

TECHNISCHE UNIVERSITÄT ILMENAU

Licht-induzierte Defektkinetik in solar grade Silizium

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Ilmenau

von

Christian Möller, M.Sc.

urn:nbn:de:gbv:ilm1-2015000062

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

2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Jörg Weber
(Technische Universität Dresden)

3. Gutachter: Dr. rer. nat. Kevin Lauer
(CiS Forschungsinstitut für Mikrosensorik und Photovoltaik Erfurt)

Tag der Einreichung: 09.09.2014

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 27.02.2015

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Grundlagen	5
1.1 Generation und Rekombination von Ladungsträgern	5
1.2 Rekombinationsmechanismen	6
1.2.1 Strahlende-Rekombination	7
1.2.2 Auger-Rekombination	7
1.2.3 Shockley-Read-Hall-Rekombination	8
1.2.4 Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit	10
1.3 Volumenlebensdauer und effektive Lebensdauer	11
2 Lebensdauerermessmethodik	15
2.1 Quasi-stationäres Photoleitfähigkeitsabklingen (QSSPC)	15
2.1.1 Messaufbau	16
2.1.2 Quasi-stationäre Auswertung	16
2.1.3 Transiente Auswertung	17
2.1.4 Generalisierte Auswertung	17
2.2 Mikrowellen-detektiertes Photoleitfähigkeitsabklingen (MWPCD)	18
2.2.1 Messaufbau	18
2.2.2 Messprinzip	19
2.2.3 Kalibrierung des MWPCD-Signals	20
3 Eisen-Akzeptor-Paare in Silizium	25
3.1 Eisen in Silizium	25
3.1.1 Eigenschaften von Eisen in Silizium	26
3.1.2 Eisen-Akzeptor-Paare	28
3.1.3 Bestimmung des interstitiellen Eisengehalts	30

3.2	Modell der Eisen-Akzeptor-Paar-Kinetik	31
3.2.1	Modell nach Kimerling und Benton	32
3.2.2	Das dynamische Eisen-Akzeptor-Paar-Modell	33
3.2.3	Diskussion des dynamischen Eisen-Akzeptor-Paar-Modells	35
3.3	Eisen-Akzeptor-Paar-Kinetik bei erhöhter Elektronendichte	38
3.3.1	Eigenschaften der Proben	39
3.3.2	Reaktion unter Beleuchtung in p-Silizium	41
3.3.3	Reaktion in kodotiertem n-Silizium	47
3.4	Temperatur- und beleuchtungsabhängige Eisen-Akzeptor-Paar-Reaktion .	52
3.4.1	Reaktion in Bor-dotiertem Silizium	52
3.4.2	Aktivierungsenergie bei Anwesenheit verschiedener Akzeptoren . .	56
4	Licht-induzierte Degradation in Silizium	61
4.1	Einfluss kleiner Temperaturänderungen auf die Lebensdauer	61
4.1.1	Experimentell bestimmte Temperaturerhöhung während der zeit- abhängigen MWPCD-Messung	62
4.1.2	Simulation der Lebensdaueränderung bei 2 °C Temperaturerhöhung	65
4.1.3	Einfluss der Temperaturerhöhung auf die schnelle Komponente der Licht-induzierten Degradation	67
4.2	Licht-induzierte Degradation in Indium-dotiertem Silizium	68
4.2.1	Eigenschaften der verwendeten Proben	68
4.2.2	Experimentelle Ergebnisse der zeitabhängigen Lebensdauerermessung	69
4.2.3	Normierte Defektkonzentration und Defektgenerationsrate	71
4.2.4	Kontrollmessung	73
4.3	$A_{Si} - Si_i$ -Defektmodell	74
4.3.1	Struktur des $A_{Si} - Si_i$ -Defekts	75
4.3.2	Deutung der experimentell beobachteten Abhängigkeiten im Rah- men des $A_{Si} - Si_i$ -Defektmodells	77
4.3.3	Defektconfiguration des $A_{Si} - Si_i$ -Defekts	80
4.3.4	Übergangsrate der schnellen Komponente der Licht-induzierten Degradation	83
4.4	Strahlenschäden in Silizium	83
4.5	Tieftemperatur-Photolumineszenz-Messungen an Indium-dotiertem Sili- zium	85
4.5.1	P-Linie in Indium-dotiertem Silizium	85

4.5.2	Eigenschaften der Proben	87
4.5.3	Einfluss von Beleuchtung und Temperatur auf die P-Linie	87
5	Zusammenfassung und Ausblick	91
	Literaturverzeichnis	93
	Eigene Veröffentlichungen und Vorträge zur Thematik	103
	Danksagung	105

Einleitung

Die Kostenreduzierung bei der Herstellung von Silizium-Solarzellen führte dazu, dass nicht das hochreine electronic grade Silizium der Mikroelektronik, sondern das günstigere solar grade Silizium als Grundmaterial der Solarzellen verwendet wird. Eine häufige Verunreinigung im solar grade Silizium ist Eisen. Schon eine Konzentration von 10^{12} Eisenatomen pro Kubikzentimeter verursacht eine drastische Ladungsträgerlebensdauererminderung. Um diese Eisenkonzentration im Silizium zu erhalten, genügen 22 g Eisen gleichmäßig verteilt in 100 000 t Silizium. Die Eigenschaften von Eisen im Silizium wurden in electronic grade Silizium ausgiebig erforscht, spielen heute in der Halbleiterindustrie aber keine Rolle mehr, da das heute verwendete electronic grade Silizium keine Spuren von Eisen mehr enthält. Die von der Halbleiterindustrie gesammelten Erkenntnisse über Eisen in Silizium wurden übernommen und hauptsächlich zur Charakterisierung des solar grade Siliziums verwendet. Gelöstes Eisen liegt in Silizium interstitiell und positiv geladen vor und bildet mit den negativ geladenen Akzeptoren Eisen-Akzeptor-Paare. Diese Paare können durch Licht dissoziiert werden und assoziieren bei Raumtemperatur in Dunkelheit. Die wichtigsten Charakterisierungsmethoden, die Bestimmung der Eisenkonzentration und die Akzeptordichtebestimmung, beruhen auf der Eisen-Akzeptor-Paar-Reaktion.

In dieser Arbeit sollen Ladungsträgerlebensdauermessungen in mit Bor und Phosphor kodotiertem Silizium-Proben durchgeführt werden und die auftretenden Eisen-Akzeptor-Paar-Reaktionen ausgewertet werden. Weiterhin soll das bestehende Modell der Eisen-Akzeptor-Paar-Reaktion von Kimerling und Benton anhand der erhaltenen experimentellen Ergebnisse erweitert und mittels temperatur- und beleuchtungsabhängigen Ladungsträgerlebensdauermessungen überprüft werden.

Die Anwesenheit von Eisen in Silizium wird, vor allem bei Hocheffizienz-Solarzellen durch bessere Materialqualität vermieden. Dafür tritt in diesen Solarzellen eine durch Licht induzierte Degradation auf. Die Licht-induzierte Degradation ist seit Beginn der 1970' er Jahre bekannt. Trotz zahlreicher Bemühungen ist es noch nicht gelungen ein

schlüssiges Defektmodell zu entwickeln und die Ursache der Degradation ist umstritten. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen an Eisen-Indium-Paaren zeigten, dass Licht-induzierte Degradation auch in Indium-dotiertem Silizium auftritt.

In dieser Arbeit soll ein Defektmodell der Licht-induzierten Degradation entwickelt werden, das das Auftreten der Degradation in Abhängigkeit des anwesenden Akzeptors im Silizium erklärt. Außerdem soll das Defektmodell die in der Literatur bekannten Eigenschaften der Licht-induzierten Degradation schlüssig darlegen.

Kapitel 1 gibt eine Einführung in die physikalischen Grundlagen der Ladungsträgerlebensdauer. Die verschiedenen Rekombinationsmechanismen der Ladungsträger werden beschrieben und zu einer Ladungsträgerlebensdauer umgerechnet. Der Unterschied zwischen Volumenlebensdauer und effektiver Lebensdauer wird erläutert.

Kapitel 2 gibt einen Überblick über die verwendete Lebensdauerermesstechnik. Messaufbau und Funktionsweise des quasi-stationären Photoleitfähigkeitsabklingens (QSSPC) und des mikrowellen-detektierten Photoleitfähigkeitsabklingens (MWPCD) werden erläutert. Weiterhin wird eine neue Möglichkeit der Kalibrierung des MWPCD-Signals mittels Proben mit bekanntem spezifischen Widerstand vorgestellt.

In **Kapitel 3** werden die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von Eisen in Silizium aufgeführt. Anschließend wird das Modell der Eisen-Bor-Paar-Reaktion von Kimerling und Benton vorgestellt und die in dieser Arbeit erarbeitete dynamische Erweiterung erläutert. Die Aussagen des dynamischen Modells werden anhand von Ladungsträgerlebensdauerermessungen an beleuchtetem p-Silizium und mit Bor und Phosphor kodotiertem Silizium überprüft und diskutiert. Außerdem werden die Ergebnisse der temperatur- und beleuchtungsabhängigen Ladungsträgerlebensdauerermessungen der Eisen-Akzeptor-Paar-Reaktion vorgestellt und die Aktivierungsenergie des interstitiellen Eisens bei der Assoziations- und Dissoziationsreaktion angegeben.

In **Kapitel 4** werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Licht-induzierten Degradation vorgestellt. Zu Beginn wird die Temperaturerhöhung während der MWPCD-Messung experimentell bestimmt. Der Einfluss auf die Ladungsträgerlebensdauer wird simuliert um einen Temperatureinfluss auf die beobachtete Defektkinetik auszuschließen. Die experimentellen Ergebnisse der Licht-induzierten Degradation an Indium-dotiertem Silizium werden vorgestellt und diskutiert. Danach wird das $A_{Si} - Si_i$ -Defektmodell eingeführt und gezeigt, dass die experimentell beobachtete Abhängigkeit der Defektdichte von der Löcherdichte und dem Sauerstoffgehalt, sowie die Defektkinetik im Rahmen des Modells erklärt werden können. Außerdem wird gezeigt, dass die Versuche

zur Licht-induzierten Degradation nach Elektronenbeschuss aus den 1970' er Jahren mit dem $A_{Si} - Si_i$ -Defektmodell verstanden werden können. Hinzu kommen Tieftemperatur-Photolumineszenz-Messungen in Indium-dotiertem Silizium, die die P-Linie dem $In_{Si} - Si_i$ -Defekt zuordnen.

In **Kapitel 5** sind die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit kurz zusammengefasst und zukünftige Arbeitsschritte angegeben.

1 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen der verschiedenen Rekombinationsmechanismen eingeführt und in eine Ladungsträgerlebensdauer umgerechnet. Im Folgenden wird die Ladungsträgerlebensdauer kurz mit Lebensdauer bezeichnet.

1.1 Generation und Rekombination von Ladungsträgern

Bei der Generation von Ladungsträgern werden Elektron-Loch-Paare im Halbleiter durch thermische oder elektrische Anregung oder durch Absorption von Photonen erzeugt. Dabei wird das Elektron vom Valenz- ins Leitungsband gehoben, besetzt einen Energiezustand im Leitungsband und hinterlässt ein Loch im Valenzband. Die dabei vom Elektron aufgenommene Energie muss mindestens der Energie der Bandlücke entsprechen.

Befindet sich der Halbleiter im thermischen Gleichgewicht gilt das Gesetz $n_0 \cdot p_0 = n_i^2$. Dabei ist n_0 die Elektronenkonzentration, p_0 die Löcherkonzentration und n_i die intrinsische Ladungsträgerdichte. Wird die Ladungsträgerkonzentration (z. B. durch Beleuchtung) aus dem thermischen Gleichgewicht gebracht, erhöht sich ihre Dichte im Valenz- und Leitungsband. Für die Elektronen- bzw. Löcherdichte gilt:

$$n = n_0 + \Delta n \qquad p = p_0 + \Delta p. \qquad (1.1.1)$$

n und p sind dabei die Elektronen- bzw. die Löcherdichte im angeregten Zustand, n_0/p_0 die Ladungsträgerkonzentrationen im thermischen Gleichgewicht und $\Delta n/\Delta p$ die Überschussladungsträgerdichte von Elektronen und Löchern. Stoppt die Generation von Ladungsträgern (Beleuchtung wird abgeschaltet), rekombinieren die Überschussladungsträger mit der Nettorekombinationsrate (im Folgenden nur Rekombinationsrate genannt) $U = R - R_0$. R beschreibt die Rekombinationsrate im angeregten Zustand, R_0 die Rekombinationsrate im Grundzustand. Werden keine Ladungsträger in Störstellen festgehalten

(Trapping), ist die Anzahl der Überschussladungsträger in Valenz- und Leitungsband gleich $\Delta n = \Delta p$. Das zeitabhängige Abklingen der Überschussladungsträgerdichte $\Delta n(t)$ ergibt sich dann zu

$$\frac{\partial \Delta n(t)}{\partial t} = -U(\Delta n(t), n_0, p_0). \quad (1.1.2)$$

Die Lebensdauer τ wird definiert als

$$\tau(\Delta n, n_0, p_0) := \frac{\Delta n}{U(\Delta n(t), n_0, p_0)}. \quad (1.1.3)$$

Im Allgemeinen ist die Lebensdauer abhängig von der Überschussladungsträgerdichte Δn (injektionsabhängig). Nur in dem Spezialfall $U \propto \Delta n$ ist die Lebensdauer injektionsunabhängig.

