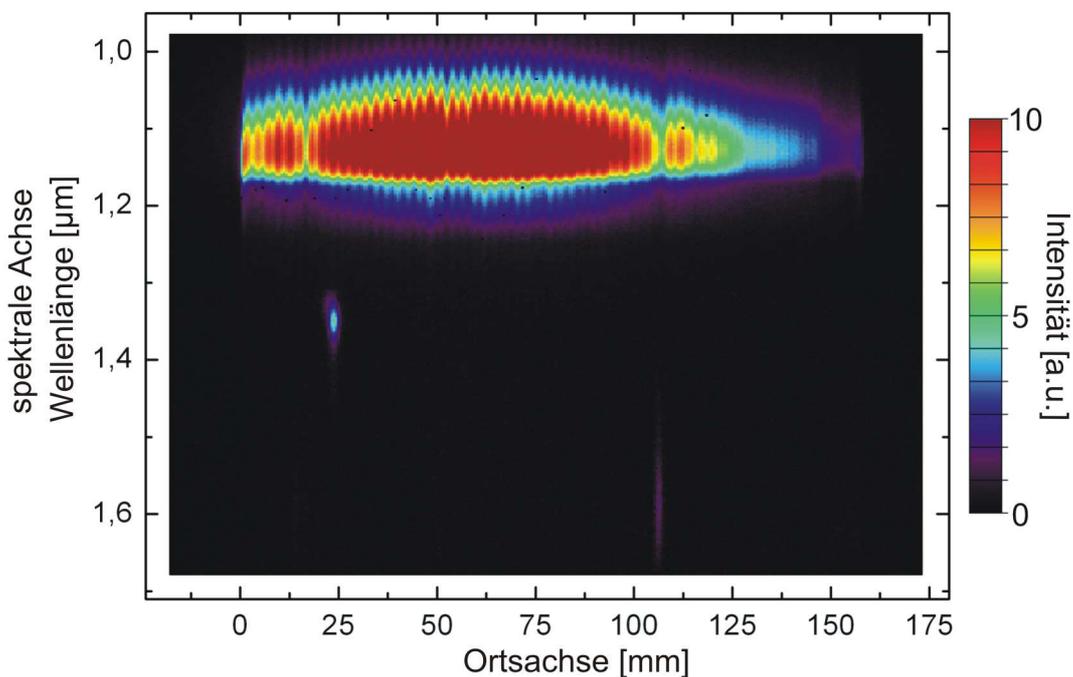


Abbildung 3-4: Beispiel für die Intensitätsverteilung auf dem Detektor bei der spektroskopischen Elektrolumineszenz-Messung. Die spektrale Y-Achse zeigt die Spektren der Messpunkte einer Zeile. Auf der Ortsachse ist die Position der Spektren auf der Probe angegeben. Neben dem Band-Band-Übergang bei 1,1 µm sind strahlende Defekte bei etwa 1,3 µm und 25 mm und bei etwa 1,6 µm und 100 mm zu erkennen.

Um spektrale Informationen von jedem Punkt der Probe zu erhalten, wird diese zeilenweise verschoben und von jeder Zeile werden die Spektren wie in Abbildung 3-4 gezeigt aufgezeichnet. Im Anschluss werden die Spektren von der selbst entwickelten Auswertesoftware namens „EL-Image“ zu einem dreidimensionalen Datenwürfel zusammengesetzt und können weiter analysiert werden. Dabei können zum Beispiel die Lumineszenzintensitäten in verschiedenen Wellenlängenbereichen ausgewertet werden. Auch ist es möglich die Maxima der Lumineszenzbanden automatisch anzupassen und auszugeben.

Das Herzstück des verwendeten Spektrometers (ImSpector N17E) ist ein so genanntes PGP-Element („prism-grating-prism“). Zu Beginn dieser Arbeit wurden die dispersiven Eigenschaften dieses Gerätes getestet. Licht unterschiedlicher Wellenlängen im Bereich von 1000-1600nm wurde mit Hilfe von kalibrierten Bandpassfiltern eingestrahlt. Die jeweilige Detektorposition, auf der das Licht von dem Spektrometer abgebildet wurde, ist dabei aufgezeichnet worden. Der ermittelte lineare Zusammenhang wurde in allen weiteren spektroskopischen Messungen zum Kalibrieren verwendet (Abbildung 3-5). Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Empfindlichkeit des InGaAs-Detektors für Wellenlängen oberhalb von 1600nm bis zur Empfindlichkeitsgrenze von etwa 1700nm stark abnimmt. Daher sind Positionen von Lumineszenzbanden in diesem Wellenlängenbereich nicht mehr exakt bestimmbar, obwohl der Messbereich nominell bis etwa 1680nm reicht.

Die Ortsauflösung bei den hier durchgeführten spektroskopischen Messungen lag bei etwa 500µm. Höhere Auflösungen sind im Prinzip möglich, aber immer mit einer geringeren Signalintensität verbunden. Für eine hohe Ortsauflösung ist die bildgebende Messung ohne spektrale Auflösung zu bevorzugen. Aufgrund der geringeren Signalintensität bei der spektroskopischen Messung sind vergleichbare Ortsauflösungen mit Spektrometer nicht möglich.

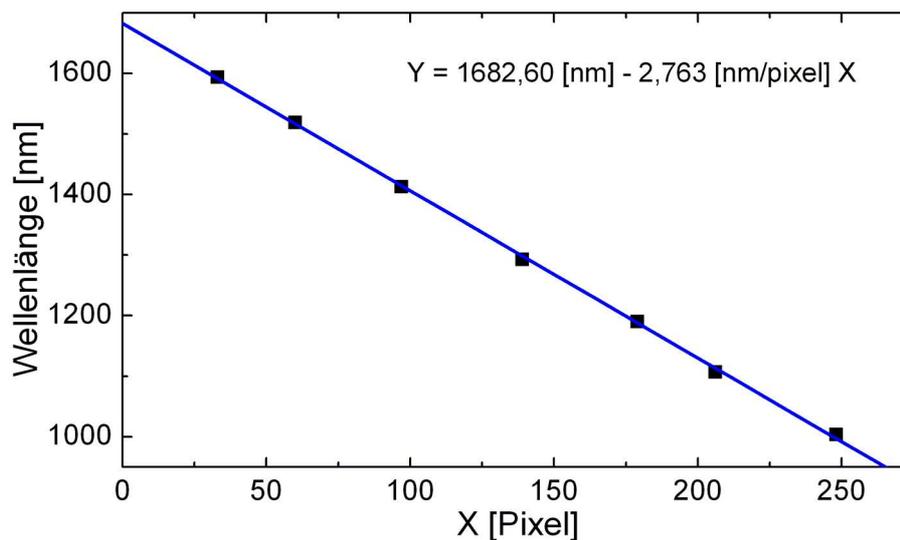


Abbildung 3-5: Ermittelte Kalibrierkurve des verwendeten Spektrometers ImSpector N17E.

Typische Stromdichten bei der elektrischen Anregung für die spektroskopische Lumineszenzmessung liegen bei etwa 30-100 mA/cm². Die Anregung ist deutlich höher als im Fall der bildgebenden Messung. Typische Kurzschlussstromdichten der hier untersuchten Solarzellen bei einer Standardbeleuchtung von einer Sonne liegen bei etwa 32 mA/cm². Man bewegt sich hier mit einer Anregung von ein bis drei Sonnen nur unwesentlich über dem typischen Arbeitsbereich der Zellen. Die erzeugte Überschussladungsträger-Konzentration liegt noch deutlich unterhalb der Dotierkonzentration von etwa 1,5E16 cm⁻³ in den untersuchten Proben.

3.2 LBIC-Messungen

Die Abkürzung LBIC steht für Light Beam Induced Current und ist eine in der Photovoltaik häufig benutzte Methode zur Charakterisierung von Solarzellen. Die Probe wird dabei punktuell mit einem Lichtstrahl beleuchtet und der lokale Kurzschlussstrom I_{SC} wird dabei gemessen. Durch Abrastern erhält man ein Topogramm des Kurzschlussstromes, welches zeigt, wie viele Ladungsträger an welchen Positionen der Solarzelle generiert werden. Es existieren verschiedene Varianten der LBIC-Methode, die sich vor allem in der Art der Beleuchtung unterscheiden. Bei der SR-LBIC („spectrally resolved“ - LBIC) wird der Kurzschlussstrom von Licht mit unterschiedlichen Wellenlängen gemessen. Aus der unterschiedlichen Eindringtiefe des Lichtes kann die Diffusionslänge der Ladungsträger experimentell bestimmt werden. Mit LBIC Messungen über einen ganzen Spektralbereich wird die spektrale Empfindlichkeit von Solarzellen untersucht. Die am Institut für Experimentelle Physik der TU Bergakademie Freiberg stehende LBIC-Anlage wurde von Rinio [67] aufgebaut und ist für Messungen bei hoher Ortsauflösung optimiert worden. Daher wird nur mit einer Lichtquelle der Wellenlänge 832 nm gearbeitet. Dies entspricht einer mittleren Eindringtiefe von etwa 15 μm in Silicium. Diese Eindringtiefe ist gut geeignet um vor allem die elektrischen Eigenschaften des Basismaterials zu untersuchen und den elektrischen Einfluss der Oberflächen möglichst gering zu halten [67].

Bei der Darstellung von LBIC-Messungen wird selten der Kurzschlussstrom gezeigt, sondern meistens die lokale Quantenausbeute oder Quanteneffizienz (QE) angegeben. Dabei unterscheidet man zwischen externer und interner Quanteneffizienz. Die externe Quanteneffizienz (EQE) ist das Verhältnis von eingestrahlenen Photonen zu den erzeugten elektrischen Ladungsträgern, die an den Kontakten der Probe zur Verfügung stehen. Um die externe Quantenausbeute zu bestimmen, muss neben dem Kurzschlussstrom I_{SC} noch die eingestrahlte Lichtleistung P_L des monochromatischen Lichtes der Wellenlänge λ gemessen werden. Die EQE kann dann nach Gleichung 3-3 berechnet werden.

$$EQE = \frac{I_{SC}}{P_L} \frac{hc}{e\lambda} \quad 3-3$$

Dabei ist h das planksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit und e die Elementarladung. Bei der internen Quanteneffizienz IQE wird zusätzlich noch die Reflexion an der Probenoberfläche berücksichtigt. Die IQE ist also unabhängig von den optischen Eigenschaften der Oberfläche und so bestens geeignet, um die elektrischen Eigenschaften des Basismaterials zu untersuchen. Sie wird nach Gleichung 3-4 bestimmt, wobei R der Reflexionskoeffizient ist.

$$IQE = \frac{EQE}{1 - R} \quad 3-4$$

In Abbildung 3-6 ist der Aufbau der verwendeten LBIC-Anlage skizziert. Monochromatisches Licht wird durch eine Optik auf eine minimale Spotgröße von etwa 6 μm fokussiert. Andere Ortsauflösungen werden durch das horizontale Verschieben der Probe aus der Fokusebene eingestellt. Ein Teil des einfallenden Lichtstrahles wird durch den Strahlteiler zur Messung der Lichtleistung ausgekoppelt. Das von der Probe reflektierte Licht

wird in zwei Anteilen gemessen. Der direkt reflektierte Teil wird über den Strahlteiler auf einen seitlich angebrachten Detektor gelenkt. Der gestreute oder diffuse Anteil der Reflexion wird von einem großflächigen Detektor, der direkt über der Probe angebracht ist, gemessen. Der Reflexionsfaktor R ergibt sich aus diesen beiden Anteilen. Der Kurzschlussstrom I_{SC} wird über einen elektrischen Kontakt an der Solarzelle gemessen. Die Signale bei der LBIC-Messung sind klein und werden deshalb zur Rauschunterdrückung mit Lock-In-Technik aufgezeichnet. Um ein Topogramm der internen Quantenausbeute zu erhalten, wird die Solarzelle entsprechend abgerastert.

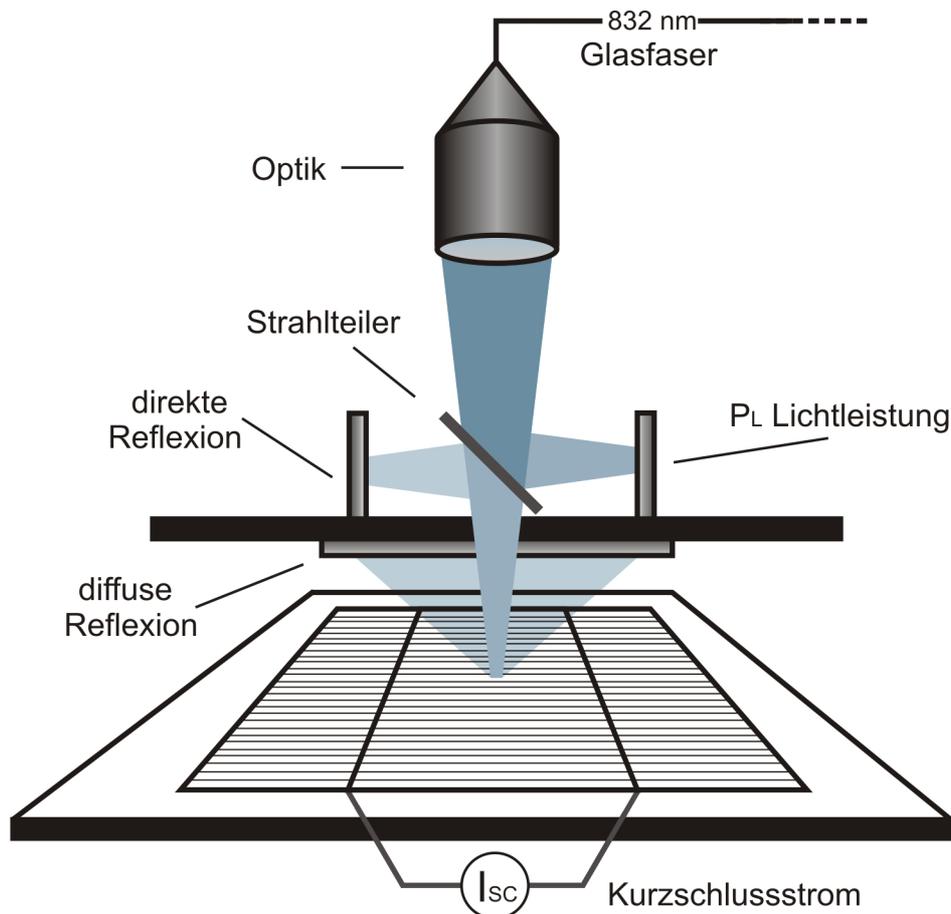


Abbildung 3-6: Schematischer Aufbau des verwendeten LBIC-Messplatzes. Ein Teil des einfallenden monochromatischen Lichtes wird von dem Strahlteiler zur Messung der Lichtleistung ausgekoppelt. Die Reflexionsmessung setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Die diffuse Reflexion wird über den großflächigen Detektor direkt über der Probe gemessen, und das direkt reflektierte Licht wird durch den Strahlteiler auf einen seitlich angebrachten Detektor gelenkt.

3.3 Mikroskopische Untersuchungen

In dieser Arbeit kamen zwei verschiedene Mikroskopieverfahren zum Einsatz. Zur Untersuchung der Mikrostruktur des multikristallinen Siliciums auf ausgedehnte Defekte, wie Versetzungen und Korngrenzen, wurde die Auflichtmikroskopie eingesetzt. Mithilfe der Infrarot-Durchlicht-Mikroskopie werden Siliciumproben durchleuchtet und auf Ausscheidungen im Volumen untersucht. Beide Methoden der mikroskopischen Untersuchung erfordern eine geeignete Präparation der Proben.

Bei der Auflichtmikroskopie besteht diese aus einer Politur der Probenoberfläche und einer anschließenden Defektätze, die die Mikrostruktur des Siliciums sichtbar macht. Durch das Polieren werden bis zu 50 μm von einer Oberseite der Probe abgetragen und so eine ebene Oberfläche erzeugt. Die anschließende Defektätze greift bevorzugt die gestörte Kristallstruktur an Versetzungen und Korngrenzen an. Dort entstehen Ätzgruben, die unter dem Lichtmikroskop einen Kontrast zeigen. Versetzungen und Korngrenzen können so lokalisiert werden. Als Defektätze wurde in dieser Arbeit die Secco-Ätze verwendet [68]. Die Mikroskopaufnahmen zur Bestimmung der Mikrostruktur erfolgten mit dem „Ergolux AMC“ Mikroskop von Leitz mit Autofokus-System.

Bilder der präparierten Proben mit einer hohen Ortsauflösung von etwa 0,2 μm werden dafür aufgenommen. Mit einem Bild wird so ein Bereich von etwa 0,02 mm^2 der Probe abgebildet. Aus der automatischen Aufnahme und Auswertung von tausenden solcher Bilder wird dann die Mikrostruktur in einem größeren Probenbereich bestimmt. Die Auswertung der Bilder erfolgte mit der Objekterkennungssoftware „ImageC“. Anhand von verschiedenen geometrischen Merkmalen, wie zum Beispiel Fläche und Länglichkeit, werden die Strukturen in den Mikroskopbildern klassifiziert. Kleine Kreise werden so als Versetzung und lange Linien als Korngrenzen identifiziert. In Abbildung 3-7 ist eine typische Mikroskopaufnahme einer defektgeätzten multikristallinen Siliciumprobe gezeigt.

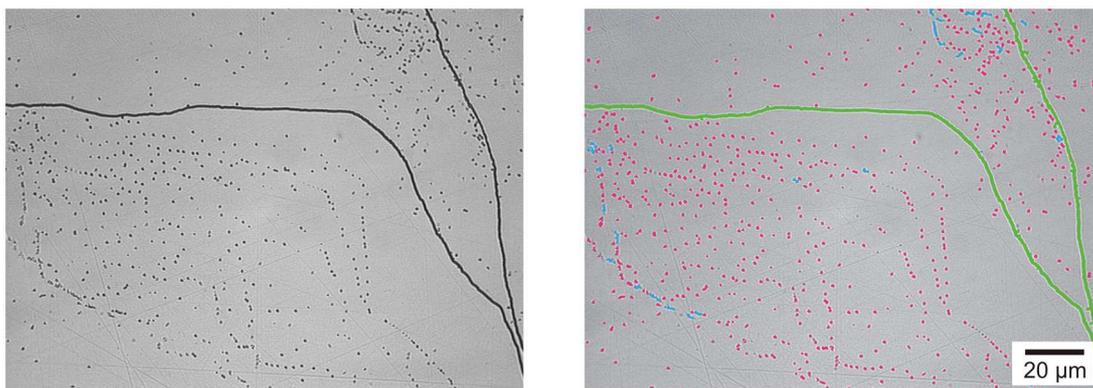


Abbildung 3-7: Mikroskopaufnahme einer polierten und defektgeätzten multikristallinen Siliciumprobe. Rechts sind die von der Objekterkennungssoftware identifizierten Defekte farbig markiert. Einzelne Versetzungen sind rot, überlappende Versetzungen blau und Korngrenzen grün.

Rechts sind die von der Objekterkennung identifizierten Strukturen farbig markiert. Korngrenzen sind grün, überlappende Versetzungsgrübchen blau und einzelne Versetzungen rot eingefärbt. Aus den Daten der erkannten Objekte können dann weitere Größen wie die Dichte von Versetzungen bestimmt werden. Das Messen der

Versetzungsdichte ist zum Beispiel notwendig, um die Rekombinationsstärke der Versetzungen zu bestimmen [12], [13]. Außerdem erlaubt das Einteilen der Objekte in verschiedene Klassen das Anfertigen von Bildern, die jeweils nur eine Klasse ausgedehnter Defekte zeigen. Diese Möglichkeit wurde in dieser Arbeit genutzt, um Korngrenzen von den Versetzungen getrennt darstellen zu können (Abbildung 4-6 b).

Für die Infrarot-Durchlichtmikroskopie ist die Präparation der Proben noch etwas aufwändiger, da diese beidseitig poliert werden müssen. Dies ist notwendig, damit das Licht beim Durchleuchten nicht an den beiden Oberflächen gestreut wird. Auch hier bietet sich eine Defektätze an, wenn die Probe an bestimmten ausgedehnten Defekten durchleuchtet werden soll. Auf einer polierten Siliciumoberfläche sind Versetzungen oder Korngrenzen nicht mehr zu erkennen. Die Infrarot-Durchlichtuntersuchungen wurden an einem „Axiotech“ Mikroskop der Firma Zeiss durchgeführt. Bei der Durchlichtmikroskopie wird ausgenutzt, dass Silicium infrarotes Licht mit Energien, die kleiner als die der Siliciumbandlücke sind, nicht absorbiert. Ein Kontrast entsteht, wenn sich Ausscheidungen im Kristall befinden, die das Licht streuen oder absorbieren. Typische Ausscheidungen in multikristallinem Silicium, die sich mit Infrarot-Durchlichtmikroskopie nachweisen lassen, sind Siliciumnitrid-(Si_3N_4)-Nadeln oder Siliciumcarbid-(SiC)-Filamente. Entsprechende Aufnahmen sind zum Beispiel in [19] und [20] gezeigt. Bei hohen Ortsauflösungen haben die Aufnahmen des Lichtmikroskopes eine geringe Tiefenschärfe, d.h. es wird nur eine Ebene im Volumen der Probe scharf abgebildet. Durch das Verschieben der Probe durch die Fokusebene kann das Volumen so schichtweise auf Ausscheidungen untersucht werden.

3.4 Raman-Spektroskopie

Bei der Raman-Spektroskopie wird das von einer Probenoberfläche gestreute Licht spektroskopisch analysiert. Die Frequenz der Gitterschwingungen (der Phononen) eines Materials kann so bestimmt werden. Das einfallende Licht wechselwirkt inelastisch mit dem Kristallgitter. Dabei kann ein einfallendes Photon entweder unter Energieabgabe ein Phonon im Kristallgitter erzeugen oder unter Energieaufnahme eins vernichten. Das Erzeugen eines Phonons bezeichnet man auch als „Stokes“-Prozess und die Aufnahme eines Phonons als „Anti-Stokes“-Prozess. Die Energie des gestreuten Phonons ändert sich entsprechend um den Betrag der Phononenenergie. Diese Änderung der Energie des gestreuten Lichtes wird spektroskopisch gemessen. Das Intensitätsverhältnis von Stokes- und Anti-Stokes-Prozessen ist temperaturabhängig. Bei Raumtemperatur dominiert der Stokes-Prozess. Mit zunehmender Temperatur wird der Anti-Sokes-Prozess immer wahrscheinlicher.

Mit der Raman-Spektroskopie kann man nur die Energie von optischen Phononen messen. Die Energie der optischen Phononen ist materialspezifisch. Sie wird aber auch von weiteren Materialeigenschaften wie zum Beispiel der Konzentration an freien Ladungsträgern und inneren Spannungen beeinflusst. Bei der Untersuchung von multikristallinem Silicium wird Raman-Spektroskopie oft zur Untersuchung von internen mechanischen Spannungen verwendet [69], [70]. Dafür wird diese Methode auch in dieser Arbeit eingesetzt. In nicht verspanntem monokristallinem Silicium findet man eine scharfe Bande des longitudinal optischen (LO) Phonons (Stokes-Linie) ω_{LO} bei etwa 520 $1/\text{cm}$. Spannungen im Kristallgitter ändern die Abstände der Siliciumatome, wodurch sich die Frequenz dieser Gitterschwingung verschiebt. In einem gestauchten Gitter mit kleineren Atomabständen nimmt die Wellenzahl und damit die Frequenz von ω_{LO} zu. In einem gedehnten Kristallgitter nimmt die Wellenzahl ab. Bei Raumtemperatur ist Silicium nur elastisch verformbar. Bei elastischer Verformung ist die Änderung der Phononen Wellenzahl proportional zur Intensität der mechanischen Spannung. Für monokristallines Silicium unter uniaxialer Spannung gilt dabei [71]:

$$\sigma[\text{MPa}] = -500 [\text{MPa}\cdot\text{cm}] \Delta\omega_{LO} [\text{cm}^{-1}]. \quad \mathbf{3-5}$$

Darin ist σ die mechanische Spannung in MPa und $\Delta\omega_{LO}$ die Verschiebung der Phononenbande. Dieser einfache Zusammenhang wird oft zur Abschätzung von Spannungen für multikristallines Silicium übernommen. Die hier gezeigten Raman-Untersuchungen wurden am Institut für Theoretische Physik der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt. Zur Verfügung stand ein Labram HR-800-System von Jobin Yvon. Es wurde mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm gearbeitet. Bei einer Eindringtiefe von etwa einem μm stammen die Informationen aus einer dünnen, oberflächennahen Schicht. Mechanische Spannungen können nur innerhalb dieser Schicht detektiert werden. Das Anregungslicht war nicht polarisiert.

Die Lage des LO-Phonons kann durch weitere Effekte beeinflusst werden. Eine hohe Konzentration von substitutionellen Fremdatomen kann auch zu einer Verschiebung der Phononenbande führen. Das andere Gewicht der Fremdatome im Vergleich zum Silicium ändert dabei die Frequenz der Gitterschwingungen. Weiterhin beeinflussen sehr kleine Kristallkörner sowohl die Breite, als auch die Lage der Phononenbande. In multikristallinem Silicium mit Korngrößen bis in den Bereich von Zentimetern spielt dieser Effekt aber eine untergeordnete Rolle [72].

3.5 Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA / XRF)

Mit der Röntgenfluoreszenz-Analyse (auch XRF – „x-ray fluorescence“) kann die atomare Zusammensetzung eines Materials untersucht werden. Die Röntgenfluoreszenz Untersuchungen in dieser Arbeit wurden an der BAM Line am Elektronenspeicherring Bessy in Berlin durchgeführt. Dort ist es möglich, harte Röntgenstrahlung auf eine Spotbreite von etwa zwei μm zu fokussieren und so mit hoher Ortsauflösung Silicium zu untersuchen. Man spricht auch von $\mu\text{-XRF}$. Die einfallende hochenergetische Röntgenstrahlung schlägt Elektronen aus den inneren Schalen (K, L) der Atome. Nachrückende Elektronen aus den darüber liegenden Schalen geben ihre überschüssige Energie in Form von charakteristischer Fluoreszenzstrahlung ab. Rückt ein Elektron aus der L-Schale in die K-Schale spricht man von einem $K\alpha$ Übergang, aus der M-Schale in die K-Schale von $K\beta$ und so weiter. Die spektroskopische Analyse dieser Fluoreszenzstrahlung lässt auf die atomare Zusammensetzung des Materials schließen. Nachgewiesen werden können alle Elemente ab der Ordnungszahl 9 (Fluor). Je schwerer ein Atom ist, umso besser lässt es sich mittels RFA nachweisen. Die RFA ist deshalb gut geeignet, um die relativ schweren Atome metallischer Verunreinigungen in Silicium zu untersuchen. Weiterhin ist die Methode zerstörungsfrei. Anderen Methoden zur Untersuchung der elementaren Zusammensetzung, wie zum Beispiel die Massenspektroskopie, sind das nicht.

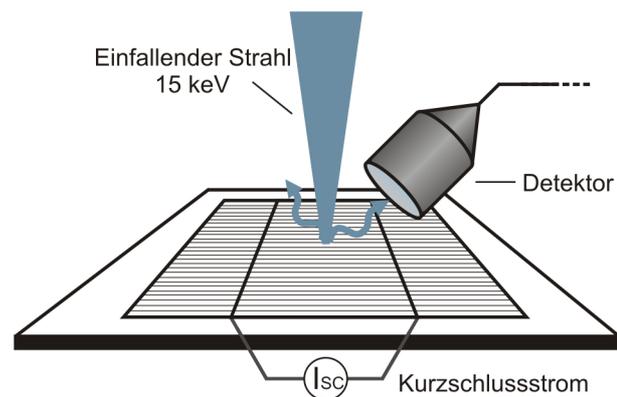


Abbildung 3-8: Prinzipieller Aufbau der Röntgenfluoreszenz-Untersuchungen. Die Fluoreszenzstrahlung wird von einem seitlich angebrachten Detektor erfasst.

Durch den einfallenden Röntgenstrahl werden außerdem freie Ladungsträger erzeugt. Das ermöglicht eine gleichzeitige Messung des Kurzschlussstromes an Solarzellen beziehungsweise kontaktierten Proben. Wie bei der LBIC Methode lassen sich so elektrisch aktivere Bereiche und Defekte, wie zum Beispiel Korngrenzen, lokalisieren. Aufgrund der unterschiedlichen Anregung mit Röntgenstrahlen („x-ray“) wird diese Kurzschlussstrom-Messung XBIC-Topographie genannt.

Trotz eines großen experimentellen Aufwandes, ist es mit der RFA kaum möglich, die sehr geringen Konzentrationen an Verunreinigungen in Solarsilicium nachzuweisen. Nur an Positionen an denen Fremdatome sich angereichert haben oder ausgeschieden sind, können sie nachgewiesen werden. Bei dem Nachweis von geringen Konzentrationen von Verunreinigungen in einer umgebenden Matrix sind zwei Effekte zu berücksichtigen. Erstens wird der einfallende Strahl auch von der Silicium Matrix absorbiert und mit zunehmender Probentiefe abgeschwächt. Zweitens behindert die Siliciumumgebung das Austreten der Fluoreszenzstrahlung der Verunreinigung durch Reabsorption. Vor allem diese Reabsorption begrenzt die Tiefe, in der Fremdatome in Silicium noch nachgewiesen werden können.

In Abbildung 3-9 ist gezeigt, dass sich die Intensität der $K\alpha$ – Linie von Eisen nach etwa 25 μm in Silicium bereits halbiert hat [73]. Aus Tiefen größer 100 μm kann die Fluoreszenz von Eisen nicht mehr detektiert werden. Die Abschwächung des einfallenden Strahls mit 15keV ist in Silicium dagegen eher gering. In 200 μm Tiefe beträgt die Intensität immer noch etwa 50 %. Wenn Fluoreszenz von einer geringen Konzentration an Fremdatomen in einer reinen Matrix gemessen wird, kann die Konzentration der Verunreinigung abgeschätzt werden. Dazu kann das Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten von Verunreinigung und Matrix benutzt werden. Es ist davon auszugehen, dass die geringe Konzentration an Fremdatomen die Fluoreszenzintensität der Matrixatome (Silicium) nicht beeinflusst. Das Intensitätsverhältnis muss hinsichtlich einiger elementspezifischer Faktoren korrigiert werden. Erstens ist die unterschiedliche Austrittswahrscheinlichkeit der Fluoreszenz von Matrix und Fremdatom zu berücksichtigen (Abbildung 3-9). Dies liegt an der unterschiedlichen Energie der Fluoreszenzstrahlungen. Zweitens haben die Elemente einen unterschiedlichen Photoneneinfang. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein einfallendes Photon ein Kernelektron herausschlägt ist elementspezifisch. Drittens kann der Detektor unterschiedlich empfindlich sein. Den größten Einfluss hat dabei die Transmissivität des Be-Glases in Abhängigkeit von der Energie der Röntgenstrahlung. Zunächst ist es am einfachsten, von einer homogenen Verteilung der Verunreinigung auszugehen, auch wenn die reale Verteilung anders ist. Das Intensitätsverhältnis ist dann unabhängig von der Spotgröße des einfallenden Strahls. Die Konzentration der Fremdatome N_F lässt sich dann nach Gleichung 3-6 abschätzen.

$$N_F = N_M \frac{I_F}{I_M} \frac{\alpha_F^*}{\alpha_M^*} \frac{P_M}{P_F} \frac{T_M}{T_F} \quad \text{mit} \quad 1/\alpha^* = 1/(\alpha_E + \alpha_A) \quad \text{3-6}$$

Die Indizes M und F stehen für Matrixatom (Silicium) und Fremdatom. I ist die entsprechende Intensität, P der Photoneneinfang, T die Transmissivität des Be-Glases und $1/\alpha^*$ ist die effektive Eindringtiefe der jeweiligen Fluoreszenzstrahlung. Die effektiven Eindringtiefen berücksichtigen die Abschwächung des einfallenden Röntgenstrahles mit zunehmender Probentiefe. Sie entsprechen dem Reziproken der Summe der Absorptionskoeffizienten von einfallendem Strahl α_E und austretender Fluoreszenzstrahlung α_A für Silicium. Mit den oben gemachten Annahmen und den in Kapitel 4.6.2 gezeigten Messergebnissen ($I_{Fe} / I_{Si} \approx 0,017$), ergibt sich nach Gleichung 3-6, dass eine homogen verteilte Eisenkonzentration von etwa $1 \times 10^{19} \text{ 1/cm}^3$ nachgewiesen werden kann (mit $P_M/P_F \approx 0,1$ und $T_M/T_F \approx 0,5$). Dabei wird noch einmal deutlich, dass das Eisen in einer elektrisch

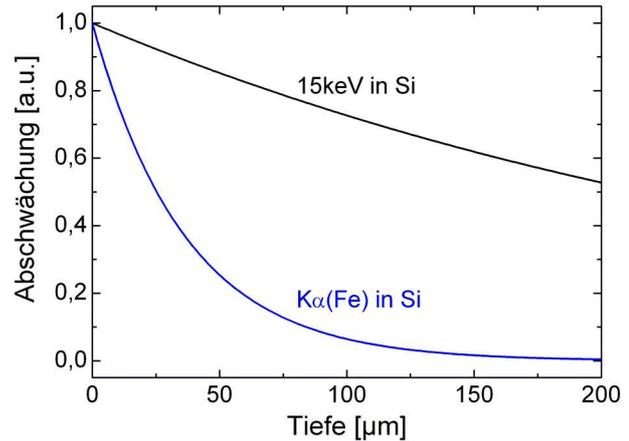


Abbildung 3-9: Abschwächung von 15 keV Röntgenstrahlung und der $K\alpha$ -Fluoreszenz von Eisen (6,4 keV) in Silicium. Ab einer Tiefe von etwa 100 μm wird die Fluoreszenzstrahlung des Eisens vollständig von der Siliciumumgebung absorbiert.

wenig aktiven Form als Ausscheidung vorliegen muss. Silicium mit einer so hohen, homogen verteilten Konzentration an Eisen wäre für die photovoltaische Anwendung nicht geeignet. Die Quantenausbeute in einem solchen Material würde unterhalb von einem Prozent liegen, und nicht im Bereich von etwa 90 %, wie bei den hier untersuchten Solarzellen.