1.2 Rekombinationsmechanismen

In einem Festkörper treten verschiedene im Allgemeinen voneinander unabhängige Rekombinationsmechanismen auf. Die Rekombinationsraten der einzelnen Rekombinationspfade addieren sich zu einer effektiven Rekombinationsrate U_{eff} :

$$U_{eff} = \sum_i U_i. \quad (1.2.1)$$

Die Volumenlebensdauer τ_{bulk} errechnet sich dann aus den inversen Summen der Einzel-Lebensdauern:

$$\frac{1}{\tau_{bulk}} = \sum_i \frac{1}{\tau_i}. \quad (1.2.2)$$

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass die effektive Lebensdauer einer Probe immer kleiner ist als die kleinste Lebensdauer, welche aus den verschiedenen Rekombinationsmechanismen resultiert.

Es wird zwischen intrinsischen und extrinsischen Rekombinationsmechanismen unterschieden. Intrinsische Rekombinationsmechanismen treten auch in perfekten Kristallen auf. Dazu gehört die Band-zu-Band-Rekombination (auch strahlende Rekombination)

und die Auger Rekombination. Im Silizium ist bei diesen Prozessen aufgrund der indirekten Bandstruktur ein Phonon zur Impulserhaltung an der Rekombination zwischen Elektron und Loch beteiligt. Extrinsische Rekombinationsprozesse werden durch Defekte (Störstellen) im Kristall verursacht. Im Folgenden werden die verschiedenen Rekombinationsmechanismen vorgestellt und die aus ihnen resultierende Lebensdauer berechnet.

1.2.1 Strahlende-Rekombination

Bei der strahlenden-Rekombination rekombiniert ein Elektron aus dem Leitungsband mit einem Loch aus dem Valenzband unter Aussendung eines Photons. Die Energie des ausgesendeten Photons entspricht der Energie der Bandlücke. Dieser Prozess ist der direkte Umkehrprozess zur Generation von Ladungsträgern. Im Silizium ist durch die indirekte Bandstruktur ein Phonon zur Impulserhaltung beim Generations- bzw. Rekombinationsprozess beteiligt. Die Rekombinationsrate der strahlenden Rekombination U_{rad} ist gegeben durch:

$$U_{rad} = B (np - n_i^2). \quad (1.2.3)$$

B gibt dabei die quantenmechanische Wahrscheinlichkeit des strahlenden Übergangs an und hängt von der Bandstruktur des Halbleiters ab. Für Silizium wird die Rate der strahlenden Rekombination mit $B_{Si} = 1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ angegeben [1]. Für die resultierende Lebensdauer der strahlenden Rekombination folgt damit aus Gleichung 1.1.1 und 1.1.3:

$$\tau_{rad} = \frac{1}{B(n_0 + p_0) + B\Delta n}. \quad (1.2.4)$$

1.2.2 Auger-Rekombination

Bei der Auger-Rekombination rekombiniert ein Elektron mit einem Loch. Die frei werdende Energie wird aber nicht, wie bei der strahlenden-Rekombination, als Photon aus dem Halbleiterkristall abgeführt, sondern an ein drittes Teilchen (Elektron oder Loch) abgegeben. Dieses wird in einen angeregten Zustand gehoben und gibt die gewonnene Energie an das Kristallgitter ab (Thermalisation). Die Auger-Rekombinationsrate U_{Auger} setzt sich aus den beiden Prozessen eeh (bei der Rekombination gewonnene Energie wird

an ein Elektron im Leitungsband abgegeben) und ehh (Energie wird an ein Loch im Valenzband abgegeben) zusammen:

$$U_{Auger} = C_n (n^2 p - n_0^2 p_0) + C_p (np^2 - n_0 p_0^2). \quad (1.2.5)$$

C_n und C_p sind die Auger Koeffizienten des eeh und des ehh Prozesses. Sie werden in der Literatur für hochdotiertes, bzw. hochangeregtes Silizium mit $C_n = 2.8 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ und $C_p = 9.9 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ angegeben [2]. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass Auger-Rekombination auch bei unerwartet niedrigen Ladungsträgerdichten auftritt [3]. Grund dafür ist die Coulomb-Verstärkung, welche durch die Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch hervorgerufen wird. Die resultierende Lebensdauer mit Coulomb-verstärkter Auger-Rekombination ist 30-mal kleiner als im Fall ohne Beachtung der Coulomb-Verstärkung [3]. Für die Beschreibung der Auger-Rekombination wurde eine allgemeine Parametrisierung vorgeschlagen [4], die die Messdaten widerspiegelt und die auftretenden physikalischen Prozesse berücksichtigt:

$$U_{Auger} = np \left(1.8 \cdot 10^{-24} n_0^{0.65} + 6 \cdot 10^{-25} p_0^{0.65} + 3 \cdot 10^{-27} \Delta n^{0.8} \right). \quad (1.2.6)$$

Mit Gleichung 1.1.3 folgt für die Auger-Lebensdauer:

$$\tau_{Auger} = \frac{\Delta n}{(n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta n) \left(1.8 \cdot 10^{-24} n_0^{0.65} + 6 \cdot 10^{-25} p_0^{0.65} + 3 \cdot 10^{-27} \Delta n^{0.8} \right)}. \quad (1.2.7)$$

1.2.3 Shockley-Read-Hall-Rekombination

Defekte im Kristallgitter verursachen freie Energiezustände E_t innerhalb der Bandlücke E_g . Diese Defektzustände können mit Elektronen oder Löchern besetzt sein und mit den Ladungsträgern aus dem Valenz- bzw. Leitungsband wechselwirken. Dieser Prozess wurde von Shockley, Read und Hall (SRH) beschrieben [5, 6] und ist in Abbildung 1.2.1 dargestellt. Ladungsträger aus Valenzband (VB) und Leitungsband (LB) wechselwirken mit dem Störstellenniveau E_t . Ein Elektron kann von der Störstelle aus dem Leitungsband eingefangen werden (1). Das eingefangene Elektron kann nun entweder zurück ins Leitungsband emittiert werden (2) oder mit einem eingefangenen Loch aus dem Valenz-

band rekombinieren (3). Außerdem kann die Störstelle auch ein Loch ins Valenzband emittieren (4).

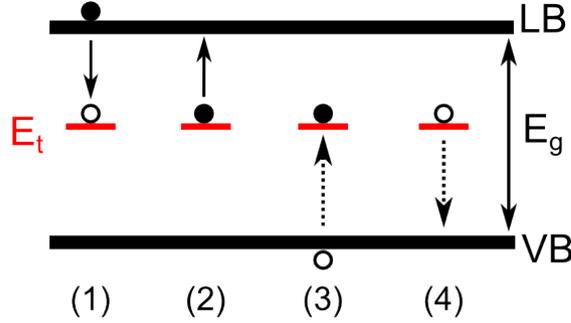


Abbildung 1.2.1: Mögliche Prozesse des SRH-Störstellenübergangs. Elektroneneinfang aus dem Leitungsband (1), Elektronenemission ins Leitungsband (2), Einfang eines Loches aus dem Valenzband (3) und Emission eines Loches ins Valenzband (4) ist möglich. Durchgezogene Pfeile symbolisieren Elektronenübergänge, gestrichelte Pfeile Löcherübergänge.

Die Rekombinationsrate einer SRH Störstelle ergibt sich zu[5, 6]:

$$U_{SRH} = \frac{np - n_0p_0}{\tau_{p,t}(n + n_1) + \tau_{n,t}(p + p_1)}. \quad (1.2.8)$$

Dabei geben $\tau_{p,t}$ und $\tau_{n,t}$ die durchschnittliche Verweildauer eines Lochs/Elektrons im Valenzband/Leitungsband an, wenn alle Störstellen unbesetzt sind. Diese hängen von der thermischen Geschwindigkeit der Ladungsträger v_{th} , der Störstellendichte N_t und dem Einfangsquerschnitt $\sigma_{n/p}$ der Störstelle für Elektronen und Löcher ab:

$$\tau_{n,t} = (\sigma_n v_{th} N_t)^{-1} \quad \tau_{p,t} = (\sigma_p v_{th} N_t)^{-1}. \quad (1.2.9)$$

n_1 und p_1 sind statistische Faktoren und werden SRH-Dichten genannt. Für den Fall, dass das Fermi-Niveau E_f dem Energieniveau der Störstelle E_t entspricht, sind die SRH-Dichten identisch mit den Ladungsträgerdichten im Gleichgewicht:

$$n_1 = N_c \exp\left[\frac{E_t - E_c}{k_B T}\right] \quad p_1 = N_v \exp\left[\frac{E_v - E_t}{k_B T}\right]. \quad (1.2.10)$$

N_c und N_v sind die effektiven Zustandsdichten im Leitungs- und Valenzband, E_c und E_v die energetische Position der Leitungs- bzw. Valenzbandkante, k_B bezeichnet die

Boltzmann-Konstante und T die Temperatur in Kelvin. Die SRH Lebensdauer ergibt sich aus Gleichung 1.1.3 und 1.2.8 zu

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{p,t}(n_0 + \Delta n + n_1) + \tau_{n,t}(p_0 + \Delta n + p_1)}{n_0 + p_0 + \Delta n}. \quad (1.2.11)$$

1.2.4 Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit

Durch das abrupte Ende der Kristallstruktur an der Oberfläche des Kristalls entstehen Energiezustände in der Bandlücke. Außerdem können sich Fremdatome anlagern, die wiederum Energiezustände in der Bandlücke erzeugen. Da es sich bei der Rekombination an der Oberfläche um ein zweidimensionales Problem handelt, spricht man von einer Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S_r . Die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit kann in Abhängigkeit der Trapenergie für p-Silizium wie folgt berechnet werden [7]:

$$S_r = \frac{v_{th}\sigma_s N_{st}}{1 + \left(\frac{2n_i}{n_0+p_s}\right) \cosh\left(\frac{E_t-E_i}{kT}\right)}. \quad (1.2.12)$$

p_s ist dabei die Löcherdichte an der Oberfläche, n_i die intrinsische Ladungsträgerdichte von Silizium, E_i das intrinsische Fermi-Level und N_{st} die Störstellendichte an der Oberfläche. Für den Einfangsquerschnitt wurde die Annahme $\sigma_n = \sigma_p = \sigma_s$ getroffen. Abbildung 1.2.2 zeigt die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit für verschiedene Störstellendichten über der Trapenergie.

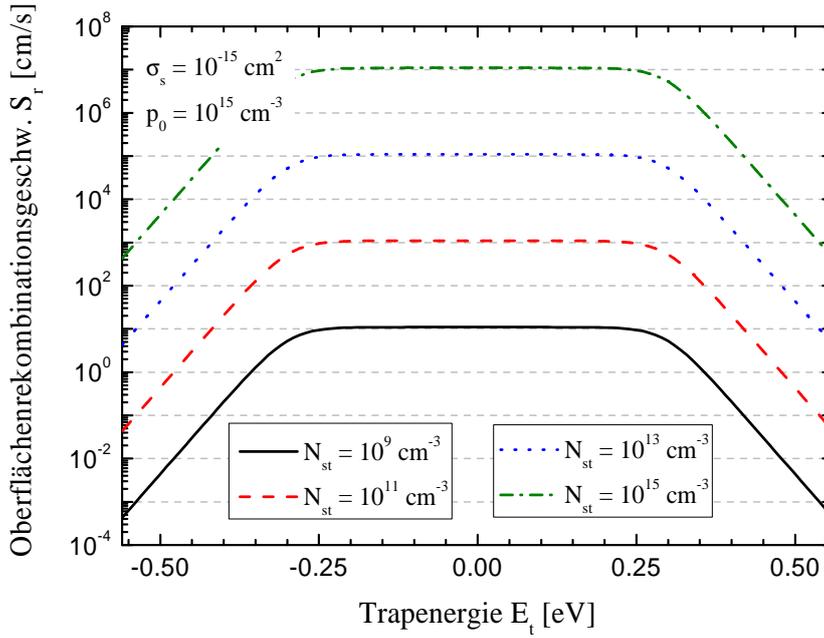


Abbildung 1.2.2: Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S_r in Abhängigkeit der Trapenergie E_t bei verschiedenen Störstellendichten N_{st} .

1.3 Volumenlebensdauer und effektive Lebensdauer

Alle vorhergehend genannten Rekombinationsprozesse können gleichzeitig auftreten. Die einzelnen Rekombinationsprozesse sind unabhängig voneinander, daher ergibt sich die resultierende Lebensdauer im Volumen τ_{bulk} aus der Summe der inversen Lebensdauern der Einzelprozesse (Gleichung 1.2.2):

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \left(\frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{Auger}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} \right) + \frac{1}{\tau_{OF}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{1}{\tau_{OF}}. \quad (1.3.1)$$

Die Volumenlebensdauer τ_{bulk} setzt sich aus den intrinsischen und extrinsischen Lebensdauern zusammen. Die gemessene, sogenannte effektive Lebensdauer τ_{eff} , wird von der Lebensdauer der Ladungsträger an der Oberfläche beeinflusst. Wie in Abschnitt 1.2.4 besprochen, spricht man bei der Rekombination an der Oberfläche von einer Rekombinationsgeschwindigkeit, die wiederum von der Anzahl der Störstellen und der energetischen Lage in der Bandlücke abhängt. Bei einer symmetrischen Probenstruktur

(S_r Rückseite = S_r Vorderseite) ergibt sich für den Grenzfall einer kleinen Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit die effektive Lebensdauer zu [8]:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{2S_r}{W} \quad \text{für } \frac{S_r W}{D_n} < \frac{1}{4}. \quad (1.3.2)$$

Für große Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten zu:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + D_n \left(\frac{\pi}{W} \right)^2 \quad \text{für } \frac{S_r W}{D_n} > 100. \quad (1.3.3)$$

Dabei ist D_n bei Niedriginjektion die Diffusionskonstante der Minoritätsladungsträger [9] und W die Probendicke. Bei gut passivierten Oberflächen ist die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit klein (Gleichung 1.3.2) und die effektive Lebensdauer setzt sich nur aus der Volumenlebensdauer und der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit zusammen. Für schlecht passivierte Oberflächen (hohe Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit, Gleichung 1.3.3) wird die effektive Lebensdauer neben der Volumenlebensdauer von der Diffusionskonstante bestimmt. Das bedeutet, dass alle Ladungsträger, die an die Oberfläche diffundieren, sofort rekombinieren. Bei einer Probendicke von $W = 180 \mu\text{m}$ gilt Gleichung 1.3.2 bei Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten von $S_r < 420 \text{ cm/s}$, Gleichung 1.3.3 bei $S_r > 1.7 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$. Im gesamten Parameterbereich kann die effektive Lebensdauer mit

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \left(\frac{W}{2S_r} + \frac{1}{D_n} \left(\frac{W}{\pi} \right)^2 \right)^{-1} \quad (1.3.4)$$

angegeben werden [10].