Die Größe einer Ausscheidung und damit die absolute Anzahl von Fremdatomen, denen ein gemessenes Intensitätsverhältnis I_F / I_M entspricht, hängt von zwei weiteren Faktoren ab. Erstens ist die Spotgröße des einfallenden Strahls nun von Bedeutung und zweitens die Tiefe der Ausscheidung in der Matrix. Wenn man zunächst von einer Ausscheidung direkt an der Probenoberfläche ausgeht, kann man die Reabsorption der Fluoreszenzstrahlung der Fremdatome durch die Matrix vernachlässigen. Die Anzahl an Fremdatomen in der Ausscheidung N_F^* lässt sich dann nach Gleichung 3-7 bestimmen.

$$N_F^* = N_M \frac{I_F}{I_M} \frac{1}{\alpha_M^*} \frac{P_M}{P_F} \frac{T_M}{T_F} S \quad 3-7$$

Darin ist S die Spotfläche des einfallenden Röntgenstrahls und die anderen Größen entsprechen den Bezeichnungen in Gleichung 3-6. Wenn sich die Ausscheidung tiefer im Volumen befindet, muss die Reabsorption der Fluoreszenzstrahlung zusätzlich berücksichtigt werden. Unter Vernachlässigung der Reabsorption innerhalb der Ausscheidung kann dazu das Lambert-Beersche Gesetz benutzt werden.

$$I(d) = I(0) \exp(-\alpha_F^* d) \quad 3-8$$

In Gleichung 3-8 ist d die Tiefe der Ausscheidung in der umgebenden Matrix. Weil die Tiefe einer Ausscheidung normalerweise nicht bekannt ist, kann man die Größe nur unter der Annahme einer Position angeben. Im Fall von Eisen (Abbildung 3-9) können Ausscheidungen nur bis zu einer Tiefe von etwa 100 μm in Silicium detektiert werden. Wenn ein gemessenes Intensitätsverhältnis einer Ausscheidungsgröße nach Gleichung 3-7 an der Probenoberfläche entspricht, kann sich genauso gut eine doppelt so große Ausscheidung in 25 μm Tiefe befinden. Je größer die effektive Eindringtiefe $1/\alpha_F^*$ der Fluoreszenzstrahlung der Fremdatome ist, umso besser lassen sie sich in einer Matrix nachweisen. Die effektive Eindringtiefe nimmt mit der Energie der Fluoreszenzstrahlung zu. Die Energie der Fluoreszenzstrahlung steigt mit der Ordnungszahl Z eines Elementes im Periodensystem. Deshalb können schwere Elemente mit höheren Ordnungszahlen mittels RFA empfindlicher in einer umgebenden Matrix nachgewiesen werden als leichte Elemente. Röntgenfluoreszenz von Eisen mit $Z=26$ kann zum Beispiel aus einer größeren Tiefe in Silicium noch detektiert werden als Fluoreszenz von Chrom mit $Z=24$.

4 Ergebnisse

4.1 Untersuchte Proben

Die Lumineszenzuntersuchungen in dieser Arbeit wurden an prozessierten multikristallinen Siliciumsolarzellen durchgeführt. Die Zellen wurden aus p-dotierten Siliciumblöcken mit einem spezifischen Widerstand von etwa einem Ωcm hergestellt. Industrielle Siebdruckprozesse kamen bei der Herstellung zum Einsatz. Es wurden zwei verschiedene Typen von Solarzellen untersucht.

Zum Einen Solarzellen aus der aktuellen, industriellen Produktion von verschiedenen Herstellern. Die Namen der Hersteller sind für die Interpretation der Ergebnisse nicht relevant. Diese Zellen werden als Standard-Solarzellen bezeichnet.

Der zweite Solarzellentyp stammt aus Forschungsprojekten. Im Rahmen dieser Projekte wurden Solarzellen aus gezielt verunreinigten Blöcken gefertigt. Diesen Blöcken wurde vor der Erstarrung zusätzlich Eisen, Kupfer, Chrom und Germanium zugegeben. Die Solarzellen aus diesen Blöcken werden als „Verunreinigt“ bezeichnet.

Hinsichtlich der hier relevanten strahlenden Defektübergänge unterscheiden sich die beiden Probentypen nicht. Deshalb sind bei der Präsentation der Ergebnisse im Folgenden die unterschiedlichen Zelltypen, Standard und Verunreinigt, nur selten gekennzeichnet.

4.2 Elektrolumineszenz-Spektroskopie

Ein typisches Spektrum von multikristallinem Silicium im nahen Infrarotbereich (NIR) zwischen 900-1700nm ist in Abbildung 4-1 schematisch gezeigt. Man sieht zum Einen den strahlenden Band-Band-Übergang bei 1130 nm (1,1 eV). Der Band-Band-Übergang ist immer vorhanden. Dessen Intensität ist proportional zur Überschussladungsträger-Konzentration und somit indirekt ein Maß für die elektronische Qualität des Materials (Kapitel 2.3.1). Weiterhin kann in multikristallinem Silicium Lumineszenz im langwelligeren Bereich des NIR-Spektrums gefunden werden. Die Energie des langwelligeren Lichtes ist kleiner als die der Siliciumbandlücke. Es handelt sich also um strahlende Übergänge über Defektniveaus, die in der Bandlücke liegen. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung dieser strahlenden Defektübergänge beziehungsweise der Defektlumineszenz.

Die unterschiedlichen Defektlumineszenz-Zentren, die innerhalb dieser Arbeit gefunden und untersucht wurden, sind in Abbildung 4-2 (a) gezeigt. Die Lumineszenzpeaks sind dabei GB1-4 genannt worden. Die Nummerierung erfolgte von der niedrigsten zur höchsten Lumineszenzenergie. In Kapitel 4.3.1 wird gezeigt, dass die Lumineszenz-Zentren sich an Korngrenzen befinden. Daher wurde die Abkürzung GB (engl. „grain boundary“) in die Bezeichnung der Defektlumineszenz-Banden eingeführt. Am häufigsten findet man die

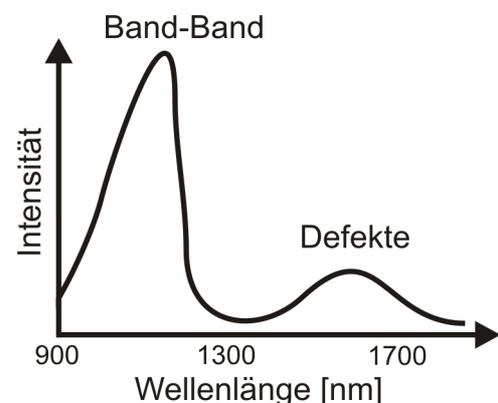


Abbildung 4-1: Skizze eines typischen NIR-Lumineszenzspektrums von multikristallinem Silicium mit Band-Band-Übergang um 1,1 μm und strahlenden Defekten im Bereich längerer Wellenlängen.

GB1-Lumineszenz bei etwa 1600nm (0,77 eV) in multikristallinem Silizium. GB1 kann in Peakposition und Breite leicht variieren, was später noch gezeigt wird. Selten findet man GB2-Defektlumineszenz bei 1560nm (0,8 eV), GB3-Lumineszenz bei etwa 1500nm (0,83 eV) und GB4-Lumineszenz bei 1350nm (0,92 eV). Die schmale GB4-Lumineszenzbande hat eine sehr stabile Peakposition bei 1350nm. Es treten auch sehr breite Defektbanden in dem Bereich von GB1-3 auf, die durch die Überlagerung der unterschiedlichen Banden entstehen könnten (Abbildung 4-2 (a), gelbe Kurve, mit X markiert).

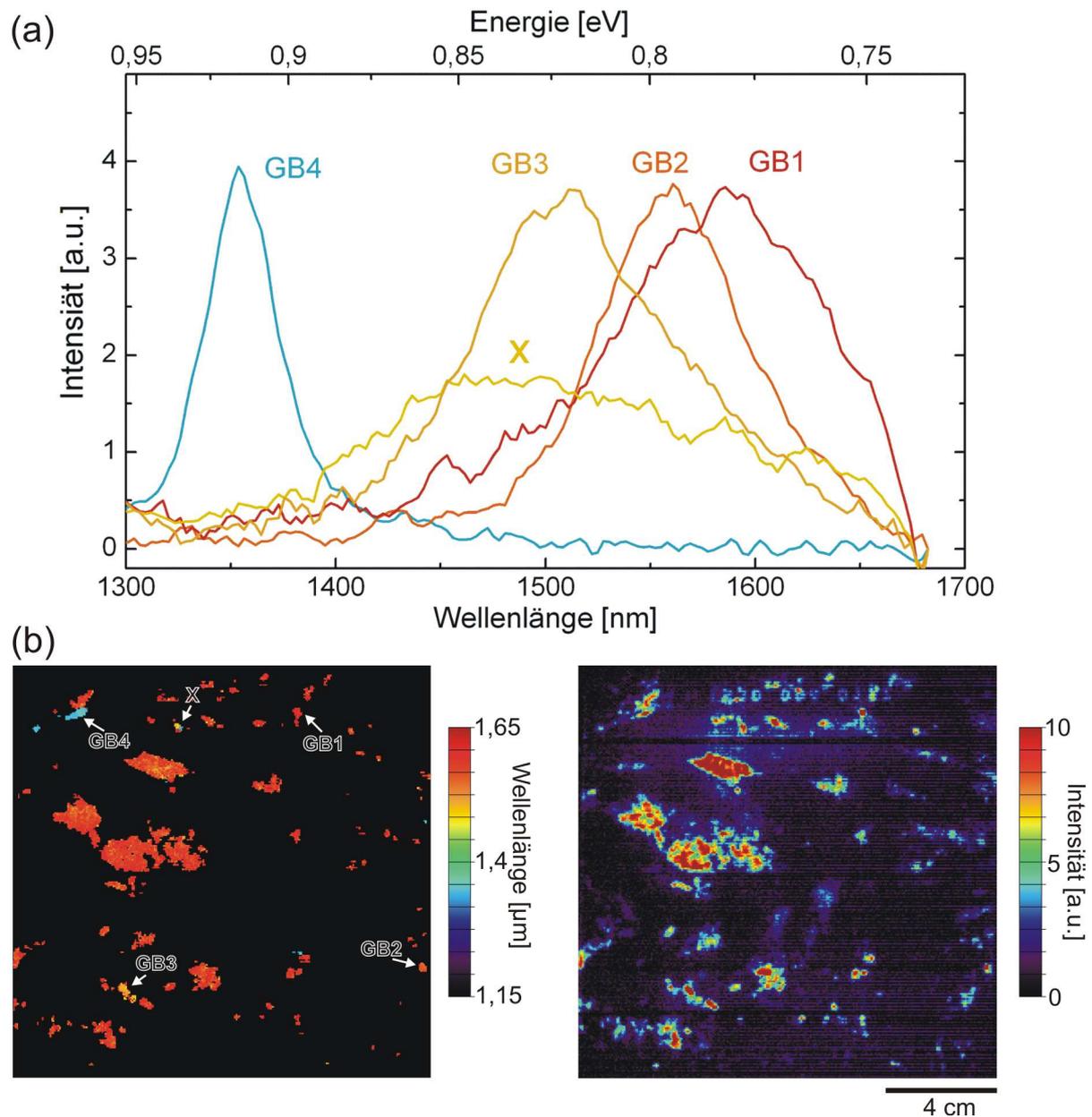


Abbildung 4-2: (a) In multikristallinem Silizium gefundene Defektlumineszenz-Banden. Die von der niedrigsten bis zur höchsten Lumineszenzenergie als GB1-4 bezeichneten Banden sind auf eine Intensität normiert. In (b) ist links die Wellenlänge, bei der die Defektlumineszenz-Zentren einer multikristallinen Solarzelle ihre maximale Intensität zeigen, abgebildet. Die rot dargestellte GB1-Lumineszenz tritt am häufigsten auf. Die als GB2-4 bezeichneten Lumineszenzbanden spielen eine untergeordnete Rolle. Zusätzlich sind in (b) links die genauen Positionen der Spektren aus (a) markiert. In (b) rechts ist die Intensität der Defektlumineszenz der entsprechenden Solarzelle dargestellt.

Zur Verdeutlichung der Häufigkeit des Auftretens der einzelnen Banden dient Abbildung 4-2 (b). Aus den spektralen Daten einer $15,6 \times 15,6 \text{ cm}^2$ großen multikristallinen Solarzelle wurden zwei Topogramme erstellt. Auf der rechten Seite ist die Intensität der Defektlumineszenz-Zentren im Bereich von 1300-1700nm abgebildet. Dabei fällt auf, dass nur Teile der Probe strahlende Rekombination im nahen Infrarotbereich zeigen. Diese Eigenschaften werden im folgenden Kapitel 4.3 näher untersucht. Auf der linken Seite ist die Wellenlänge, bei der die Defektlumineszenz ihre maximale Intensität hat, gezeigt. Kurze Wellenlängen sind blau und lange Wellenlängen rot dargestellt. GB1 erscheint in diesem linken Topogramm in rot, GB2 in orange, GB3 in gelb und GB4 in hellblau.

Zusätzlich sind die Positionen, an denen die Spektren in Abbildung 4-2 (a) gemessen wurden, markiert. Man sieht, dass GB2 (orange), GB3 (gelb) und GB4 (blau) nur Ausnahmeseerscheinungen sind. In anderen Proben sind diese Lumineszenzbanden gar nicht zu beobachten. Die rot dargestellte GB1-Lumineszenz um 1600 nm ist die dominierende Defektlumineszenz-Bande in multikristallinem Silicium. Daher sollen die spektralen Eigenschaften dieser Defektbande noch einmal genauer betrachtet werden.

Wie bereits erwähnt, kann die GB1-Bande in Position und Breite im Spektrum variieren. In Abbildung 4-3 sind die Variationen hinsichtlich der Peakposition von GB1 dargestellt. Links sind beispielhaft drei Spektren abgebildet, die die Spannweite der Peakposition von GB1 zeigen. Man sieht, dass die Intensitätsmaxima zwischen 1560 nm und 1610 nm liegen. Auf der rechten Seite ist die Häufigkeitsverteilung der Position der GB1-Lumineszenzbande gezeigt. Die Daten stammen von der in Abbildung 4-2 gezeigten Solarzelle. Sowohl der Median als auch der Mittelwert der Verteilung liegen bei 1581 nm. Es ist also genauer von einer Verteilung der GB1-Lumineszenz um 1580 nm (0,78 eV) zu sprechen. Es fällt auf, dass GB2 mit einem Maximum bei 1560 nm innerhalb der Spannweite von GB1 liegt. Man kann also GB2 auch als einen seltenen Spezialfall von GB1 betrachten. Auch wenn GB1 und GB2 hier sehr ähnliche spektrale Eigenschaften zeigen, ist es sinnvoll eine zusätzliche Bezeichnung für GB2 zu vergeben. Deutlichere Unterschiede zwischen den beiden Banden zeigen sich in der Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz und den daraus entwickelten Modellen für mögliche Defektniveaus (Kapitel 4.7).

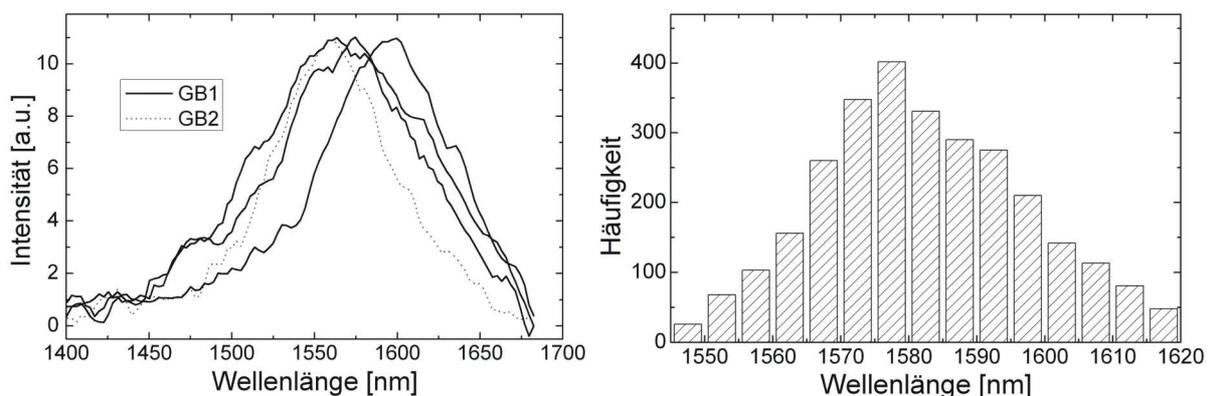


Abbildung 4-3: Variation der Maxima der GB1-Lumineszenz anhand von drei beispielhaften Spektren (links). Rechts ist die Häufigkeitsverteilung der Maxima der GB1-Defektlumineszenz einer multikristallinen Solarzelle gezeigt. Der Median der Verteilung liegt bei 1581 nm.

Die GB1-Lumineszenzbande liegt nahe an der Empfindlichkeitsgrenze des verwendeten InGaAs-Detektors. Daher stellt sich die Frage, ob man die Position dieser Bande mit dem verwendeten Messsystem korrekt bestimmt, oder ob das Maximum eigentlich im Bereich niedrigerer Lumineszenzenergien (längerer Wellenlängen) befindet. Weiterhin könnten sich auch noch weitere Defektlumineszenz-Banden außerhalb des Messbereiches des InGaAs-Detektors befinden. Die entsprechenden Defektniveaus würden dann tiefer in der Bandlücke liegen. Entsprechende strahlende Rekombinationsvorgänge sind bei Raumtemperatur grundsätzlich gut beobachtbar. Rekombination über tiefe Niveaus wird im Gegensatz zur Rekombination über flache Störstellen erst in höheren Temperaturbereichen thermisch unterdrückt (Kapitel 2.5). Daher ist bei Raumtemperatur eher Lumineszenz über tiefe Störstellen beobachtbar. Um diese Fragen zu beantworten wurden Lumineszenzuntersuchungen mit einer SWIR Spectral Camera der Firma Spectral Imaging Ltd. in Oulu, Finnland durchgeführt. Dieses System unterscheidet sich im Prinzip nicht von dem in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Aufbau. Lediglich ein anderer Detektor (MCT – „mercury cadmium telluride“) mit einem erweiterten Empfindlichkeitsbereich von 1-2,5 μm (0,5-1,2 eV) wird eingesetzt. Das dispersive Element ist entsprechend an diesen erweiterten Empfindlichkeitsbereich angepasst. Ein gemessenes Spektrum der GB1-Defektlumineszenz mit diesem erweiterten Aufbau ist beispielhaft in Abbildung 4-4 in rot dargestellt. Das schwarze Spektrum wurde an der gleichen Position mit dem Spektroskopieaufbau aus dieser Arbeit aufgezeichnet (InGaAs-Detektor).

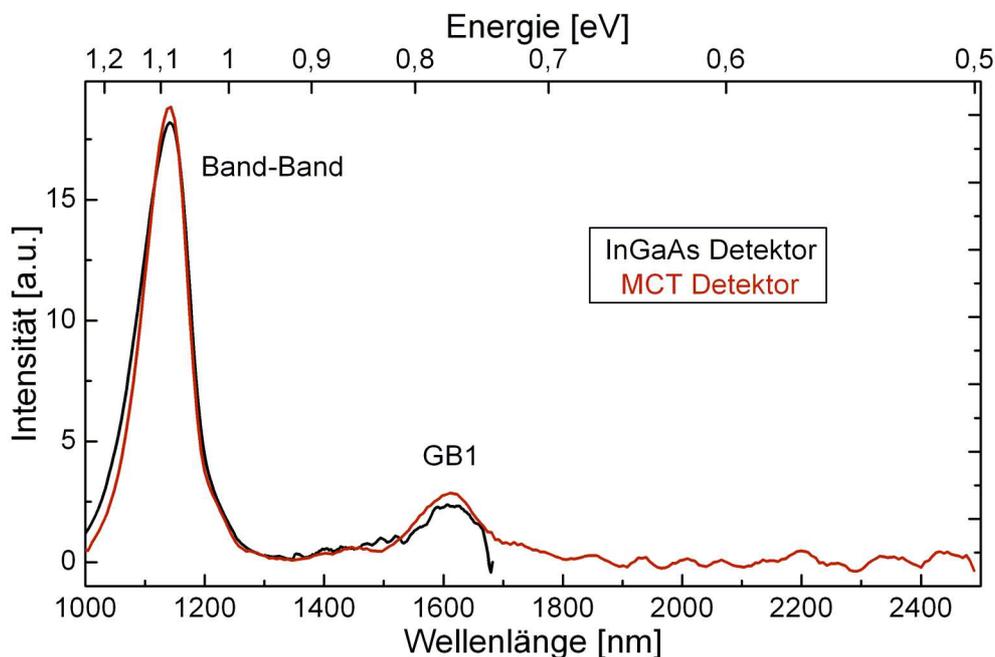


Abbildung 4-4: Aufgezeichnete Spektren der GB1-Defektlumineszenz mit InGaAs-Detektor (schwarz) und mit MCT-Detektor (rot) mit einem weiteren Empfindlichkeitsbereich bis 2,5 μm . Das Maximum der GB1-Lumineszenzbande wird mit dem verwendeten ungekühlten InGaAs-Detektor vollständig erfasst. Weiterhin finden sich keine zusätzlichen Lumineszenzbanden im erweiterten Empfindlichkeitsbereich des MCT-Detektors.

Man sieht, dass die GB1-Lumineszenzbande mit dem InGaAs-Detektor nicht komplett erfasst wird. Oberhalb von etwa 1650 nm nimmt die Empfindlichkeit des Detektors stark ab. Allerdings ist das Maximum der GB1-Lumineszenzintensität davon nicht betroffen, so dass die Position im Spektrum mit dem in dieser Arbeit aufgebauten Spektroskopiesystem richtig bestimmt wird. Weiterhin wurden bei den Lumineszenzuntersuchungen von multikristallinen Solarzellen im kurzwelligen Infrarotbereich (SWIR – „short wave infrared“) zwischen 1700 und 2500 nm keine weiteren Lumineszenzbanden gefunden. Es existieren keine weiteren strahlenden Rekombinationsprozesse in diesem Bereich, die ähnlich häufig und intensiv wie die GB1-Defektlumineszenz sind.

4.2.1 Vergleich mit der bekannten D1-Lumineszenz

Wie bereits in Kapitel 2.3 gezeigt, ist Lumineszenz über Defekte in Silicium ein schon lange bekanntes Phänomen. In mechanisch und thermisch behandeltem monokristallinem Silicium findet man die bekannten D1-D4 Lumineszenzlinien. Sie werden den durch die spezielle Behandlung erzeugten Versetzungen im Material zugeordnet. Man spricht auch von „dislocation related luminescence“ oder kurz DRL. Bei Raumtemperatur wird nur noch die D1-Linie beobachtet. Eine einfache Möglichkeit, diese Versetzungslumineszenz zu erzeugen, ist das Aufschmelzen der Siliciumoberfläche mittels Laser [37]. Während dieser Arbeit konnten mono- und multikristalline Solarzellen untersucht werden, die zur Markierung mit einem Laser so behandelt worden sind. An diesen Stellen lies sich ebenfalls Lumineszenz über Defektniveaus beobachten. Diese Lumineszenz lässt sich der bekannten D1-Lumineszenz zuordnen. Die oben beschriebene GB1-Lumineszenz und die D1-Lumineszenz liegen in einem sehr ähnlichen Spektralbereich um 1600 nm. Weil selbst in der aktuellen Literatur, Lumineszenz in multikristallinem Silicium praktisch ausnahmslos mit der D1-Lumineszenz von Versetzungen gleichgesetzt wird, werden in diesem Kapitel diese unterschiedlichen Lumineszenztypen noch einmal spektroskopisch verglichen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 4-5 gezeigt.

Im linken Teil sind die Peakmaxima der Defektlumineszenz einer 15,6x15,6 cm² großen multikristallinen Solarzelle gezeigt. Rot bedeutet hier wieder lange Wellenlängen und blau kurze. Im oberen Teil der Abbildung ist der mit einem Laser behandelte Bereich weiß markiert. In diesem Bereich findet man D1-Lumineszenz (rot). Im restlichen Teil der Probe dominiert die hier orange abgebildete GB1-Lumineszenz beziehungsweise es konnten keine strahlenden Defektübergänge detektiert werden (schwarz). Vereinzelt sieht man auch GB3-Lumineszenz in grün (1500 nm) und GB4 (1350 nm) in dunkelblau. Auch wenn der Unterschied gering ist, zeigt diese Messung, dass die D1-Lumineszenz im Vergleich zur GB1-Lumineszenz im längerwelligen Bereich des Spektrums liegt. Zur Verdeutlichung sind im rechten Teil von Abbildung 4-5 Spektren von typischer GB1-Lumineszenz und D1-Lumineszenz von laserbehandelten mono- und multikristallinen Proben gezeigt. GB1 hat ein Peakmaximum bei etwa 1570 nm während die Maxima der D1-Lumineszenz in beiden Materialien oberhalb von 1600 nm liegen. Der Intensitätsverlauf der D1-Spektren deutet an, dass diese Banden nicht vollständig erfasst werden. Ab etwa 1650 nm macht sich die sinkende Quantenausbeute des InGaAs-Detektors bemerkbar. Man kann hier vermuten, dass die eigentlichen Maxima der D1-Lumineszenz noch weiter im langwelligen Bereich des Spektrums liegen. Bei GB1 ist das nicht Fall, wie in Kapitel 4.2 oben gezeigt wurde.

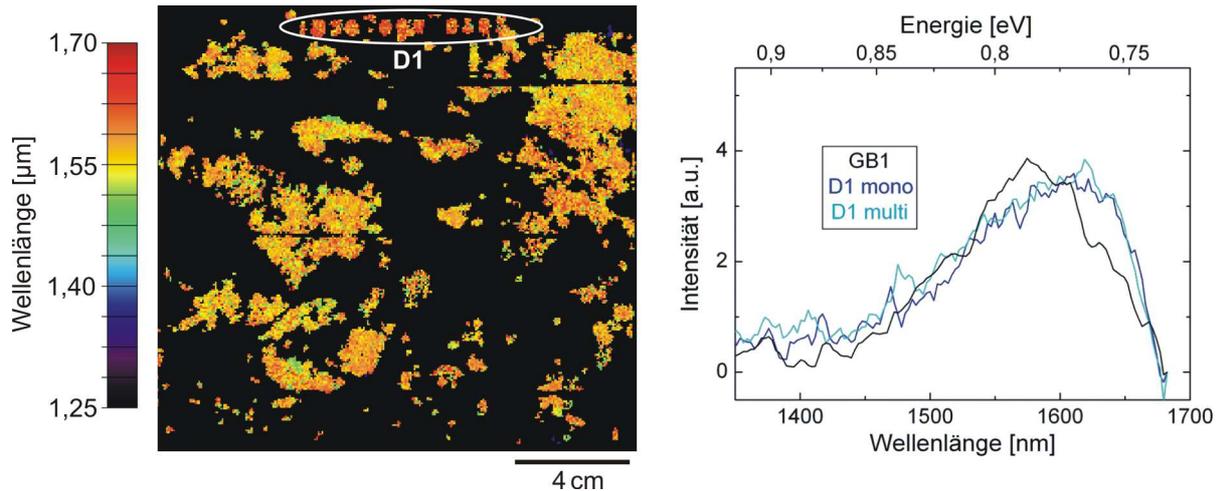


Abbildung 4-5: Links: Peakmaxima der Defektlumineszenz einer multikristallinen Solarzelle. Die dominierende GB1-Lumineszenz ist hier orange dargestellt. Im oberen Bereich ist die nach einer Laserbehandlung zu beobachtende D1-Lumineszenz weiß markiert. Die rote Darstellung der D1-Lumineszenz zeigt die längeren Wellenlängen im Vergleich zu GB1 an. Rechts: Lumineszenzspektren von typischer GB1-Lumineszenz (schwarz) im Vergleich mit D1-Lumineszenz von mono- und multikristallinem Silicium nach Laserbehandlung (blau). Die Maxima der D1-Lumineszenz liegen bei längeren Wellenlängen, wobei die D1-Bande in dem untersuchten Spektralbereich vermutlich nicht vollständig erfasst wird.

Eine Auswertung der in Abbildung 4-5 links gezeigten spektralen Daten ergibt für die Maxima der GB1-Lumineszenzbanden über die gesamte Probenfläche einen Mittelwert von etwa 1579 nm. Dieser Wert entspricht den Beobachtungen in Kapitel 4.2. In dem markierten Bereich mit D1-Lumineszenz liegt die mittlere Position der Lumineszenzbanden bei 1609 nm. Die mittlere Differenz zwischen der GB1 und der D1-Lumineszenz beträgt also etwa 30 nm beziehungsweise 0,015 eV. Dieser Unterschied ist zwar nicht groß, kann hier aber eindeutig nachgewiesen werden. Neben der Probe, die beide Lumineszenzarten zeigt, ist das insbesondere auf den speziellen Messaufbau zurückzuführen (Kapitel 3.1.2.). Das „push-broom hyperspectral imaging“ ermöglicht die gleichzeitige Aufnahme der Daten von beiden Lumineszenzarten auf demselben Detektor. Damit kann jeglicher Drift des Detektors oder in der Proben temperatur ausgeschlossen werden. Weiterhin zählt sich bei diesen Untersuchungen das Arbeiten mit einem ungekühlten Detektor aus. Es wurde gezeigt, dass das Maximum der GB1-Bande nah an der Empfindlichkeitsgrenze des InGaAs-Detektors liegt, und die D1-Bande wahrscheinlich nicht komplett erfasst wird. Durch Kühlung von photoelektrischen Detektoren sinkt deren Empfindlichkeit im langwelligen Bereich. In [74] wird geschätzt, dass die Empfindlichkeitsgrenze von InGaAs im langwelligen Bereich pro °C Kühlung um 1 nm im Vergleich zu Raumtemperatur abnimmt. Daher ist es fraglich, ob die hier gezeigten spektroskopischen Unterschiede zwischen D1 und GB1 mit einem mit flüssigem Stickstoff oder ähnlich gekühlten Detektor überhaupt messbar sind.

4.3 Lage der Defektlumineszenz-Zentren

Bereits die spektroskopischen Untersuchungen haben ergeben, dass die strahlenden Defektzentren in multikristallinem Silicium inhomogen verteilt sind. Die genaue Lage der Defektlumineszenz-Zentren wurde hier auf zwei verschiedenen Größenskalen bestimmt. Auf mikroskopischer Ebene zeigt sich, dass die Defektlumineszenz in multikristallinem Silicium an Korngrenzen auftritt. Weiterhin wurde die Intensität der strahlenden Defektübergänge in Abhängigkeit von der Höhe im Siliciumblock untersucht. Dabei zeigt sich tendenziell eine Intensitätszunahme mit steigender Blockhöhe.

4.3.1 Mikroskopische Untersuchungen

Für die mikroskopischen Untersuchungen sind zunächst hoch aufgelösten Defektlumineszenz-Messungen mit dem bildgebenden Aufbau durchgeführt worden. Im Anschluss ist die multikristalline Mikrostruktur der Proben durch mechanisches polieren und eine Defektätze sichtbar gemacht worden. Diese wurde mit einem Lichtmikroskop aufgezeichnet und entsprechend ausgewertet. Der Vergleich mit den hoch aufgelösten Defektlumineszenz-Messung zeigt dann, wo die strahlenden Defektübergänge in den untersuchten Proben liegen.

Eine solche Überlagerung der Lumineszenzintensität mit den entsprechenden Aufnahmen aus dem Lichtmikroskop ist in Abbildung 4-6 gezeigt. Die Lumineszenzintensität im Defektbereich zwischen 1,3-1,7 μm ist dabei farbig abgebildet. Rote Farben zeigen hohe Intensitäten an und blaue niedrige. Die Mikroskopaufnahmen sind schwarz-weiß dargestellt. Korngrenzen erscheinen als schwarze Linien und Versetzungen als schwarze Punkte. Oft befinden sich Versetzungen in der Umgebung der Korngrenzen. Deshalb sind viele Korngrenzen in Abbildung 4-6 (a) nicht klar erkennbar, sondern von einer schwarzen Wolke umgeben. Zur besseren Unterscheidung dieser Defekttypen wurden in Abbildung 4-6 (b) nur die Korngrenzen von der Bildverarbeitung erfasst und getrennt dargestellt.

Die Defektlumineszenz-Zentren sind an Korngrenzen lokalisiert. Besonders in Abbildung 4-6 (b) sieht man deutlich, dass die Intensitätsverteilung der Lumineszenzmessung dem Verlauf von Korngrenzen folgt. Eine Verbindung mit Versetzungen ist nicht erkennbar. In dem gezeigten Probenausschnitt in Abbildung 4-6 ist die Defektlumineszenz der beiden Zentren GB1 (1600nm) und GB4 (1350nm) zu sehen. Die GB4-Lumineszenz ist im Bereich des mit „GB4“ markierten Rechtecks lokalisiert. Die auffällig graden Linien in diesem Bereich stammen von Zwillingskorngrenzen. In dieser Arbeit wurde die GB4-Lumineszenz auch in zahlreichen weiteren Proben nur an Zwillingskorngrenzen gefunden. Allerdings zeigt nur ein sehr kleiner Teil der Zwillingskorngrenzen diese Lumineszenz. In dem gezeigten Ausschnitt ist GB4-Lumineszenz nur auf etwa 2% der Gesamtlänge aller Zwillingskorngrenzen beobachtbar. Hochgerechnet auf die Fläche einer gesamten Solarzelle ist dieser Anteil deutlich kleiner. Die restlichen Korngrenzen mit Defektlumineszenz in Abbildung 4-6 zeigen die in multikristallinem Silicium dominierende GB1-Lumineszenz. Die GB1-Lumineszenz liegt an beliebig verlaufenden Korngrenzen. Auch hier zeigt nur ein Teil der Korngrenzen strahlende Defektübergänge. In dem in Abbildung 4-6 dargestellten Ausschnitt sind das etwa 22% der beliebig verlaufenden Korngrenzen.