In allen weiteren Untersuchungen wird angenommen, dass in den Wafern durch die Oberflächenpassivierung eine Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit von $S_r < 20 \text{ cm/s}$ [11] erreicht wurde und somit vernachlässigt werden kann.

Abbildung 1.3.1 zeigt den Verlauf der Volumenlebensdauer τ_{bulk} über der Überschussladungsträgerdichte. Die Lebensdauern der strahlenden-Rekombination τ_{rad} (Gleichung 1.2.4), der Auger-Rekombination τ_{Auger} (Gleichung 1.2.7) und der SRH-Rekombination τ_{SRH} (Gleichung 1.2.11) sind eingezeichnet. Als SRH-Störstelle wurde interstitielles Eisen (Fe_i) gewählt. Im Niedrinjektionsbereich ($\Delta n < 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) wird die Volumenlebensdauer von der SRH-Rekombination dominiert, im Hochinjektionsbereich ($\Delta n > 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) von der Auger-Rekombination.

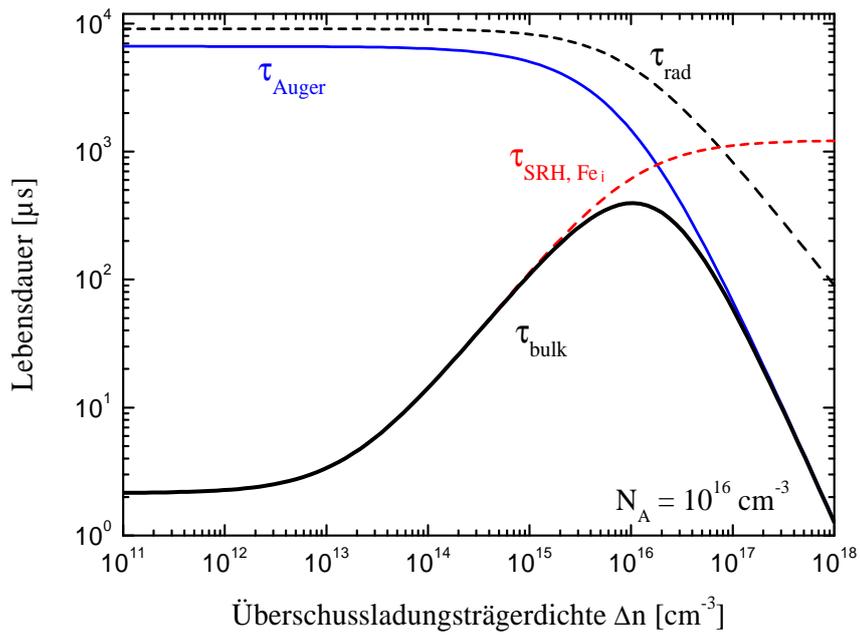


Abbildung 1.3.1: Simulation der Lebensdauern der verschiedenen Rekombinationsprozesse in Abhängigkeit der Überschussladungsträgerdichte für eine Dotierung von $N_A = 10^{16} \text{cm}^{-3}$.

2 Lebensdauerermessmethodik

Die Lebensdauer in Silizium ist die wichtigste Messgröße zur Untersuchung der Defektkinetik in der vorliegenden Arbeit. In diesem Kapitel werden die verwendeten Messmethoden zur Lebensdauerbestimmung, das quasi-stationäre- und das mikrowellen-detektierte Photoleitfähigkeitsabklingen, vorgestellt. Aus der (Photo-) Leitfähigkeitsänderung $\Delta\sigma$ kann die Änderung der Überschussladungsträgerdichte Δn unter Kenntnis der Beweglichkeiten von Elektronen μ_n und Löchern μ_p bestimmt werden:

$$\Delta n(t) = \frac{\Delta\sigma(t)}{q(\mu_n + \mu_p)}. \quad (2.0.1)$$

q ist dabei die Elementarladung. Die zeitliche und örtliche Änderung der Überschussladungsträgerdichte wird mit der Kontinuitätsgleichung unter Vernachlässigung des Transportterms [8] beschrieben:

$$\frac{\partial\Delta n}{\partial t} = G_{bulk}(t, x) - U_{bulk}(t, x). \quad (2.0.2)$$

Dabei ist G_{bulk} und U_{bulk} die Generationsrate bzw. die Rekombinationsrate im Volumen. Im folgenden wird die Rekombination an der Oberfläche als vernachlässigbar angenommen und die Probe als homogen (keine Ortsabhängigkeit der Überschussladungsträgerdichte) angesehen.

2.1 Quasi-stationäres Photoleitfähigkeitsabklingen (QSSPC)

Eine weit verbreitete Möglichkeit, die Leitfähigkeit einer Siliziumprobe zu messen und damit die Ladungsträgerlebensdauer zu bestimmen, ist die induktive Ankopplung an die Spule eines LC-Schwingkreises. Es wird zwischen drei Auswertemethoden unterschieden:

quasi-stationär [12], transient [13] und generalisiert [14]. Die Messapparatur wurde nach der wichtigsten Auswertemethode, dem quasi-stationären Photoleitfähigkeitsabklingen (QSSPC, quasi-steady-state-photoconductance), benannt.

2.1.1 Messaufbau

In dieser Arbeit wird zur Bestimmung des quasi-stationären Photoleitfähigkeitsabklingens das Messgerät WCT100 der Firma Sinton Consulting verwendet. Der schematische Messaufbau ist in Abbildung 2.1.1 gezeigt. Die zu messende Probe befindet sich direkt über der Spule eines LC-Schwingkreises (Frequenz $f \approx 10$ MHz). Der Durchmesser der Spule beträgt $d = 13$ mm. Die induktive Kopplung erzeugt Wirbelströme im Silizium, die einen Teil der Magnetfeldenergie in Wärme umwandeln. Dieser Energieverlust steigt mit der Dichte der freien Ladungsträger, welche mit einer Halogenlampe erzeugt werden. Eine spezielle Schaltung kann diesen Energieverlust messen. Mit einem Speicheroszilloskop werden der Kurzschlussstrom der Referenzzelle und das Signal der Spule aufgezeichnet und mit Hilfe eines Computerprogramms ausgewertet. Je nachdem welche Messbedingungen verwendet werden, kann zwischen drei verschiedenen Auswertemöglichkeiten unterschieden werden.

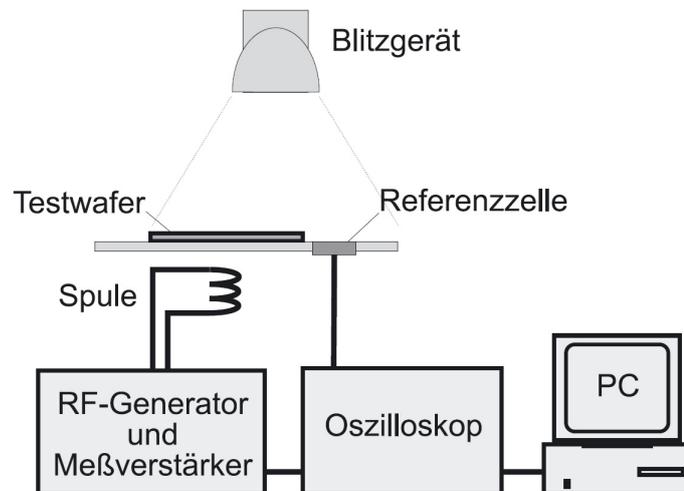


Abbildung 2.1.1: Schematischer Aufbau einer QSSPC-Messung. [15]

2.1.2 Quasi-stationäre Auswertung

Bei der quasi-stationären Auswertemethode wird die Leitfähigkeit während des Abklingens des Blitzes gemessen. Zur Auswertung wird angenommen, dass zu jedem Zeitpunkt

der Messung ein stationäres Gleichgewicht herrscht. Aus Gleichung 2.0.2 verschwindet die Zeitableitung der Überschussladungsträgerdichte und die Ladungsträgerlebensdauer ergibt sich mit Gleichung 1.1.3 zu

$$\tau_{bulk}(\Delta n) = \frac{\Delta n(t)}{G_{bulk}(t)}. \quad (2.1.1)$$

Die Generationsrate wird mit Hilfe der Referenzsolarzelle bestimmt. Die Überschussladungsträgerdichte Δn wird aus der Änderung der Leitfähigkeit $\Delta\sigma$ bestimmt (Gleichung 2.0.1). Die Annahme des stationären Gleichgewichts führt dazu, dass die zu messende Lebensdauer viel kleiner sein muss als die Zeitkonstante ($\tau_{Blitz} = 2 \text{ ms}$) der verwendeten Blitzlampe. Bei einem Verhältnis von $\tau_{bulk}/\tau_{Blitz} = 0.1$ beträgt die Messabweichung weniger als 10% [14], das heißt mit der verwendeten Blitzlampe sind Lebensdauermessungen bis $\tau_{bulk} = 200 \text{ }\mu\text{s}$ möglich.

2.1.3 Transiente Auswertung

Bei der transienten Auswertemethode wird das Abklingen der lichtinduzierten Überschussleitfähigkeit nach Abschalten des Blitzes gemessen. Der Generationsterm in Gleichung 2.0.2 verschwindet und die Ladungsträgerlebensdauer τ_b ergibt sich mit Gleichung 1.1.3 zu

$$\tau_{bulk}(\Delta n) = - \left(\frac{d[\ln \Delta n(t)]}{dt} \right)^{-1}. \quad (2.1.2)$$

Die Überschussladungsträgerdichte wird aus der gemessenen Überschussleitfähigkeit $\Delta\sigma$ nach Gleichung 2.0.1 bestimmt. Wird die Zeit t als Parameter verwendet, lässt sich die Ladungsträgerlebensdauer in Abhängigkeit der gemessenen Überschussladungsträgerdichte $\Delta n(t)$ darstellen. Dieser Modus ist, durch die relativ träge Schaltung, allerdings nur bedingt anwendbar und die untere Grenze der bestimmbaren Lebensdauer beträgt $\tau_{bulk} \approx 300 \text{ }\mu\text{s}$ [16].

2.1.4 Generalisierte Auswertung

Die Einschränkung des Lebensdauerbereichs bei der quasi-stationären und der transienten Auswertung kann durch eine generalisierte Auswertung umgangen werden. Dabei

werden die Messdaten ohne die Annahme eines stationären Gleichgewichts ausgewertet (Gleichung 2.0.2):

$$\tau_{bulk}(\Delta n) = \frac{\Delta n(t)}{G_{bulk}(t) - \frac{d\Delta n(t)}{dt}}. \quad (2.1.3)$$

Diese Auswertemethode ist für Wafer geeignet, deren Ladungsträgerlebensdauer zwischen den Messbereichen der quasi-stationären und der transienten Auswertemethode liegen.

2.2 Mikrowellen-detektiertes Photoleitfähigkeitsabklingen (MWPCD)

Die Änderung der Photoleitfähigkeit führt zu einer Änderung der Mikrowellenreflexion an der Probe. Dies wird bei der Mikrowellen-detektierten Photoleitfähigkeitsmessung (MWPCD, **m**icrowave-detected **p**hotoconductance **d**ecay) genutzt, um die Lebensdauer kontaktlos und mit hoher Zeitaufösung zu bestimmen [17–19].

2.2.1 Messaufbau

Zur Messung des Photoleitfähigkeitsabklingens mittels Mikrowellenreflexion wurde ein Gerät der Firma Semilab (WT2000) verwendet. Der schematische Messaufbau ist in Abbildung 2.2.1 gezeigt. Zur Ladungsträgergeneration wird ein gepulster Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 904 \text{ nm}$, einer Pulsdauer von $t_p = 200 \text{ ns}$ und einer maximalen durchschnittlichen Intensität von $I_L = 8.5 \text{ kWm}^{-2}$ benutzt. Außerdem steht eine Halogenlampe mit einer maximalen Intensität von $I_{bias} = 11.3 \text{ kWm}^{-2}$ zur Verfügung. Der in x - y -Richtung verfahrbare Messkopf enthält eine Mikrowellenantenne, die als Sender und Empfänger der Mikrowellen dient. Die erzeugten Mikrowellen haben eine Frequenz von $f_{MW} = 10 \text{ GHz}$ bis $f_{MW} = 10.5 \text{ GHz}$ und werden über den Zirkulator und die Mikrowellenantenne auf die Probe geleitet. Die von der Probe reflektierten Mikrowellen gelangen über den Zirkulator zum Detektor und werden dort in ein zeitaufgelöstes Spannungssignal gewandelt. Dieses Signal wird dann von einem Computer nach Gleichung 2.1.2 ausgewertet [20].