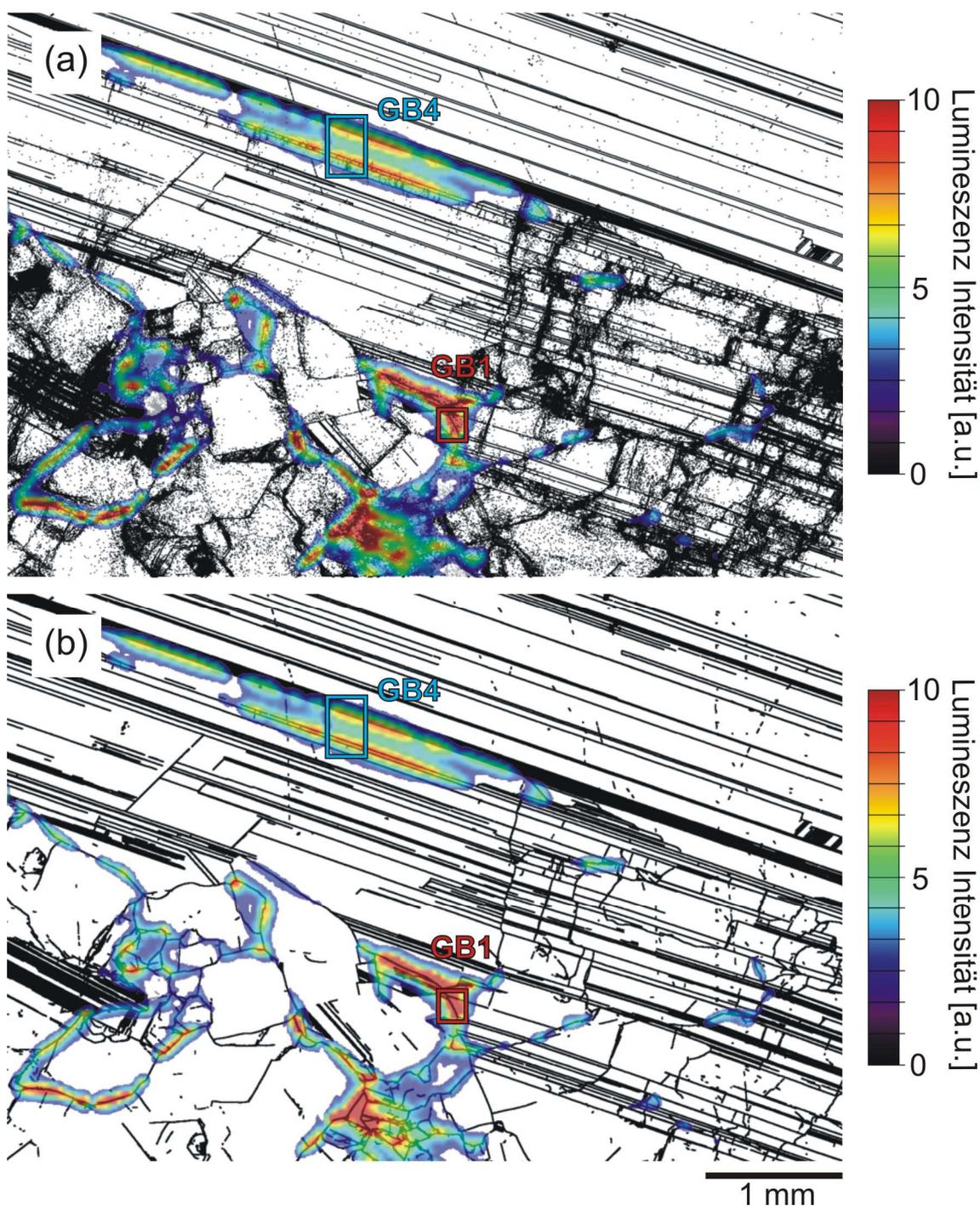


Abbildung 4-6: Überlagerung der Lumineszenzintensität im Bereich von 1,3-1,7 μ m (farbig) mit den Mikroskopaufnahmen der geätzten Defektstruktur (schwarz-weiß). Im Bereich des mit GB4 markierten Rechtecks wurde GB4-Lumineszenz und im restlichen Bildausschnitt GB1-Lumineszenz beobachtet. In (a) sind alle ausgedehnten Defekte, d.h. Versetzungen und Korngrenzen, aus den Mikroskopaufnahmen dargestellt. In (b) sind nur die Korngrenzen ohne Versetzungen abgebildet. Man erkennt deutlich, dass GB1- und GB4-Lumineszenz an Korngrenzen auftritt.

Obwohl Abbildung 4-6 eine direkte Verbindung der Defektlumineszenz mit Versetzungen bereits ausschließt, wird ein möglicher Zusammenhang hier noch einmal im Detail untersucht. Die farbige dargestellte Lumineszenzintensität weist zum Teil auch in der Umgebung von Korngrenzen noch hohe Intensitäten auf. Man könnte hier vermuten, dass dieses breite Erscheinungsbild der Lumineszenz an den Korngrenzen auf Versetzungen

zurückzuführen ist, die sich in deren Umgebung befinden. Bei einigen der Korngrenzen mit strahlenden Defektübergängen befinden sich aber auch in der näheren Umgebung keine Versetzungen. Um dies zu verdeutlichen, sind die unbearbeiteten Mikroskopaufnahmen aus den in Abbildung 4-6 umrahmten Gebieten in Abbildung 4-7 gezeigt. Diese Korngrenzen zeigen intensive strahlende Rekombination und sind nicht von Versetzungen umgeben. Trotzdem ist die Intensitätsverteilung der Lumineszenz genauso breit wie an Positionen an denen sich Versetzungen an Korngrenzen anhäufen. Versetzungen verbreitern das Erscheinungsbild der Defektlumineszenz an den Korngrenzen nicht. Die Intensitätsverteilung ist nur auf die Abbildungsqualität und die deutlich geringere Ortsauflösung bei der Lumineszenzmessung im Vergleich zu den Mikroskopaufnahmen zurückzuführen. Die Ortsauflösung liegt bei der Lumineszenzmessung bei etwa $50\ \mu\text{m}$ und bei den Mikroskopaufnahmen bei unter einem μm .

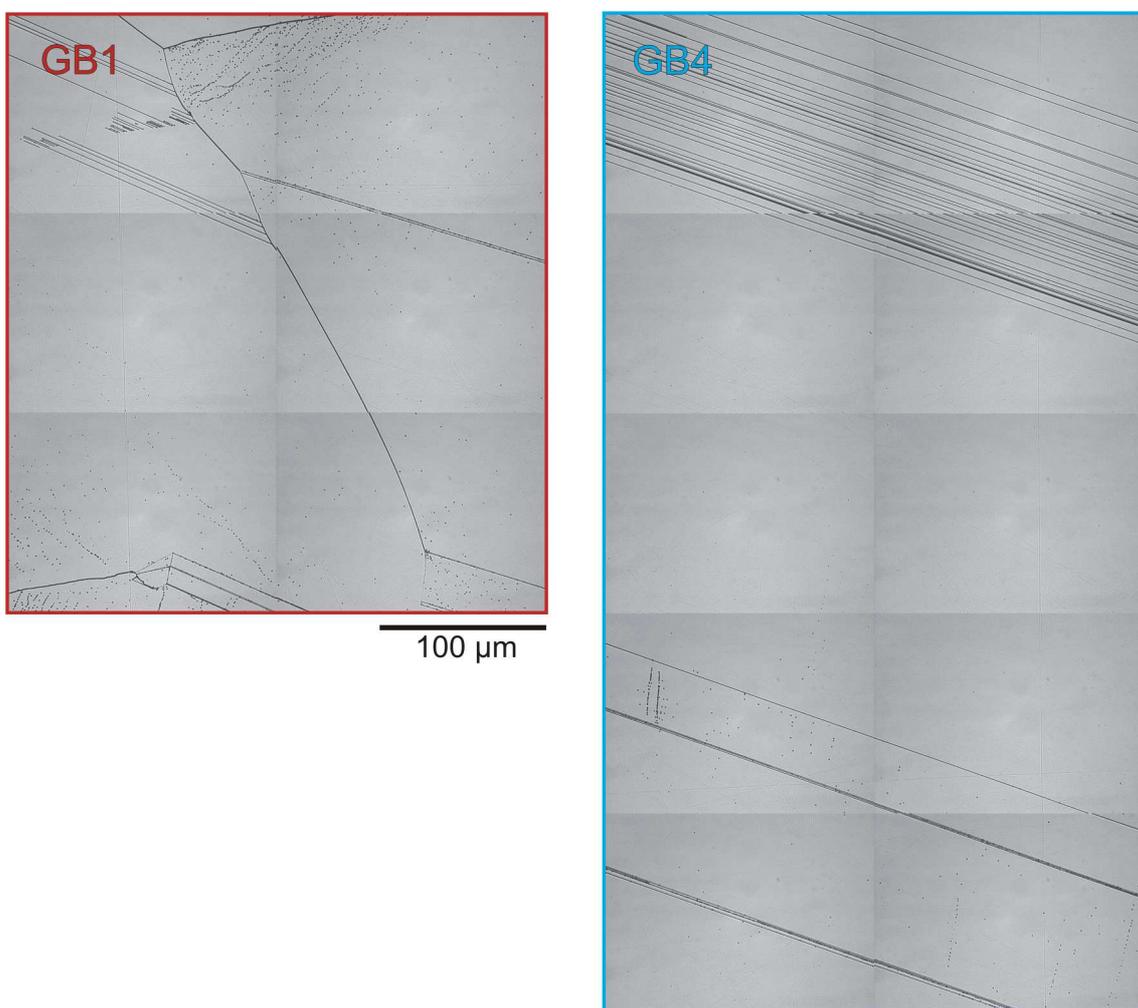


Abbildung 4-7: Unbearbeitete Mikroskopaufnahmen aus den in Abbildung 4-6 markierten Bereichen. Intensive Lumineszenz aus Defektniveaus findet man auch an Korngrenzen, in deren Umgebung sich kaum Versetzungen befinden. Ein Zusammenhang zwischen Versetzungen beziehungsweise der Dichte der Versetzungen in multikristallinem Silicium und den untersuchten strahlenden Defektübergängen wird deshalb ausgeschlossen.

Die gleichen Ergebnisse wie bei der mikroskopischen Beobachtungen von GB1 und GB4 wurden auch bei der Beobachtung von GB3 erzielt. Auch die GB3-Lumineszenz ist an Korngrenzen lokalisiert. Dort findet man ebenfalls kaum Versetzungen in der Umgebung, so dass ein Zusammenhang zwischen Versetzungen und der auftretenden Defektlumineszenz ausgeschlossen werden kann. Die entsprechenden Defektlumineszenz- und Mikroskopaufnahmen sind in Abbildung 4-8 gezeigt.

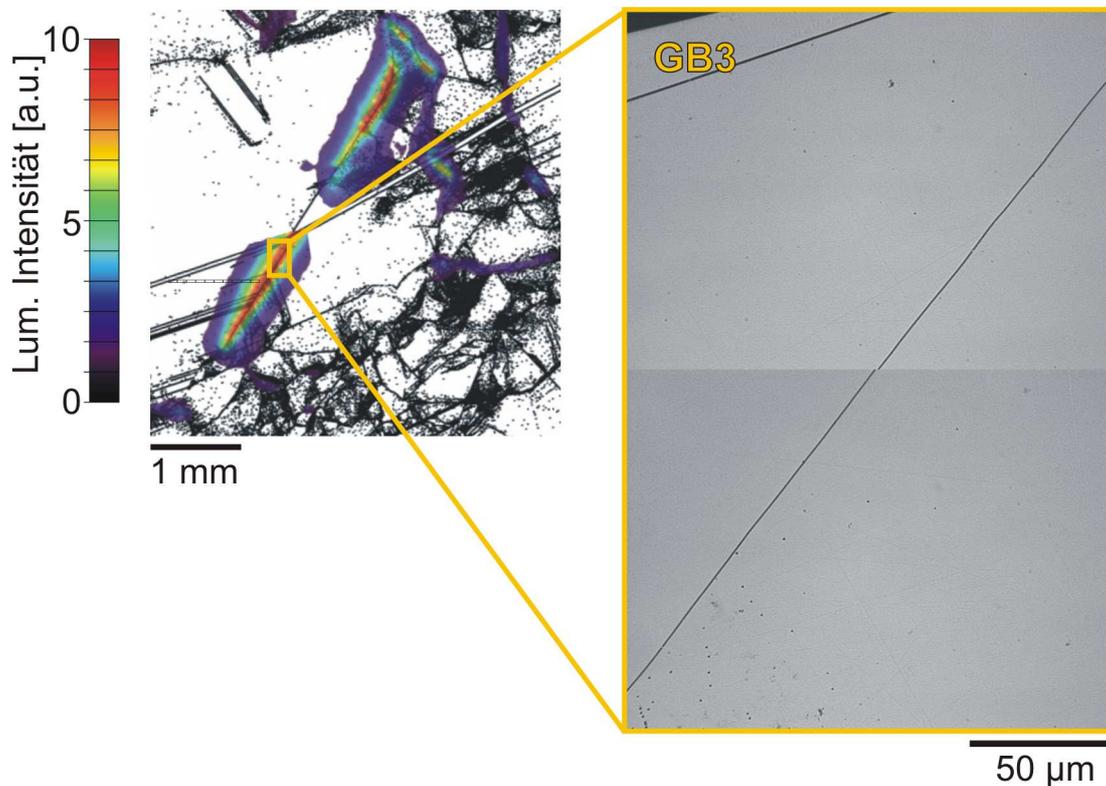


Abbildung 4-8: Links: Überlagerung der Lumineszenzintensität von GB3 (farbig) mit der angeätzten Mikrostruktur. Rechts: Der Ausschnitt zeigt die unbearbeiteten Mikroskopaufnahmen der Korngrenze mit intensiver GB3-Lumineszenz. Es befinden sich keine Versetzungen in der Umgebung dieser Korngrenze. Auch die GB3-Lumineszenz kann nicht mit Versetzungen in Verbindung gebracht werden.

Zusammengefasst zeigen die mikroskopischen Untersuchungen der Mikrostruktur in Verbindung mit entsprechenden Lumineszenzmessungen, dass die Defektlumineszenz-Zentren an Korngrenzen lokalisiert sind. Das gilt sowohl für die oft auftretende GB1, als auch für die seltene GB2, GB3 und GB4-Lumineszenz. Eine Besonderheit ist, dass GB4 nur an Zwillingskorngrenzen gefunden wurde. Weiterhin kann in allen Fällen ein Zusammenhang zwischen Defektlumineszenz und Versetzungen in multikristallinem Silicium ausgeschlossen werden.

4.3.2 Verteilung im Block

Die Verteilung der Defektlumineszenz-Intensität innerhalb eines Siliciumblockes lässt Rückschlüsse auf eventuell an dem strahlenden Rekombinationsprozess beteiligte Verunreinigungen zu. Die Konzentration von in den Festkörper eingebauten Verunreinigungen ist aufgrund von unterschiedlichen Löslichkeiten in Festkörper und Schmelze abhängig von der Blockhöhe (Kapitel 2.1.3). Dies wird durch den Segregationskoeffizienten k_0 beschrieben. Fast alle Verunreinigungen, wie zum Beispiel Fe, Cu, Al und C, haben in Silicium einen Segregationskoeffizienten von $k_0 < 1$. Mit fortschreitender Erstarrung nimmt deren Konzentration im Festkörper zu. Die Konzentration von Verunreinigungen mit einem Segregationskoeffizienten von $k_0 > 1$ ist dagegen im unteren, zu erst erstarrten Bereich eines Siliciumblockes am größten und nimmt nach oben hin ab. Die einzige bekannte Verunreinigung, die dieses Verhalten in Silicium zeigt, ist Sauerstoff mit $k_0 = 1,25$.

In Abbildung 4-9 ist die mittlere Defektlumineszenz-Intensität von Solarzellen aus verschiedenen Blockhöhen für mehrere multikristalline Siliciumblöcke gezeigt. Der Messbereich der Defektlumineszenz reichte von 1450-1700nm, dass heißt GB4-Lumineszenz wurde nicht mit erfasst. Da die Lumineszenztypen GB2 und GB3 nur sehr selten auftreten, zeigen diese Messungen trotz des weiteren Messbereiches im Wesentlichen die Intensität der GB1-Lumineszenz in Abhängigkeit von der Blockhöhe. Eine Untersuchung der Blockhöhenabhängigkeit der Lumineszenztypen GB2-4 ist aufgrund des seltenen Auftretens nicht aussagekräftig. Die GB1-Intensität ist hier normiert als Quotient der Band-Band-Lumineszenz dargestellt (D_{Lum}/BB_{Lum}).

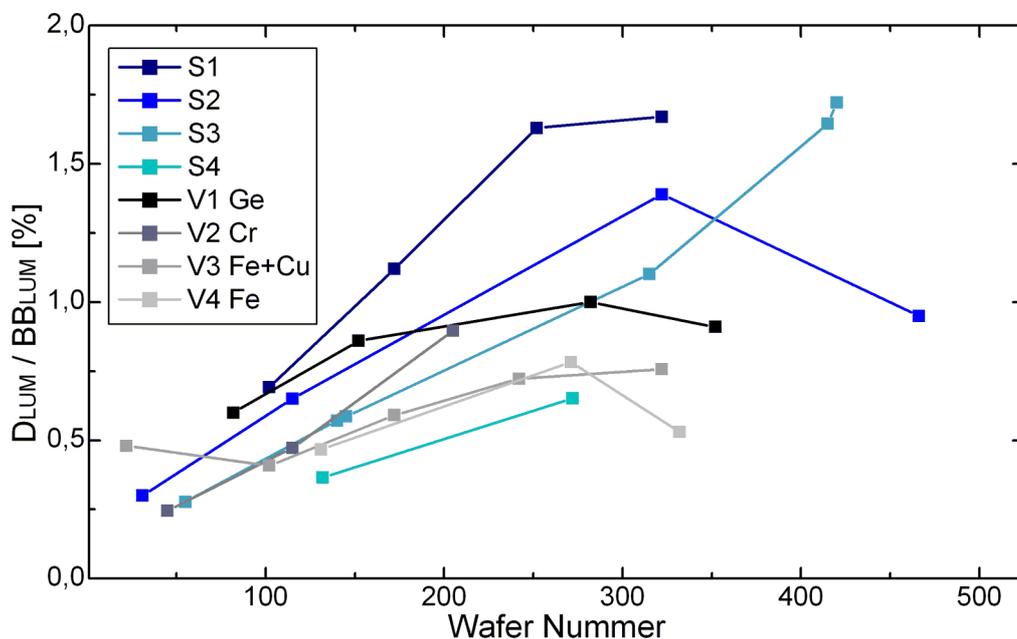


Abbildung 4-9: Mittlere Defektlumineszenz-Intensität im Bereich von 1450-1700nm in Abhängigkeit von der Höhe der Solarzelle im Block für verschiedene multikristalline Siliciumblöcke. Die Intensität der Defektlumineszenz ist in Prozent der Band-Band-Lumineszenzintensität angegeben. Die Wafernummer gibt die Höhe im Block an. Die Blöcke S1-4 stammen aus industrieller Produktion (Standardblöcke) und die Blöcke V1-4 wurden zusätzlich mit entsprechenden Elementen verunreinigt. Unterschiedliche Verhaltensweisen zwischen den beiden Probengruppen wurden nicht beobachtet. In allen Fällen nimmt die Defektlumineszenz-Intensität mit steigender Blockhöhe tendenziell zu.

So wird ein Einfluss der variierenden Ladungsträgerlebensdauer in den Proben auf die Defektlumineszenz-Intensität ausgeschlossen. In Kapitel 4.4 ist ausführlich erläutert, dass das Notwendig ist, um vergleichbare Werte zu erhalten. Nur dieser Quotient ist proportional zur Konzentration der strahlenden Defektzentren, nicht die Intensität.

Die meisten der untersuchten Blöcke in Abbildung 4-9 sind Standard-Siliciumblöcke aus industrieller Produktion. Sie sind mit S1-4 gekennzeichnet. Zusätzlich wurden vier gezielt verunreinigte Blöcke V1-4 untersucht. Bei V1-Ge wurde Germanium mit einer Konzentration von einem Gewichtsprozent bei der Kristallzüchtung zugegeben. Der Block V2-Cr wurde zusätzlich mit 20 ppma Chrom dotiert. V3-Fe+Cu wurde zusätzlich mit 20 ppma Eisen und 20 ppma Kupfer dotiert. Bei V4-Fe wurden zwei ppma Eisen zugegeben. NAA Analysen haben gezeigt, dass die Konzentration der zusätzlich eingebrachten Fremdatome in den Blöcken V1 bis V3 höher ist, als in Standard-Siliciumblöcken [75]. Die verunreinigten Blöcke zeigen aber die gleichen normierten Defektlumineszenz-Intensitäten und Intensitätsverläufe wie die Standardblöcke. Die zusätzlichen Verunreinigungen haben keinen Einfluss auf die strahlenden Defektzentren. Die eingebrachten Verunreinigungen Germanium, Chrom, Eisen und Kupfer sind nach diesen Untersuchungen nicht am GB1-Lumineszenzprozess über Defekte beteiligt.

In allen Fällen nimmt die Defektlumineszenz-Intensität im Verhältnis zur Band-Band-Lumineszenz bis etwa zwei Drittel der Blockhöhe zu. Bei den meisten untersuchten Blöcken nimmt der Quotient D_{Lum}/BB_{Lum} im letzten Drittel dann wieder ab. Eine Ausnahme zeigt Block S3. In diesem Fall nimmt die Konzentration der Defektlumineszenz-Zentren kontinuierlich über die gesamte Blockhöhe zu. Die höhenabhängige Zunahme ist ein Hinweis darauf, dass die Defektlumineszenz in Verbindung mit Verunreinigungen mit einem Segregationskoeffizienten kleiner eins gebracht werden kann. Es ist sehr unwahrscheinlich das Elemente mit $k_0 > 1$ an dem Lumineszenzprozess beteiligt sind, da deren Konzentration mit steigender Blockhöhe abnimmt. Eine Beteiligung von Sauerstoff mit $k_0=1,25$ kann nach diesen Untersuchungen ausgeschlossen werden.

Das bestätigen auch die mittels FTIR-Spektroskopie in einigen der Blöcke gemessenen Konzentrationsverläufe von interstitiellem Sauerstoff O_i . Von den Blöcken S1, S4 und V4 sind diese in Abbildung 4-10 links gezeigt. Die Konzentration des interstitiellen Sauerstoffs nimmt in diesen Blöcken kontinuierlich ab. Das gegenteilige Verhalten haben die GB1-Defektzentren in Abbildung 4-9 gezeigt. Eine Verbindung mit Sauerstoffausscheidungen kann so ebenfalls ausgeschlossen werden. Bei O_i -Konzentrationen unterhalb von $2E17$ $1/cm^3$ sind keine Sauerstoffausscheidungen mehr im Volumen zu erwarten [76]. Sauerstoffausscheidungen können nur noch an ausgedehnten Defekten gefunden werden. Die Dichte dieser Ausscheidungen an ausgedehnten Defekten ist nicht konstant sondern nimmt ebenfalls mit zunehmender Blockhöhe ab [77]. Sie ist entsprechend proportional zur gelösten Sauerstoffkonzentration innerhalb eines Blockes.

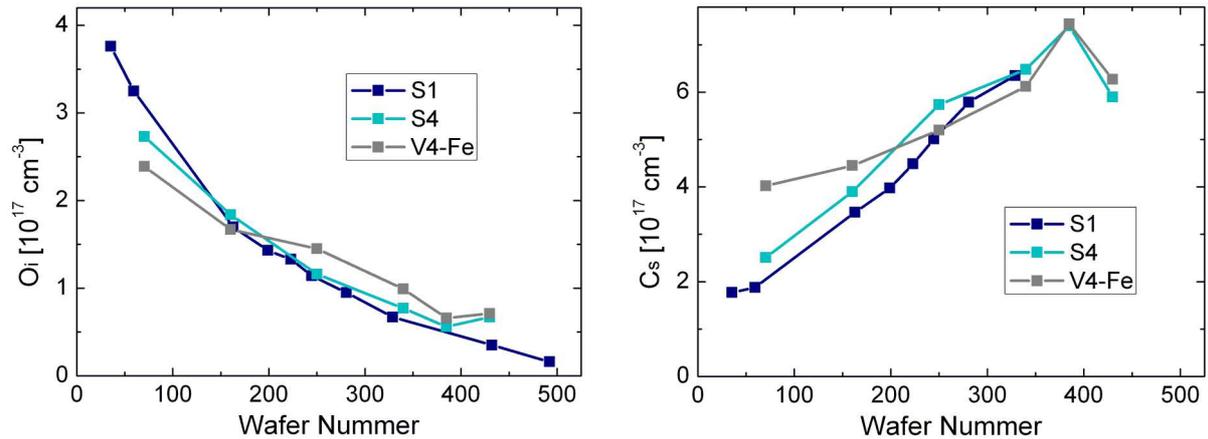


Abbildung 4-10: Mittels FTIR-Spektroskopie gemessene Konzentrationsverläufe von interstitiellem Sauerstoff O_i und substitutionellem Kohlenstoff C_s von einigen der in Abbildung 4-9 gezeigten Blöcke. Links: Der gelöste Sauerstoff zeigt die für ein Element mit einem Segregationskoeffizienten $k_0 > 1$ charakteristische Konzentrationsabnahme mit steigender Blockhöhe. Rechts: Der substitutionelle Kohlenstoff C_s , als Beispiel für eine Verunreinigung mit $k_0 < 1$, zeigt dagegen eine typische Konzentrationszunahme mit der Blockhöhe. Die in Abbildung 4-9 gezeigte Konzentrationszunahme der Defektlumineszenz-Zentren lässt entsprechend auf eine Verbindung mit einer Verunreinigung mit $k_0 < 1$ schließen. Eine Verbindung der strahlenden Defektzentren mit Sauerstoff wird ausgeschlossen. FTIR-Messungen von D. Kreßner-Kiel, Institut für Experimentelle Physik, TU Bergakademie Freiberg.

In Abbildung 4-10 rechts ist zusätzlich der Konzentrationsverlauf von substitutionellem Kohlenstoff C_s der Blöcke S1, S4 und V4 gezeigt. Kohlenstoff ist mit einem Segregationskoeffizienten kleiner eins ein Beispiel für ein Element, dessen Konzentration mit steigender Blockhöhe zunimmt. Ein solcher Konzentrationsverlauf passt gut zu dem Verhalten der strahlenden Defektzentren. Interessant ist, dass der Kohlenstoff nicht den idealen Verlauf nach Scheil zeigt (Abbildung 2-3). Es ist auch eine Konzentrationsabnahme im oberen Blockbereich zu erkennen. Die Blockhöhenabhängigkeit der strahlenden Defektzentren ist also nicht außergewöhnlich. Reale Konzentrationsverläufe von Verunreinigungen mit $k_0 < 1$ können so aussehen. Wie bereits erwähnt, zeigen praktisch alle Verunreinigungen in Silicium außer Sauerstoff dieses Verhalten. Die Schlussfolgerung, dass Kohlenstoff mit dieser Lumineszenz in Verbindung gebracht werden kann, würde deshalb zu weit gehen. Die sehr unterschiedlichen Konzentrationen der Defektlumineszenz-Zentren in den Blöcken S1 und S4 bei identischen gelösten Kohlenstoffkonzentrationen widersprechen auch einer entsprechenden Beteiligung. Kohlenstoff hat aufgrund seiner isoelektrischen Eigenschaften lediglich den Vorteil, dass er in sehr hohen Konzentrationen in Silicium akzeptiert werden kann. Deshalb kann dessen gelöste Konzentration leicht mittels FTIR-Spektroskopie bestimmt werden und ist ein gutes Beispiel für einen realen Konzentrationsverlauf einer Verunreinigung mit $k_0 < 1$. Diese Beobachtungen und Schlussfolgerungen hinsichtlich der Verbindung der Defektlumineszenz-Zentren mit einer Verunreinigung mit einem Segregationskoeffizienten kleiner eins widersprechen den in [78] veröffentlichten Ergebnissen. Dieser Widerspruch wird auf die unzureichende Menge an ausgewerteten Daten in [78] zurückgeführt.

Im Folgenden soll die Proportionalität des Quotienten $D_{\text{Lum}}/BB_{\text{Lum}}$ zu der Defektkonzentration noch einmal diskutiert werden. Beim Vergleich der Werte über verschiedene Blockhöhen ist diese Methode fehlerbehaftet, dessen man sich bewusst sein muss. Die Intensität des Band-Band-Übergangs ist nach Gleichung 2-8 auch von der Basisdotierung abhängig. Die Basisdotierung ist über die Blockhöhe aber nicht konstant. Das Bor in den hier untersuchten p-dotierten Blöcken hat einen Segregationskoeffizienten von $k_0=0,8$ und reichert sich mit zunehmender Blockhöhe im Kristall an. Damit nimmt auch die BB_{Lum} -Intensität unabhängig von der Ladungsträgerlebensdauer leicht zu. Durch die Quotientenbildung $D_{\text{Lum}}/BB_{\text{Lum}}$ wird die Zunahme der Defektlumineszenz-Intensität in Abbildung 4-9 deshalb leicht unterschätzt. Man sieht eigentlich zwei sich überlagernde Segregationsprozesse. Den der unbekannt strahlenden Defekte mit $k_0 < 1$ und den von Bor mit $k_0=0,8$. Dies kann auch ein Grund dafür sein, dass die normierten Intensitätsverläufe nicht der idealen Segregation nach Scheil folgen.

Nach den mikroskopischen Untersuchungen in Kapitel 4.3.1 ist bekannt, dass sich die hier untersuchten strahlenden Defekte an Korngrenzen befinden. Im Folgenden soll nun gezeigt werden, wie die beobachtete Zunahme der mittleren Konzentration an Defektlumineszenz-Zentren mit der Blockhöhe stattfindet. Zum einen kann die Konzentration der Defektlumineszenz-Zentren an den Korngrenzen zunehmen. Das spricht für die Beteiligung einer sich anreichernden Verunreinigung, wie oben vermutet. Zum anderen kann die Häufigkeit der lumineszierenden Korngrenzen zunehmen, wobei die Lumineszenzintensität der einzelnen Korngrenzen konstant bleibt. In diesem Fall ist eher von der Beteiligung einer bestimmten Art von Korngrenze auszugehen, die mit zunehmender Blockhöhe häufiger auftritt. In Abbildung 4-11 sind zum Vergleich Defektlumineszenz-Messungen von Solarzellen aus unterschiedlichen Blockhöhen gegenübergestellt.

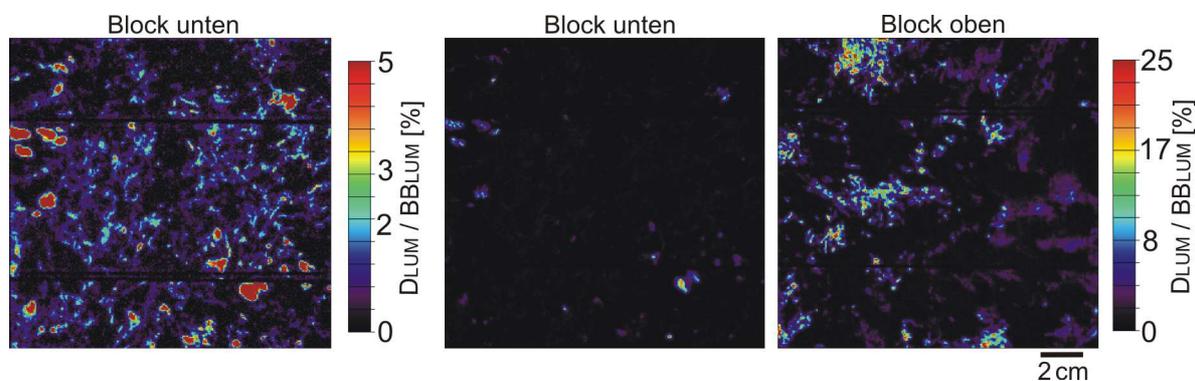


Abbildung 4-11: Defektlumineszenz im Bereich von 1450-1700nm von Zellen aus unterschiedlichen Blockhöhen (rechts). Links ist die Probe aus dem unteren Bereich des Blockes noch einmal in einer anderen Skalierung dargestellt. Man erkennt, dass die Defektlumineszenz im unteren Blockbereich ähnlich häufig wie im oberen Bereich auftritt, aber meistens weniger intensiv ist.

Auf der rechten Seite in Abbildung 4-11 ist die Defektlumineszenz von zwei Proben aus dem unteren und oberen Bereich eines Blockes abgebildet. Nur selten findet man im unteren Blockbereich Korngrenzen, die ähnlich intensive Defektlumineszenz zeigen wie Korngrenzen aus dem oberen Bereich. Dass die Defektlumineszenz an Korngrenzen im unteren Bereich trotzdem häufig auftritt, ist im linken Teil von Abbildung 4-11 zu erkennen. Dort ist die Zelle aus dem unteren Blockbereich noch einmal in einer anderen Skalierung abgebildet. Erst die andere Skalierung zeigt, dass Korngrenzen im unteren Bereich eines

Blockes auch oft Defektlumineszenz zeigen, die aber meistens weniger intensiv ist. Das deutet darauf hin, dass die Konzentration der strahlenden Defektzentren an den Korngrenzen mit steigender Blockhöhe zunimmt und nicht die Anzahl an lumineszierenden Korngrenzen. Diese Beobachtungen unterstützen somit die Vermutung, dass Verunreinigungen mit einem Segregationskoeffizienten von $k_0 < 1$ an dem Lumineszenzprozess beteiligt sind.

Die Ergebnisse der blockhöhenabhängigen Untersuchungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen. Die höhenabhängige Zunahme der dominierenden GB1-Defektlumineszenz deutet auf eine Verbindung mit einer Verunreinigung mit einem Segregationskoeffizienten kleiner eins hin. Ein Zusammenhang mit Sauerstoff kann so ausgeschlossen werden. Unterschiedlich intensive Defektlumineszenz bei vergleichbarer gelöster Kohlenstoffkonzentration widerspricht einer Beteiligung von Kohlenstoff. Die gezielte Verunreinigung von Siliciumblöcken mit Germanium, Chrom, Eisen und Kupfer hat keinen Einfluss auf die GB1-Lumineszenz gezeigt. Eine Verbindung der strahlenden GB1 Übergänge mit diesen Elementen wird deshalb ebenfalls ausgeschlossen.

4.4 Elektrische Eigenschaften der strahlenden Rekombinationszentren

Ein zentraler Punkt in dieser Arbeit sind die Untersuchungen hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften der Defektlumineszenz-Zentren. In Kapitel 4.3.1 wurde gezeigt, dass die Defektlumineszenz-Zentren an Korngrenzen lokalisiert sind. Ausgedehnte Defekte wie Korngrenzen sind Orte mit einer erhöhten Defektdichte im Vergleich zur Umgebung. Korngrenzen vermindern so die Stromausbeute und den Wirkungsgrad von multikristallinen Solarzellen. Untersuchungen der Defektlumineszenz liefern direkt Informationen über die strahlenden Rekombinationsprozesse an diesen Korngrenzen. Es existiert aber auch nicht strahlende Rekombination von Ladungsträgern. Dass die strahlende Rekombination nicht der alleinige Mechanismus ist, zeigt bereits die variierende Intensität dieser Übergänge (z.B. Abbildung 4-6). Bei dominierenden Lumineszenzübergängen wäre deren Intensität wegen Gleichung 2-3 konstant und würde der Generationsrate entsprechen (Kapitel 2.2). Der erhöhte Verlust von Überschussladungsträgern an Korngrenzen setzt sich also aus zwei Anteilen, der strahlenden und der nicht strahlende Rekombination von Ladungsträgern, zusammen. In diesem Kapitel wird gezeigt, welchen Anteil die in dieser Arbeit untersuchten strahlenden Prozesse dazu beitragen.

Dabei kommen zwei Methoden zum Einsatz. Grundsätzlich geht es darum, die gemessene Intensität der strahlenden Defektübergänge mit den gesamten elektrischen Verlusten zu vergleichen. Bei der ersten Methode werden die gesamten elektrischen Verluste über die Intensität des Band-Band-Übergangs bestimmt. Dessen Intensität ist proportional zur Überschussladungsträger-Konzentration und so ein Maß für die gesamte Konzentration an Rekombinationszentren (Kapitel 2.3).

Der Vergleich der Defektlumineszenz-Intensität D_{Lum} mit der Intensität des Band-Band-Übergangs BB_{Lum} erfolgt über den Quotienten D_{Lum}/BB_{Lum} . Dieser Quotient gibt das Verhältnis der Rekombinationsraten über strahlende Defektübergänge zur Rate des Band-Band-Übergangs an. Die Rate des strahlenden Band-Band-Rekombinationsprozesses in Silicium ist bekannt (Gleichung 2-8). Sie ist proportional zur Überschussladungsträger-Konzentration und dem Übergangskoeffizienten B . In Kapitel 2.3 wurde bereits gezeigt, dass die Band-Band-Rekombination die Ladungsträgerlebensdauer in Silicium nicht bestimmt. Die elektrischen Verluste durch Band-Band-Rekombination in Silicium-Solarzellen sind äußerst gering und vernachlässigbar. Die Quantenausbeute nimmt durch Band-Band-Rekombination von Ladungsträgern in einer typischen kristallinen Silicium-Solarzelle um etwa 0,01 % ab. Die Band-Band-Rekombination in Silicium beeinflusst deshalb nicht den Wirkungsgrad von Silicium-Solarzellen. Ein effizientes strahlendes Rekombinationszentrum muss daher wesentlich intensiver als der Band-Band-Übergang sein. Der Quotient D_{Lum}/BB_{Lum} muss also deutlich größer als eins sein, wenn ein strahlendes Rekombinationszentrum nennenswerte elektrische Verluste verursacht.

Allerdings ist durch die Lage der Defektlumineszenz an Korngrenzen die Vergleichbarkeit von Lumineszenzuntersuchungen grundsätzlich eingeschränkt. Im Gegensatz zu dem Signal des Band-Band-Übergangs, das überall im Silicium, auch abseits der Korngrenzen, auftritt, sind strahlende Defektübergänge nur an diesen Linienförmigen Strukturen beobachtbar. D_{Lum} ist stark lokalisiert. Der Quotient dieser beiden Signale ist daher von der Ortsauflösung der Messung abhängig. Je höher die Ortsauflösung ist, umso größer wird auch D_{Lum}/BB_{Lum} . Deshalb sind grundsätzlich nur Werte von D_{Lum}/BB_{Lum} bei

gleicher Ortsauflösung oder über große Flächen gemittelte Werte, wie sie zum Beispiel in Abbildung 4-9 gezeigt sind, vergleichbar. Die über ganze Zellen gemittelten Werte von $D_{\text{Lum}}/BB_{\text{Lum}}$ der hier untersuchten Proben sind nie größer als 2%. In einer multikristallinen Silicium-Solarzelle rekombinieren also viel mehr Ladungsträger über den Band-Band-Übergang als über strahlende Defektübergänge. Betrachtet man ganze Solarzellen sind die hier untersuchten strahlenden Defektübergänge elektrisch bedeutungslos und beeinflussen nicht deren Wirkungsgrad. Da die Defektlumineszenz-Zentren aber stark lokalisiert sind, könnten sie trotzdem einen messbaren elektrischen Einfluss an den entsprechenden Korngrenzen haben. Dies wird hier im Detail weiter untersucht.

Die Ortsauflösung der hier gezeigten hoch aufgelösten Lumineszenz Messungen liegt bei etwa 50 μm . Bei höheren Ortsauflösungen sind größere Werte von $D_{\text{Lum}}/BB_{\text{Lum}}$ zu erwarten. Daher kann man mit dem Quotienten von D_{Lum} und BB_{Lum} die elektrische Aktivität der strahlenden Defektzentren an Korngrenzen nur abschätzen. In Abbildung 4-12 ist der Quotient der Defektlumineszenz-Intensität und der Intensität des Band-Band-Übergangs $D_{\text{Lum}}/BB_{\text{Lum}}$ für zwei Bereiche einer Solarzelle gezeigt. Die weißen Markierungen zeigen, um welchen Typ von Defektlumineszenz es sich jeweils handelt. Man erkennt, dass die Intensität der strahlenden Rekombination über Defekte nur selten die Intensität des Band-Band-Übergangs erreicht. In diesem Beispiel liegt der maximale Quotient $D_{\text{Lum}}/BB_{\text{Lum}}$ für GB1 bei etwa 102%, für GB3 bei 95% und für GB4 bei etwa 30%.

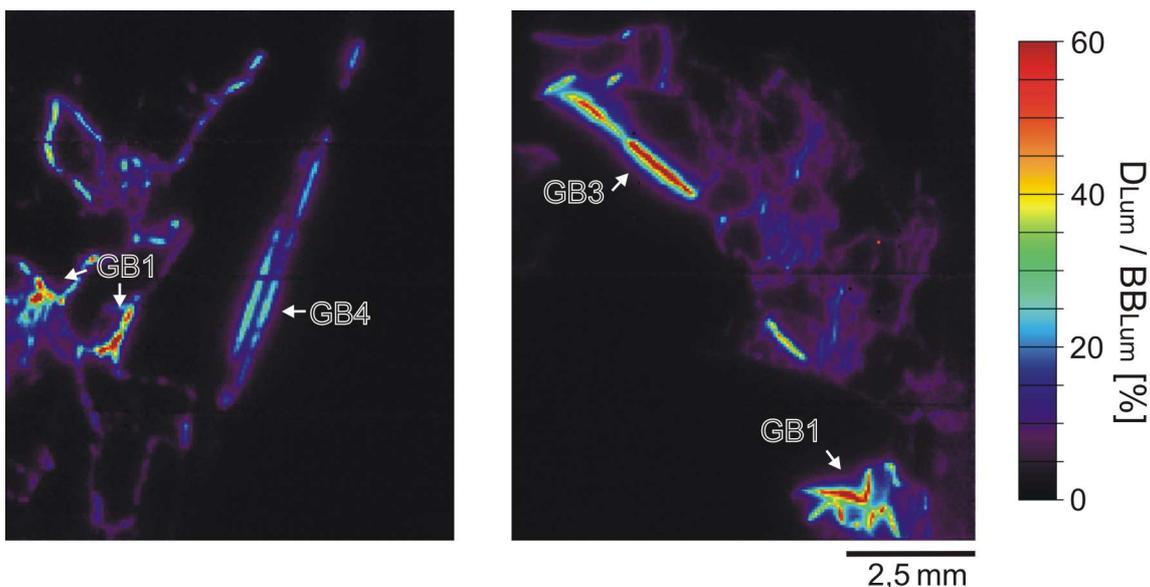


Abbildung 4-12: Dargestellt ist der Quotient aus der Defektlumineszenz-Intensität D_{Lum} und der Band-Band-Lumineszenzintensität BB_{Lum} . Die weißen Markierungen zeigen den Typ der Defektlumineszenz an. Die Ortsauflösung liegt bei etwa 50 μm . Die Intensität des Band-Band-Überganges von Silicium wird von den strahlenden Defektübergängen nur selten erreicht.

Die Rekombinationsraten der strahlenden Defektübergänge an Korngrenzen sind vergleichbar mit der Rate des Band-Band-Übergangs. Somit sind auch die lokalen elektrischen Verluste durch die strahlende Rekombination an Korngrenzen nach dieser Abschätzung vernachlässigbar. Da die Werte von $D_{\text{Lum}}/BB_{\text{Lum}}$ von der Ortsauflösung der Messungen abhängig sind, wurde die lokale elektrische Aktivität der Defektlumineszenz-Zentren noch mit einer zweiten Methode untersucht.

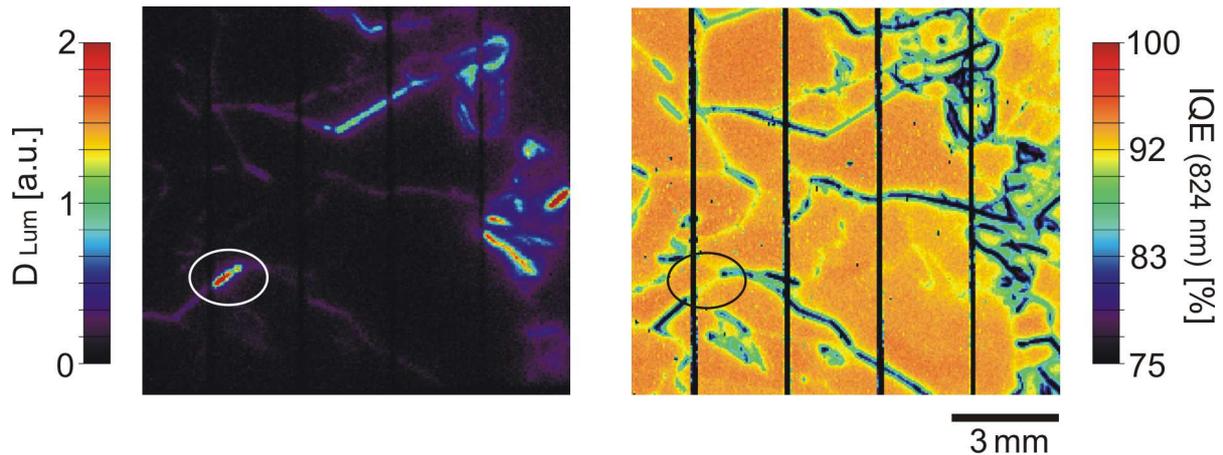


Abbildung 4-13: Defektlumineszenz im Wellenlängenbereich von 1450-1700 nm mit entsprechender LBIC-Messung. In dem gezeigten Messbereich sieht man GB1-Lumineszenz. Es besteht kein Zusammenhang zwischen der GB1-Lumineszenzintensität links und den gemessenen elektrischen Aktivitäten der Korngrenzen rechts. Man findet auch Korngrenzen, die intensive GB1-Lumineszenz zeigen und elektrisch kaum aktiv sind (eingekreist).

Bei der zweiten Methode wird der Gesamtverlust an Ladungsträgern an den entsprechenden Korngrenzen durch LBIC-Messungen bestimmt. Mit hoher Ortsauflösung wird die interne Quantenausbeute (IQE) von Solarzellen bestimmt. Die Quantenausbeute ist das Verhältnis von eingestrahlenen Photonen zu elektrisch nutzbaren Ladungsträgern. An Positionen mit geringer Quantenausbeute wird die Überschussladungsträger-Konzentration durch zahlreiche Defekte stark reduziert. Abbildung 4-13 zeigt ein mittels LBIC gemessenes IQE-Topogramm und das entsprechende Defektlumineszenz-Topogramm im Bereich von 1450-1700 nm. Das Defektlumineszenz-Topogramm zeigt GB1 Lumineszenz. In dem Probenausschnitt sind mehrere Korngrenzen mit unterschiedlich intensiver GB1-Lumineszenz zu erkennen. Wenn diese Lumineszenz-Zentren die Überschussladungsträger-Konzentration an den entsprechenden Korngrenzen beeinflussen, sollte die LBIC Messung dies zeigen. Korngrenzen mit intensiver Defektlumineszenz sollten tendenziell niedrige interne Quantenausbeuten zeigen und umgekehrt. Dies ist nicht der Fall. Die Messungen zeigen intensive GB1-Lumineszenz sowohl an elektrisch stark aktiven Korngrenzen als auch an Strukturen mit geringer elektrischer Aktivität. Besonders deutlich wird das an der eingekreisten Korngrenze in Abbildung 4-13. Intensive Lumineszenz liegt an einer Korngrenze, die in der LBIC Messung elektrisch kaum aktiv ist. Weiterhin existieren auch elektrisch sehr aktive Strukturen mit geringen Quantenausbeuten, die keine oder nur wenig Defektlumineszenz zeigen. Bereits dieser einfache Vergleich zwischen der gemessenen Quantenausbeuten und der GB1-Intensität an verschiedenen Korngrenzen zeigt keinen Zusammenhang zwischen diesen Größen. Die Ladungsträgerlebensdauer an Korngrenzen wird durch andere Defekte bestimmt und die strahlende GB1-Lumineszenz spielt nur eine untergeordnete Rolle. Unter bestimmten Voraussetzungen lässt sich dieser Anteil dennoch bestimmen.

$$\tau_{KG}^{-1} = \tau_G^{-1} + \tau_{GB1}^{-1} \quad 4-1$$

Die Minoritätsladungsträger-Lebensdauer τ_{KG} an einer Korngrenze mit Defektlumineszenz setzt sich aus zwei Anteilen zusammen. Einer Grundlebensdauer τ_G , die durch nichtstrahlende Defekte bestimmt wird, und einer Lebensdauer τ_{GB1} durch Rekombination über das GB1-Zentrum (Gleichung 4-1). Die einzelnen Lebensdauern τ_G und τ_{GB1} sind umgekehrt proportional zur entsprechenden Defektkonzentration. Um nun den Einfluss von τ_{GB1} zu bestimmen, benötigt man eine Korngrenze an der die Konzentration der Lumineszenz-Zentren und damit die Lumineszenzintensität variiert. Die Konzentration der Lebensdauer bestimmenden übrigen Defekte und damit τ_G muss dabei konstant bleiben. Dann werden Variationen in τ_{KG} durch τ_{GB1} bestimmt. Außerdem sollte τ_G möglichst groß sein, damit die Schwankungen der GB1-Konzentration eine möglichst große Variation in der Gesamtlebensdauer τ_{KG} an der Korngrenze hervorruft. Die hier gemessene interne Quantenausbeute IQE ist über Gleichung 4-2 mit der Gesamtlebensdauer τ_{KG} verknüpft [79].

$$IQE = \left(1 + \frac{\alpha}{\sqrt{D\tau_{KG}}} \right)^{-1} \quad 4-2$$

D ist dabei die Diffusionskonstante der Minoritätsladungsträger und α die Eindringtiefe des verwendeten Lichtes bei der LBIC-Messung. Mithilfe der Gleichungen 4-1 und 4-2 und unter den oben genannten Voraussetzungen lässt sich der Einfluss der GB1-Lumineszenz-Zentren auf die elektrischen Eigenschaften der Korngrenze bestimmen.

Die markierte Korngrenze in Abbildung 4-13 ist für eine solche Untersuchung gut geeignet. Sie zeigt eine geringe Differenz in der Quantenausbeute im Vergleich zur Umgebung. Die Konzentration der Lebensdauer bestimmenden Defekte ist also klein und die Grundlebensdauer τ_G an dieser Korngrenze relativ hoch. Außerdem variiert die GB1 Lumineszenz Intensität und damit die Konzentration der Lumineszenz-Zentren. Variationen in der Quantenausbeute an dieser Korngrenze könnten dann auf die strahlende Rekombination über GB1 zurückzuführen sein. Das Ergebnis dieser Analyse ist in Abbildung 4-14 gezeigt. Die schwarze Kurve zeigt den an die Messwerte angepassten Zusammenhang zwischen interner Quantenausbeute und τ_{GB1} bei einer konstanten Grundlebensdauer. Die Grundlebensdauer τ_G der Korngrenze liegt dann bei 6 μs . Ohne die strahlende GB1-Rekombination würde dies in einer internen Quantenausbeute von etwa 92 % resultieren (Schnittpunkt mit der Y-Achse). Die verminderte Quantenausbeute wird den GB1-Zentren zugeschrieben. τ_{GB1} liegt in diesem Fall dann zwischen 12-25 μs . Auch wenn sich ein Teil der Rekombination an dieser Korngrenze auf die GB1-Lumineszenz zurückführen lässt, werden die elektrischen Eigenschaften hauptsächlich durch andere Defekte bestimmt. Die kleinere Grundlebensdauer von $\tau_G = 6\mu\text{s}$ im Vergleich zu τ_{GB1} macht dies deutlich. Es wird hier noch einmal darauf hingewiesen, dass τ_{GB1} hier nur nach

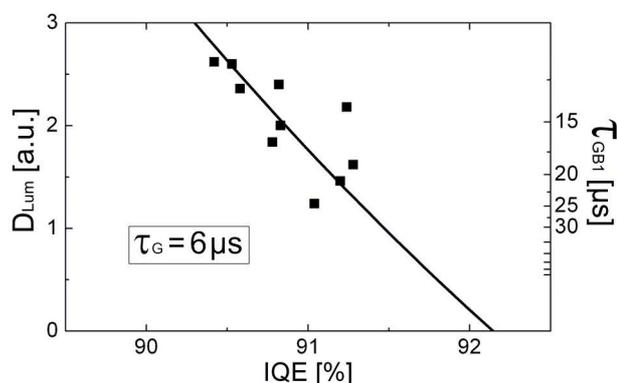


Abbildung 4-14: Analyse der in Abbildung 4-13 markierten Korngrenze. Bei einer Grundlebensdauer τ_G von 6 μs liegt τ_{GB1} zwischen 12-25 μs .

unten hin abgeschätzt wurde. Nur wenn die gesamte Variation in der Quantenausbeute an der Korngrenze auf die strahlenden Defekte zurückzuführen ist, liegt τ_{GB1} zwischen 12-25 μ s. Diese Voraussetzung muss nicht erfüllt sein. Dass die Messwerte in der Nähe des erwarteten Zusammenhangs liegen, bestätigt nicht die getroffenen Annahmen. Ein Einfluss auf die Ladungsträgerlebensdauer von GB1 ist hier nicht nachgewiesen worden, sondern kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Das Problem sind dabei die zahlreichen weiteren Defekte an den beliebig verlaufenden Korngrenzen. Das erschwert die Trennung der strahlenden und nicht strahlenden Übergänge. Es existieren zwar einige „saubere“ Korngrenzen in multikristallinem Silicium mit internen Quantenausbeuten größer 90% (Abbildung 4-13). An diesen Korngrenzen findet man aber nur in Ausnahmefällen intensive GB1 Lumineszenz. Während dieser Arbeit wurde nur dieses eine Beispiel gefunden, an dem eine entsprechende Analyse überhaupt sinnvoll erscheint. τ_{GB1} kann auch in diesem Beispiel deutlich oberhalb dieser 25 μ s liegen und die elektrischen Eigenschaften der Korngrenze gar nicht beeinflussen. Besonders die folgende Analyse der elektrischen Aktivität der GB4-Lumineszenz-Zentren lassen diese Möglichkeit wahrscheinlich erscheinen.

Die GB4-Lumineszenz hat hier den Vorteil, an Zwillingskorngrenzen zu liegen. Diese sind elektrisch weniger aktiv, und haben eine vergleichsweise hohe Grundlebensdauer. In Abbildung 4-15 sind Defektlumineszenz-Messung eines Probenausschnittes mit GB4-Lumineszenz und der entsprechenden LBIC-Messung gegenübergestellt. Die LBIC-Messung zeigt variierende elektrische Aktivität im Bereich der Zwillingskorngrenzen, in dem die GB4-Lumineszenz auftritt. Auch die GB4-Intensität variiert, und man könnte eine Korrelation zwischen diesen beiden Größen vermuten. Die mit L1 und L2 beschrifteten Bereiche wurden mit der oben beschriebenen Methode dahingehend genauer analysiert.

Die Daten der Linescans L1 und L2 sind in dem Diagramm in Abbildung 4-16 dargestellt. Im Bereich von L1 scheinen die notwendigen Bedingungen zur Bestimmung von τ_{GB4} erfüllt zu sein. Es sieht so aus, als ob die gemessenen Quanteneffizienzen durch den strahlenden Rekombinationsprozess über GB4 bestimmt sind. Die Messwerte entsprechen in etwa dem dann zu erwartenden Verlauf (graue Kurve). Die daraus abgeleiteten Werte für τ_{GB4} sind in grau auf der rechten y-Achse dargestellt. Die Grundlebensdauer an der Korngrenze liegt dann bei konstanten 5 μ s. Ohne die GB4-Zentren entspricht das einer internen Quantenausbeute von etwa 91 %.

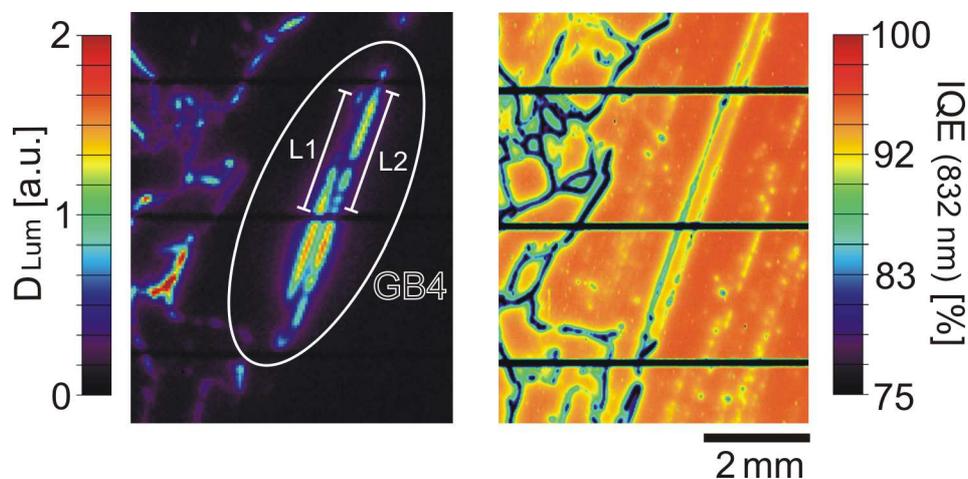


Abbildung 4-15: GB4-Defektlumineszenz (links) mit entsprechender LBIC-Messung rechts. Die mit L1 und L2 markierten Korngrenzen werden in Abbildung 4-16 näher untersucht.

Die gemessene maximale Intensität der GB4-Lumineszenz bei L1 beträgt etwa zwei willkürliche Einheiten. Nach dieser Analyse wird die Überschussladungsträger-Lebensdauer dann allein durch die GB4-Zentren auf $\tau_{GB4} \approx 2,5 \mu\text{s}$ begrenzt. Das entspricht nach Gleichung 4-2 einer maximalen internen Quantenausbeute von etwa 88,4 % bei dieser Lumineszenz Intensität (bei $\tau_G \rightarrow \infty$). Im direkt benachbarten Bereich L2 werden bei ähnlichen GB4-Intensitäten viel höhere interne Quanteneffizienzen von bis zu 93 % gemessen. Für eine so hohe Quantenausbeute muss die Ladungsträgerlebensdauer etwa $9 \mu\text{s}$ betragen. Diese liegt deutlich über der Vorhersage von maximal $2,5 \mu\text{s}$ nach der Analyse von L1. Dieser Widerspruch zeigt, dass die notwendigen Voraussetzungen zur Trennung von τ_G und τ_{GB4} bei L1 nicht erfüllt sind. Die Grundlebensdauer bei L1 ist nicht konstant und die Quantenausbeute wird nicht allein durch die GB4-Defektzentren beeinflusst. Das sich die Messwerte bei L1 in der Nähe des erwarteten Zusammenhangs zwischen Lumineszenzintensität und Quanteneffizienz bewegen ist Zufall. Trotz zahlreicher Versuche an verschiedenen Zwillingskorngrenzen mit GB4-Lumineszenz konnten keine konsistenten Werte für τ_{GB4} bestimmt werden. Ein Einfluss der GB4-Lumineszenz-Zentren auf die elektrischen Eigenschaften der untersuchten Strukturen wurde nicht festgestellt. Die verringerten Quanteneffizienzen im Bereich der GB4-Lumineszenz sind auf andere Defekte zurückzuführen.

Die elektrischen Eigenschaften der untersuchten Defektlumineszenz-Zentren lassen sich folgendermaßen zusammenfassen. Der Vergleich mit der Band-Band-Lumineszenz auf Solarzellenebene hat gezeigt, dass die elektrischen Verluste durch diese Lumineszenz-Zentren vernachlässigbar sind, und nicht den Wirkungsgrad der Zellen beeinflussen. Dies gilt für die häufig auftretende GB1-Lumineszenz und erst recht für die sehr seltenen GB2, GB3 und GB4-Zentren. Lokal, an den entsprechenden Korngrenzen, zeigt bereits die variierende Lumineszenzintensität, dass diese Übergänge die Ladungsträgerlebensdauer nicht dominieren. Weiterhin erreichen die strahlenden Defektübergänge an den Korngrenzen nur selten die Übergangsraten des ineffizienten Band-Band-Übergangs. Auch durch den detaillierte Vergleich der GB1 und GB4-Lumineszenz mit LBIC-Messungen konnte kein Einfluss auf die lokalen elektrischen Eigenschaften der entsprechenden Korngrenzen nachgewiesen werden. Da GB2 und GB3 zu selten auftreten, waren solche detaillierten Untersuchungen aufgrund der unzureichenden Datenlage nicht möglich. Es besteht aber keinerlei Anlass zu Vermutungen, dass in diesen Fällen andere Ergebnisse erzielt werden können. Auch die lokalen elektrischen Eigenschaften der lumineszierenden Korngrenzen werden durch die strahlenden Defektzentren nicht beeinflusst.

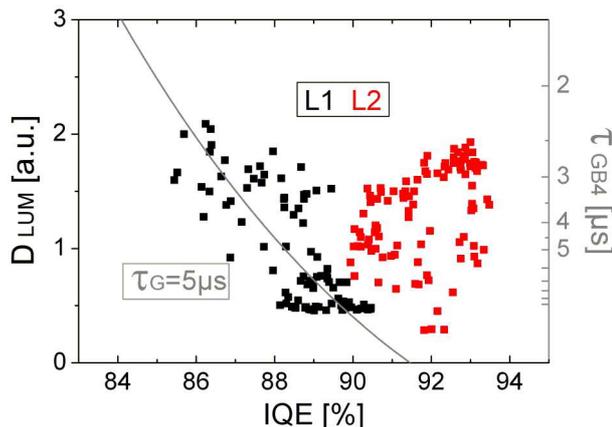


Abbildung 4-16: Analyse der in Abbildung 4-15 markierten Korngrenzen, die GB4 Lumineszenz zeigen. Wenn man L1 isoliert betrachtet, scheint GB4-Lumineszenz die IQE zu beeinflussen. Der direkt benachbarte Bereich L2 widerlegt diese Vermutung.

4.4.1 Konzentration der strahlenden Defektzentren

Diese geringe elektrische Aktivität hat wichtige Konsequenzen, die bei der Konzentrationsbestimmung der strahlenden Defekte beachtet werden müssen. Zunächst kann die Lumineszenzintensität proportional zur Defektkonzentration sein, weil diese Defekte nicht Lebensdauer bestimmend sind. Wegen der geringen elektrischen Aktivität beeinflussen sie die Überschussladungsträger-Konzentration praktisch nicht. Diese wird durch andere Defekte bestimmt. Wie beim Band-Band-Übergang wird die Intensität der Defektübergänge deshalb aber auch über die durch andere Defekte dominierte Überschussladungsträger-Konzentration beeinflusst. Die Rekombinationsrate D_{Lum} über einen untergeordneten Defekt der Konzentration N_D ist proportional zur Überschussladungsträger-Konzentration Δn und der Defektkonzentration N_D (Gleichung 4-3).

$$D_{Lum} \sim \Delta n \times N_D \quad 4-3$$

D_{Lum} ist nur direkt proportional zur Defektkonzentration, wenn die Konzentration der Lebensdauer bestimmenden Defekte konstant bleibt. Für die oben gezeigte Analyse der elektrischen Aktivität der Defektlumineszenz-Zentren mittels LBIC wurde das für begrenzte Bereiche angenommen. In multikristallinem Silicium und insbesondere an Korngrenzen schwankt die Konzentration der Lebensdauer bestimmenden Defekte aber stark. Die reine Intensität D_{Lum} muss deshalb hinsichtlich der vorherrschenden Überschussladungsträger-Konzentration normiert werden. Dazu wird in dieser Arbeit die Intensität des Band-Band-Übergangs benutzt. Damit wird der Quotient D_{Lum}/BB_{Lum} gebildet, der unabhängig von den elektrischen Eigenschaften der dominierenden Defekte ist. Nur dieser Quotient ist immer proportional zur Konzentration der strahlenden Defekte. Wenn Defektkonzentrationen verglichen werden, muss dieser Quotient oder eine entsprechende Größe benutzt werden. Der Quotient D_{Lum}/BB_{Lum} ist bereits in [45] und [46] eingeführt worden, um die Konzentration von strahlenden Defektzentren in multikristallinem Silicium zu bestimmen. Es wurde aber nicht so deutlich herausgearbeitet, dass diese Normierung erst notwendig und richtig ist, wenn entsprechende Defekte die Ladungsträgerlebensdauer selber nicht beeinflussen. Diese Notwendigkeit ergibt sich erst aus der vernachlässigbaren elektrischen Aktivität.

Die Darstellung dieses Quotienten hat weitere Vorteile. Bei der Elektrolumineszenz-Messung kann es vorkommen, dass Proben mit unterschiedlichen Anregungsintensitäten untersucht werden oder die elektrische Anregung über der Probe inhomogen ist. Die Intensitäten der strahlenden Defektübergänge sind bei unterschiedlicher Anregung nicht mehr vergleichbar. Eine inhomogene Anregung macht sich auch in einer Intensitätsänderung des Band-Band-Übergangs bemerkbar. Daher ist der Quotient D_{Lum}/BB_{Lum} auch unabhängig von der Anregungsintensität und macht Messungen der Defektlumineszenz bei unterschiedlichen und inhomogenen Anregungsintensitäten vergleichbar.

4.5 Optische Eigenschaften – Polarisation

Mit Hilfe eines linearen Polarisators und dem bildgebenden Elektrolumineszenz-Messaufbau wurden die Polarisationseigenschaften der Lumineszenzübergänge GB1 und GB4 untersucht. Verwendet wurde ein ColorPol 1100 BC4 Polarisator von Codixx. Die Lumineszenzintensität der Defektübergänge ist abhängig von der Stellung des Polarisators. Ein Vergleich mit der Mikrostruktur der Proben hat gezeigt, dass die Defektlumineszenz-Intensität maximal wird, wenn die Polarisationssebene einen rechten Winkel zur entsprechenden Korngrenze einnimmt. Einige Intensitätsverläufe sind in Abbildung 4-17 gezeigt. Es wurde ein maximaler Polarisationsgrad von 40 % für GB1 und etwa 22 % für GB4-Lumineszenz beobachtet. Die Polarisationseigenschaften der hier als GB1 bezeichneten Defektlumineszenz wurden bereits in [45] beschrieben. Die Ursache für diese Polarisation ist unklar. Silicium ist ein optisch isotropes Material und sollte keine polarisierenden Eigenschaften haben. In [80] wurde jedoch gezeigt, dass in mechanisch verspanntem Silicium polarisierte optische Übergänge beobachtet werden können. Daher kam die Vermutung auf, dass mechanische Spannungen an den Korngrenzen die Ursache für die Polarisation dieser Lumineszenzübergänge sind. Entsprechende Untersuchungen dazu sind in Kapitel 4.6.4 gezeigt. Signifikante mechanische Spannungen an den Korngrenzen mit Defektlumineszenz konnten aber nicht beobachtet werden. Auch in [45] wurde keine direkte Korrelation zwischen mechanischen Spannungen an Korngrenzen und der GB1-Lumineszenz gefunden. Die Polarisation der strahlenden Übergänge scheint andere Ursachen haben.

Wegen der rechtwinkligen Ausrichtung der Polarisationssebene zur entsprechenden Korngrenze ist zumindest von einer Beteiligung der Korngrenze als Ursache der Polarisation auszugehen. Anscheinend ist die gestörte Kristallstruktur an den Korngrenzen optisch anisotrop. Grundsätzlich bestätigen diese Beobachtungen noch einmal den in dieser Arbeit gefundenen Zusammenhang zwischen den strahlenden Defektübergängen und Korngrenzen (Kapitel 4.3.1). Homogen im Kristall verteilte Punktdefekte würden kein polarisiertes Licht emittieren.

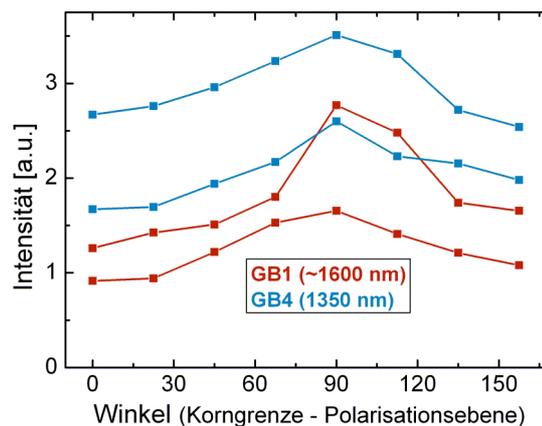


Abbildung 4-17: Abhängigkeit der GB1- und GB4-Lumineszenzintensität von dem Winkel zwischen der Polarisationssebene und dem Verlauf der entsprechenden Korngrenze. Das emittierte Licht ist senkrecht zum Verlauf der entsprechenden Korngrenze polarisiert.

4.6 Untersuchung auf Verunreinigungen

Die Untersuchungen hinsichtlich der Lage der Defektlumineszenz-Zentren in Kapitel 4.3 haben gezeigt, dass sich diese Zentren an Korngrenzen befinden. Diese strahlenden Übergänge sind aber nur an einem kleinen Teil der Korngrenzen zu beobachten. Insbesondere die GB4-Lumineszenz an Zwillingskorngrenzen tritt selten auf, obwohl man diese Korngrenzen oft in multikristallinem Silicium findet. Daher scheint Defektlumineszenz keine strukturelle Eigenschaft von Korngrenzen zu sein. Vermutlich entsteht diese Lumineszenz durch zusätzliche Verunreinigungen an Korngrenzen. Außerdem ließ die Abhängigkeit der Defektlumineszenz Intensität von der Blockhöhe vermuten, dass Verunreinigungen an diesen Korngrenzen an dem Lumineszenzprozess beteiligt sind. Daher widmet sich dieses Kapitel der gezielten Suche nach Verunreinigungen und Ausscheidungen an Korngrenzen, die diese strahlenden Defektübergänge zeigen.

4.6.1 Infrarot-Durchlicht-Mikroskopie

Mit der Infrarot-Durchlicht-Mikroskopie können Ausscheidungen nachgewiesen werden. Beim Durchleuchten von Siliciumproben können Ausscheidungen das infrarote Licht streuen oder absorbieren und so einen Kontrast im Mikroskopbild erzeugen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zahlreiche Korngrenzen, die intensive GB1-, GB3- und GB4-Lumineszenz zeigen so untersucht. Die entsprechenden Proben wurden beidseitig poliert und die Korngrenzen mit einer Defektätze sichtbar gemacht. Das war notwendig, um die zu untersuchenden Korngrenzen unter dem Mikroskop wieder zu finden. Die Mikroskopaufnahmen wurden mit der größtmöglichen Ortsauflösung von etwa $0,2\ \mu\text{m}$ angefertigt. Bei dieser Auflösung bildet das Mikroskop mit einer sehr geringen Tiefenschärfe ab. Das bedeutet, dass nur ein sehr kleines Volumen bzw. nur eine Ebene im Volumen der Proben scharf abgebildet wird. Die Probe wird dann von der Oberseite bis zur Unterseite durch die Fokusebene des Mikroskops bewegt. Strukturen die dabei sichtbar werden befinden sich im Volumen der Probe.

Einige Aufnahmen einer solchen Untersuchung an einer Korngrenze mit GB1-Lumineszenz sind beispielhaft in Abbildung 4-18 dargestellt. Auf der Ober- und Unterseite der Probe ist die angeätzte Korngrenze als dunkle Linie zu erkennen. Die Ätzgräben auf der Ober- und Unterseite der Probe sind nicht Deckungsgleich. Dies zeigt, dass die Korngrenze nicht senkrecht zur Probenoberfläche durch den Kristall verläuft. Die Probe ist nur etwa $100\ \mu\text{m}$ dünn. Daher sind die Aufnahmen aus dem Volumen nicht frei von Störungen, die von den Oberflächen stammen. Die breiten Schatten in den Aufnahmen aus dem Volumen (Tiefe 1+2) kommen von den Ätzgräben der Korngrenze auf den Probenoberflächen. Im Volumen der Probe bei Tiefe eins und zwei werden keine Objekte scharf abgebildet. Es sind keine Ausscheidungen, die einen Infrarotkontrast erzeugen, zu erkennen. Die gleichen Beobachtungen wurden bei allen während dieser Arbeit durchleuchteten Korngrenzen gemacht. Mit diesen Untersuchungen konnten keine Ausscheidungen an Korngrenzen, die strahlende Rekombination zeigen, nachgewiesen werden. Ausscheidungen, die sich eventuell an diesen Korngrenzen befinden sind also entweder kleiner als etwa ein μm und wurden bei diesen Mikroskopaufnahmen nicht erfasst. Oder sie erzeugen keinen Kontrast beim Durchleuchten des Siliciums mit infrarotem Licht. Typische, mit Infrarot-Durchlicht-Mikroskopie nachweisbare Ausscheidungen, wie SiC-Filamente oder Si_3N_4 -Nadeln, sind an den Korngrenzen mit strahlender Defektübergängen nicht vorhanden.