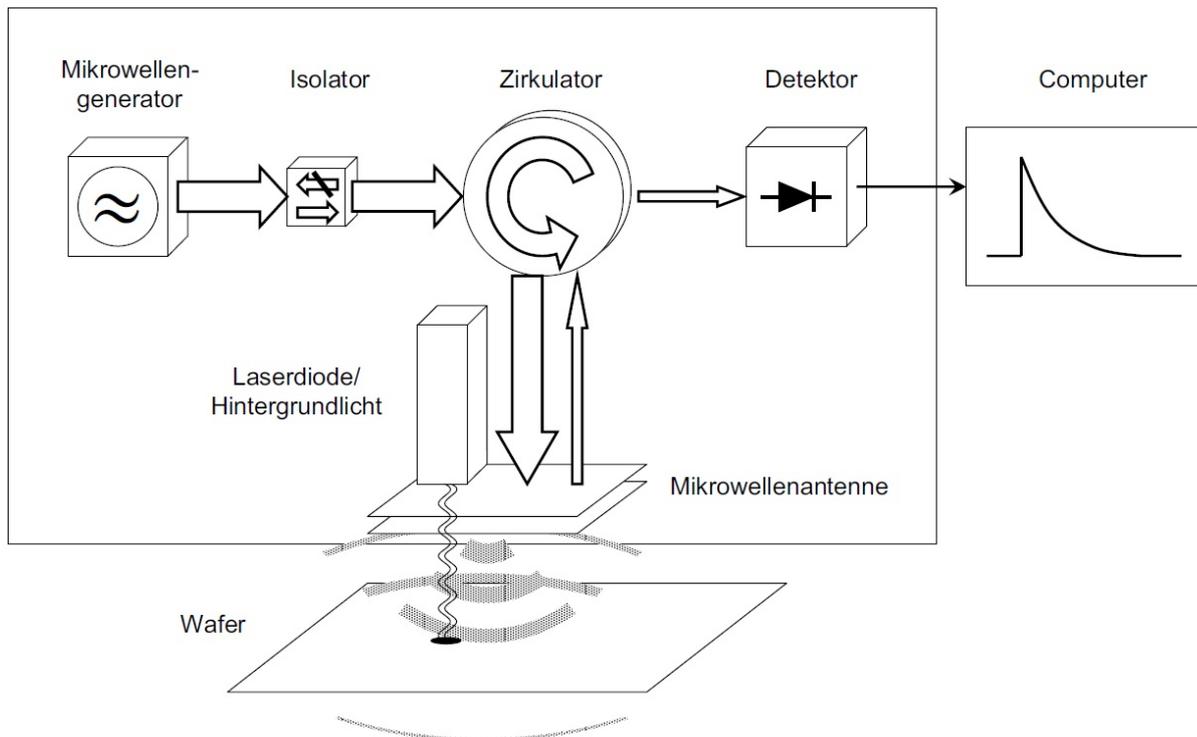


Abbildung 2.2.1: Schematischer Messaufbau einer MWPCD-Messung [15].

2.2.2 Messprinzip

Bei der MWPCD-Messung wird die Änderung der Leitfähigkeit $\Delta\sigma$, welche nach Gleichung 2.0.1 in eine Überschussladungsträgerdichte Δn umgerechnet werden kann, anhand der Änderung der Mikrowellenreflexion ΔP_r bestimmt. Für kleine Überschussleitfähigkeiten $\Delta\sigma \ll \sigma_0$ ist die Änderung der reflektierten Mikrowellenleistung P_r proportional zur eingestrahnten Leistung P_{in} :

$$\frac{\Delta P_r}{P_{in}} = \frac{P_r(\sigma_0 + \Delta\sigma) - P_r(\sigma_0)}{P_{in}} = R(\sigma_0 + \Delta\sigma) - R(\sigma_0). \quad (2.2.1)$$

$R(\sigma_0) = P_r(\sigma_0)/P_{in}$ ist die Reflektivität des Siliziums. Praktisch lässt sich die reflektierte Mikrowellenleistung einfacher messen als die eingestrahlte Mikrowellenleistung. Deshalb wird das Verhältnis zwischen der Änderung der reflektierten Mikrowellenleistung und der reflektierten Mikrowellenleistung im Gleichgewicht bestimmt. Mit einer Taylor-Entwicklung und Vernachlässigung höherer Terme folgt:

$$\frac{\Delta P_r}{P_r(\sigma_0)} = A(\sigma_0) \Delta\sigma \quad \text{mit} \quad A(\sigma_0) = \frac{1}{R(\sigma_0)} \left[\frac{\partial R(\sigma)}{\partial \sigma} \right]_{\sigma_0} \quad (2.2.2)$$

$A(\sigma_0)$ ist der Proportionalitätsfaktor zwischen dem MWPCD-Signal und der Leitfähigkeitsänderung $\Delta\sigma$ und muss zur Bestimmung der absoluten Überschussladungsträgerdichte Δn bekannt sein. Eine Berechnung ist nur mit einem passenden Modell und genauer Kenntnis der Messapparatur möglich. Zwei rechnerisch weniger aufwendige Kalibrierungsmethoden des MWPCD-Signals, nämlich der Vergleich mit einer QSSPC Messung [20] und die Bestimmung der Lage des Kreuzungspunktes der Lebensdauer in mit Eisen kontaminierten Proben, wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

2.2.3 Kalibrierung des MWPCD-Signals

Zur verlässlichen Bestimmung der Lebensdauer einer Probe muss auch die Überschussladungsträgerdichte Δn bekannt sein, bei der die Lebensdauer bestimmt wurde. Dies ist vor allem wichtig, wenn die Lebensdauer verschiedener Proben verglichen werden soll. Eine Möglichkeit der Kalibrierung ist der Vergleich mit einer QSSPC Messung [20]. Dabei wird die injektionsabhängige Lebensdauer eines möglichst homogenen float-zone (FZ) Wafers jeweils einmal mittels QSSPC- und MWPCD-Messung bestimmt und der Lebensdauerverlauf der MWPCD-Messung dem der QSSPC-Messung angeglichen. Der so bestimmte Kalibrierfaktor wird dann für alle weiteren Messungen verwendet. Hierbei muss beachtet werden, dass die Kalibrierung nur für Proben mit ähnlichen Oberflächen korrekt ist.

Eine zweite Möglichkeit der Kalibrierung ist die Bestimmung des Kreuzungspunktes der injektionsabhängigen Lebensdauern in mit Eisen kontaminierten Proben vor und nach Beleuchtung [21]. Dabei wird ausgenutzt, dass sich die Lebensdauer im Eisen-Akzeptor-Zustand (vor Beleuchtung) von der Lebensdauer im interstitiellen Eisen-Zustand (nach Beleuchtung) unterscheidet (siehe Abschnitt 3.1.3). Die Änderung der Lebensdauer durch Beleuchtung ist in Abbildung 2.2.2 gezeigt. Der Kreuzungspunkt Δn_{cr} ist deutlich zu erkennen. Ausgehend von der Annahme, dass das MWPCD-Signal direkt proportional zur Leitfähigkeitsänderung der Probe ist, kann anhand der Lage des Kreuzungspunktes die Überschussladungsträgerdichte zu jedem Zeitpunkt der Messung berechnet werden.

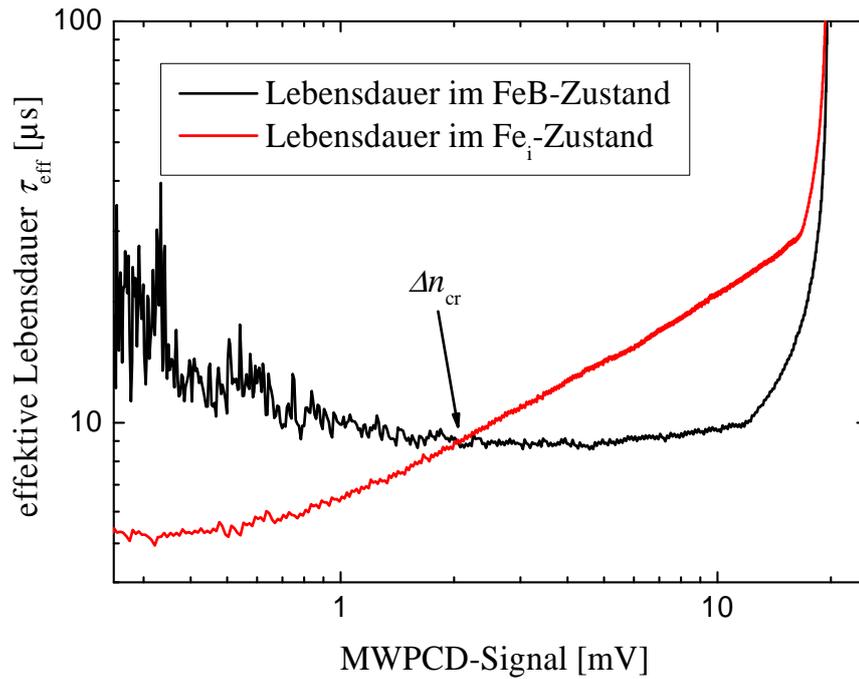


Abbildung 2.2.2: MWPCD-Messung der effektiven Lebensdauer vor (FeB-Zustand) und nach Beleuchtung (Fe_i-Zustand). Die Lage des Kreuzungspunktes Δn_{cr} kann zur Kalibrierung der Überschussladungsträgerdichte verwendet werden (siehe dazu Abbildung 2.2.3).

Die Lage des Kreuzungspunktes Δn_{cr} hängt nur von der Dotierung ab und kann mit Hilfe der SRH-Parameter (vgl. Abschnitt 1.2.3) berechnet werden. Die Lage des Kreuzungspunktes in Abhängigkeit der Dotierkonzentration ist in Abbildung 2.2.3 gezeigt. Nachteile dieser Kalibrierungsmethode sind die ausschließliche Anwendbarkeit in mit Eisen kontaminierten Proben und die Lage des Kreuzungspunktes im Trapping-Bereich.

Die vorgestellten Kalibrierungsmethoden gehen davon aus, dass das MWPCD-Signal direkt proportional zur Leitfähigkeitsänderung der Probe ist. Das ist in der Realität nicht der Fall. Um den Fehler des linearen Ansatzes abzuschätzen, wurden empirische Untersuchungen zur Kalibrierung des MWPCD-Signals durchgeführt. Hierbei wird zwischen einer Kalibrierfunktion für dicke Proben, d. h. für Proben deren Dicke d größer ist als die Eindringtiefe der Mikrowellen δ , und dünne Proben unterschieden. Die Eindringtiefe der Mikrowellen in das Silizium hängt nur von der Frequenz f_{MW} und dem spezifischen Widerstand ρ (bzw. dem Kehrwert: der Leitfähigkeit σ) ab [22]. Eine Probe mit $\rho = 6 \Omega\text{cm}$ hat z. B. eine Eindringtiefe von $\delta = 1,5 \text{ mm}$. Mit steigendem spezifischen Widerstand steigt auch die Eindringtiefe der Mikrowellen. Im Folgenden werden Proben mit $\delta < d$

als dicke Proben und $\delta > d$ als dünne Proben bezeichnet.

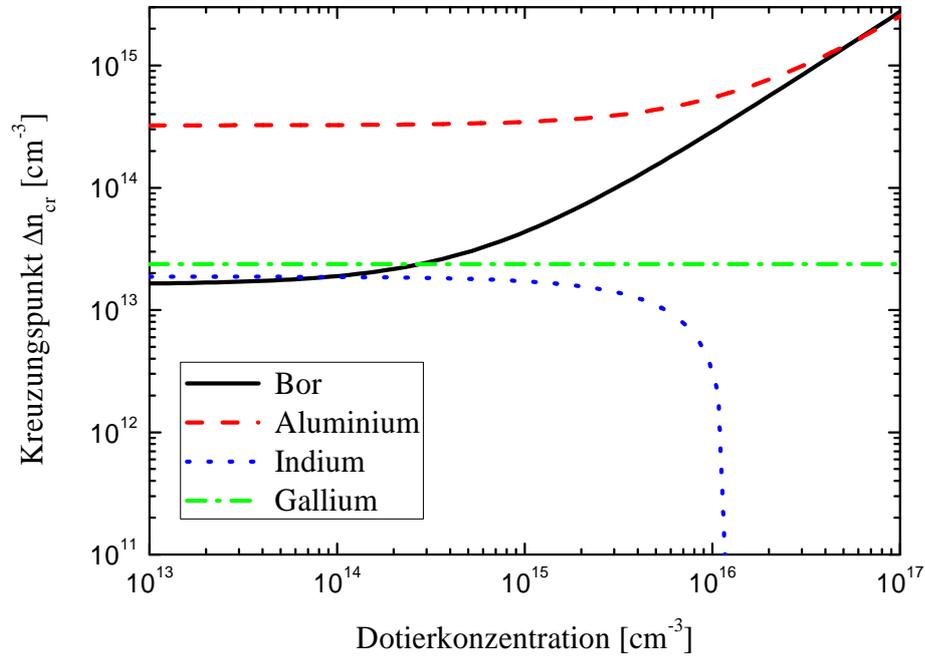


Abbildung 2.2.3: Lage des Kreuzungspunktes Δn_{cr} verschiedener Akzeptoren in Abhängigkeit der Akzeptordichte.