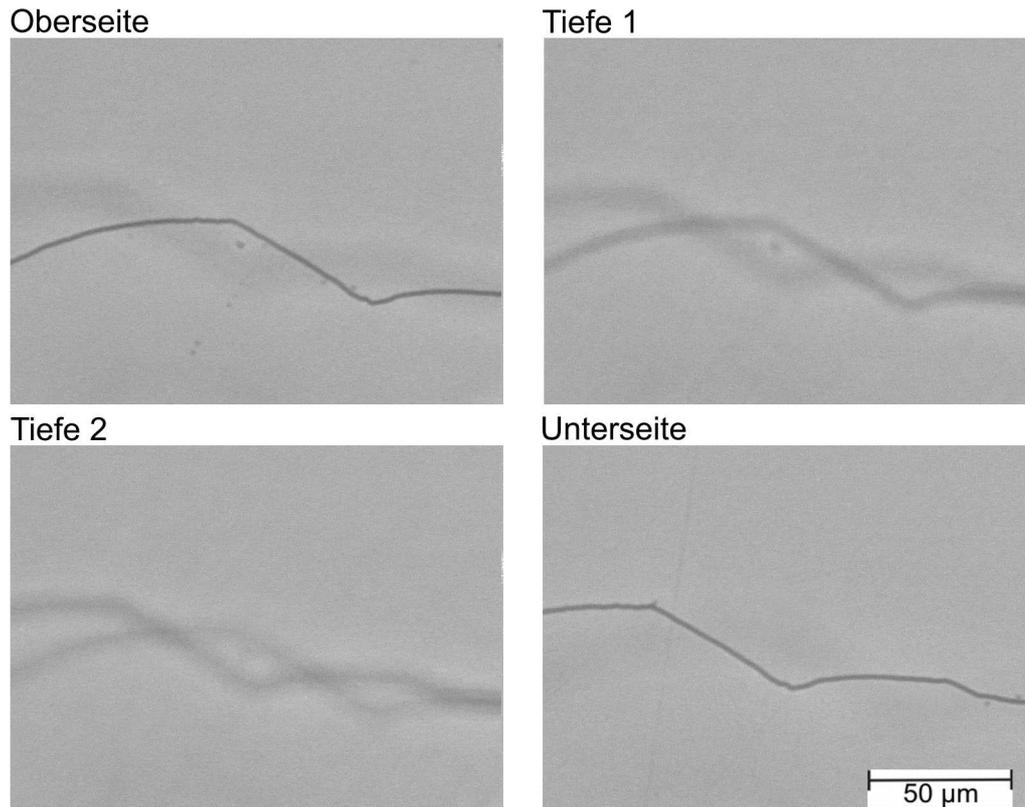


Abbildung 4-18: Infrarot-Durchlichtaufnahmen einer Korngrenze, die intensive GB1-Lumineszenz zeigt. Die angeätzte Struktur der Korngrenze ist auf der Ober- und der Unterseite der Probe zu erkennen. Im Volumen (Tiefe 1+2) sind keine Ausscheidungen, die als scharf abgebildete Strukturen erscheinen müssten, erkennbar.

4.6.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA / XRF)

Mit Hilfe der Röntgenfluoreszenz-Analyse wurde gezielt nach metallischen Verunreinigungen in ausgewählten Proben gesucht. Während dieser Arbeit gab es die Möglichkeit einige Proben mit dieser Methode am Elektronenspeicherring BESSY in Berlin zu untersuchen. Die Funktionsweise dieser Methode ist in Kapitel 3.5 detailliert erläutert und wird hier nur kurz angerissen. Bei der Bestrahlung von kontaktierten Siliciumproben mit Röntgenstrahlung finden zwei Effekte statt. Zum Einen werden freie Elektronen erzeugt, deren Lebensdauer charakteristisch für die elektrische Qualität des Siliciums ist. Es können Kurzschlussstrom-Topogramme wie bei der LBIC-Methode erstellt werden. Da hier mit Röntgenstrahlung und nicht mit Licht angeregt wird, spricht man von einer XBIC- („x-ray beam induced current“)-Messung. Weiterhin werden durch die Röntgenstrahlung kernnahe Elektronen aus der inneren Schale der Atome geschlagen. Die nachrückenden Elektronen geben überschüssige Energie als elementspezifische Röntgenstrahlung ab. Aus der spektroskopischen Untersuchung dieser Fluoreszenzstrahlung lässt sich die atomare Zusammensetzung eines Materials bestimmen.

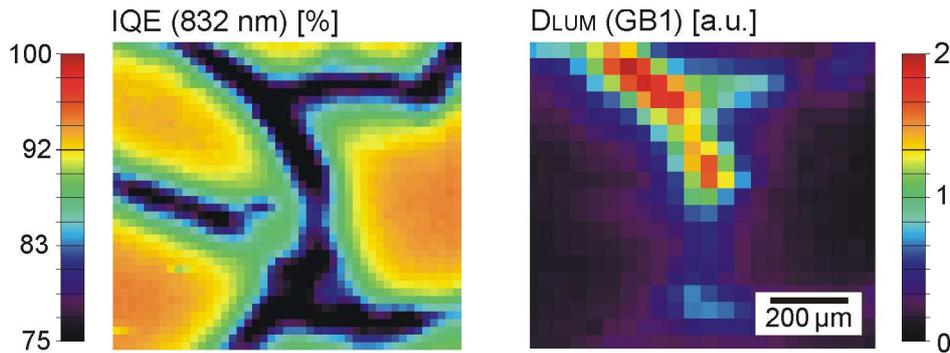


Abbildung 4-19: LBIC- und GB1-Defektlumineszenz-Messungen an Korngrenzen, die mittels Röntgenfluoreszenz-Analysen untersucht wurden. Besonders die Korngrenze im Bereich oben links zeigt intensive GB1-Lumineszenz.

Verschiedenen Korngrenzen, die sehr intensive Defektlumineszenz zeigen, wurden so analysiert. Die Ergebnisse sollen hier beispielhaft anhand eines Probenausschnittes gezeigt werden. In Abbildung 4-19 sind LBIC- und Defektlumineszenz-Messungen dieses Ausschnittes gezeigt. Die elektrisch aktive Korngrenze oben links im Messbereich zeigt GB1-Lumineszenz. In diesem kleinen Probenausschnitt lässt sich nicht so gut erkennen, dass diese Defektlumineszenz eine der Intensivsten in der ganzen Solarzelle ist. Deshalb wird hier noch mal auf Abbildung 4-12 (links, markiert mit GB1, Pfeil nach unten) verwiesen, wo ein größerer Ausschnitt der Lumineszenzmessung gezeigt ist. Am Elektronenspeicherring wurden die Proben zunächst mit einer groben XBIC-Messung mit einer Auflösung von 20 µm vorcharakterisiert, um die entsprechenden, elektrisch aktiven Korngrenzen wieder zu finden. Die XBIC-Messung liefert qualitativ die gleichen Ergebnisse wie die LBIC-Untersuchungen in Abbildung 4-19. Dann wurden einzelne Messbereiche an der Korngrenze mit intensiver GB1-Lumineszenz ausgewählt, an denen hoch aufgelöste XBIC- und Röntgenfluoreszenz-Analysen durchgeführt wurden (µ-XRF). Die Schrittweite lag bei diesen Messungen bei zwei µm. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-20 gezeigt. Schwarz umrahmt sind die XBIC-Messungen und rot umrahmt ist die Intensität der α -Linie von Eisen. Im Hintergrund ist die XBIC-Übersicht dargestellt und oben links zwei Ausschnitte, wo µ-XRF gemessen wurde. Die µ-XBIC Ausschnitte sind exakt in der Übersicht platziert, die α (Fe)-Fluoreszenz ist jeweils links neben dem Messbereich gezeigt. Die beiden µ-XRF-Ausschnitte liegen im Bereich der intensiven GB1-Lumineszenz. In den Messbereichen konnten an dieser Korngrenze keine Fremdatome mittels µ-XRF-Untersuchungen nachgewiesen werden.

Lediglich in dem in Abbildung 4-20 vergrößerten, weiß umrahmten Ausschnitt konnte Eisen als Verunreinigung nachgewiesen werden. Ein Röntgenfluoreszenzspektrum an der Probenposition mit erhöhter Eisenkonzentration ist in Abbildung 4-21 gezeigt. Trotz etwa dreißig Stunden Messzeit am Elektronenspeicherring, ist dieser Eisennachweis die einzige Verunreinigung, die gefunden wurde. Diese erhöhte Eisenkonzentration befindet sich aber nicht an der Korngrenze mit intensiver GB1-Lumineszenz sondern im Volumen des Kristalls. Diese erhöhte Eisenkonzentration ist elektrisch nicht aktiv, wie das entsprechende µ-XBIC-Topogramm zeigt. Aus dem Intensitätsverhältnis von Eisen zu Silicium I_{Fe}/I_{Si} lässt sich nach Gleichung 3-6 abschätzen, dass eine homogen verteilte Eisenkonzentration um $1E19$ $1/cm^3$ vorliegen müsste.

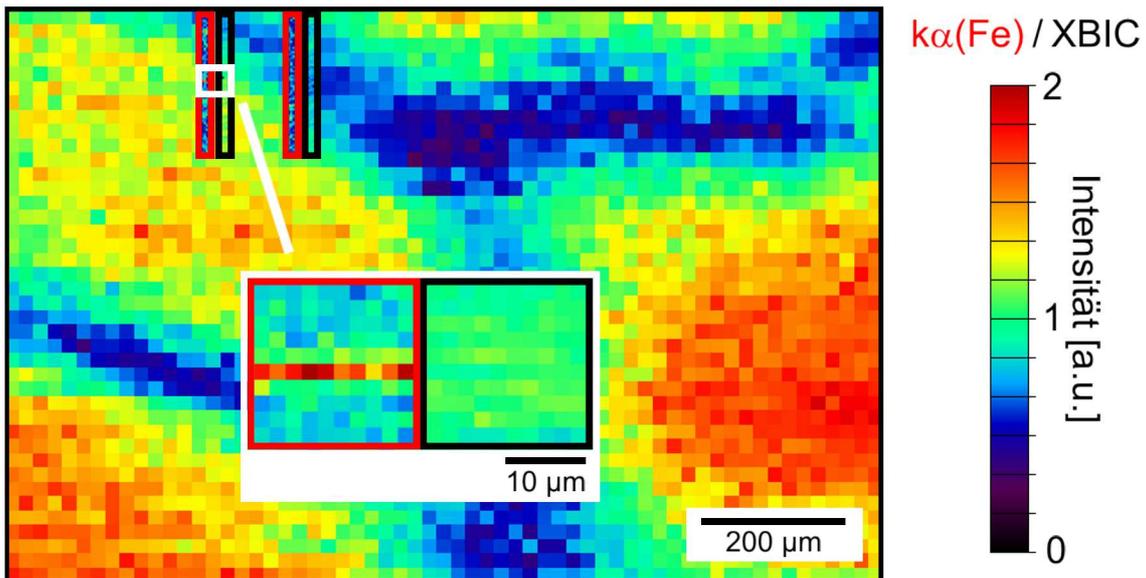


Abbildung 4-20: Hintergrund: XBE-Übersichtsmessung in einem Ausschnitt mit intensiver GB1-Lumineszenz (siehe Abbildung 4-19). In den rot umrahmten Bereichen wurden Röntgenfluoreszenz-Analysen durchgeführt. Die Intensität der $k\alpha$ -Linie von Eisen ist in diesen Bereichen dargestellt. Die schwarz umrahmten Bereiche zeigen die entsprechenden XBE-Messungen, die exakt auf der Übersicht positioniert sind. In dem vergrößert dargestellten Ausschnitt (weißer Rahmen) konnte Eisen nachgewiesen werden. Dieses Eisen liegt aber nicht an der Korngrenze mit GB1-Lumineszenz.

Diese hohe Konzentration und die nicht messbare elektrische Aktivität machen deutlich, dass dieses Eisen in Form einer elektrisch nicht aktiven Ausscheidung vorliegen muss. Diese Ausscheidung muss sich innerhalb der ersten 100 μm in der Probe befinden. Röntgenfluoreszenz von tiefer liegenden Eisenatomen ist in Silicium nicht messbar. Wenn sich das gesamte Eisen an der Solarzellenoberfläche befindet, entspricht $I_{\text{Fe}} / I_{\text{Si}}$ einem Ausscheidungsvolumen von etwa 0,011 μm^3 (nach Gleichung 3-7 mit einer Spotfläche von 3 μm^2). Bei einer kugelförmigen Ausscheidung hätte diese einen Radius von etwa 140 nm. In 25 μm Tiefe hätte diese Ausscheidung das doppelte und in 50 μm Tiefe das vierfache Volumen. Durch diesen Eisennachweis kann die mögliche Eisenkonzentration an den lumineszierenden Korngrenzen eingeschränkt werden. Damit ist klar, dass sich kein Eisen in den oben beschriebenen Formen und Konzentrationen an der Korngrenze mit intensiver GB1-Defektlumineszenz befindet. Entsprechende Ausscheidungen von Elementen mit höheren Ordnungszahlen (Co, Ni, Cu...) können aufgrund der größeren Nachweisempfindlichkeit ebenfalls ausgeschlossen werden. Die gleichen Beobachtungen wurden auch an Korngrenzen mit GB4-Lumineszenz gemacht.

Die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenz-Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen. An keiner der untersuchten Korngrenzen mit intensiver Defektlumineszenz konnten Verunreinigungen mittels Röntgenfluoreszenz-Analyse nachgewiesen werden. Die Konzentrationen von eventuell vorhandenen Fremdatomen im mit dieser Methode zugänglichen Probenbereich lagen unterhalb der Nachweisgrenze. Im Fall von Eisen können Ausscheidungen mit einem Volumen $\geq 0,04 \mu\text{m}^3$ innerhalb der ersten 50 μm an den lumineszierenden Korngrenzen ausgeschlossen werden. Entsprechendes gilt für Elemente mit höheren Ordnungszahlen, weil sie empfindlicher nachgewiesen werden können.

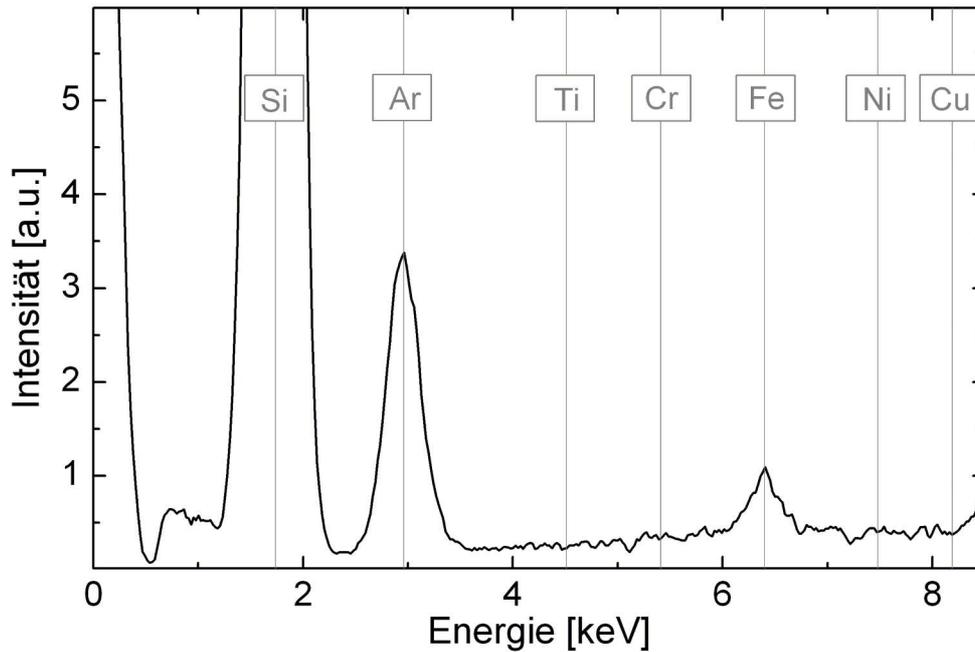


Abbildung 4-21: Röntgenfluoreszenzspektrum von Silicium mit Eisen als Verunreinigung (siehe auch Abbildung 4-20). Das Argon ist in der Umgebungsluft enthalten.

4.6.3 Einfluss von Temperaturschritten

Bei erhöhten Temperaturen finden Diffusionsprozesse von gelösten Verunreinigungen im Silicium statt. Besonders leicht bewegliche Verunreinigungen sind gelöste Metalle. Die gelösten Fremdatome reichern sich bevorzugt an Kristalldefekten wie Versetzungen und Korngrenzen und an den Oberflächen an (Kapitel 2.1.3). Durch dieses Einfangen („gettern“) von Fremdatomen kann die Konzentration an Verunreinigungen in Silicium verringert bzw. deren Verteilung beeinflusst werden. Bei einer Beteiligung von Fremdatomen an dem Defektlumineszenz-Prozess sollten geeignete Temperaturbehandlungen der Proben die Lumineszenzintensität beeinflussen.

Untersuchungen der Defektlumineszenz-Intensität wurden dafür an benachbarten Solarzellen durchgeführt, die unterschiedliche Temperaturbehandlungen erfahren haben. Die hier untersuchten Proben stammen aus einer detaillierten Studie zu dem Einfluss von zusätzlichen Temperaturbehandlungen auf multikristalline Solarzellen von Rinio et. al. [81]. In dieser Studie konnte gezeigt werden, dass eine weitere Temperaturbehandlung bei 500°C nach der Phosphordiffusion die elektrischen Eigenschaften der Solarzellen verbessert. Besonders in Randbereichen eines Blockes, wo sich viele Verunreinigungen finden, ist der Effekt groß. Dabei werden die Fremdatome vor allem aus ungestörten Teilen des Kristalls gettet. Das Verhalten von Korngrenzen kann unterschiedlich sein. Häufig findet man Korngrenzen deren elektrische Aktivität sich nicht ändert. In manchen Fällen wird nur die nähere Umgebung positiv beeinflusst. Bei LBIC-Messungen zeigt sich dann ein schmaleres Einflussgebiet der elektrisch aktiven Korngrenze [81]. Es existieren aber auch einige wenige Korngrenzen, die sich ähnlich wie das Volumen des Kristalls verhalten.

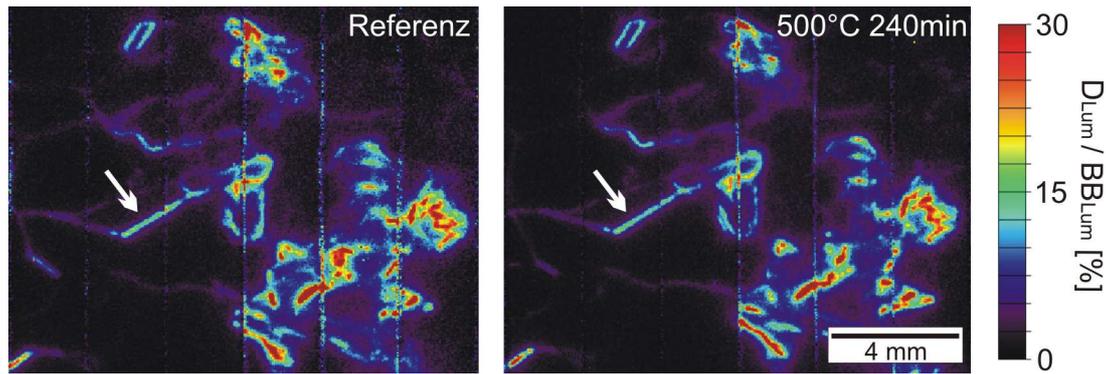


Abbildung 4-22: Defektlumineszenz-Topogramme im Wellenlängenbereich von 1450-1700 nm von zwei benachbarten Zellen. Die Probe rechts wurde während des Zellprozesses zusätzlich für 240 min bei 500°C getempert. Ein Einfluss des zusätzlichen Temperaturschrittes auf die Konzentration der Defektlumineszenz-Zentren wurde nicht festgestellt.

In diesen Fällen nimmt die elektrische Aktivität durch die Temperaturbehandlung auch im Zentrum der Korngrenze ab. An solchen Korngrenzen sollte ein Zusammenhang zwischen leicht beweglichen Fremdatomen und der strahlenden Defektrekombination deutlich erkennbar sein.

Die Ergebnisse der Defektlumineszenz-Untersuchungen an Solarzellen mit den oben beschriebenen Eigenschaften sind in Abbildung 4-22 dargestellt. Gezeigt sind die Defektlumineszenz-Intensitäten einer Referenzzelle und einer Probe, die nach der Phosphordiffusion bei 500°C für vier Stunden zusätzlich getempert wurde. Die Defektlumineszenz-Intensität wurde im Bereich von 1450-1700 nm gemessen, man sieht also GB1-Lumineszenz. Die Intensität ist relativ zur Intensität des Band-Band-Übergangs angegeben. Dies ist bei dieser Untersuchung besonders wichtig, weil sich die elektrischen Eigenschaften der Zellen durch die zusätzliche Behandlung deutlich verbessern. Bei gleicher elektrischer Anregungsintensität werden so mehr Überschussladungsträger erzeugt, die für strahlende Rekombinationsprozesse zur Verfügung stehen. Ob sich die Konzentration an strahlenden Defektzentren durch das Tempern ändert, lässt sich erst durch den Vergleich bei gleicher Überschussladungsträger-Konzentration feststellen. Wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben, wird das durch den Quotienten D_{Lum}/BB_{Lum} gewährleistet. Die Defektlumineszenz-Intensitäten konnten durch das zusätzliche Tempern nach der Phosphordiffusion nicht beeinflusst werden. Kleinere Unterschiede zwischen den Topogrammen in Abbildung 3-1 sind darauf zurückzuführen, dass benachbarte Zellen verglichen werden. Die Eigenschaften benachbarter Wafer sind zwar sehr ähnlich, aber nicht identisch.

Bei Temperaturen um 500°C leicht bewegliche, gelöste Verunreinigungen können so als Ursache für die an Korngrenzen auftretenden strahlenden Defektübergänge ausgeschlossen werden. Die Unterschiede der getemperten Probe zur Referenz wären sonst wesentlich größer. Dies wird bei einer Abschätzung der Konzentrationsänderung der dominierenden nicht strahlenden Defekte im Volumen deutlich. Durch das Tempern nimmt die Intensität des Band-Band-Übergangs um etwa den Faktor zwei zu. Damit hat sich die Überschussladungsträger-Lebensdauer im Volumen etwa verdoppelt. Unter der Annahme eines Lebensdauer bestimmenden Defektes entspricht dies einer Halbierung der

entsprechenden Defektkonzentration. Entsprechende Intensitätsunterschiede in der Defektlumineszenz sind zwischen den beiden Zellen in Abbildung 4-22 nicht vorhanden. Allerdings lässt sich die elektrische Aktivität von Korngrenzen durch das Tempern nicht so leicht beeinflussen, wie die des Kornvolumens. In dem untersuchten Bereich sind aber auch Korngrenzen vorhanden, deren elektrische Aktivität beeinflusst wird. Das zeigen Linescans der in Abbildung 4-22 mit dem Pfeil markierten Korngrenze in Abbildung 4-23. Die interne Quantenausbeute steigt durch das Tempern an der Korngrenze um etwa 4% und im Volumen um etwa 3%. Mit Hilfe von Gleichung 4-2 lässt sich zeigen, dass sich die Ladungsträgerlebensdauer in beiden Bereichen in etwa verdoppelt. An dieser Korngrenze konnte also die elektrisch aktive Defektkonzentration deutlich verringert werden. Die Konzentration an Defekten mit strahlenden Übergängen bleibt aber unverändert, wie die gleich bleibende normierte Defektlumineszenz-Intensität zeigt.

Trotzdem kann nach diesen Untersuchungen eine Beteiligung von Fremdatomen an den strahlenden Rekombinationsprozessen über Defektniveaus nicht ausgeschlossen werden. Sie müssen nur in einer so stabilen Form an den Korngrenzen vorliegen, dass ihre Verteilung und ihre Aktivität durch die hier untersuchten Temperaturschritte nicht beeinflusst wird. Solche Verunreinigungen müssen eine entsprechend stabile Bindung an der Korngrenze eingegangen sein. Dabei könnte es sich zum Beispiel um Ausscheidungen handeln. Nur bei diesen Temperaturen gelöste und leicht bewegliche Fremdatome sind nicht an den strahlenden Defektübergängen beteiligt. Eine Beteiligung von gelösten metallischen Verunreinigungen kann so ausgeschlossen werden. Interstitiell gelöstes Eisen oder ähnlich bewegliche Fremdatome wie Kupfer und Chrom sind am GB1-Prozess nicht beteiligt.

4.6.4 Raman-Spektroskopie

Mit der Raman-Spektroskopie können mechanische Spannungen in Silicium nachgewiesen werden. Mit den hier durchgeführten Raman-Messungen wurden verschiedenen Korngrenzen, die Defektlumineszenz zeigen, darauf hin analysiert. Dabei wurden zwei Fragestellungen untersucht. Erstens können Ausscheidungen von Fremdatomen mechanische Spannungen im Material hervorrufen. Die Ursache dafür ist ein unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizient zwischen Silicium und der Ausscheidung. Ein solches Beispiel ist in [82] für Nickel-Ausscheidungen in multikristallinem Silicium gezeigt. Dort konnten mechanische Spannungen von bis zu 150 MPa nachgewiesen werden. Zweitens wurde beobachtet, dass die emittierte Strahlung der Defektlumineszenz-Zentren polarisiert ist (Kapitel 4.5).

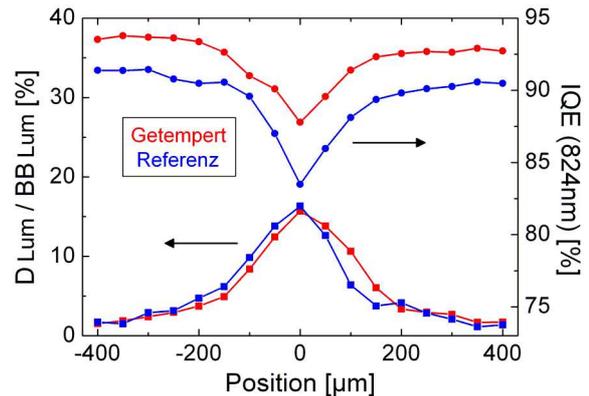


Abbildung 4-23: Linescans von LBIC- und Defektlumineszenz-Messungen an der in Abbildung 4-22 mit dem Pfeil markierten Korngrenze. Das Tempern verringert die elektrische Aktivität der Korngrenze. Die erhöhte IQE zeigt dies an. Die strahlenden Defektzentren werden durch das Tempern aber nicht beeinflusst.

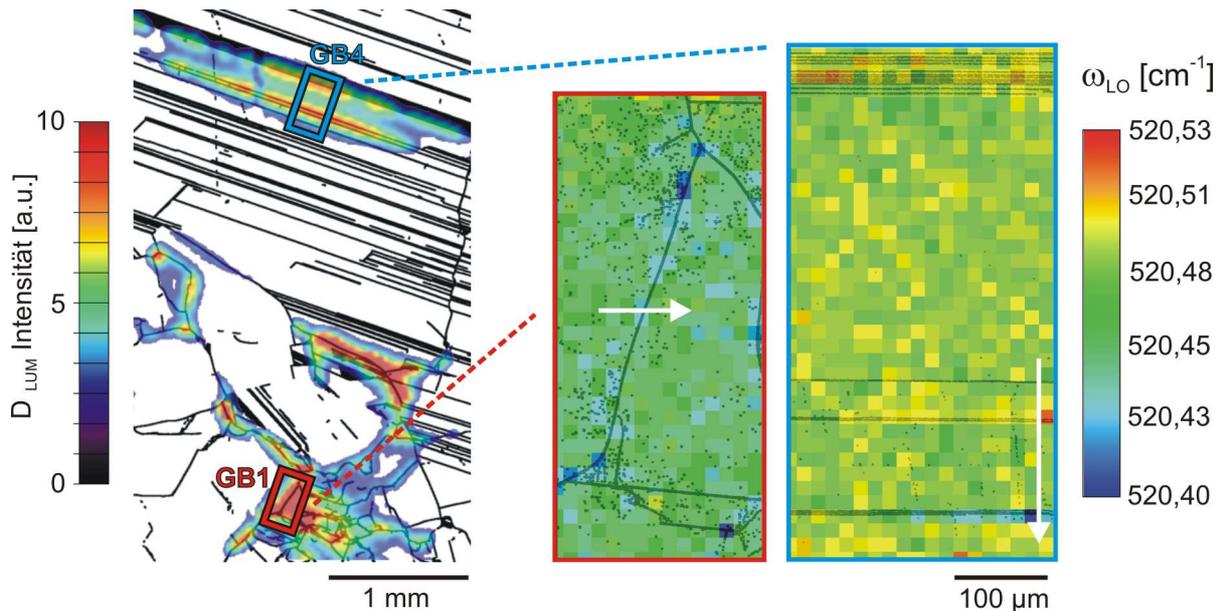


Abbildung 4-24: Raman-Untersuchungen der LO-Phononenbande an den im linken Teil markierten Korngrenzen mit intensiver GB1- beziehungsweise GB4-Lumineszenz. Rechts sind die Mikroskopaufnahmen der Korngrenzen (in grau) mit den Raman-Messungen überlagert, um die Position der Korngrenzen zu verdeutlichen. Auffällige Verschiebungen der LO-Phononenbande wurden an den Korngrenzen mit strahlenden Defektübergängen nicht beobachtet.

Es wurde vermutet, dass mechanische Spannungen an den Korngrenzen die Ursache für diese Polarisation der Defektübergänge sind [45]. Mechanische Spannungen lassen sich über die Verschiebung der LO-Phononenbande in Silicium mittels Raman-Spektroskopie mit hoher Ortsauflösung untersuchen. Die Proben wurden dafür poliert und einer Secco-Ätze unterzogen. Die Defektätze ist notwendig, um die entsprechenden Korngrenzen auf der polierten Oberfläche zu lokalisieren. In Abbildung 4-24 sind die Ergebnisse von Raman-Messungen an Korngrenzen mit intensiver GB1- beziehungsweise GB4-Lumineszenz gezeigt. Links sind die mit der entsprechenden Defektlumineszenz-Intensität überlagerten Korngrenzen abgebildet. Die farbigen Rechtecke markieren den jeweiligen Ausschnitt der Raman-Untersuchungen, die rechts vergrößert dargestellt sind. In beiden Fällen ist keine Verschiebung der LO-Phononenbande an den Korngrenzen mit strahlenden Defektübergängen zu erkennen. Die Nachweisempfindlichkeit bei der Bestimmung der Phononenposition mittels Raman-Spektroskopie liegt bei etwa $\pm 0,05 \text{ cm}^{-1}$ [70], [71]. Die Skalierung der Topogramme in Abbildung 4-24 liegt in diesem Bereich. Die Variationen der Bandenposition sind auf diese enge Skalierung zurückzuführen und zeigen im wesentlichen Messrauschen. Trotzdem kann man im Fall von GB4 im unteren rechten Bereich des Topogramms eine Verschiebung der Phononenbande vermuten. Ein Vergleich mit dem mit der Defektlumineszenz-Intensität überlagertem Mikroskopbild links zeigt aber, dass diese untere Korngrenze nicht luminesziert. Die intensive GB4-Lumineszenz stammt vor allem von der dritten Korngrenze (von unten gezählt) und der Ansammlung von Zwillingskorngrenzen im oberen Bereich der Messung. Entlang der in Abbildung 4-24 in weiß eingezeichneten Pfeile wurden zusätzlich Linescans mit einem kleineren Punktabstand von zwei μm aufgenommen. In Abbildung 4-25 ist die Lage der LO-Phononenbande und deren Intensität (in grau) entlang dieser Pfeile gezeigt.

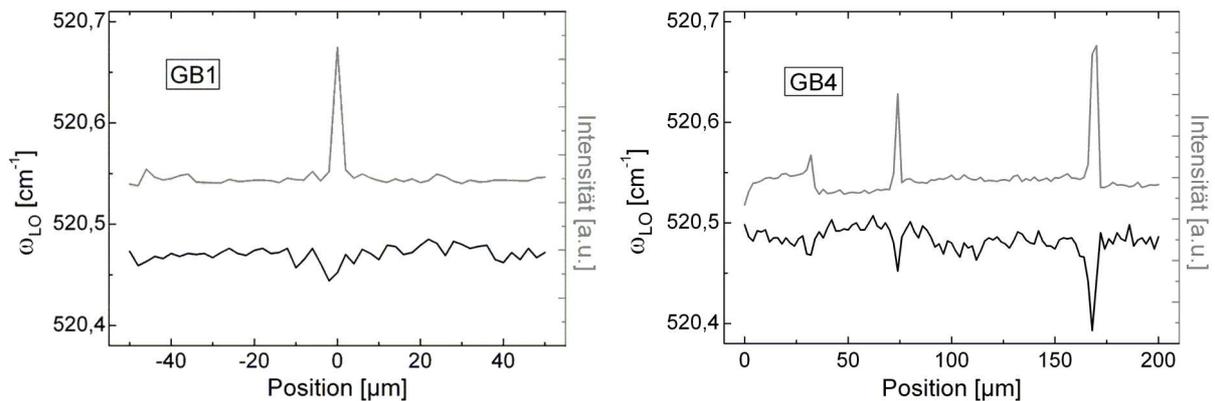


Abbildung 4-25: Linescans entlang der in Abbildung 4-24 eingezeichneten weißen Pfeile. In schwarz ist die Position der LO-Phononenbande und in grau die Intensität abgebildet. Die Intensitätsspitzen zeigen die Positionen der Korngrenzen an. Verschiebungen der LO-Phononenbande sind nicht größer als $0,05 \text{ cm}^{-1}$ im Bereich der Korngrenzen mit strahlenden GB1- beziehungsweise GB4-Übergängen.

Im Fall von GB1 lässt sich die Position der Korngrenze an dem Intensitätsspeak bei Position null erkennen. Eine auffällige Verschiebung der Phononenbande im Vergleich zur Umgebung der Korngrenze ist nicht erkennbar. Im Fall von GB4 verläuft der Linescan über drei Korngrenzen, die etwa bei 25 , 75 und 175 μm liegen. Intensive GB4-Lumineszenz wurde an der Korngrenze bei 25 μm gemessen. Bei 75 μm ist schwächere GB4-Lumineszenz möglich und an der Korngrenze bei 175 μm kann sie ausgeschlossen werden (Abbildung 4-24). Die Variation in der Lage des LO-Phonons im Bereich bis 100 μm ist nicht größer als $0,05 \text{ cm}^{-1}$. Auch im Bereich der GB4-Lumineszenz finden sich keine auffälligen Verschiebungen der Phononenbande.

An keiner der untersuchten Korngrenzen mit intensiven, strahlenden Defektübergängen ließ sich eine Verschiebungen der LO-Phononenposition größer als $0,05 \text{ cm}^{-1}$ feststellen. Dies entspricht bei einer Abschätzung nach Gleichung 3-5 einer mechanischen Spannung von maximal 25 MPa und liegt im Bereich der Nachweisgrenze der Methode. Die strahlenden Defektübergänge sind kein Hinweis auf erhöhte interne mechanische Spannungen an den entsprechenden Korngrenzen. Die untersuchten Korngrenzen waren frei von nennenswerten mechanischen Spannungen. Damit konnten keine Ausscheidungen, die mechanische Spannungen verursachen, an diesen Korngrenzen nachgewiesen werden. Weiterhin können mechanische Spannungen nicht die Ursache für die Polarisation der emittierten Lumineszenzstrahlung sein.

4.7 Temperaturabhängigkeiten und Defektmodelle

Die Temperaturabhängigkeit von Rekombinationsprozessen über Defektniveaus ist in Kapitel 2.5 ausführlich beschrieben. Rekombinationsraten über nicht Lebensdauer bestimmende Niveaus sind temperaturabhängig. Aus der Temperaturabhängigkeit lässt sich die Aktivierungsenergie eines Defektniveaus bestimmen. Die Aktivierungsenergie ist der Abstand des Defektniveaus zu einer Bandkante

Aus den spektroskopischen Untersuchungen in Kapitel 4.2 ist ein Abstand zu einer Bandkante der untersuchten strahlenden Defekte bereits bekannt. Bei einem Lumineszenzniveau in der Bandlücke, entspricht die Energie der emittierten Strahlung diesem Abstand. Die Aktivierungsenergie aus einer temperaturabhängigen Messung der Lumineszenzintensität ist dann der Abstand zur anderen Bandkante. Die Summe dieser beiden Energien muss der Siliciumbandlücke entsprechen. Durch die Kombination von Spektroskopie und Temperaturabhängigkeit können strahlende Defekte so umfassend charakterisiert werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Defektlumineszenz Intensität D_{Lum} wurde im Bereich von etwa 100-300 K gemessen. Die untersuchten Proben wurden dazu mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Gemessen wurde die integrale Intensität des jeweiligen Lumineszenz-Zentrums mit dem bildgebenden Messaufbau und einem entsprechenden Langpassfilter, um den Band-Band-Übergang zu unterdrücken (Kapitel 3.1.1). Hier wurde die Intensität des Defektlumineszenz-Zentrums weiter analysiert und nicht der Quotient aus D_{Lum} und Band-Band-Lumineszenzintensität BB_{Lum} . Der Übergangskoeffizient des Band-Band-Übergangs ist ebenfalls temperaturabhängig [83]. Dessen Intensität BB_{Lum} ist hier deshalb nicht geeignet, um die Defektlumineszenz Intensität zu normieren. Die temperaturabhängigen Messungen sind also nicht korrigiert bezüglich einer Temperaturabhängigkeit der dominierenden Rekombination über die nicht strahlenden Übergänge an den Korngrenzen (τ_G in Gleichung 4-1). Im Anschluss an dieses Kapitel wird gezeigt, dass bei einer solchen Abhängigkeit die bestimmten Aktivierungsenergien kleiner als der entsprechende Bandabstand des Lumineszenzniveaus werden können. Dieser Effekt ist jedoch zu klein, um die nachfolgenden Defektmodelle grundlegend zu beeinflussen bzw. kann teilweise auch ausgeschlossen werden (GB4+GB2). Die Anregungsintensitäten lagen mit etwa 15mA/cm² im Bereich einer halben Sonne. Änderungen in der Leitfähigkeit der untersuchten p-dotierten Solarzellen sind in dem untersuchten Temperaturbereich zu vernachlässigen. Es dominiert die Störstellenleitung wobei bis 100 K praktisch alle Störstellen ionisiert sind. Die elektrischen Anregungsintensitäten bleiben daher an jeder Probenposition näherungsweise konstant.

Zur Analyse der temperaturabhängigen Daten wurde das in Kapitel 2.4 detailliert beschriebene Ratengleichungssystem verwendet. Für jedes der untersuchten Defektlumineszenz-Zentren wird dabei von dem gleichen Basismodell ausgegangen. Das Basismodell enthält eine Bordotierung in Höhe von $1,5E16$ 1/cm³ und ein Lebensdauer limitierendes Rekombinationszentrum in der Bandlückenmitte. Dies entspricht den Ergebnissen aus Kapitel 4.4, dass die strahlenden Rekombinationszentren an den Korngrenzen nicht Lebensdauer bestimmend sind. Die Ladungsträgerlebensdauer wird deshalb auch im Modell durch andere Defekte limitiert. Im Übrigen ist dies eine Voraussetzung, um die thermische Deaktivierung eines Überganges überhaupt beobachten zu können. Die Rekombinationsrate eines Lebensdauer bestimmenden Defektes kann nicht

thermisch unterdrückt werden (Kapitel 2.5). Weiterhin sind alle weiteren temperaturabhängigen Materialgrößen wie in Kapitel 2.5 beschrieben im Modell berücksichtigt worden. Dazu gehören im Wesentlichen die Temperaturabhängigkeit der Zustandsdichten in den Bändern und die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke. Nach den Betrachtungen in Kapitel 2.7 werden mögliche Bandverbiegungen an den Korngrenzen nicht berücksichtigt. Die Positionen der Fermi-Energien bleiben in allen Modellen an den durch die Dotierung und Anregung festgelegten Positionen. Es hat sich gezeigt, dass die Temperaturabhängigkeit der untersuchten Defektlumineszenz-Zentren GB1, GB2 und GB4 sehr unterschiedliche Ergebnisse liefert, die jeweils gesondert interpretiert werden müssen. Begonnen wird mit dem GB4-Zentrum.

4.7.1 Temperaturabhängigkeit der GB4-Lumineszenz

Die Strahlung der GB4-Lumineszenz mit einer Wellenlänge von 1350 nm hat eine Energie von etwa $E_{Lum}=0,92$ eV. Damit ergibt sich eine Lücke von 0,21 eV zum Bandabstand von Silicium. Bei der temperaturabhängigen Messung der GB4-Lumineszenz wird also eine solche Aktivierungsenergie von $E_a=0,21$ eV erwartet. Die temperaturabhängigen Messergebnisse der GB4-Lumineszenz und das entsprechende Defektmodell mit dieser Aktivierungsenergie sind in Abbildung 4-26 gezeigt.

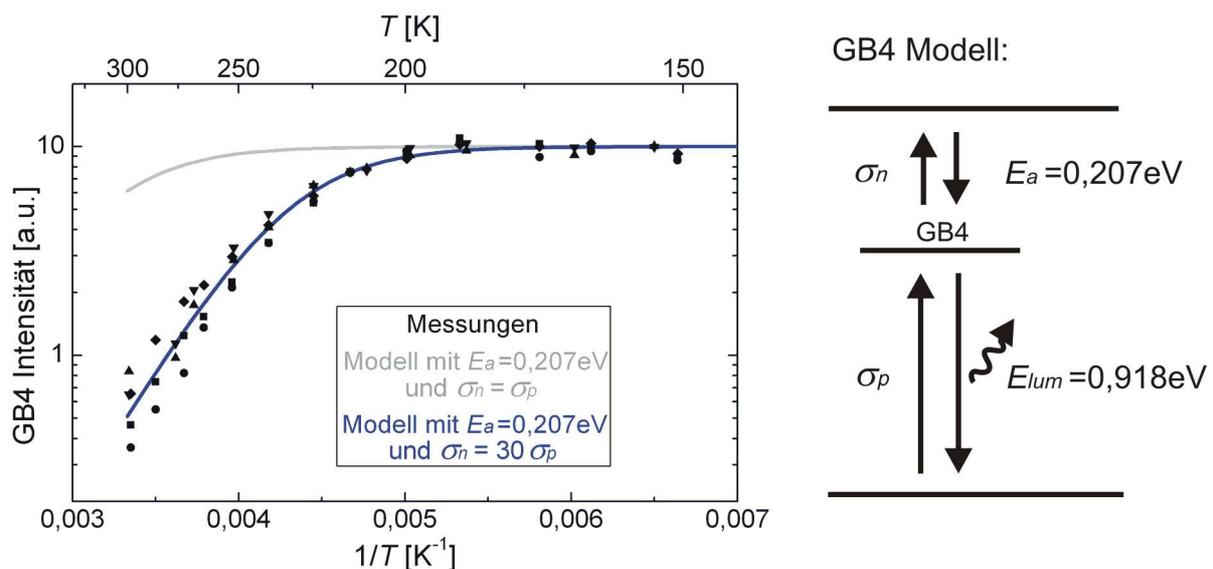


Abbildung 4-26: Links: Temperaturabhängigkeit der GB4-Lumineszenz mit der simulierten Abhängigkeit in blau. Die zu den Messergebnissen passende Starttemperatur der thermischen Deaktivierung wird durch geeignete Einfangsquerschnitte σ_n und σ_p eingestellt. In grau ist der simulierte Intensitätsverlauf ohne angepasste Einfangsquerschnitte eingezeichnet. Die Intensitäten der verschiedenen Messungen sind normiert worden. Rechts ist das entsprechende Defektmodell der GB4-Lumineszenz skizziert.

Die Temperaturabhängigkeit der GB4-Lumineszenz entspricht der eines einfachen Defektniveaus in der Bandlücke. Alle Messungen an verschiedenen Proben mit GB4-Lumineszenz folgen dem erwarteten Verlauf mit einer Aktivierungsenergie von $E_a=0,21$ eV. Neben der Aktivierungsenergie ist die Temperaturabhängigkeit eines Defektüberganges aber noch durch einen zweiten Parameter, den Parameter b in Gleichung 2-13, bestimmt. Die Starttemperatur, bei der die thermische Deaktivierung einsetzt, wird neben der

Aktivierungsenergie auch durch b beeinflusst. Im Fall von GB4 muss das Defektmodell noch eine weitere Eigenschaft haben, damit die thermische Deaktivierung entsprechend der Messung bei etwa 200 K einsetzt. Wenn nur E_a eingestellt wird, setzt das thermische Unterdrücken des Übergangs erst bei Temperaturen oberhalb von 250 K ein (graue Kurve in Abbildung 4-26). Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten diese Starttemperatur zu beeinflussen. Die Übergangsrate des in Abbildung 4-26 rechts skizzierten Lumineszenzübergangs ist proportional zu den entsprechenden Quell- und Zielkonzentrationen. Die Quellkonzentration ist die Elektronenkonzentration im GB4-Niveau und die Zielkonzentration die Löcherkonzentration im Valenzband. Die Konzentration der Löcher im Valenzband ist durch die Dotierung gegeben und kann nicht angepasst werden. Kleine Abweichungen in der Basisdotierung kommen auch nicht in Frage. Die Löcherkonzentration im Valenzband müsste um fast zwei Größenordnungen unterhalb der Basisdotierung liegen, damit die Starttemperatur von 250 K auf 200 K sinkt. Es muss also die Ladungsträgerkonzentration im GB4-Niveau angepasst werden.

Das ist über die Einfangsquerschnitte des GB4-Niveaus für Elektronen σ_n und Löcher σ_p möglich. Damit die thermische Entleerung des Niveaus bereits bei niedrigeren Temperaturen einsetzt, muss $\sigma_n > \sigma_p$ sein. Die Elektronen in GB4 können dann bereits bei niedrigeren Temperaturen wieder zurück ins Leitungsband angeregt werden, statt strahlend zu rekombinieren. Das an die Messwerte angepasste Modell ergibt ein Verhältnis der Einfangsquerschnitte für Elektronen und Löcher von $\sigma_n / \sigma_p \approx 30$. Die absoluten Werte der Einfangsquerschnitte sind aus diesen Untersuchungen nicht bestimmbar. Dazu müsste die Konzentration der GB4-Zentren bekannt sein. Aus dieser Anpassung der Einfangsquerschnitte ergibt sich eine weitere Einschränkung der Defektparameter. Nur wenn sich GB4 in der oberen Bandhälfte befindet und die thermische Deaktivierung über das Leitungsband erfolgt (GB4 thermisch entleert wird) ist diese Anpassung möglich. In der unteren Bandhälfte verhindert die p-Dotierung diese Möglichkeit. Der Deaktivierungsprozess über das Valenzband ist das thermische Füllen von Defektniveaus mit Ladungsträgern. Durch die Lage der Fermi-Energie nahe am Valenzband wird dieser Prozess bestimmt und ist über das Verhältnis der Einfangsquerschnitte nicht mehr beeinflussbar. Daher ist davon auszugehen, dass sich GB4 0,21 eV unterhalb der Leitungsbandkante befindet und nicht oberhalb der Valenzbandkante.

4.7.2 Temperaturabhängigkeit der GB2-Lumineszenz

Als nächstes soll die Temperaturabhängigkeit der GB2-Lumineszenz behandelt werden. Weil man diesen Lumineszenztyp nur sehr selten findet, konnten temperaturabhängige Messungen nur an einer Korngrenze durchgeführt werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 4-27 gezeigt. Das Temperaturverhalten der GB2-Lumineszenz ist nicht mit einem einfachen Ein-Niveau-Modell zu erklären. Bei einer Temperatur von etwa 250 K setzt ein zweiter Prozess ein, der die thermische Deaktivierung der GB2-Lumineszenz zusätzlich beschleunigt. Es müssen also zwei Defektniveaus an dem GB2-Lumineszenzprozess beteiligt sein, wobei die thermische Deaktivierung über beide Niveaus erfolgt. In diesem Fall ist es sinnvoll, ein Niveau unterhalb der Leitungsbandkante und das zweite oberhalb der Valenzbandkante zu positionieren. Der Lumineszenzübergang findet dann zwischen diesen Niveaus statt. Diese Anordnung der Defektniveaus wird hier als „Sandwich“-Modell bezeichnet.

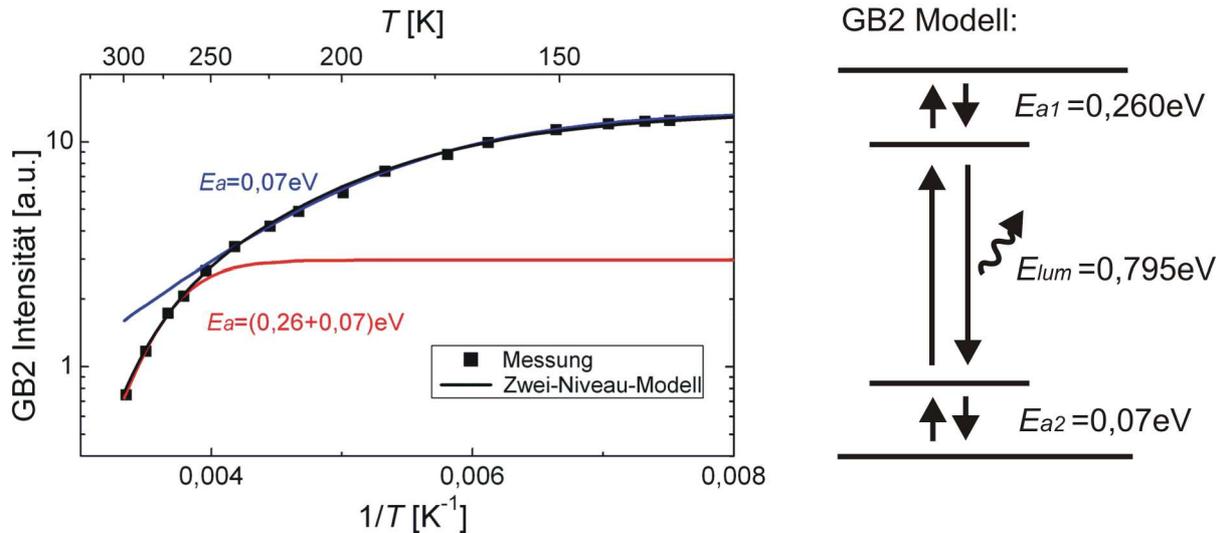


Abbildung 4-27: Links: Temperaturabhängigkeit der GB2-Lumineszenz. Die schwarzen Punkte zeigen die Messdaten und die schwarze Kurve das angepasste Modell. Die farbigen Kurven zeigen die Deaktivierung von einzelnen Niveaus mit entsprechenden Aktivierungsenergien, um den Einfluss der beiden beteiligten Niveaus zu verdeutlichen. Rechts ist das Defektmodell der GB2-Lumineszenz skizziert. Der strahlende Übergang findet zwischen den beiden beteiligten Niveaus statt. Diese Anordnung von Defektniveaus wird hier als „Sandwich“-Modell bezeichnet.

Um den Einfluss der zwei beteiligten Niveaus zu verdeutlichen ist in Abbildung 4-27 in Farbe die Temperaturabhängigkeit eines Rekombinationsprozesses über jeweils ein Niveau mit entsprechender Aktivierungsenergie eingezeichnet. Wenn zwei thermische Deaktivierungsprozesse aktiv sind, entspricht die Intensitätsabnahme der Summe der beiden Aktivierungsenergien (rote Kurve). Die schwarze Kurve zeigt das komplette Zwei-Niveau-Modell. Die Energie der GB2-Lumineszenzstrahlung beträgt etwa 0,8 eV (1560nm). Damit bleibt eine Lücke von etwa 0,33 eV zur Siliciumbandlücke. Ein geeignetes Defektmodell muss die Messergebnisse mit dieser Vorgabe wiedergeben. Das in Abbildung 4-27 skizzierte Defektmodell erfüllt diese Bedingung und passt sehr gut zu den gemessenen Daten. Dabei hat ein Niveau einen kleinen Bandabstand von 0,07 eV und das zweite Niveau liegt mit 0,26 eV tiefer in der Bandlücke. In dem skizzierten Defektmodell ist das tiefe Niveau unterhalb der Leitungsbandkante und das flache Niveau oberhalb der Valenzbandkante platziert. Auch wenn die Messergebnisse sich prinzipiell mit einem Ratengleichungsmodell bei umgekehrter Anordnung wiedergeben lassen, sind die Modellparameter bei der skizzierten Anordnung realistischer.

Entscheidend sind dabei die Starttemperaturen, bei der die thermische Deaktivierung des jeweiligen Niveaus einsetzt (d.h. Parameter b in Gleichung 2-13). Ein solches Zwei-Niveau-Modell unterscheidet sich in seinen Eigenschaften grundsätzlich von denen eines Ein-Niveau-Modells, wie es bei GB4 verwendet wurde. Die Starttemperaturen einer thermischen Deaktivierung über das Leitungsband und über das Valenzband unterscheiden sich aufgrund der p-Dotierung stark. Durch die Lage der (Quasi-) Fermi-Energie in der unteren Bandhälfte werden Defektniveaus nahe der Leitungsbandkante wesentlich früher thermisch deaktiviert als Niveaus an der Valenzbandkante. Anhand von Beispielrechnungen an vereinfachten Zwei-Niveau-Modellen wird in Abbildung 4-28 gezeigt, wie stark dieser Effekt ist.

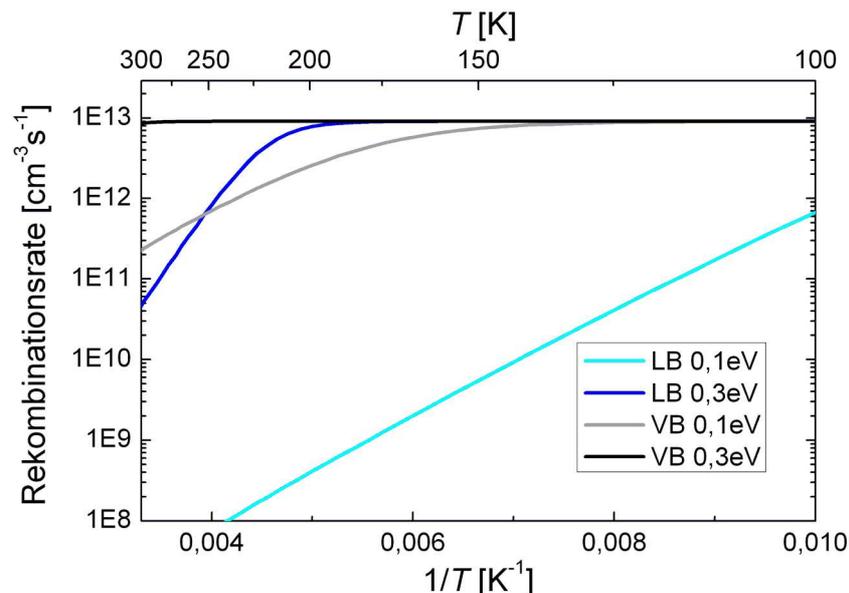


Abbildung 4-28: Thermische Deaktivierung über nur ein flaches Niveau bei einem Zwei-Niveau-Modell in Sandwich-Anordnung in p-Silicium. Das zweite Niveau liegt zu tief in der Bandlücke, um bei diesen Temperaturen deaktiviert zu werden. Die Legende gibt an, mit welchem Band das flache Niveau wechselwirkt (LB-Leitungsband, VB-Valenzband), sowie den jeweiligen Abstand zu der Bandkante. Das Sandwich-Modell hat besondere Eigenschaften. In p-Silicium setzt die thermische Deaktivierung von Rekombinationsprozessen über das Leitungsband (thermisches Entleeren) bei niedrigeren Temperaturen ein, als die Deaktivierung über das Valenzband (thermisches Füllen). Der Vergleich der schwarzen und blauen Kurven zeigt dies deutlich.

Dabei wurde ein Niveau der beiden gekoppelten Niveaus tief in der Bandlückenmitte platziert, so dass es in dem Temperaturbereich bis Raumtemperatur nicht deaktiviert wird. Das zweite Niveau wird mit entsprechend kleinerem Abstand zum Valenz- oder Leitungsband positioniert. Der Rekombinationsprozess wird dann bei diesem vereinfachten Modell nur über das flache Niveau thermisch unterdrückt.

Abbildung 4-28 zeigt, dass die thermische Deaktivierung der gekoppelten Niveaus bei einem Abstand von 0,1 eV zum Valenzband bei etwa 150 K einsetzt (graue Kurve). Bei gleichem Abstand zum Leitungsband, setzt dieser Prozess bereits bei Temperaturen unterhalb von 100 K ein (hellblaue Kurve). Bei 150 K hat die Intensität eines solchen Rekombinationsprozesses bereits um drei Größenordnungen abgenommen. Ein solcher Lumineszenzübergang wäre bei Raumtemperatur sicherlich nicht mehr messbar. Die gleiche Beobachtung lässt sich beim Vergleich der 0,3 eV tiefen Niveaus machen. Die thermische Deaktivierung bei diesem Abstand vom Leitungsband setzt bei etwa 200 K ein (blaue Kurve). Eine Deaktivierung über das Valenzband setzt erst bei Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur ein (schwarze Kurve). Diese Beispiele machen deutlich, warum in dem hier vorgeschlagenen Modell der GB2-Lumineszenz das flache Niveau mit 0,07 eV über das Valenzband und das tiefere Niveau mit 0,26 eV über das Leitungsband deaktiviert wird. Die Messergebnisse in Abbildung 4-27 entsprechen der Kombination der blauen und der grauen Kurve in Abbildung 4-28. Die Starttemperaturen der thermischen Deaktivierung liegen bei den anderen beiden Prozessen in Abbildung 4-28 weit entfernt von den experimentellen Daten, so dass diese Fälle ausgeschlossen werden können.

Durch die p-Dotierung sind die Starttemperaturen der thermischen Deaktivierungsprozesse über das Valenz- oder Leitungsband im Sandwich-Modell sehr unterschiedlich. Die Lage der beiden beteiligten Defektniveaus ergibt sich deshalb direkt aus der experimentellen Beobachtung. Dieses sehr unterschiedliche Verhalten bei der thermischen Deaktivierung über das Valenz- oder Leitungsband wäre in einem undotierten Halbleiter nicht zu beobachten. In einem n-dotierten Halbleiter würde sich das umgekehrt Verhalten. Die thermische Deaktivierung über das Valenzband setzt dort bei niedrigeren Temperaturen ein als über das Leitungsband.

4.7.3 Temperaturabhängigkeit der GB1-Lumineszenz

Als letztes wird nun die Temperaturabhängigkeit der am häufigsten auftretenden GB1-Lumineszenz analysiert, und ein entsprechendes Defektmodell vorgeschlagen. Im Gegensatz zu GB4 zeigen GB1-Zentren sehr unterschiedliches Verhalten (Abbildung 4-29). Die bestimmten Aktivierungsenergien schwanken zwischen 0,02 und 0,17 eV und zeigen die thermische Deaktivierung über ein Defektniveau. Die Energie der Lumineszenzstrahlung liegt bei etwa 0,78 eV. Die spektroskopischen Untersuchungen haben zwar gezeigt, dass auch die Lumineszenzenergie leicht variiert (Kapitel 4.2). Mit einer Spannweite von etwa 0,025 eV sind diese Variationen aber deutlich kleiner als die unterschiedlichen Aktivierungsenergien. Für die Auswertung der temperaturabhängigen Daten wird hier deshalb von einer konstanten Lumineszenzenergie von $E_{Lum}=0,78$ eV ausgegangen. Die Summe E_a+E_{Lum} ergibt eine verbleibende Differenz zwischen 0,17 und 0,32 eV zur Siliciumbandlücke. Diese Lücke kann nur durch die Beteiligung eines weiteren Niveaus erklärt werden. Allerdings zeigen die temperaturabhängigen Messdaten im Unterschied zur GB2-Lumineszenz dies nicht. Bei der GB1-Lumineszenz wird also auch ein Zwei-Niveau-Modell gesucht, wobei der Prozess aber nur über ein Niveau thermisch deaktiviert wird. Dieser deutliche Unterschied in der Temperaturabhängigkeit ist auch der Grund, warum die GB2-Lumineszenz in dieser Arbeit eine extra Bezeichnung erhalten hat. Die Unterschiede in den spektroskopischen Eigenschaften zwischen GB1 und GB2 waren eher gering (Kapitel 4.2).

Eine „Sandwich“-Anordnung der beiden beteiligten Niveaus, wie bei GB2, kann dabei nicht alle Messdaten in Abbildung 4-29 erklären. Es ist zwar möglich ein tieferes Niveau über der Valenzbandkante zu positionieren, welches bis Raumtemperatur thermisch nicht deaktiviert wird. Dann würde man nur die thermische Deaktivierung eines flachen Niveaus über das Leitungsband beobachten, wie es zum Beispiel die schwarze Kurve in Abbildung 4-29 zeigt. Es wurden aber auch Aktivierungsenergien von 0,17 eV für GB1 bestimmt, so dass für ein zweites Niveau ebenfalls ein Bandabstand von etwa 0,17 eV übrig bleibt (rote Kurve). Selbst bei einer Wechselwirkung mit dem Valenzband wird ein Niveau mit diesem Abstand nach den Betrachtungen in Abbildung 4-28 unterhalb von 300 K thermisch deaktiviert. Die Messungen der GB1-Lumineszenz zeigen dies aber nicht. Die „Sandwich“-Anordnung von zwei beteiligten Energieniveaus kann also nicht alle gemessenen Temperaturabhängigkeiten der GB1-Lumineszenz erklären. Es muss ein Modell gefunden werden, bei dem die thermische Deaktivierung des zweiten Niveaus ausgeschlossen werden kann, beziehungsweise erst bei Temperaturen deutlich oberhalb von Raumtemperatur einsetzt.

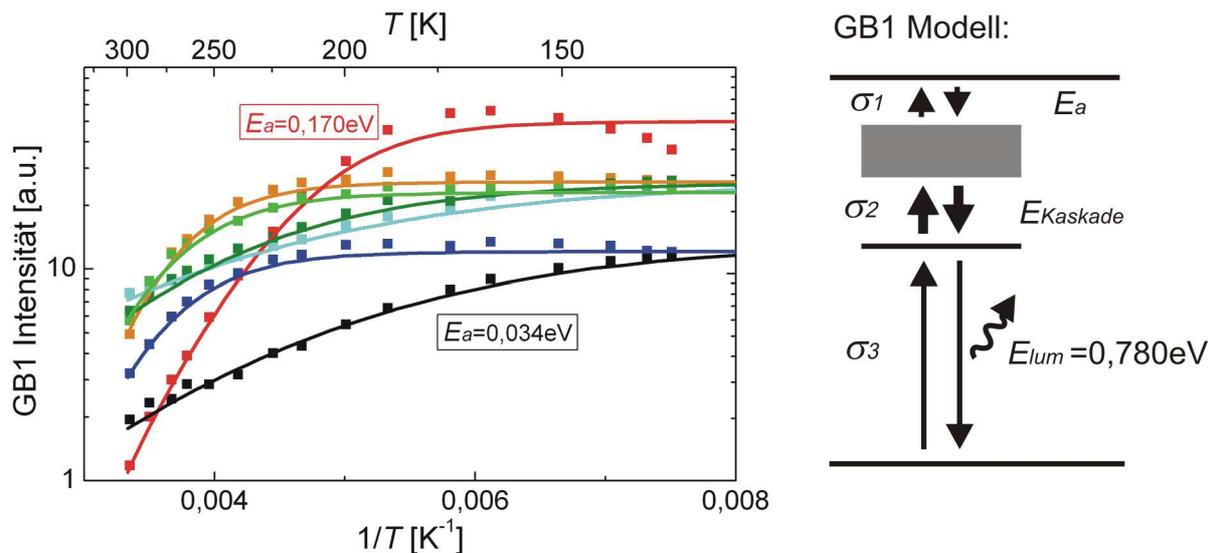


Abbildung 4-29: Links: Gemessene Temperaturabhängigkeiten der GB1-Defektlumineszenz (Punkte) mit den angepassten Intensitätsverläufen aus entsprechenden Defektmodellen (durchgezogene Linien). Die GB1-Lumineszenz zeigt variierende Aktivierungsenergien im Bereich von 0,03-0,17 eV. Die Beteiligung eines zweiten Niveaus am thermischen Deaktivierungsprozess ist nicht erkennbar. Rechts ist das vorgeschlagene Defektmodell der GB1-Lumineszenz skizziert. Die graue Box soll die unterschiedlichen Aktivierungsenergien beziehungsweise Abstände des ersten Niveaus zum Leitungsband symbolisieren.

Deshalb wird für die GB1-Lumineszenz die „Kaskaden“-Anordnung von zwei beteiligten Niveaus vorgeschlagen. Das erste Niveau wird entsprechend der bestimmten Aktivierungsenergie unterhalb des Leitungsbandes platziert. Es wechselwirkt außer mit dem Leitungsband nur mit einem zweiten Niveau. Dieses ist entsprechend der Lumineszenzenergie 0,78 eV über dem Valenzband positioniert. Der Abstand zum Valenzband ist damit groß genug, um eine thermische Deaktivierung über das zweite Niveau auszuschließen. Der Abstand in der Kaskade $E_{Kaskade}$ zwischen den beiden Niveaus ist dabei variabel. Die Position des ersten Niveaus variiert entsprechend der Aktivierungsenergie, während das eigentliche Lumineszenzniveau fest positioniert ist. Dieser variable Abstand hat keinen Einfluss auf die Aktivierungsenergie. Weiterhin fällt an der Temperaturabhängigkeit der GB1-Lumineszenz neben der variablen Aktivierungsenergie noch der Temperaturbereich auf, in dem die Deaktivierung einsetzt. Bei den sehr unterschiedlichen Aktivierungsenergien erwartet man auch sehr unterschiedliche Starttemperaturen des Deaktivierungsprozesses. Die Deaktivierung über flache Niveaus erfolgt normalerweise bei viel niedrigeren Temperaturen als die Deaktivierung von tieferen Niveaus, wie es auch Abbildung 4-28 zeigt. Die temperaturabhängigen Daten der GB1-Lumineszenz zeigen aber, dass die Deaktivierung von flachen und tieferen Niveaus im selben Temperaturbereich stattfindet (vgl. rote und schwarze Kurve). Die Starttemperatur der thermischen Deaktivierung muss sich daher in einem geeigneten Defektmodell für die GB1-Lumineszenz anpassen lassen, und kann nicht nur durch die Aktivierungsenergie bestimmt sein. Dabei geht es darum, die Starttemperatur der Deaktivierung von flachen Niveaus in höhere Temperaturbereiche zu verschieben, also den Deaktivierungsprozess zu verzögern. Ähnlich wie bei der GB4-Lumineszenz kann die Starttemperatur hier über die Einfangsquerschnitte eingestellt werden. Dafür wird eine stärkere Wechselwirkung in der Kaskade, das heißt zwischen den beiden beteiligten

Niveaus eingestellt. Das ist in Abbildung 4-29 durch die dickeren Pfeile skizziert. Die Ladungsträger verbleiben so nur sehr kurz in dem ersten Niveau und fallen gleich weiter in das eigentliche Lumineszenzniveau. Die thermische Deaktivierung über das erste Niveau wird so verzögert. Die Wechselwirkungen zwischen den Niveaus in der Kaskade sind dabei sehr stark. Die Einfangsquerschnitte σ_2 in der Kaskade sind zwischen $1E5$ bis $2E8$ mal größer als die Einfangsquerschnitte σ_1 beziehungsweise σ_3 mit den Bändern. Dieses Einstellen der Starttemperatur funktioniert, wie bei GB4, nur bei einer thermischen Deaktivierung über das Leitungsband. Auch hier verhindert die p-Dotierung des Siliciums diese Möglichkeit bei einer Deaktivierung über das Valenzband. Daher sind die Niveaus des GB1-Kaskaden-Modells hier unterhalb des Leitungsbandes platziert und nicht oberhalb des Valenzbandes.

Manchen Lesern ist vielleicht aufgefallen, dass bei der Kaskaden-Anordnung das Einstellen der Starttemperatur über die Einfangsquerschnitte möglich ist. Dagegen wird bei dem Zwei-Niveau-Modell der GB2-Lumineszenz („Sandwich“-Anordnung) diese Möglichkeit gar nicht erwähnt. Der Grund dafür ist einfach. Durch das Anpassen der Einfangsquerschnitte wird die Starttemperatur von beiden Deaktivierungsprozessen gleichzeitig beeinflusst. Man kann die Starttemperatur bei gekoppelten Niveaus so nicht getrennt regeln. Ein Anpassen der Einfangsquerschnitte bei der Sandwich-Anordnung liefert deshalb kein besser zu den Experimenten passendes Modell. In dem Kaskaden-Modell findet dagegen nur einer der beiden thermischen Deaktivierungsprozesse statt. Dieser kann „getrennt“ beeinflusst werden, weil gleichzeitige Änderungen an dem nicht stattfindenden Prozess das Ergebnis nicht beeinflussen.