Kalibrierfunktion dicker Proben

Das MWPCD Dunkelsignal y_{MWPCD} in Abhängigkeit des Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit σ ist in Abbildung 2.2.4 dargestellt. Die Messpunkte (schwarze Vierecke) stellen die Dunkelleitfähigkeit dicker Kalibrierwafer mit exakt definierter Leitfähigkeit dar. An die experimentell ermittelten Werte wurde die Funktion

$$y_{MWPCD} = B + \frac{C}{\exp[A(x_0 + \ln(\sigma))] + 1} \quad (2.2.3)$$

angepasst. Die nichtlineare Abhängigkeit zwischen MWPCD-Signal und Leitfähigkeit ist deutlich zu erkennen.

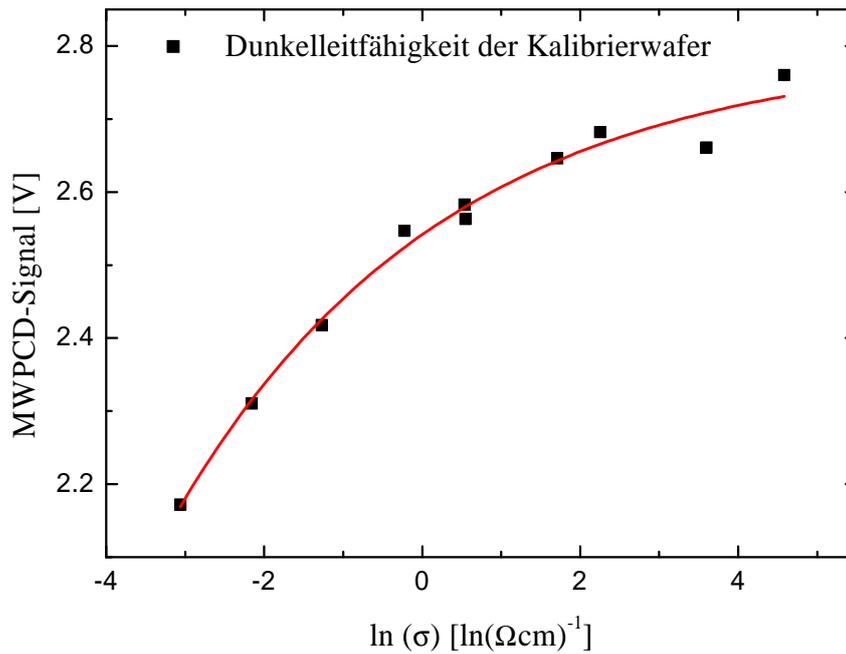


Abbildung 2.2.4: *Abhängigkeit des MWPCD Dunkelsignals vom Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit σ . Gleichung 2.2.3 auf der vorherigen Seite wurde an die experimentell bestimmten Messwerte angepasst.*

Werden Überschussladungsträger generiert, verschiebt sich das MWPCD-Signal entlang der angepassten Kurve in Abbildung 2.2.4. Mit dem gemessenen MWPCD-Signal kann dann an jedem Punkt der Transiente die Leitfähigkeit σ aus Gleichung 2.2.3 berechnet werden. Aus einer Dunkelmessung lässt sich p_0 bestimmen: $p_0 = \frac{\sigma}{q\mu_p}$. Damit folgt für die Überschussladungsträgerdichte Δn zu jedem beliebigen Zeitpunkt der Transiente:

$$\Delta n = \frac{\frac{\sigma}{q} - p_0\mu_p}{\mu_p + \mu_n}. \quad (2.2.4)$$

Die Mobilitäten von Elektronen μ_n und Löchern μ_p können bei bekannter Dotierung z. B. mit dem Mobilitätsmodell von Klaassen [23, 24] berechnet werden.

Kalibrierfunktion dünner Proben

Bei dünnen Proben treten starke Abweichungen von der in Abbildung 2.2.4 gezeigten Abhängigkeit zwischen MWPCD-Signal und Leitfähigkeit auf. Ursache hierfür sind die verschiedenen Probendicken, die alle unterhalb der Eindringtiefe der Mikrowellen liegen. Dieses Problem kann umgangen werden, indem die Schichtleitfähigkeit σ_{\square} anstelle der Leitfähigkeit σ betrachtet wird. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass es einen Zusammenhang zwischen MWPCD-Signal und Schichtleitfähigkeit σ_{\square} gibt. Dieser gilt aber nur für konstanten Abstand zwischen Probe und Messkopf und für bestimmte Schichtwiderstände.

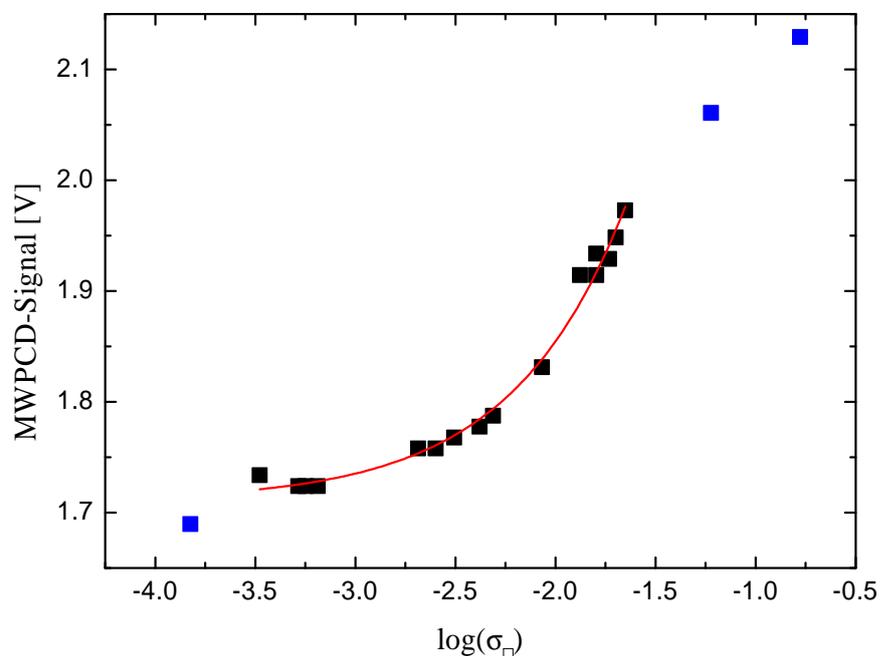


Abbildung 2.2.5: MWPCD-Signal in Abhängigkeit des Schichtwiderstands σ_{\square} .

Ein Vergleich der Kalibrierungsmöglichkeit anhand des Schichtwiderstands mit den linearen Kalibrierungsansätzen ergibt eine Abweichung von weniger als 1%. Der Fehler bei Verwendung des linearen Kalibrierungsansatzes zur Bestimmung der Überschussladungsträgerdichte Δn kann vernachlässigt werden. Die Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen MWPCD-Signal und Überschussladungsträgerdichte ist gerechtfertigt und wird weiterhin verwendet.

3 Eisen-Akzeptor-Paare in Silizium

Eisen ist eine der meist untersuchten metallischen Verunreinigungen in Silizium. Electron paramagnetic resonance (EPR)-Messungen zeigen, dass Eisen mehr als 30 Störstellen in der Bandlücke des Siliziums erzeugt [25]. Die Eisen-Akzeptor-Paar-Kinetik wurde zuerst mittels Widerstandsmessung [26] und später mittels deep-level transient spectroscopy (DLTS) [27, 28] beobachtet. In dieser Arbeit wird die Eisen-Akzeptor-Paar-Kinetik mittels Lebensdauermethoden detektiert, die darauf basiert, dass die Ladungsträgerlebensdauer im Zustand des interstitiellen Eisens und des Eisen-Akzeptor-Paars unterschiedlich ist [21, 29].

Die Lebensdauermessungen an mit Bor und Phosphor dotierten Wafern (im folgenden mit kodotiert bezeichnet) haben gezeigt, dass eine Eisen-Akzeptor-Paar-Reaktion auch im n-Bereich der Probe auftritt. Diese Reaktion ist vom allgemein anerkannten Modell nach Kimerling und Benton nicht vorhergesagt bzw. erklärbar. In diesem Kapitel werden zuerst die Eigenschaften und Reaktionen des interstitiellen Eisens im Silizium, sowie die Bestimmung des interstitiellen Eisengehaltes vorgestellt. Außerdem wird die Modellidee von Kimerling und Benton sowie die in dieser Arbeit entworfene dynamische Erweiterung des Modells vorgestellt und diskutiert. Des Weiteren werden die Ergebnisse der zeitabhängigen Lebensdauermessungen in p- und n-Silizium vorgestellt und im Rahmen des dynamischen Modells interpretiert. Temperatur- und beleuchtungsabhängige Lebensdauermessungen werden zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Dissoziations- und Assoziationsreaktion verwendet.

3.1 Eisen in Silizium

Eisen bringt Energiezustände in die Bandlücke des Siliziums ein. Schon bei kleinen Mengen (10^{12} cm^{-3}) führt dies zur Minderung der Lebensdauer durch Rekombination der Ladungsträger über die eingebrachten Eisenstörstellen [25, 30, 31]. Um die Eisen-

Akzeptor-Paar-Kinetik mittels Lebensdaueremessung gut beobachten zu können, wurden alle Czochralski (CZ) Proben nachträglich mit Eisen kontaminiert.

3.1.1 Eigenschaften von Eisen in Silizium

Eisen diffundiert auf Zwischengitterplätzen (interstitiell) durch den Siliziumkristall. Die Diffusionskonstante D_{Fe} ist gegeben durch [32]:

$$D_{Fe}(T) = 9.65 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \exp\left(-\frac{0.66 \text{ eV}}{k_B T}\right). \quad (3.1.1)$$

Dabei beschreibt der Zähler im Exponenten die Migrationsenergie E_m des diffundierenden interstitiellen Eisens. T ist die absolute Temperatur und k_B die Boltzmann-Konstante in Elektronenvolt. Im Siliziumgitter kann bei einer definierten Temperatur T nur eine bestimmte Menge Eisen gelöst werden. Im Temperaturbereich von 800 °C bis 1200 °C kann die Löslichkeit L_{Fe} nach

$$L_{Fe,800-1200^\circ\text{C}}(T) = 8.4 \cdot 10^{25} \text{ cm}^{-3} \exp\left(-\frac{2.86 \text{ eV}}{k_B T}\right) \quad (3.1.2)$$

bestimmt werden [25]. Dieser Zusammenhang gilt bis zur eutektischen Temperatur, die, je nach Eisen-Silizium-Phase, zwischen 1200 °C und 1250 °C liegt [25]. Untersuchungen im Temperaturbereich von 600 °C bis 800 °C haben gezeigt, dass die experimentell bestimmte Löslichkeit des Eisens vom theoretischen Wert (Gleichung 3.1.2) abweicht. Gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten konnte mit

$$L_{Fe,600-800^\circ\text{C}}(T) = 1.3 \cdot 10^{25} \text{ cm}^{-3} \exp\left(-\frac{1.8 \text{ eV}}{k_B T}\right) \quad (3.1.3)$$

erreicht werden [33]. Abbildung 3.1.1 zeigt die Diffusionskonstante (Gleichung 3.1.1) und die Löslichkeit (Gleichung 3.1.2 und 3.1.3) des Eisens in Silizium bei verschiedenen Temperaturen. Die experimentell beobachtete Abweichung der Löslichkeit im Temperaturbereich von 600 °C bis 800 °C ist in blau eingezeichnet. Die angegebenen Werte gelten für p-Silizium. In n-Silizium ist die Löslichkeit von Eisen um bis zu drei Größenordnungen höher [34]. Die Löslichkeitssteigerung hängt von der Höhe der n-Dotierung ab, wird aber in den folgenden Betrachtungen der n-Proben vernachlässigt.

Der Anteil von interstitiell gelöstem Eisen hängt von der Abkühlrate nach dem Hochtemperaturschritt ab. Wird die Probe langsam abgekühlt, präzipitiert das interstitiell gelöste Eisen, da die Löslichkeitsgrenze langsam verringert wird. Folgt nach dem Hochtemperaturschritt jedoch eine sehr schnelle Abkühlung auf Raumtemperatur (innerhalb einiger Sekunden), verbleibt das gelöste Eisen auf der interstitiellen Position.