4.7.4 Zusammenfassung der Defektmodelle

Die aus den temperaturabhängigen Messungen erstellten Defektmodelle für die Defektlumineszenz-Zentren GB1, GB2 und GB4 sind in Abbildung 4-30 zusammengefasst. Im Fall von GB4 genügt ein einfaches Ein-Niveau-Modell. Die passende Starttemperatur ergibt sich aus dem Verhältnis der Einfangsquerschnitte von $\sigma_n/\sigma_p \approx 30$. Zur Erklärung der Messergebnisse von GB1 und GB2 werden Zwei-Niveau-Modelle benötigt. Die seltene GB2-Lumineszenz kann mit dem strahlenden Übergang zwischen den beiden beteiligten Niveaus beschrieben werden („Sandwich“-Anordnung). Bei dieser Anordnung wird die thermische Deaktivierung des Lumineszenzprozesses über beide Niveaus beobachtet. Die Lage der Niveaus ergibt sich aus den gemessenen Starttemperaturen und der p-Dotierung des Kristalls. Das flache Niveau liegt oberhalb des Valenzbandes und das tiefe Niveau unterhalb des Leitungsbandes.

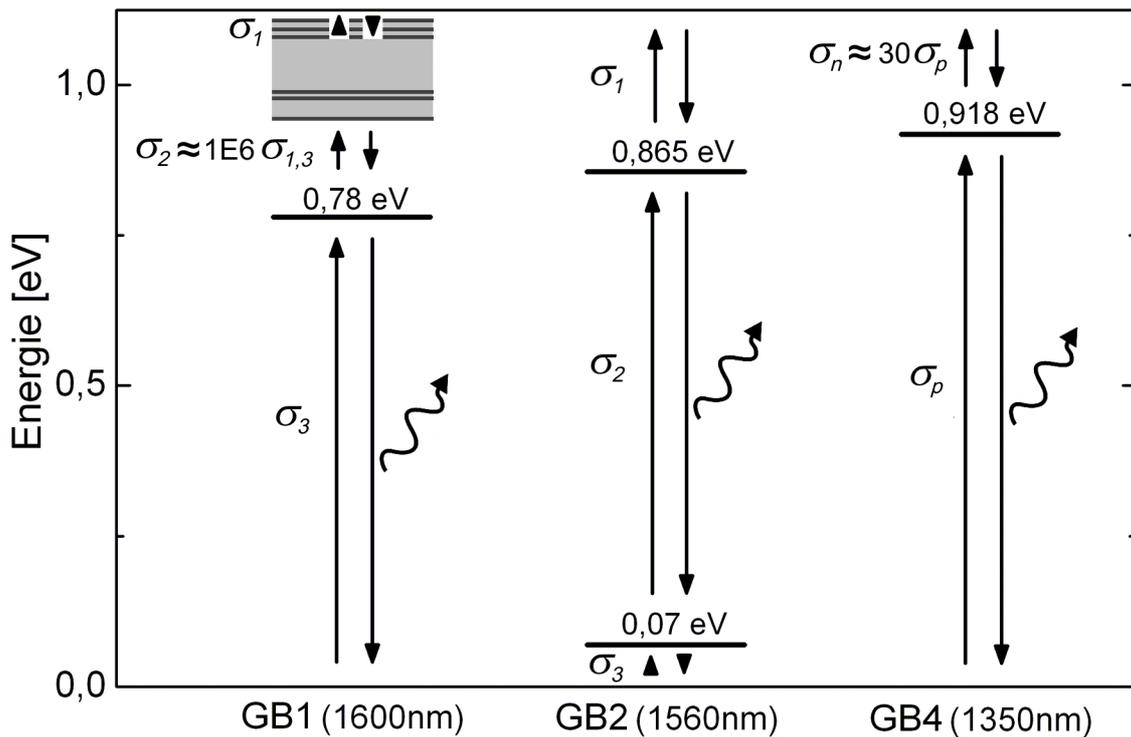


Abbildung 4-30: Zusammenfassung der vorgeschlagenen Defektmodelle für die verschiedenen Defektlumineszenz-Zentren. Die strahlenden Übergänge sind durch Schlangenlinien gekennzeichnet. Für die in multikristallinem Silicium dominierende GB1-Lumineszenz wird ein Zwei-Niveau-Modell in der Kaskaden-Anordnung vorgeschlagen. Die Messergebnisse der GB2-Lumineszenz werden mit einem Zwei-Niveau-Modell in der Sandwich-Anordnung erklärt. Die GB4-Lumineszenz wird mit einem Defektniveau 0,21 eV unterhalb der Leitungsbandkante beschrieben.

Die am häufigsten in multikristallinem Silicium auftretende GB1-Lumineszenz kann mit der Kaskaden-Anordnung von zwei Niveaus am besten beschrieben werden. Diese Anordnung stellt sicher, dass der Lumineszenzprozess nur über ein Niveau thermisch deaktiviert wird. Der Abstand des ersten Niveaus zum Leitungsband entspricht der variierenden Aktivierungsenergie zwischen 0,02-0,17 eV. Die unterschiedlichen Aktivierungsenergien sind durch den grauen Kasten in Abbildung 4-30 skizziert. Das erste Niveau zeigt starke Wechselwirkungen mit dem zweiten, dem eigentlichen Lumineszenzniveau, bei 0,78 eV. Die Einfangsquerschnitte zwischen den Niveaus in der Kaskade sind deutlich größer als diejenigen mit den Bändern. Das ermöglicht die Beobachtung der thermischen Deaktivierung von flachen Niveaus im Temperaturbereich um Raumtemperatur.

4.7.5 Weitere Einflüsse auf temperaturabhängige Rekombinationsraten

In diesem Kapitel wird gezeigt, dass die hier verwendeten temperaturabhängigen Daten sehr robust gegenüber möglichen Einflüssen sind, die in den erstellten Modellen nicht berücksichtigt worden sind. Dabei soll deutlich werden, wie wenig Alternativen es zu den vorgeschlagenen Defektmodellen gibt. Die entscheidende Größe, welche aus den temperaturabhängigen Messwerten bestimmt wird, ist die Aktivierungsenergie E_a . Selbst sehr spezielle Defektanordnungen können die richtige Bestimmung von E_a aus temperaturabhängigen Rekombinationsraten eines nicht Lebensdauer bestimmenden Niveaus kaum verhindern.

Von besonderem Interesse ist dabei die Steigung bei einsetzender thermischer Deaktivierung, aus der die Aktivierungsenergie und damit der Abstand zu der entsprechenden Bandkante bestimmt wird (Abbildung 2-10). Wenn spezielle Defektanordnungen den temperaturabhängigen Intensitätsverlauf wesentlich beeinflussen, wird dieser Abstand nicht richtig bestimmt. Insbesondere bei der GB1-Lumineszenz kann ein solches Verhalten vermutet werden. Man findet stark variierende Aktivierungsenergien, und keinen direkten Hinweis auf ein zweites beteiligtes Niveau, wie bei GB2. Ein möglicher weiterer Einfluss auf die Steigung bei der thermischen Deaktivierung, außer dem Abstand zur Bandkante, würde das oben beschriebene komplizierte Kaskaden-Modell eventuell überflüssig machen. Interessant wäre zum Beispiel ein Effekt, der die große Spannweite in den bestimmten Aktivierungsenergien zwischen 0,02-0,17 eV erklären kann. Um von dem Zwei-Niveau-Modell bei GB1 Abstand nehmen zu können, muss der Verlauf der thermischen Deaktivierung noch stärker beeinflusst werden. Der eigentliche Abstand des GB1-Lumineszenzniveaus zur Bandkante liegt bei 0,34 eV. Der Einfluss muss stark genug sein, um die Differenz zwischen den erwarteten 0,34 eV und den Messergebnissen von 0,02-0,17 eV zu erklären.

Eine weitere Auffälligkeit beim Betrachten der temperaturabhängigen Daten ist eine teilweise beobachtete Intensitätsabnahme bei niedrigen Temperaturen. Einige der Korngrenzen mit GB4-Lumineszenz zeigen dieses Verhalten (Abbildung 4-26). Besonders deutlich ist dieser Effekt in einem Fall bei der GB1-Lumineszenz zu erkennen (Abbildung 4-29, rote Kurve). Dieses Phänomen wird hier als temperaturabhängiges $I(0)$ bezeichnet. Normalerweise würde man bei niedrigen Temperaturen vor dem Einsetzen der thermischen Deaktivierung eine konstante Intensität $I(0)$ erwarten (Gleichung 2-13). Zwei mögliche Defektanordnungen werden hier hinsichtlich der beiden oben beschriebenen Phänomene untersucht.

Erstens ist eine Wechselwirkung zwischen einem Lumineszenzniveau und dem Lebensdauer bestimmenden Defektniveau in der Bandlückenmitte denkbar. Speziell die Lage der Lumineszenz-Zentren an Korngrenzen gibt Anlass zu solchen Vermutungen. An Korngrenzen befinden sich mehr Verunreinigungen und Defekte als im Volumen, was solche Wechselwirkungen wahrscheinlicher macht. Beschrieben wird hier ein Modell mit einem Lumineszenzdefekt 0,1 eV unterhalb der Leitungsbandkante. Übergänge zwischen diesem Defekt und einem Lebensdauer bestimmenden Defekt in der Bandlückenmitte sind entsprechend des Einfangsquerschnittes σ_{WW} erlaubt (Abbildung 4-31). Dominierend ist bei dieser Defektwechselwirkung in dem untersuchten Temperaturbereich der Übergang von dem Lumineszenzniveau auf das Defektniveau in der Bandlückenmitte.

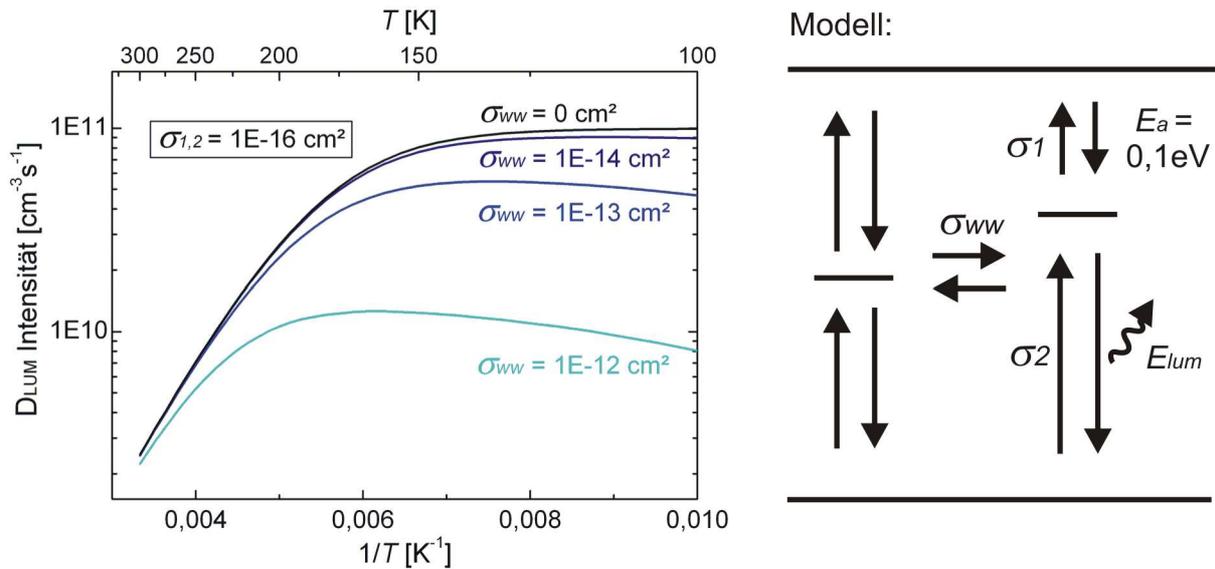


Abbildung 4-31: Einfluss einer Wechselwirkung zwischen einem Lumineszenzdefekt bei $E_C-0,1$ eV und dem Lebensdauer bestimmenden Defekt in der Bandlückenmitte auf den temperaturabhängigen Intensitätsverlauf des strahlenden Übergangs (Schlangenlinie). Das entsprechende Modell ist rechts skizziert. Der Einfangsquerschnitt der Wechselwirkung zwischen den beiden Niveaus ist σ_{ww} . Das Diagramm links zeigt, dass der temperaturabhängigen Intensitätsverlauf des strahlenden Übergangs erst beeinflusst wird, wenn $\sigma_{ww} \gg \sigma_{1,2}$ ist. Eine solche Wechselwirkung verringert vor allem die Intensität des strahlenden Überganges, insbesondere bei niedrigen Temperaturen. Die Steigung der thermischen Deaktivierung und die Aktivierungsenergie werden kaum verändert.

Ein Einfluss auf das Temperaturverhalten des Lumineszenzüberganges macht sich erst bemerkbar, wenn der Einfangsquerschnitt der Wechselwirkung größer als derjenige mit den Bändern wird. Deutliche Unterschiede zum Fall ohne Defekt-Defekt-Wechselwirkung treten ab $\sigma_{ww} = 1000 \sigma_{1,2}$ auf. Durch diese Wechselwirkung verringert sich die Intensität des strahlenden Überganges. Vor allem bei niedrigen Temperaturen nimmt diese ab und ist nicht mehr konstant im Temperaturbereich vor dem Einsetzen der thermischen Deaktivierung. Qualitativ entspricht dieses Verhalten dem temperaturabhängigen $I(0)$, wie es bei manchen Messungen beobachtet wurde. Der Einfluss auf die bestimmten Aktivierungsenergie ist gering. Der Fehler in der ermittelten Aktivierungsenergie zwischen dem Fall ohne Wechselwirkung (schwarze Kurve) und der blauen Kurve mit $\sigma_{ww} = 1000 \sigma_{1,2}$ in Abbildung 4-31 liegt bei etwa 6 %. Durch Wechselwirkung mit anderen Defekten lässt sich die ermittelte Aktivierungsenergie aus temperaturabhängigen Lumineszenzuntersuchungen nicht entscheidend beeinflussen. Außerdem macht sich eine solche Wechselwirkung durch einen nicht mehr idealen Intensitätsverlauf bemerkbar (temperaturabhängiges $I(0)$). Befindet sich das Lumineszenzniveau unterhalb des Lebensdauer bestimmenden Niveaus in der unteren Hälfte der Bandlücke beobachtet man prinzipiell die gleichen Effekte. Eine Defekt-Defekt-Wechselwirkung kann also qualitativ ein temperaturabhängiges $I(0)$ hervorrufen. Die Aktivierungsenergie lässt sich aber nicht entsprechend beeinflussen, um die Besonderheiten der GB1-Lumineszenz zu erklären.

Zweitens kann die Lebensdauer und damit die Überschussladungsträger-Konzentration temperaturabhängig sein. Das ist möglich, wenn das Lebensdauer bestimmende Niveau nicht in der Bandlückenmitte, sondern flacher an einer der Bandkanten positioniert ist. Es kann dann in einem ähnlichen Temperaturbereich wie das

Lumineszenzniveau thermisch deaktiviert werden. Die dadurch steigende Lebensdauer und entsprechende Konzentration der Überschussladungsträger Δn beeinflusst dann den Intensitätsverlauf des unwahrscheinlicheren Lumineszenzübergangs. Die Übergangsrate auf das Lumineszenzniveau ist direkt proportional zur Elektronenkonzentration im Leitungsband. Eine temperaturabhängige Zunahme von Δn wirkt so entgegengesetzt zur thermischen Deaktivierung des Lumineszenzüberganges. Grundsätzlich führt ein solcher Effekt deshalb zu einer Unterschätzung der Aktivierungsenergie. Der Effekt der thermischen Deaktivierung wird abgeschwächt. Tendenziell könnte die temperaturabhängige Lebensdauer die kleineren Messwerte der GB1-Aktivierungsenergie verglichen mit den erwarteten 0,34 eV erklären. Im Folgenden wird an einem Beispiel gezeigt, wie groß dieser Effekt sein kann. In einem entsprechenden Modell wird ein Lumineszenzdefekt 0,1 eV unterhalb der Leitungsbandkante platziert. Die Ladungsträgerlebensdauer wird durch einen Lebensdauer bestimmenden Defekt D_{Life} auf etwa zwei μs bei Raumtemperatur begrenzt, wenn sich D_{Life} in der Bandlückenmitte befindet. Die thermische Deaktivierung des Lumineszenzüberganges entspricht dann dem als Referenz bezeichneten Verlauf in Abbildung 4-32. Das Energieniveau von D_{Life} wird nun weiter in Richtung der Leitungsbandkante verschoben, bis auch Übergänge über dieses Niveau thermisch unterdrückt werden.

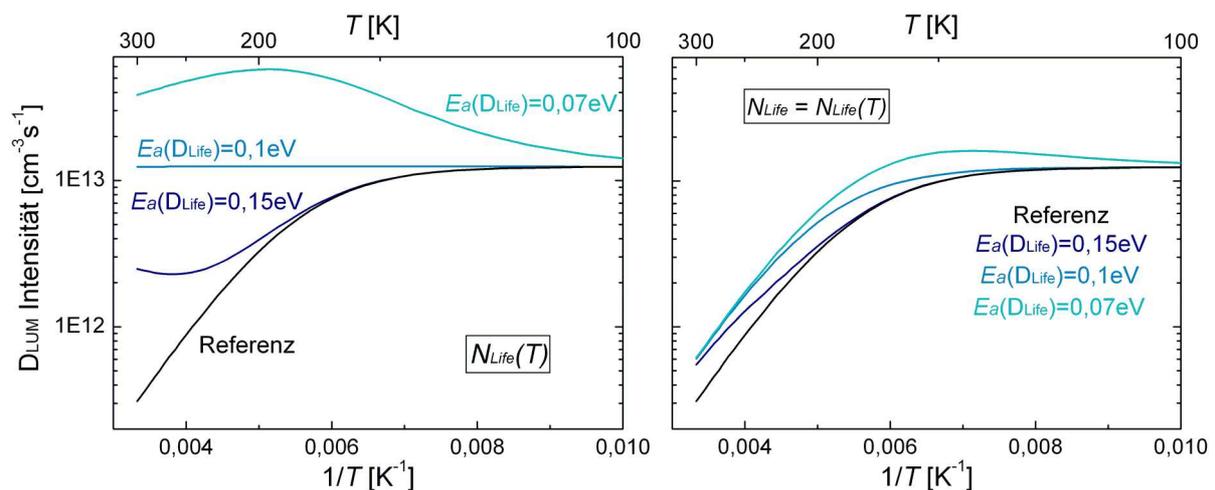


Abbildung 4-32: Einfluss einer thermischen Deaktivierung des Lebensdauer bestimmenden Niveaus D_{Life} („temperaturabhängige Lebensdauer“) auf den temperaturabhängigen Verlauf eines Lumineszenzüberganges D_{Lum} . Das Lebensdauer bestimmende Rekombinationszentrum D_{Life} wird dafür von der Bandlückenmitte in Richtung der Leitungsbandkante verschoben. Es wird dann in einem ähnlichen Temperaturbereich wie das Lumineszenzniveau thermisch entleert. Der Abstand von D_{Life} wurde zwischen 0,07-0,15 eV variiert. Das Lumineszenzniveau ist immer 0,1 eV unterhalb der Leitungsbandkante platziert. Im linken Diagramm wurde die gesamte Konzentration der D_{Life} -Zentren entsprechend verschoben ($N_{\text{Life}}(T)$). Dabei treten starke Abweichungen von der erwarteten Temperaturabhängigkeit von D_{Lum} auf. Ein solches Verhalten wurde experimentell nicht beobachtet. Im rechten Diagramm ist die energetische Position deshalb nur bei der Hälfte der D_{Life} -Zentren variiert worden, um den Einfluss abzuschwächen ($N_{\text{Life}} = N_{\text{Life}}(T)$). Ein solcher untergeordneter Einfluss einer temperaturabhängigen Lebensdauer kann bei den gezeigten Messergebnissen im vorangegangenen Kapitel nicht ausgeschlossen werden. Die bestimmten Aktivierungsenergien werden dadurch aber kaum beeinflusst.

In Abbildung 4-32 sind zwei Fälle gezeigt. Im linken Diagramm wird die gesamte Konzentration der Lebensdauer bestimmenden Defekte N_{Life} innerhalb der Bandlücke verschoben. Wenn sich D_{Life} unterhalb des Lumineszenzniveaus befindet ($E_a(D_{Life})=0,15\text{eV}$), macht sich die Deaktivierung von D_{Life} durch einen Intensitätsanstieg des strahlenden Überganges im oberen Temperaturbereich bemerkbar. Wenn beiden Niveaus den gleichen Abstand von 0,1 eV zur Bandkante haben, heben sich die gegenläufigen Prozesse auf. Eine Deaktivierung des strahlenden Überganges ist dann nicht mehr zu beobachten. Wenn sich D_{Life} oberhalb des Lumineszenzniveaus befindet ($E_a(D_{Life})=0,07\text{eV}$), lässt sich auch eine temperaturabhängige Zunahme der Lumineszenzintensität beobachten. Der Einfluss der temperaturabhängigen Lebensdauer im linken Diagramm ist sehr groß und wird so nicht beobachtet. Keiner der gemessenen Intensitätsverläufe in Kapitel 4.7 zeigt solche extremen Abweichungen von der idealen Referenz.

Deshalb ist im rechten Diagramm ein weiterer Fall gezeigt, in dem nur die halbe Konzentration der Lebensdauer bestimmenden Defekte N_{Life} verschoben wird und die andere Hälfte in der Mitte der Bandlücke bleibt. Damit ist nur noch bei der Hälfte dieser Defekte die Besetzung temperaturabhängig $N_{Life} = N_{Life}(T)$. Der Einfluss der temperaturabhängigen Lebensdauer ist so deutlich geringer und die Intensitätsverläufe entsprechen eher den Messergebnissen. So ist es möglich, mit einem leicht unterhalb des Lumineszenzniveaus platzierten Lebensdauer bestimmenden Defekt ($E_a(D_{Life})=0,15\text{eV}$), den Effekt der thermischen Deaktivierung abzuschwächen. Aus diesem Intensitätsverlauf würde man einen um etwa 17% zu geringen Abstand zur Bandkante bestimmen. Wenn D_{LUM} und D_{Life} den gleichen Abstand zur Bandkante haben, setzt die thermische Deaktivierung von D_{LUM} erst bei höheren Temperaturen ein. Liegt D_{Life} oberhalb des Lumineszenzniveaus, kann man im Bereich niedrigerer Temperaturen eine Intensitätsabnahme von D_{LUM} beobachten. Die Deaktivierung von D_{Life} setzt dann vor der Unterdrückung des strahlenden Überganges ein. Auch die thermische Deaktivierung von flachen, nicht strahlenden Niveaus kann eine Ursache für die teilweise beobachtete Temperaturabhängigkeit von $I(0)$ sein. Außerdem lässt sich die Aktivierungsenergie durch eine temperaturabhängige Lebensdauer beeinflussen. Um die Besonderheiten der GB1-Lumineszenz zu erklären ist dieser Einfluss jedoch zu gering. Einen starken Einfluss einer temperaturabhängigen Lebensdauer erkennt man deutlich an Abweichungen vom erwarteten Intensitätsverlauf.

Diese Untersuchungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen. Sowohl eine Wechselwirkung mit anderen Defekten als auch eine schwache Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer durch flache Rekombinationszentren kann eine Temperaturabhängigkeit von $I(0)$ verursachen. Nur eine temperaturabhängige Lebensdauer kann die aus einer temperaturabhängigen Lumineszenzmessung bestimmte Aktivierungsenergie unter speziellen Bedingungen nennenswert beeinflussen. Dieser Effekt ist jedoch zu klein, um die Spannweite in den gemessenen Aktivierungsenergien der GB1-Lumineszenz zu erklären. Die Differenz zwischen den erwarteten 0,34 eV und den Messergebnissen von 0,02-0,17 eV lässt sich so nicht überbrücken. Auch wenn ein Einfluss auf die bestimmten Aktivierungsenergien durch eine temperaturabhängige Lebensdauer möglich ist, lässt sich ein kompliziertes Zwei-Niveau-Modell, wie es oben für GB1 beschrieben ist, nicht umgehen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Elektrolumineszenz-Messplatz zur Charakterisierung von Solarzellen aufgebaut und in Betrieb genommen. An diesem Messplatz sind sowohl spektroskopische als auch bildgebende Lumineszenzuntersuchungen möglich. Nur die Kombination dieser beiden Verfahren liefert sowohl spektrale Informationen als auch Ergebnisse mit hoher Ortsauflösung. Als spektroskopische Methode wurde das moderne „push-broom hyperspectral imaging“-Verfahren erfolgreich eingesetzt. Ein zentraler Punkt war die Möglichkeit von Messungen bei Raumtemperatur und das Arbeiten mit einem ungekühlten InGaAs-Detektor. Diese experimentellen Rahmenbedingungen erfordern Mechanismen zur Rauschunterdrückung, die in der selbst entwickelten Steuerung des Messplatzes implementiert wurden.

Mit diesem Messplatz wurden verschiedenste multikristalline Silicium-Solarzellen auf Defekte mit strahlenden Übergängen untersucht. Alle wesentlichen strahlenden Defektübergänge liegen in dem mit InGaAs-Detektoren zugänglichen Wellenlängenbereich zwischen etwa 1000-1700 nm. In einem erweiterten Messbereich bis 2,5 μm (0,5 eV) konnten keine zusätzlichen Lumineszenzbanden gefunden werden. Die Defektlumineszenz-Banden wurden anhand ihrer energetischen Lage von der niedrigsten zur höchsten Lumineszenzenergie GB1-GB4 bezeichnet. Am häufigsten findet man GB1-Lumineszenz mit leicht variierenden Maxima um 1580 nm. Spektroskopisch unterscheidet sich dieser Lumineszenztyp von der bekannten Lumineszenz in thermisch und mechanisch behandeltem monokristallinem Silicium, die hier als D1-Lumineszenz bezeichnet wird. Es konnte gezeigt werden, dass diese D1-Lumineszenz bei niedrigeren Energien als GB1 liegt.

Durch einen umfangreichen Vergleich von hoch aufgelösten Lumineszenzmessungen mit Mikrostrukturuntersuchungen wurde deutlich gemacht, dass sich die strahlenden Defektzentren an Korngrenzen befinden. Die senkrecht zu den entsprechenden Korngrenzen verlaufende Polarisationssebene des emittierten Lichtes zeigt ebenfalls die Verbindung von Korngrenzen mit den strahlenden Defektübergängen an. Versetzungen und die Dichte von Versetzungen im Kristall können nicht mit dieser Defektlumineszenz in Verbindung gebracht werden. Aus diesem Grund wurde auch das Kürzel GB für die englische Bezeichnung von Korngrenzen („grain boundary“) zur Kennzeichnung der Lumineszenzbanden vergeben. Nur ein Teil der Korngrenzen in multikristallinem Silicium zeigt strahlende Defektübergänge bei Raumtemperatur. Weiterhin sind einige strahlende Übergänge auf bestimmte Typen von Korngrenzen beschränkt. Während man GB1, GB2 und GB3 an beliebig verlaufenden Korngrenzen findet, ist GB4 an Zwillingskorngrenzen lokalisiert. Es wurden blockhöhenabhängige Untersuchungen der dominierenden GB1-Lumineszenz an mehreren Blöcken durchgeführt. Einige Blöcke waren gezielt mit den Elementen Germanium, Chrom, Eisen und Kupfer verunreinigt. Ein Einfluss dieser Verunreinigungen auf die strahlenden Defektübergänge wurde nicht festgestellt. Mit steigender Blockhöhe wurde eine Intensitätszunahme der GB1-Lumineszenz in den untersuchten Solarzellen festgestellt. Dabei nimmt vor allem die Intensität der Defektlumineszenz an den Korngrenzen zu und nicht die Anzahl an Korngrenzen mit strahlenden Übergängen. Es wurde gezeigt, dass die beobachtete Zunahme der Verteilung einer Verunreinigung mit einem Segregationskoeffizienten kleiner eins entspricht.

Ein zentraler Punkt in dieser Arbeit war die elektrische Aktivität der strahlenden Defekte. Es galt zu untersuchen, welche elektrischen Verluste diese Lumineszenzdefekte in multikristallinen Silicium-Solarzellen verursachen. Dazu sind Lumineszenzuntersuchungen bei Raumtemperatur notwendig, wie sie hier durchgeführt worden sind. Dabei konnte eindeutig gezeigt werden, dass diese Lumineszenzübergänge die elektrischen Eigenschaften von multikristallinem Silicium nicht beeinflussen. Diese strahlenden Defekte sind hinsichtlich des Wirkungsgrades von entsprechenden Solarzellen bedeutungslos. Deutlich wurde das anhand von verschiedenen Beobachtungen. Zunächst zeigen zwei sehr grundlegende Eigenschaften, dass die strahlenden Defekte die Überschussladungsträger-Lebensdauer nicht bestimmen. Erstens werden die Defektlumineszenz-Übergänge thermisch unterdrückt und zweitens sind Variationen der Lumineszenzintensität an den Korngrenzen zu beobachten. Wenn diese Defekte die Ladungsträgerlebensdauer bestimmend würden, könnte man solche Verhaltensweisen nicht beobachten. Ein Lebensdauer bestimmender Defekt zeigt immer eine konstante Rekombinationsrate, die der Generationsrate entspricht. Die Lumineszenzintensität müsste entsprechend unabhängig von der Konzentration des zugrunde liegenden Defektes oder der Umgebungstemperatur sein. Das ist nicht der Fall. Durch detaillierte experimentelle Untersuchungen der elektrischen Aktivität konnten auch keine Verringerung der Überschussladungsträger-Lebensdauer durch die strahlenden Defekte festgestellt werden. Der Vergleich mit dem ineffizienten Band-Band-Übergang ergab im Durchschnitt eine um etwa zwei Größenordnungen geringere Übergangsrate der strahlenden Defektübergänge. Auch lokal, an den Korngrenzen, wird nur selten die Intensität des Band-Band-Übergangs erreicht. Weiterhin konnte mit der LBIC-Methode ebenfalls lokal gezeigt werden, dass die zum Teil sehr hohen elektrischen Verluste an Korngrenzen nicht mit den strahlenden Rekombinationsvorgängen verknüpft sind. Weder lokal, an den entsprechenden Korngrenzen, noch beim Betrachten ganzer Solarzellen, konnte ein Einfluss der Defektlumineszenz-Zentren auf die Ladungsträgerlebensdauer nachgewiesen werden.

Mit verschiedenen Methoden wurden Korngrenzen mit Defektlumineszenz auf Verunreinigungen untersucht. Ein direkter Nachweis ist aber nicht gelungen. Trotzdem können nach den getätigten Untersuchungen einige Aussagen getroffen werden. Mit der IR-Durchlicht-Mikroskopie konnten keine Ausscheidungen an den speziellen Korngrenzen nachgewiesen werden. Es befinden sich keine Ausscheidungen, die einen Infrarotkontrast liefern und größer als etwa ein μm sind an diesen Korngrenzen. Si_3N_4 -Nadeln und SiC-Filamente können so ausgeschlossen werden. Aus den Röntgenfluoreszenz-Untersuchungen können Aussagen über den Gehalt an Eisen an den entsprechenden Korngrenzen getroffen werden. Innerhalb der ersten 50 μm der untersuchten etwa 200 μm dicken Solarzellen findet man keine Eisenausscheidungen mit einem Volumen größer als $0,04 \mu\text{m}^3$. Entsprechendes gilt für die nachfolgenden Elemente im Periodensystem, die mit höherer Empfindlichkeit nachgewiesen werden können. Weiterhin haben die zusätzlich temperaturbehandelten Proben gezeigt, dass im Kristall gelöste, leicht bewegliche Fremdatome die Defektlumineszenz an den Korngrenzen nicht verursachen. Vor allem gelöste Metalle können so ausgeschlossen werden. Raman-Untersuchungen haben keine außergewöhnlichen internen mechanischen Spannungen an Korngrenzen mit Defektlumineszenz gezeigt. Solche Spannungen können auch ein Hinweis auf Ausscheidungen sein.

Es wurden temperaturabhängige Lumineszenzuntersuchungen durchgeführt, und entsprechende Modelle der Defektlumineszenz-Zentren erstellt. Einigen Besonderheiten der Defektlumineszenz-Zentren können bei gängigen Methoden zur Auswertung temperaturabhängiger Daten nicht berücksichtigt werden. Zum Beispiel müssen in einigen Fällen direkte Wechselwirkungen zwischen Defektniveaus beschrieben werden. Deshalb wurde für die Analyse dieser Messungen ein detailliertes Ratengleichungssystem erstellt. Das System wurde in eine unter Delphi entwickelte Software integriert, welche eine komfortable numerische Lösung ermöglicht. Damit konnten Modelle mit passenden Energieniveaus für die Defektlumineszenz-Zentren gefunden werden, die alle Messergebnisse erklären. Die GB4-Lumineszenz kann mit einem Defektniveau bei $E_C - 0,21$ eV und die seltene GB2-Lumineszenz mit einem Zwei-Niveau-Modell in der Sandwich-Anordnung beschrieben werden. Für die dominierende GB1-Lumineszenz wird dabei ein Zwei-Niveau-Kaskaden-Modell vorgeschlagen. Es wurde ausführlich diskutiert, dass sich ein kompliziertes Zwei-Niveau-Modell bei GB1 nicht umgehen lässt.

5.2 Modell der Defektlumineszenz an Korngrenzen

Aus diesen Ergebnissen ergibt sich folgendes Modell für strahlende Übergänge an Korngrenzen in multikristallinem Silicium. Es werden ausgeschiedene Verunreinigungen an diesen Korngrenzen als Ursache für die Defektlumineszenz vermutet. Den Hinweis auf Verunreinigungen liefert die Lage der Lumineszenz-Zentren. Wenn nur die Struktur der Korngrenze und keine Fremdatome an diesem Lumineszenzprozess beteiligt wären, müssten alle gleichartigen Korngrenzen entsprechende Lumineszenz zeigen. Das wurde nicht beobachtet. Nur ein kleiner Teil der Korngrenzen zeigt diese strahlenden Übergänge. Vor allem ist auch die Intensitätsabhängigkeit von der Blockhöhe ein starker Hinweis auf die Beteiligung von Fremdatomen. Weil die Intensität mit der Blockhöhe zunimmt, muss es sich um Fremdatome mit einem Segregationskoeffizienten kleiner eins handeln. Eine Beteiligung von Sauerstoff lässt sich so ausschließen. Die Beteiligung der Elemente Germanium, Chrom, Eisen und Kupfer wird nach der Analyse entsprechender verunreinigter Proben ebenfalls ausgeschlossen. Zwei Beobachtungen weisen darauf hin, dass die beteiligten Fremdatome in unterschiedlicher Form vorliegen. Erstens spricht die geringe elektrische Aktivität für Verunreinigungen in unterschiedlicher Form. Zweitens konnten leicht bewegliche, gelöste Verunreinigungen durch die Temperversuche in Kapitel 4.6.3 ausgeschlossen werden. Mit der IR-Durchlicht-Mikroskopie, der Raman-Spektroskopie und den Röntgenfluoreszenz-Analysen konnten solche Ausscheidungen zwar nicht nachgewiesen, aber auch nicht ausgeschlossen werden. Nur in ihrer Form und Größe konnte die Auswahl an möglichen Ausscheidungen eingeschränkt werden.

Auch wenn ein genereller Zusammenhang zwischen der Struktur der Korngrenze und der Defektlumineszenz ausgeschlossen wird, ist das Vorhandensein von Korngrenzen notwendig, um entsprechende Lumineszenz beobachten zu können. Die Korngrenzen dienen vermutlich als Keim bei der Bildung der Ausscheidungen. Interessant ist dabei die Beobachtung, dass man die GB4-Lumineszenz nur an Zwillingskorngrenzen findet. Die anderen Lumineszenztypen finden sich dagegen an beliebigen Korngrenzen. Man kann hier vermuten, dass sich an den symmetrischen Zwillingskorngrenzen bevorzugt andere Fremdatome ausscheiden, als an den übrigen Korngrenzen.

5.3 Ausblick

Die Vielzahl an ermittelten Defektparametern in dieser Arbeit zeigt, dass direkte Untersuchungen von strahlenden Defektübergängen für die Defektcharakterisierung grundsätzlich sehr gut geeignet sind. Trotzdem können solche Untersuchungen für die Beurteilung der Qualität von multikristallinem Silicium kaum verwendet werden. Es existieren einfach keine effizienten strahlenden Defektübergänge in diesem Material, die die elektrische Qualität entsprechend negativ beeinflussen. Wegen der geringen elektrischen Aktivität, könnte die Bildung dieser vermuteten Ausscheidungen sogar vorteilhaft sein. Zukünftige Untersuchungen zu diesem Thema sollten deshalb in Richtung des so genannten „defect engineering“ gehen. Es könnte möglich sein, elektrisch aktive Fehlstellen gezielt in die inaktive Form dieser strahlenden Defektzentren zu überführen.

Auch wenn eine Verbindung der Defektlumineszenz mit einigen Verunreinigungen ausgeschlossen werden konnte, ist diese Frage noch nicht abschließend geklärt. Es ist aber deutlich geworden, mit welchen Schwierigkeiten entsprechende Untersuchungen verbunden sind. Nach den hier gezeigten Ergebnissen ist klar, dass diese strahlenden Defekte an den Korngrenzen nur ein Defektyp von vielen sind. Aus der geringen elektrischen Aktivität lässt sich zwar nicht unbedingt auf eine geringe Konzentration schließen. Die Defektlumineszenz-Zentren werden aber immer von weiteren Defekten begleitet, die die elektrische Aktivität der entsprechenden Korngrenzen bestimmen. Es genügt also nicht, irgendwo an einer Korngrenze Verunreinigungen nachzuweisen, um diese offene Frage zu klären. Es muss ein eindeutiger Zusammenhang zwischen einer Verunreinigung, die möglicherweise nur eine untergeordnete Rolle an den entsprechenden Korngrenzen einnimmt, und den strahlenden Übergängen hergestellt werden. Für einen möglichen direkten Nachweis wird die Röntgenfluoreszenz-Analyse weiterhin die beste Methode sein, auch wenn diese zurzeit noch nicht empfindlich genug ist. Ein indirekter Nachweis über gezielte Verunreinigung bleibt ebenfalls schwierig. Solche Experimente sind aufwändig, teuer und kaum Erfolg versprechend, weil immer noch eine große Anzahl von Elementen in Frage kommt. Entsprechende Versuche sollten außerdem mit weiteren Fragestellungen verknüpft sein, denn eine technologische Bedeutung der strahlenden Defektübergänge in multikristallinem Silicium ist bisher nicht abzusehen.

6 Anhänge

6.1 Das Ratengleichungssystem im Detail

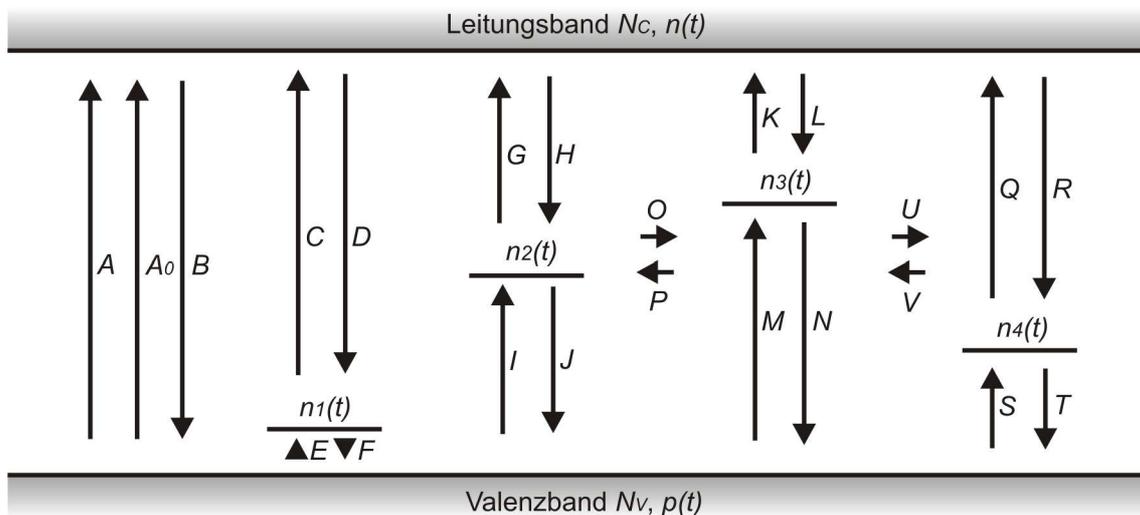


Abbildung 6-1: Das verwendete Ratengleichungssystem als Skizze mit den Bezeichnungen der Übergangsraten in Großbuchstaben und den entsprechenden Ladungsträgerkonzentrationen.

$\frac{dn(t)}{dt} = A + A_0 - B + C - D + G - H + K - L + Q - R$	A-1
$\frac{dp(t)}{dt} = A + A_0 - B + E - F + I - J + M - N + S - T$	A-2
$\frac{dn_1(t)}{dt} = E - F - C + D$	A-3
$\frac{dn_2(t)}{dt} = I - J - G + H - O + P$	A-4
$\frac{dn_3(t)}{dt} = M - N - K + L + O - P - U + V$	A-5
$\frac{dn_4(t)}{dt} = S - T - Q + R + U - V$	A-6

Tabelle 6-1: Das formulierte Ratengleichungssystem. Die Übergangsraten sind immer Elektronenübergänge.

In Abbildung 6-1 ist das verwendete Ratengleichungssystem mit den verwendeten Bezeichnungen noch einmal skizziert. Das entsprechende Differentialgleichungssystem ist in Tabelle 6-1 formuliert. In dem dargestellten Beispiel sind alle Defektniveaus Elektronenakzeptoren. Wenn man den Formalismus von Elektronenübergängen beibehält, wird die Löcherkonzentration in Donatorniveaus mit umgedrehten Vorzeichen der Übergänge beschrieben. Die ausformulierten Übergangsraten für das oben skizzierte Beispiel sind in Tabelle 6-2 zusammengefasst. In dem in der Software RateTransitions implementierten, allgemeinen Ansatz sind weitere Möglichkeiten berücksichtigt. Bei den Defekt-Defekt-Übergängen O , P , U und V wird bei anderen Konstellationen der Anregungs- und Rekombinationsprozess jeweils entsprechend der relativen Lage in der Bandlücke neu formuliert. Weiterhin wird für Donatorniveaus die Konzentrationen an freien Plätzen und Ladungsträgern im Niveau anders formuliert als für Akzeptorzustände.

$A = (N_V - p(t)) * \sigma_{BB} * v_{th} * \exp\left(-\frac{E_G}{kT}\right) * (N_C - n(t))$	A-7
$A_0 = \text{Generationsrate}$	A-8
$B = n(t) * \sigma_{BB} * v_{th} * p(t)$	A-9
$C = n_1(t) * \sigma_{11} * v_{th} * \exp\left(-\frac{(E_G - E_1)}{kT}\right) * (N_C - n(t))$	A-10
$D = n(t) * \sigma_{11} * v_{th} * (N_1 - n_1(t))$	A-11
$E = (N_V - p(t)) * \sigma_{12} * v_{th} * \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) * (N_1 - n_1(t))$	A-12
$F = n_1(t) * \sigma_{12} * v_{th} * p(t)$	A-13
$G = n_2(t) * \sigma_{21} * v_{th} * \exp\left(-\frac{(E_G - E_2)}{kT}\right) * (N_C - n(t))$	A-14
$H = n(t) * \sigma_{21} * v_{th} * (N_{n_2} - n_2(t))$	A-15
$I = (N_V - p(t)) * \sigma_{22} * v_{th} * \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) * (N_2 - n_2(t))$	A-16
$J = n_2(t) * \sigma_{22} * v_{th} * p(t)$	A-17
$K = n_3(t) * \sigma_{31} * v_{th} * \exp\left(-\frac{(E_G - E_3)}{kT}\right) * (N_C - n(t))$	A-18
$L = n(t) * \sigma_{31} * v_{th} * (N_3 - n_3(t))$	A-19
$M = (N_V - p(t)) * \sigma_{32} * v_{th} * \exp\left(-\frac{E_3}{kT}\right) * (N_3 - n_3(t))$	A-20
$N = n_3(t) * \sigma_{32} * v_{th} * p(t)$	A-21
$O = n_2(t) * \sigma_{ww23} * v_{th} * \exp\left(-\frac{(E_3 - E_2)}{kT}\right) * (N_3 - n_3(t))$	A-22
$P = n_3(t) * \sigma_{ww23} * v_{th} * (N_2 - n_2(t))$	A-23
$Q = n_4(t) * \sigma_{41} * v_{th} * \exp\left(-\frac{(E_G - E_4)}{kT}\right) * (N_C - n(t))$	A-24
$R = n(t) * \sigma_{41} * v_{th} * (N_4 - n_4(t))$	A-25
$S = (N_V - p(t)) * \sigma_{42} * v_{th} * \exp\left(-\frac{E_4}{kT}\right) * (N_4 - n_4(t))$	A-26
$T = n_4(t) * \sigma_{42} * v_{th} * p(t)$	A-27
$U = n_3(t) * \sigma_{ww34} * v_{th} * (N_4 - n_4(t))$	A-28
$V = n_4(t) * \sigma_{ww34} * v_{th} * \exp\left(-\frac{(E_3 - E_4)}{kT}\right) * (N_3 - n_3(t))$	A-29

Tabelle 6-2: Die in Abbildung 6-1 skizzierten Übergangsraten. Dabei bedeutet N die jeweilige Zustandsdichte beziehungsweise Konzentration des Niveaus und n ist die entsprechende Elektronenkonzentration. Die Einfangsquerschnitte σ sind mit zwei Indizes gekennzeichnet. Der Erste gibt das Defektniveau und der Zweite das entsprechende Band an (1-Leitungsband, 2-Valenzband). Wenn die Konzentrationen wie üblich in cm^{-3} angegeben werden, haben die Übergangsraten die Einheit $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$.

6.2 Die Software RateTransitions

The screenshot displays the 'Rate Transitions' software interface. On the left, a band diagram shows the conduction band (CB) at the top and the valence band (VB) at the bottom. Two intermediate energy levels, 'level 1' and 'level 2', are shown. Transitions are labeled with letters: A, A0, B, C, D, E, F, G, H, I, J. Arrows indicate the direction of transitions. Below the diagram are buttons for 'Set Parameters' and 'Calculate'. The main part of the interface is a 'Set Parameters' dialog box with the following sections:

- Device Parameters:** Temperature [K] (300), N CB (300K) [1/cm³] (2,8E19), N VB (300K) [1/cm³] (1,04E19). A checkbox 'Take results as new starting values:' is present.
- Calculation Parameters:** Time steps (35), Logarithmic time steps (selected), Time step factor (2), Start time [s] (1,00E-09), Linear time steps (unselected), Step size [s] (1,00E-07). A 'Batch Mode' button is at the bottom.
- Band-Band Excitation and Recombination:**
 - NV [1/cm³] (1,040E+19), NC [1/cm³] (2,800E+19), Start values: n start concentration [1/cm³] (0,00E+00), p start concentration [1/cm³] (0,00E+00).
 - Sigma VB-CB [cm²] (2,00E-22), VT [cm/s] (7,271E+06).
 - Excitation [1/cm³s] (5,00E+17), EG [eV] (1,12452E+00).
- Energy Level 1 (Doping):** Acceptor (selected), N Doping [1/cm³] (1,50E+16), E Doping [eV] (0,045), Start value: n1 start concentration [1/cm³] (0,00E+00). Sigma VB-Doping [cm²] (2,69E-20), Sigma Doping-CB [cm²] (2,69E-20).
- Energy Level 2:** Acceptor (selected), N [1/cm³] (1,00E+12), E Level 2 [eV] (0,56), Start value: n2 start concentration [1/cm³] (0,00E+00). Sigma VB-L2 [cm²] (1,00E-14), Sigma L2-CB [cm²] (1,00E-14).
- Energy Level 3:** N [1/cm³] (1,00E+10), E Level 3 [eV] (0,78), Start value: n3 start concentration [1/cm³] (0,00E+00). Sigma VB-L3 [cm²] (1,00E-15), Sigma L3-CB [cm²] (0,00E+00). Interaction with L2: (checked), Sigma L2-L3 [cm²] (0,00E+00).
- Energy Level 4:** N [1/cm³] (1,00E+10), E Level 4 [eV] (0,96), Start value: n4 start concentration [1/cm³] (0,00E+00). Sigma VB-L4 [cm²] (0,00E+00), Sigma L4-CB [cm²] (1,00E-15). Interaction with L3: (checked), Sigma L3-L4 [cm²] (1,15E-09).

Abbildung 6-2: Oberfläche des Programms RateTransitions mit der Eingabemaske für die verschiedenen Defekt- und Materialparameter.

Das unter Delphi entwickelte Programm RateTransitions löst numerisch das in Anhang 6.1 gezeigte zeitabhängige Ratengleichungssystem. Dabei können bis zu vier verschiedene Defektniveaus berücksichtigt werden, wovon die ersten beiden Elektronenakzeptoren oder –donatoren sein können. Niveau drei und vier sind immer Akzeptoren. Zwischen den Niveaus zwei und drei und drei und vier sind Wechselwirkungen entsprechend des eingestellten Einfangsquerschnittes möglich. Beträgt ein Einfangsquerschnitt 0 cm², findet dieser Übergang nicht statt. So können zum Beispiel auch Haftstellen in den Defekthaushalt integriert werden.

Wenn man nur an einem stationären Zustand bei konstanter Anregung oder dem thermischen Gleichgewicht interessiert ist, müssen keine Startwerte für die Ladungsträgerkonzentrationen in den Niveaus eingegeben werden. Mit passenden

Startwerten kann die Zeit und damit die Anzahl der Rechenschritte bis zum stationären Zustand zwar verkürzt werden. Auf die Ergebnisse hat das aber keinen Einfluss. Nur bei zeitabhängigen Größen müssen passende Startwerte verwendet werden. Zum Beispiel bei der Bestimmung der Ladungsträgerlebensdauer über den Abfall der Ladungsträgerkonzentration (aus der Transiente) ist das notwendig. Wenn das gewünschte Problem über die in Abbildung 6-2 gezeigte Eingabemaske formuliert ist, müssen geeignete Zeitschritte gewählt werden. Um einen stationären Zustand zu erreichen können logarithmische Zeitschritte benutzt werden. So lässt sich die Anzahl der Rechenschritte erheblich reduzieren. Man kann aber auch mit linearen Zeitschritten arbeiten. Wichtig bei der Wahl der Zeitschritte ist, dass das Zeitintervall der Rechnung lang genug ist, damit sich der stationäre Zustand einstellen kann. Wenn zu früh abgebrochen wird, liefern die Rechnungen nicht die richtigen Ergebnisse. Das lässt sich anhand des zeitabhängigen Verlaufs der Ladungsträgerkonzentrationen und der Übergangsraten kontrollieren. Ein solcher Verlauf der Elektronenkonzentration im Leitungsband ist in Abbildung 6-3 beispielhaft gezeigt.

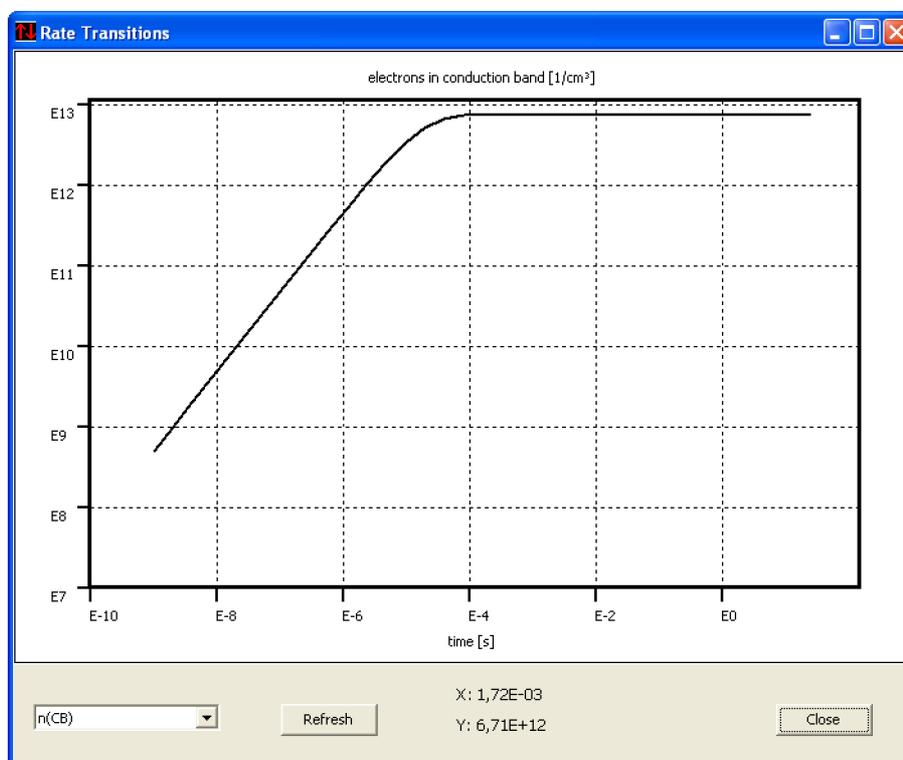


Abbildung 6-3: Zeitabhängiger Verlauf der Elektronenkonzentration im Leitungsband für das in Abbildung 6-2 gezeigte Beispiel.

Nach etwa $100 \mu\text{s}$ hat sich eine stabile Elektronenkonzentration im Leitungsband von etwa $6,7 \cdot 10^{12} \text{ 1/cm}^3$ in Abbildung 6-3 eingestellt. Die Rechnung erfasst insgesamt einen Zeitraum von über einer Sekunde. Nach dieser Zeit kann man mit Sicherheit davon ausgehen, dass sich ein stationärer Zustand eingestellt hat und die Ergebnisse übernehmen. Wenn die Zeitschritte eingestellt sind, können die für diese Arbeit so wichtigen temperaturabhängigen Rechnungen automatisch durchgeführt werden. Die Temperaturabhängigkeiten der Zustandsdichten, der Bandlücke, der Defektniveaus und der thermischen Geschwindigkeit der Ladungsträger können einzeln berücksichtigt und beliebig

kombiniert werden. Wenn es nicht anders gekennzeichnet ist, wurden in dieser Arbeit immer alle Temperaturabhängigkeiten berücksichtigt (Kapitel 2.5). Die Rechenzeit spielt bei der Lösung der temperaturabhängigen Probleme keine Rolle. Die Ergebnisse von typischen Rechnungen mit 100 Temperaturschritten und einem Zeitintervall von jeweils etwa einer Sekunde stehen an einem Arbeitsplatzrechner nach wenigen Sekunden zur Verfügung.

Die erhaltenen Ergebnisse sollten überprüft werden, um sicherzugehen, dass man das Ratengleichungssystem richtig aufgestellt hat und keine Fehler bei der Eingabe der zahlreichen Material- und Defektparameter gemacht wurden. Zwei Bedingungen müssen dabei erfüllt sein. Erstens muss sich immer ein stationärer Zustand einstellen. Das gilt für alle 22 Übergangsraten und die sechs Ladungsträgerkonzentrationen. Ein Vergleich mit bekannten Materialgrößen von Silicium, wie zum Beispiel der intrinsischen Ladungsträgerkonzentration oder der Ionisierung der Bor-Störstellen, bietet sich außerdem an. Zweitens muss immer Ladungsneutralität vorherrschen. Die Summe aller positiven und negativen Ladungen in den Bändern und den Defektniveaus muss null ergeben. Bei allen in dieser Arbeit gezeigten Rechnungen sind diese beiden Bedingungen erfüllt. Abweichungen bei der Ladungsneutralität aufgrund der numerischen Lösung sind nicht größer als $\pm 5E3$ $1/cm^3$ bei Ladungsträgerkonzentrationen im Bereich von $1E19$ $1/cm^3$. Wenn die oben genannten Bedingungen erfüllt sind, stimmen die Ergebnisse der numerischen Rechnungen auch mit der Analyse eines einfachen Ratengleichungssystems nach Shockley, Read und Hall überein, wie es in Kapitel 2.6 gezeigt ist.

7 Literatur

- [1] K. Eberhardt, and P. Csatory, 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia (2010) 5493-5496
- [2] M. Osborne, Photovoltaics International, Eighth Edition 2010, S. 52
- [3] www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1_ge/kap_4/illustr/g4_1_2.html#_dum1
- [4] W. Kleber, H.J. Bautsch, J. Bohm, „Einführung in die Kristallographie“, Verlag Technik GmbH, Berlin (1990) S. 191
- [5] B. Rynning, G. Stokkan, C. Modanese, O. Lohne, 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia (2008) 1253-1256
- [6] www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_ge/kap_7/backbone/r7_1_1.html
- [7] A.A. Istratov, T. Buonassisi, R.J. McDonald, A.R. Smith, R. Schindler, J. Rand, J.P. Kalejs, and E.R. Weber, Solid State Phenomena Vols. 95-96 (2004) pp 175-180
- [8] D. Macdonald, A. Cuevas, A. Kinomura, Y. Nakano, L.J. Geerligs, J. Appl. Phys. 97 (2005) 033523
- [9] A. Holt, E. Enebakk, and A.-K. Soiland, 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milano (2007)
- [10] F.V. Wald, Poly- Microcrystalline and Amorphous Semiconductors (1984) pp. 34-49
- [11] S. Pizzini, A. Gandolfi, S. Farina, M. Branciforti, Material Science and Engineering, B7 (1990) pp. 69-82
- [12] M. Rinio, „Untersuchung der prozessabhängigen Ladungsträgerrekombination an Versetzungen in Siliziumsolarzellen“, Dissertation (2002), TU Bergakademie Freiberg
- [13] F. Dreckschmidt, „Untersuchung der Rekombinationsstärke von Versetzungen in EFG-Silizium-Solarzellen mit der LBIC-Methode“, Diplomarbeit (2006), TU Bergakademie Freiberg
- [14] M. Rinio, S. Peters, M. Werner, A. Lawrenz, and H.J. Möller, Solid State Phenomena Vols. 82-84 (2002) pp. 701-706
- [15] M. Rinio, H.J. Möller, and M. Werner, Solid State Phenomena Vols. 63-64 (1998) pp. 115-122

-
- [16] J. Bauer, O. Breitenstein, and J.P. Rakotoniaina, *Phys. Stat. Sol. (a)* 204 (2007) pp. 2190-2195
- [17] I. Rapoport, P. Taylor, J. Kearns, and D.K. Schroder, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 013518
- [18] K. Sumino, *MRS Symp. Proc. Vol. 14*, North Holland 1983, p. 307
- [19] A. Lawerenz, M. Ghosh, K. Kremmer, V. Klemm, A. Müller, and H.J. Möller, *Solid State Phenomena Vols. 95-96* (2004) pp. 501-506
- [20] H.J. Möller, C. Funke, D. Kreßner-Kiel, and S. Würzner, *Proceedings of the E-MRS 2010 Symposium C*, in press
- [21] H.J. Möller, C. Funke, J. Bauer, S. Köstner, and O. Breitenstein, *Solid State Phenomena Vols. 102* (2009) pp. 203-208
- [22] T. Buonassisi, A.A. Istratov, M. Heuer, M.A. Marcus, R. Jonczyk, J. Isenberg, B. Lai, Z. Cai, S. Heald, W. Warta, R. Schindler, G. Willeke, and E.R. Weber, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 074901
- [23] R. N. Hall, *Phys. Rev.* 87 (1952) 387
- [24] W. Shockley, and W.T. Read, *Phys. Rev.* 87 (5) (1952) 335-42
- [25] H. Schaumburg, „Halbleiter“, B.G. Teubner, Stuttgart 1991, S. 246
- [26] I. Uchida, *Jap. J. Appl. Phys.* 2 (1963) 561-564
- [27] T. Fuyuki, H. Kondo, T. Yamazaki, Y. Takahashi, and Y. Uraoka, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 262108
- [28] T. Fuyuki, H. Kondo, Y. Kaji, A. Ogane, and Y. Takahashi, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 023711
- [29] P. Würfel, T. Trupke, T. Puzzer, E. Schäffer, W. Warta, and S.W. Glunz, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 123110
- [30] K. Bothe, D. Hinken, K. Ramspeck, B. Fischer, and R. Brendel, 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milano (2007)
- [31] A. Helbig, T. Kirchartz, and U. Rau, 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia (2008) 426-429
- [32] D. Hinken, K. Ramspeck, K. Bothe, B. Fischer, and R. Brendel, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 182104

-
- [33] E. Pink, T. Trupke, R.A. Bardos, M.D. Abbott, Y. Augarten, and S. Kontermann, 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milano (2007)
- [34] B. Michl, M. Kasemann, J. Giesecke, M. Glatthaar, A. Schütt, J. Carstensen, H. Föll, S. Rein, W. Warta, and H. Nagel, 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia (2008) 1176-1181
- [35] L.G. Van Uitert in „Luminescence of Inorganic Solids“, Ed. Paul Goldberg, Academic Press 1966, S. 494
- [36] N.A. Drozdov, A.A. Patrin, V.D. Tkachev, JETP Lett. Vol.23 (1976) S. 597
- [37] E.Ö. Sveinbjörnsson, and J. Weber, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 2686
- [38] T. Mchedlidze, O. Kononchuk, T. Arguirov, M. Trushin, M. Reiche, and M. Kittler, Solid State Phenomena Vols. 156-158 (2010) pp 567-572
- [39] A.J. Kenyon, E.A. Steinmann, C.W. Pitt, D.E. Hole, and V.I. Vdovin, J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) S2843-S2850
- [40] K. Weronek, J. Weber, A. Höpner, F. Ernst, R. Buchner, M. Stefaniak, and H. Alexander, Mat. Sci. Forum Vol. 83-87 (1992) pp 1315-1320
- [41] V. Kveder, M. Kittler, and W. Schröter, Phys. Rev. B 63 (2001) 115208
- [42] M. Kittler, T. Mchedlidze, T. Arguirov, W. Seifert, M. Reiche and T. Wilhelm, Phys. Status Solidi C 6, No. 3 (2009) pp 707-715
- [43] M. Tajima, J. Cryst. Growth 103 (1990) 1-7
- [44] Y. Koshka, S. Ostapenko, I. Tarasov, S. McHugo, J.P. Kalejs, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 1555-1557
- [45] S. Ostapenko, I. Tarasov, J.P. Kalejs, C. Haessler, and E.U. Reisner, Semicond. Sci. Technol. 15 (2000) 840-848
- [46] I. Tarasov, S. Ostapenko, and J.P. Kalejs, Proceedings of 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anchorage (2000) p. 112-115
- [47] R. Newman, Phys. Rev. 100 (1955) 700-703
- [48] S. Yamada, and M. Kitao, Jap. J. Appl. Phys. 32 (1993) 4555
- [49] T. Figielski, and A. Torun, Report of the International Conference on the Physics of Semiconductors, Exceter (1962) pp. 863-868

-
- [50] J. Shewchun, and L.Y. Wei, *Solid-State Electron.* 8 (1965) pp. 485-493
- [51] J. Bauer, „The Origins of Non-Ideal Current-Voltage Characteristics of Silicon Solar Cells“, Dissertation (2009), Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg
- [52] S. Schmerler, „Modellierung der Besetzungsdynamik von Defektniveaus und deren Einfluss auf PICTS-Signale“, Diplomarbeit (2006), TU Bergakademie Freiberg
- [53] H. Schaumburg, „Halbleiter“, B.G. Teubner, Stuttgart 1991, S. 90
- [54] S. Rein, „Lifetime Spectroscopy“, Springer 2005, S. 21-25
- [55] S.M. Sze, and Kwok K. Ng, „Physics of Semiconductor Devices“, John Wiley & Sons 2007, S. 15
- [56] M.C. Schubert, P. Gundel, M. The, W. Warta, M. Romero, S. Ostapenko, and T. Arguirov, 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia (2008) 17-23
- [57] M. Suezawa, Y. Sasaki, and K. Sumino, *phys. Stat. Sol. (a)* 79 (1983) 173
- [58] H.J. Möller, *Semiconductors for Solar Cells*, Artech House (1994), pp. 188
- [59] C. Häßler, W. Koch, W. Krumbe, and S. Thurm, 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Wien (1998) 1886-1889
- [60] H.P. Maruska, A.K. Ghosh, A. Rose, and T. Feng, *Appl. Phys. Lett.* 36 (1980) 381-383
- [61] C. H. Seager, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 3960
- [62] X. Yu, O. Vyvenko, M. Kittler, W. Seifert, T. Mtchedlidze, T. Arguirov, and M. Reiche, *Semiconductors* 41 (2007) No.4 pp. 458-461
- [63] J.A. Hornbeck, and J.R. Haynes, *Physical Review* 97 (1955) 311
- [64] C. Hässler, G. Pensl, M. Schulz, A. Voigt, and H.P. Strunk, *phys. stat. sol. (a)* 137 (1993) 463
- [65] F. Williams in „Luminescence of Inorganic Solids“, Ed. Paul Goldberg, Academic Press 1966, S. 35
- [66] O. Breitenstein, L. Langenkamp, „Lock In Thermography“, Springer 2003

-
- [67] M. Rinio, „Messung der lokalen Ladungsträgerrekombination in multikristallinen Siliziumsolarzellen mit der Methode der Kurzschlussstromtopografie“ Diplomarbeit (1996), TU Hamburg-Harburg
- [68] F. Secco d’Aragona, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology (1972) pp. 948
- [69] M. Becker, H. Scheel, S. Christiansen, and H.P. Strunk, J. Appl. Phys. 101 (2007) 063351
- [70] G. Sarau, M. Becker, G. Andrä, and S. Christiansen, 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia (2008) 2265-2270
- [71] I. De Wolf, Semicond. Sci. Technol. 11 (1996) S. 139
- [72] T. Jawhari, Analisis 28 (2000) pp. 15-22
- [73] Eindringtiefen aus http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html
- [74] T. Pieper, Datenblatt „Neue InGaAs-Detektoren“, Lot-Oriel GmbH
- [75] S. Riepe, I.E. Reis, W. Kwapil, M.A. Falkenberg, J. Schön, H. Behnken, J. Bauer, D. Kreßner-Kiel, W. Seifert, and W. Koch, Phys. Stat. Sol. (2010), in press
- [76] H.J. Möller, L. Long, S. Riedel, M. Rinio, D. Yang, and M. Werner, Proceedings of the 7th Workshop on the Role of Impurities and Defects in Silicon Device Processing NREL, Golden, USA (1997) pp 41-50
- [77] H.J. Möller, C. Funke, A. Lawrenz, S. Riedel, and M. Werner, Solar Energy Mat. Solar Cells 72 (2002) 403
- [78] K. Bothe, K. Ramspeck, D. Hinken, C. Schinke, J. Schmidt, S. Herlufsen, R. Brendl, J. Bauer, J.-M. Wagner, N. Zakharov, and O. Breitenstein, J. Appl. Phys. 106 (2009) 104510
- [79] P.A. Basore, IEEE Transactions on Electron Devices 37 No. 2 (1990) pp 342-343
- [80] R. Sauer, J. Weber, J. Stolz, E.R. Weber, K-H Kusters, and H. Alexander, Appl. Phys. A 36 (1985) 1
- [81] M. Rinio, A. Yodyunyong, M. Pirker, S. Keipert, P. Wang, T. Buonassisi, and D. Borchert, 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia (2008) 1014-1017
- [82] P. Gundel, M.C. Schubert, F.D. Heinz, W. Kwapil, W. Warta, G. Martinez-Criado, M. Reiche, and E.R. Weber J. Appl. Phys. 108 (2010) 103707

- [83] T. Trupke, M.A. Green, P. Würfel, P.P. Altermatt, A. Wang, J. Zhao, and R. Corkish, J. Appl. Phys. 94 (2003) pp 4930-4937

8 Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Zunächst danke ich Herrn Prof. Möller für das Ermöglichen der Dissertation zu diesem Thema und für die schönen und anregenden Klausurtagungen. Bei Herrn Prof. Weber bedanke ich mich für die Übernahme eines Gutachtens.

Weiterhin danke ich Stefan Wittmer von der Lot-Oriel GmbH für die Möglichkeit der ersten SWIR-Untersuchungen in Darmstadt. Bei Jouni Jussila von Spectral Imaging Ltd. bedanke ich mich für die Möglichkeit ausführliche SWIR-Untersuchungen am Stammsitz in Oulu, Finnland durchführen zu können, die Beratung bei spektroskopischen Problemen und die Gastfreundschaft.

Herrn Dr. Markus Rinio vom Fraunhofer ISE in Gelsenkirchen danke ich für die Möglichkeit der Lumineszenzuntersuchungen an getemperten Proben, die Beratung bei LBIC-Messungen und Einblicke in die Software DissCorr. Ohne diese Einblicke wären die umfangreichen Programmierarbeiten in dieser Arbeit sicherlich weniger erfolgreich verlaufen.

Weiterhin bedanke ich mich bei Günther Buzanich, Martin Radtke und Uwe Reinholz von der BAM-Line am Bessy in Berlin, wo die Röntgenfluoreszenzanalysen durchgeführt wurden.

Bei Herrn Prof. Irmer und Christian Röder vom Institut für Theoretische Physik bedanke ich mich für die Durchführung und Hilfe bei den Raman-Messungen. Steve Schmerler danke ich für das Teilen von Erkenntnissen im Umgang mit Ratengleichungssystemen. Erst diese Ratengleichungen haben mir ein fundamentales Verständnis der Ladungsträger-Rekombination in Halbleitern vermittelt.

Zuletzt danke ich allen Mitarbeitern am Institut für Experimentelle Physik für die Hilfsbereitschaft und Unterstützung. Insbesondere auch denjenigen, die hier nicht namentlich erwähnt sind. Denise Kreßner-Kiel danke ich für das Zur-Verfügung-Stellen der FTIR-Daten, die in dieser Arbeit gezeigt wurden. Frau Dr. Claudia Funke danke ich für die Einführung in die Mikroskopie. Sindy Würzner danke ich für die erfolgreiche Zusammenarbeit bei diversen Tischfußball-Veranstaltungen. Den Kollegen Sandra Scholz, Thomas Kaden, Thomas Wagner, Romy Rietzschel und Denise Kreßner-Kiel danke ich für die angenehme Bürogemeinschaft und anregende wissenschaftliche Diskussionen.

Ein Dank gilt auch meinen Eltern, die mich fortwährend unterstützt haben.