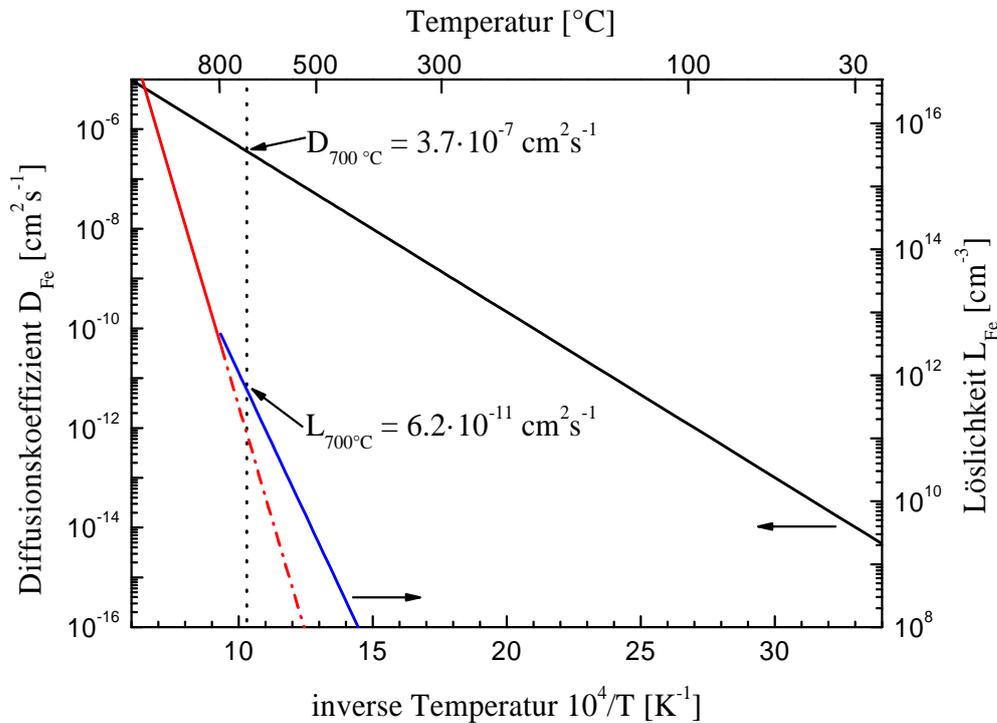


Abbildung 3.1.1: Diffusionskonstante D_{Fe} und Löslichkeit L_{Fe} von Eisen in Silizium in Abhängigkeit von der Temperatur. Die aus der Literatur bekannten Löslichkeiten sind angegeben (Gleichung 3.1.2 (rot), Gleichung 3.1.3 (blau)). Die gepunktete, vertikale Linie zeigt die Werte bei einer Temperatur von 700 °C.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Proben wurden zur Untersuchung der Eisen-Akzeptor-Paar-Kinetik entweder mit einer 1000 mg/l Eisennitrat-Lösung ($Fe(NO_3)_3$) [35] oder durch Reiben eines Eisennagels [33, 36] auf der Siliziumoberfläche mit Eisen kontaminiert. Das auf die Oberfläche aufgebrachte Eisen wurde dann mit einem Hochtemperaturschritt ins Volumen eingetrieben. In Abbildung 3.1.1 sind der Diffusionskoeffizient und die Löslichkeit bei einer Temperatur von 700 °C angegeben. Bei einer Probendicke von 200 μm ist, mit dem angegebenen Diffusionskoeffizienten, eine Zeit von 10 min nötig um das auf die Oberfläche gebrachte Eisen gleichmäßig im Volumen zu verteilen.

3.1.2 Eisen-Akzeptor-Paare

Interstitielles Eisen (Fe_i) hat im Silizium Donator-Charakter und ist daher im ionisierten Zustand positiv geladen [37]. Es bildet aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung mit den negativ geladenen Akzeptoren¹ (Ak_s^-) Eisen-Akzeptor-Paare ($\text{Fe}_i^+ \text{Ak}_s^-$) [26, 27, 38, 39]. Diese Paare dissoziieren bei Injektion von Minoritätsladungsträgern [40], bei Ultraschallbehandlung [41], bei Temperaturbehandlung (200 °C, 10 min) [27] und bei Beleuchtung [27]. Die Assoziation der Eisen-Akzeptor-Paare findet, durch die hohe Diffusivität des interstitiellen Eisens, bei Raumtemperatur in Dunkelheit statt. Abbildung 3.1.2 zeigt die Position des substitutionellen Bors und des interstitiellen Eisens im Siliziumgitter im dissoziierten und assoziierten Zustand.

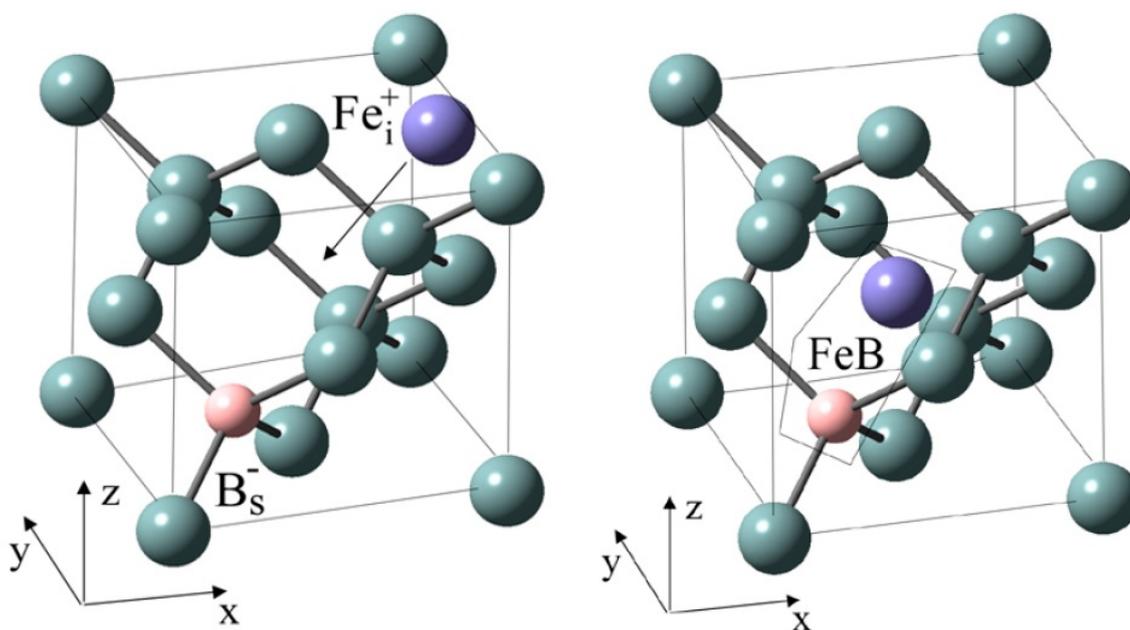


Abbildung 3.1.2: Position der Atome im Siliziumkristall am Beispiel des Eisen-Bor-Paares. Die Abbildung ist aus [42] übernommen.

Assoziation und Dissoziation sind vollkommen reversibel und können mit der chemischen Gleichung [43]



beschrieben werden. k_D ist dabei die Dissoziationsrate und k_A die Assoziationsrate. Die

¹Bor, Gallium, Aluminium, Indium

Kehrwerte der Raten entsprechen den Zeitkonstanten der Reaktion. Die Reversibilität der Eisen-Akzeptor-Reaktion ist in Abbildung 3.1.3 am Beispiel eines Gallium-dotierten Wafers gezeigt. Die Dissoziation findet während der Beleuchtung mit dem MWPCD-Laser zur Lebensdauerermessung statt. Die Assoziationsreaktion läuft im Dunkeln innerhalb einiger Stunden ab.

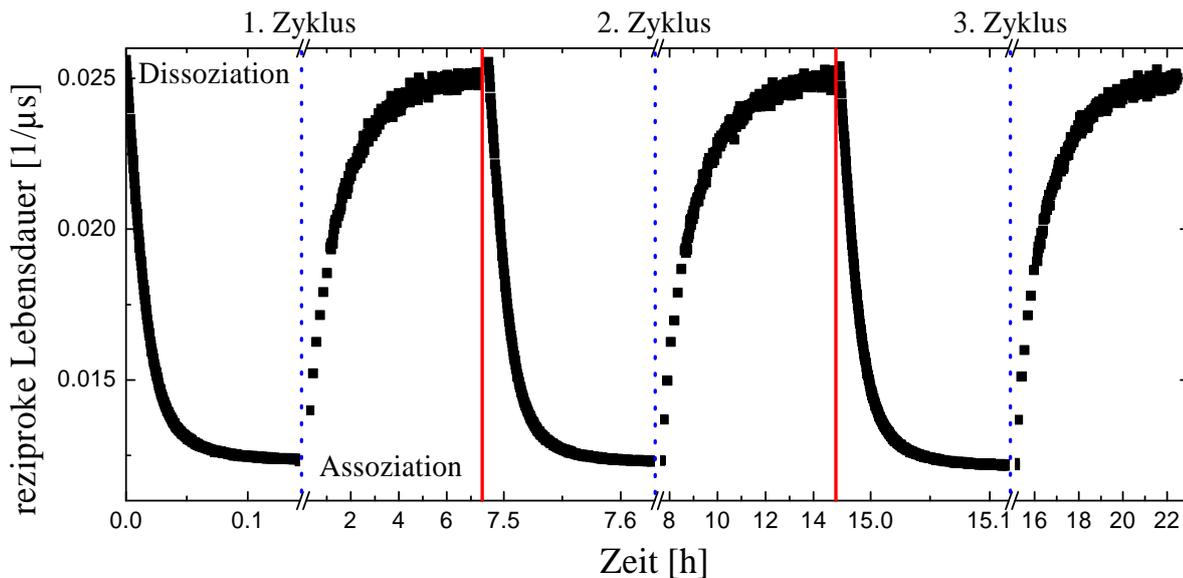


Abbildung 3.1.3: Zeitabhängige Lebensdauerermessung an einer mit Eisen kontaminierten Gallium-dotierten Probe. Es sind drei Zyklen der Eisen-Gallium-Paar-Reaktion gezeigt.

Die Ladungsträgerlebensdauer im interstitiellen Eisen- bzw. im Eisen-Akzeptor-Paar-Zustand kann mit dem in Abschnitt 1.2.3 vorgestellten SRH-Mechanismus beschrieben werden. Die SRH-Parameter des interstitiellen Eisens und verschiedener Eisen-Akzeptor-Paare sind in der Literatur bekannt und in Tabelle 3.1.1 zusammengestellt. Der in der Literatur nicht angegebene Wert des Einfangquerschnitts für Elektronen des Eisen-Aluminium-Paars σ_n wurde mit Gleichung 1.2.11 an die Lebensdauerermessung im Eisen-Aluminium Zustand angepasst.

Tabelle 3.1.1: SRH-Parameter des interstitiellen Eisens und verschiedener Eisen-Akzeptor-Paare. Der Einfangsquerschnitt des Eisen-Aluminium-Paars für Elektronen ist nicht in der Literatur angegeben und wurde aus Lebensdauermessungen bestimmt.

	σ_n [cm ²]	σ_p [cm ²]	E_t [eV]	Ref.
Fe _i	$4.0 \cdot 10^{-14}$	$7.0 \cdot 10^{-17}$	$E_v + 0.38$	[25]
FeB	$2.5 \cdot 10^{-15}$	$5.5 \cdot 10^{-15}$	$E_c - 0.26$	[44]
FeGa	$4.0 \cdot 10^{-14}$	$2.0 \cdot 10^{-14}$	$E_v + 0.2$	[45]
FeIn	$3.5 \cdot 10^{-13}$	$1.5 \cdot 10^{-14}$	$E_v + 0.15$	[45]
FeAl	$1.2 \cdot 10^{-15}$	$2.0 \cdot 10^{-14}$	$E_v + 0.2$	[25]

3.1.3 Bestimmung des interstitiellen Eisengehalts

Die unterschiedlichen SRH-Parameter im interstitiellen Eisen und im Eisen-Akzeptor-Paar-Zustand (Tabelle 3.1.1) sind die Ursache der Lebensdaueränderung bei Dissoziation und Assoziation der Paare. Wird die Lebensdauer in beiden Zuständen bestimmt, lässt sich der interstitielle Eisengehalt [Fe_i] berechnen. Diese Methode wurde zuerst für Diffusionslängenmessungen mittels Oberflächenphotospannung (SPV) angewandt [29] und später für Lebensdauermessungen weiterentwickelt [21]. Um den interstitiellen Eisengehalt mittels Lebensdauermessung zu bestimmen ist eine Lebensdauermessung im interstitiellen Eisen-Zustand (im Dunkeln) $\tau_{eff,Fe_i(\Delta n)}$ und eine Lebensdauermessung im Eisen-Akzeptor-Paar-Zustand (nach Beleuchtung) $\tau_{eff,FeB(\Delta n)}$ nötig [21]:

$$[\text{Fe}_i] = C(\Delta n) \left(\frac{1}{\tau_{eff,Fe_i(\Delta n)}} - \frac{1}{\tau_{eff,FeB(\Delta n)}} \right). \quad (3.1.5)$$

Aus einer zeitabhängigen Lebensdauermessung ist es mit Hilfe dieser Gleichung möglich, den zeitlichen Verlauf des interstitiellen Eisengehaltes zu berechnen. $C(\Delta n)$ ist dabei ein von der Dotierung der Probe und der Überschussladungsträgerdichte bei der Lebensdauerermessung abhängiger Vorfaktor. Mit den SRH-Lebensdauern (Gleichung 1.2.11) und der Bedingung, dass die Lebensdauer in den beiden Zuständen am Kreuzungspunkt identisch ist, ergibt sich der Vorfaktor für p-Silizium ($n_0 \ll p_0$) zu

$$\frac{1}{C(\Delta n)} = \frac{v_{th}(p_0 + \Delta n)}{(\Delta n + n_{1,Fe_i})/\sigma_{p,Fe_i} + (p_0 + \Delta n + p_{1,Fe_i})/\sigma_{n,Fe_i}} - \frac{v_{th}(p_0 + \Delta n)}{(\Delta n + n_{1,FeAk})/\sigma_{p,FeAk} + (p_0 + \Delta n + p_{1,FeAk})/\sigma_{n,FeAk}}. \quad (3.1.6)$$

In Abbildung 3.1.4a sind die SRH-Lebensdauern im interstitiellen Eisen Zustand und im Eisen-Bor-Paar-Zustand über der Überschussladungsträgerdichte aufgetragen. Wird die Lebensdauerermessung unterhalb des Kreuzungspunktes Δn_{cr} (bei kleinen Überschussladungsträgerdichten) durchgeführt, sinkt die Lebensdauer bei Beleuchtung. Wird bei größeren Überschussladungsträgern gemessen (oberhalb des Kreuzungspunktes) steigt die Lebensdauer bei Beleuchtung. Der inverse Vorfaktor $C(\Delta n)^{-1}$ ist in Abbildung 3.1.4b für verschiedene Borkonzentrationen dargestellt. Direkt am Kreuzungspunkt weist der Vorfaktor eine Nullstelle auf, das heißt aus einer Lebensdauerermessung am Kreuzungspunkt kann die interstitielle Eisenkonzentration nicht bestimmt werden. Zur verlässlichen Eisenkonzentrationsbestimmung ist demzufolge die Kenntnis der Überschussladungsträgerdichte während der Lebensdauerermessung unerlässlich.

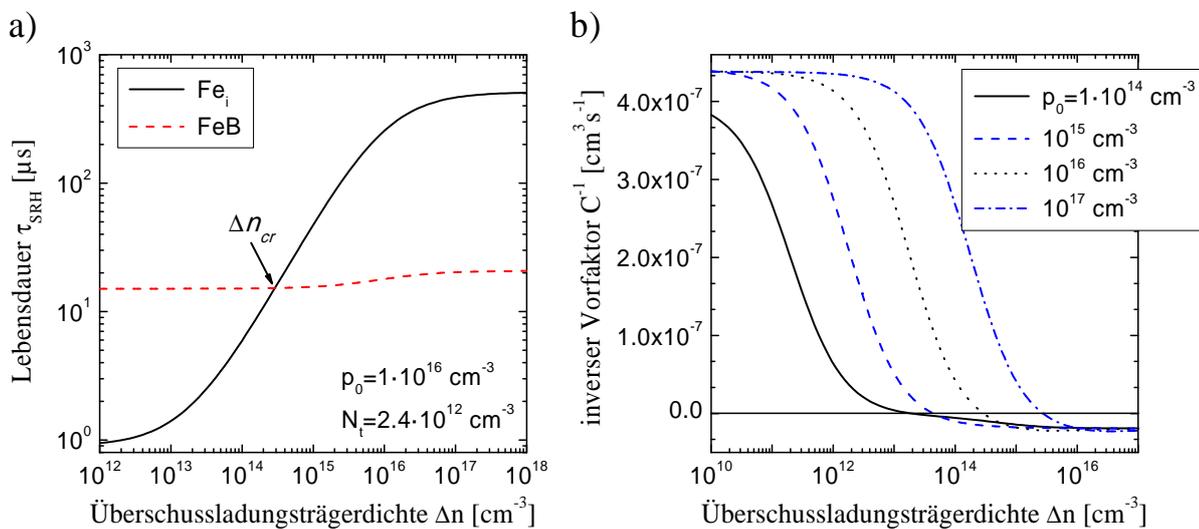


Abbildung 3.1.4: a) Berechnete SRH-Lebensdauer in Abhängigkeit der Überschussladungsträgerdichte Δn im interstitiellen Eisen- und im Eisen-Bor-Paar-Zustand. Der Kreuzungspunkt Δn_{cr} ist hervorgehoben. b) Inverser Vorfaktor $C(\Delta n)^{-1}$ für verschiedene Bor-Dotierungen nach Gleichung 3.1.6.

3.2 Modell der Eisen-Akzeptor-Paar-Kinetik

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen an beleuchteten p- und kodierte n-Wafern (Abschnitt 3.3) machten eine Erweiterung des ursprünglichen Modells der Eisen-Akzeptor-Paar-Kinetik [40] nötig. Das Modell nach Kimerling und Benton und die in dieser Arbeit vorgeschlagene Modellerweiterung werden vorgestellt. Anschlie-

ßend wird die vorgeschlagene Modellidee hinsichtlich ihrer physikalischen Plausibilität diskutiert.

3.2.1 Modell nach Kimerling und Benton

Die ersten experimentellen Belege für Eisen-Akzeptor-Paare im Silizium wurden 1960 von Woodbury und Ludwig mit Hilfe der Elektronen-Spin-Resonanz erbracht [38]. In ihrer Arbeit schlussfolgerten sie, dass interstitielles Eisen neutral ist, wenn das Fermi-Niveau das Donor-Level des interstitiellen Eisens übersteigt. Ab diesem Punkt sollte keine Eisen-Akzeptor-Paar-Bindung möglich sein. Die Eisen-Bor-Paar Assoziationsreaktion wurde zuerst mit Widerstandsmessungen an nachträglich mit Eisen dotierten Proben beobachtet [26]. Die Möglichkeiten, Eisen-Akzeptor-Paare zu dissoziieren, wurden in Abschnitt 3.1.2 vorgestellt. Im Folgenden wird das Stabilitätsmodell der Eisen-Bor-Paare nach Kimerling und Benton [40] vorgestellt.

Abbildung 3.2.1 zeigt die durch interstitielles Eisen und Eisen-Bor-Paar eingebrachten Energieniveaus in die Bandlücke des Siliziums. Die Mitte der Bandlücke wurde auf 0 eV gesetzt, VB steht für Valenzbandkante und LB für Leitungsbandkante. Die Assoziationsreaktion ist möglich, wenn sowohl interstitielles Eisen (Fe_i) als auch das substitutionelle Bor (B_s) geladen sind. Überschreitet das Fermi-Niveau die in Abbildung 3.2.1 angegebenen Störstellenniveaus, wird die Störstelle durch Elektroneneinfang umgeladen. Eisen-Bor-Paar-Assoziation findet statt, wenn das Fermi-Niveau zwischen dem Niveau des substitutionellen Bors ($E_v + 0.045 \text{ eV}$) [40] und dem Donatorniveau des interstitiellen Eisens ($E_v + 0.38 \text{ eV}$) [25] liegt (schattierter Bereich in Abbildung 3.2.1 a). In diesem Bereich diffundiert das positiv geladene interstitielle Eisen Fe_i^+ durch den Siliziumkristall und wird mittels Coulomb-Wechselwirkung an das negativ geladene substitutionelle Bor B_s^- gebunden. Überschreitet das Fermi-Niveau das Energieniveau des interstitiellen Eisens, findet keine Eisen-Bor-Paar-Assoziation statt [40].

Der stabile Bereich der Eisen-Bor-Paare ist in Abbildung 3.2.1 gezeigt. Befindet sich das Fermi-Niveau unterhalb des Akzeptorlevels des Eisen-Bor-Paares bei $E_c - 0.26 \text{ eV}$ [45], sind die Paare stabil. Dissoziation tritt erst auf, wenn das Fermi-Niveau das Akzeptorlevel übersteigt und das interstitielle Eisen durch Elektroneneinfang neutral wird. In diesem Fall verschwindet die Coulomb-Anziehung zwischen interstitiellem Eisen und substitutionellem Bor und das interstitielle Eisen diffundiert vom Bor weg. Weiterhin ist ein Donatorlevel des Eisen-Bor-Paares bei $E_v + 0.1 \text{ eV}$ [25] bekannt. Dieses Niveau wird

von dem Doppel-Donatorniveau des interstitiellen Eisens² erzeugt [28, 40, 46]. Bei der Beschreibung der Stabilität der Eisen-Bor-Paare spielt dieses Energieniveau keine Rolle.

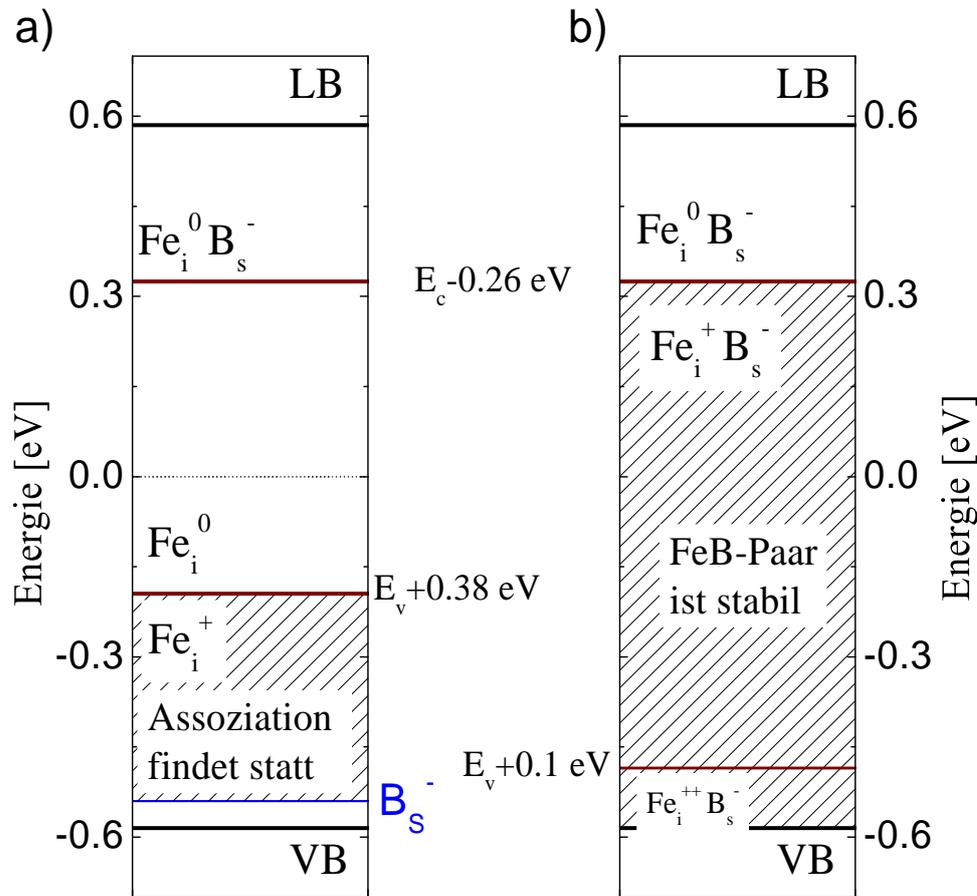


Abbildung 3.2.1: Energieniveaus des interstitiellen Eisens und des Eisen-Bor-Paares in der Silizium Bandlücke. Die schattierten Bereiche zeigen a) die Lage des Fermi-Niveaus, bei der Eisen-Bor-Paar-Assoziation stattfindet und b) den Bereich, in dem die Eisen-Bor-Paare stabil sind [40].

3.2.2 Das dynamische Eisen-Akzeptor-Paar-Modell

Das soeben vorgestellte Modell nach Kimerling und Benton kann die in Abschnitt 3.3.3 gezeigte Eisen-Bor-Paar-Reaktion in kodotiertem n-Silizium nicht erklären. Die Mes-

²Das Doppel-Donatorniveau liegt unterhalb der Valenzbandkante und ist deshalb nicht rekombinationsaktiv.

sungen ergaben, dass Assoziation³ auch auftritt, wenn das Fermi-Niveau das Energieniveau des interstitiellen Eisens überschritten hat. Zur Erklärung der experimentellen Daten wird in dieser Arbeit eine permanente Umladung des interstitiellen Eisens durch Ladungsträger-Einfang und -Rekombination vorgeschlagen. Die Dissoziations- bzw. die Assoziationsrate (Gleichung 3.1.4) wird von der Elektronendichte (d.h. der energetischen Lage des Fermi-Niveaus) und der Dotierkonzentration der Probe bestimmt.

Die möglichen Reaktionen des interstitiellen Eisens sind in Abbildung 3.2.2 gezeigt. Für das positiv geladene interstitielle Eisen Fe_i^+ sind, bei erhöhter Elektronendichte, zwei Reaktionspfade denkbar: Durch Elektroneneinfang wird das Fe_i^+ neutral (Fe_i^0). Durch die Rekombination des Elektrons mit einem Loch wird das zuvor neutrale interstitielle Eisen wieder positiv. Das positiv geladene interstitielle Eisen Fe_i^+ kann nun mit dem negativ geladenen substitutionellen Akzeptor Ak_S^- wechselwirken und ein Eisen-Akzeptor-Paar ($\text{Fe}_i^+ \text{Ak}_S^-$) bilden. Welche der beiden Reaktionen überwiegt, hängt von der Konzentration der Ladungsträger und der Akzeptordichte (bei konstanter Temperatur) ab.

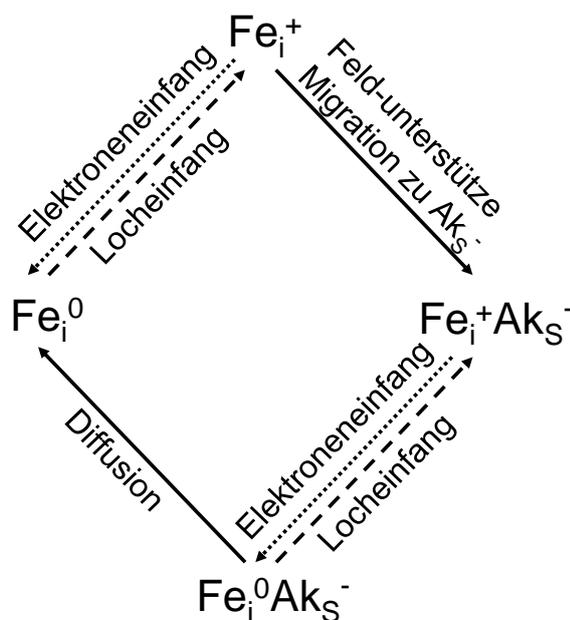


Abbildung 3.2.2: Schematische Darstellung der möglichen Reaktionen des interstitiellen Eisens im dynamischen Modell.

Die gebildeten Eisen-Akzeptor-Paare können, in Abhängigkeit der Elektronendichte (beschrieben durch das Fermi-Niveau), wieder dissoziieren. Dies geschieht, wenn das Energieniveau der Eisen-Akzeptor-Paare mit Elektronen besetzt wird (Stabilitätsbedingung

³Hier ist die Assoziation nach vollständiger Dissoziation der Eisen-Bor-Paare gemeint.

ist in Abbildung 3.2.1b gezeigt). Folgt nach dem Elektroneneinfang sofort der Einfang eines Loches, wirkt das Eisen-Akzeptor-Paar als Rekombinationszentrum (Abbildung 3.2.2). Erst wenn das $\text{Fe}_i^0\text{Ak}_S^-$ -Paar ein weiteres Elektron einfängt, findet die Dissoziation des Paares durch Diffusion des neutralen interstitiellen Eisens Fe_i^0 statt [40]. Eine einfache Neutralisation des interstitiellen Eisens nach dem ersten Elektroneneinfang führt noch nicht zur räumlichen Dissoziation des Paares, weil eine Energiebarriere von $E = 0.8 \text{ eV}$ überwunden werden muss [47]. In der Literatur werden zwei Möglichkeiten zur Überwindung dieser Barriere diskutiert [48]: Der zweite Elektroneneinfang führt zu einer negativen Ladung des interstitiellen Eisens, was zu einer Coulomb-Abstoßung des Paares führen würde. Außerdem wäre es möglich, dass das zweite eingefangene Elektron durch einen Rekombinationsprozess mit einem Loch die nötige Migrationsenergie für das neutrale interstitielle Eisen Fe_i^0 bereitstellt. Die Energiebereitstellung durch Rekombination ist als rekombinations-unterstützte Defektreaktion (REDR: recombination-enhanced defect reaction) bekannt und wird durch die starke Elektron-Gitter-Kopplung am Defekt verursacht [49–52]. Welcher dieser beiden Prozesse der wahrscheinlichste ist, wird in Abschnitt 3.4.2 im Rahmen der beleuchtungs- und temperaturabhängigen Messungen diskutiert.

3.2.3 Diskussion des dynamischen Eisen-Akzeptor-Paar-Modells

Das dynamische Eisen-Akzeptor-Paar-Modell beruht auf der Interaktion des Ladungswechsels des interstitiellen Eisens und der Migration des interstitiellen Eisens zum substitutionellen Akzeptor. Dieser Ansatz, bestehend aus einem schnellen elektronischen Prozess und der im Vergleich dazu langsamen Diffusion, wirft einige Fragen auf: Wie lange ist das interstitielle Eisen im positiven Ladungszustand? Wie weit diffundiert das interstitielle Eisen in dieser Zeit? Welche Prozesse sind für die Eisen-Akzeptor-Paar-Reaktion in kodotiertem n-Silizium (Abschnitt 3.3.3) verantwortlich? Diese Fragen sollen in diesem Abschnitt auf Basis einfacher physikalischer Abschätzungen diskutiert werden.

Eisen-Akzeptor-Paar-Reaktion in beleuchtetem p-Silizium Die erste Frage soll mit einer einfachen Abschätzung im Bor-dotierten Silizium ($N_A = 3.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) während Beleuchtung mit einer Intensität von $I_{Bel} = 0.9 \text{ sun}^4$ beantwortet werden. Sind alle Eisen-Bor-Paare dissoziiert, rekombinieren die generierten Ladungsträger nur über das interstitielle Eisenniveau. Die Einfangraten der Eisenstörstelle $c_{n/p}$ ergeben sich aus den

⁴sun ist die Einheit der Bestrahlungsintensität. $1 \text{ sun} \triangleq 1000 \text{ W/m}^2$

Einfangquerschnitten $\sigma_n = 4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$, $\sigma_p = 7 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ [25] und den Ladungsträgerdichten in den Bändern $n = n_0 + \Delta n$, $p = p_0 + \Delta p$. n steht dabei für Elektronen und p für Löcher.

$$c_n = \sigma_n v_{th} n = 4.4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \quad c_p = \sigma_p v_{th} p = 2.77 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \quad (3.2.1)$$

Die durch Beleuchtung generierte Überschussladungsträgerdichte $\Delta n / \Delta p$ wurde für eine Lebensdauer von $\tau_{bulk} = 10 \text{ }\mu\text{s}$ mit $\Delta n = G_{0.9 \text{ sun}} \cdot \tau_{bulk} = 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ berechnet. Dabei ist G die Generationsrate bei einer bestimmten Beleuchtungsintensität mit der Annahme, dass jedes eintreffende Photon ein Elektron-Loch-Paar generiert [35]. Die Emission von Ladungsträgern aus der Störstelle ist bei dieser einfachen Abschätzung vorerst vernachlässigt. Die Rekombinationsrate pro interstitielles Eisenatom ist durch die kleinste Einfangrate in Gleichung 3.2.1 gegeben. Damit ergibt sich die Rekombinationsrate pro Eisenatom während Beleuchtung mit $I_{Bel} = 0.9 \text{ sun}$ zu $R_{illum.} = 2.77 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$.

Mit der Annahme, dass erst das Elektron und dann das Loch gefangen wird, ergibt sich aus den Kehrwerten der Einfangraten (Gleichung 3.2.1) die Zeit, in der das interstitielle Eisen positiv geladen ist. Dieser Prozess ist in Abbildung 3.2.3 schematisch dargestellt. Nachdem ein Elektron eingefangen wurde, ist das interstitielle Eisen bis zum Einfang des Lochs und der damit verbundenen Rekombination der Ladungsträger neutral (Fe_i^0). Nach der Rekombination ist es dann, bis zum nächsten Elektroneneinfang, positiv geladen (Fe_i^+) und so weiter.

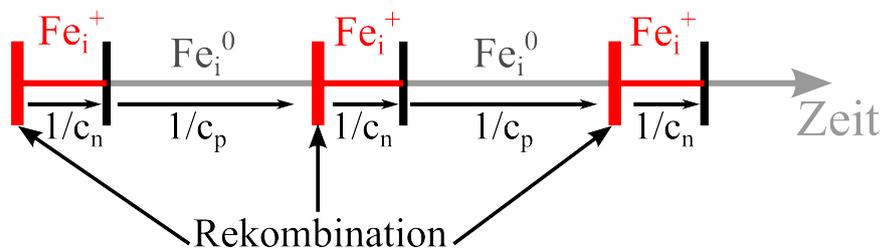


Abbildung 3.2.3: Schematische Darstellung des zeitlichen Ablaufs des Elektronen- und Löchereinfangs. Nach dem Rekombinationsvorgang ist das interstitielle Eisen bis zum nächsten Elektroneneinfang positiv geladen.

Mit der schematischen Darstellung in Abbildung 3.2.3 ist zu sehen, dass aus den Einfangraten das Verhältnis zwischen der Zeit im neutralen Zustand $t_{\text{Fe}_i^0}$ und der Zeit im positiv geladenen Zustand $t_{\text{Fe}_i^+}$ berechnet werden kann: $t_{\text{Fe}_i^+} / t_{\text{Fe}_i^0} = 0.06$. Innerhalb einer Stunde wäre das interstitielle Eisen bei den gegebenen Werten also 216 s im positiv

geladenen Zustand. Da der Einfang des Lochs erst nach dem Einfang des Elektrons angenommen wurde und die Emission aus der Störstelle bei der Abschätzung vernachlässigt wurde, handelt es sich um die minimale Zeit im positiv geladenen Zustand.

Der Umladungsprozess läuft, im Vergleich zu Diffusion, sehr schnell ab (einige 10^6 -mal pro Sekunde). Daher wirkt während der Diffusion eine abgeschwächte Coulomb-Anziehung auf das interstitielle Eisen durch den ständigen Wechsel von neutralem zu positivem Ladungszustand und der Assoziationsvorgang läuft unverändert ab. Die Assoziationsrate bei verschiedenen Beleuchtungsintensitäten ist in Abschnitt 3.4.1 in Abbildung 3.4.2 dargestellt.

Eisen-Akzeptor-Paar-Reaktion in kodotiertem n-Silizium Die beobachtete Eisen-Akzeptor-Paar-Assoziation in kodotiertem Silizium (Abschnitt 3.3.3) kann mit der soeben durchgeführten Abschätzung nicht erklärt werden. In n-Silizium tritt die Reaktion bei Raumtemperatur und ohne Beleuchtung auf. Unter diesen Umständen herrscht eine Elektronendichte von $n_0 = 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ und eine Löcherdichte von $p_0 = 1.2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Werden diese Ladungsträgerdichten in Gleichung 3.2.1 eingesetzt, würde keine merkliche Umladung des interstitiellen Eisens durch die geringe Löcherdichte erwartet werden. In kodotiertem n-Silizium kann demzufolge nicht der Rekombinationsprozess die Umladung des interstitiellen Eisens verursachen. Eine Möglichkeit, diesen Widerspruch aufzulösen, ist die Betrachtung der Emissionsraten von Elektronen e_n und Löchern e_p . Diese wurden zuvor bei der einfachen Abschätzung vernachlässigt. Das Verhältnis von Emissionsrate $e_{n/p}$ zu Einfangrate $c_{n/p}$ ist gegeben durch [53]

$$\begin{aligned} \frac{e_n}{c_n} &= n \frac{1 - f_t}{f_t} & \text{mit} & \quad n = N_C \exp \left[\frac{E_F - E_C}{k_B T} \right] \\ \frac{e_p}{c_p} &= p \frac{f_t}{1 - f_t} & \text{mit} & \quad p = N_V \exp \left[-\frac{E_F - E_V}{k_B T} \right]. \end{aligned} \tag{3.2.2}$$

N_C und N_V sind die effektiven Ladungsträgerdichten in Leitungs- und Valenzband. E_F bezeichnet die Fermi-Energie, k_B die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur und E_C und E_V die energetische Position des Leitungs- bzw. des Valenzbandes. Die Besetzungswahrscheinlichkeit des Traplevels E_t ist durch $f_t = \left(\exp \left[\frac{E_t - E_F}{k_B T} \right] + 1 \right)^{-1}$ gegeben. Mit den Parametern für interstitielles Eisen (Tabelle 3.1.1) ergibt sich für Gleichung 3.2.2: $e_n/c_n = 9.0 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ und $e_p/c_p = 1.3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Das bedeutet, dass der

Emissionsvorgang aus der Störstelle eine Elektronendichte von $9.0 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ und eine Löcherdichte von $1.3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ erzeugt. Jeder Emissionsprozess führt zu einer Umladung des interstitiellen Eisens. Außerdem können die emittierten Ladungsträger wieder eingefangen werden und rekombinieren. Diese Abschätzung zeigt qualitativ, dass die Emissionsprozesse im thermischen Gleichgewicht zu einer Umladung des interstitiellen Eisens in kodotiertem n-Silizium führen können.

Dissoziation durch Temperung Vollständige Dissoziation der Eisen-Bor-Paare in p-Silizium tritt bei 200°C auf [27]. Diese Temperatur ist zu gering um die Coulomb-Bindung der Eisen-Bor-Paare ($E_b = 0.65 \text{ eV}$ [40]) aufzubrechen. Es ist denkbar, dass die steigende intrinsische Ladungsträgerdichte n_i bei Temperaturerhöhung die Dissoziation verursacht. Bei Raumtemperatur beträgt $n_{i,T=25^\circ\text{C}} = 1.07 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ und steigt bei 200°C auf $n_{i,T=200^\circ\text{C}} = 1.11 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ an. Das führt zu einem Elektronendichteanstieg im Leitungsband von $n_{25^\circ\text{C}} = 3.3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$ auf $n_{200^\circ\text{C}} = 3.5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ (bei einer Dotierkonzentration von $N_A = 3.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Mit steigender Elektronendichte wächst auch die Wahrscheinlichkeit eines zweifachen Elektroneneinfangs, der, wie in der Literatur angegeben [40, 48], für die Dissoziation der Eisen-Bor-Paare notwendig ist (Abschnitt 3.2.2).

3.3 Eisen-Akzeptor-Paar-Kinetik bei erhöhter Elektronendichte

Das in Abschnitt 3.2.2 vorgestellte dynamische Modell basiert auf der ständigen Umladung des interstitiellen Eisens durch die Rekombination von Ladungsträgern über die Störstelle. Der Gleichgewichtszustand, das heißt der gemessene interstitielle Eisengehalt, hängt von der Elektronendichte und der Akzeptorkonzentration ab. Um diesen Zusammenhang zu überprüfen, wird in Abschnitt 3.3.2 die Eisen-Bor-Paar-Reaktion bei verschiedenen Beleuchtungsstärken (Elektronendichten) und verschiedenen Bor-Dotierungen untersucht. Die gewonnenen Erkenntnisse werden dann auf die Eisen-Akzeptor-Paar-Reaktion in kodotiertem n-Silizium übertragen (Abschnitt 3.3.3).

3.3.1 Eigenschaften der Proben

Zur experimentellen Bestätigung des in Abschnitt 3.2.2 vorgestellten Modells, wurden drei p-Siliziumproben mit unterschiedlicher Dotierung und zwei mit Bor und Phosphor kodotierte Querschnitte eines Silizium-Ingots untersucht. Die Eigenschaften der Proben sind in Tabelle 3.3.1 ersichtlich.

Tabelle 3.3.1: *Verwendete Proben zur Untersuchung der Eisen-Akzeptor-Paar-Kinetik bei erhöhter Elektronendichte. Die Dotierkonzentration N_A wurde aus der vier-Spitzen-Widerstandsmessung [54] bei bekannter Ladungsträgerbeweglichkeit [55] bestimmt. Der Lebensdauerwert τ_{FeAk} gibt die Lebensdauer im Eisen-Akzeptor-Paar-Zustand, d. h. vor Beleuchtung, an.*

	Dotand / Methode	spez. Widerstand [Ωcm]	N_A [cm^{-3}]	Dicke [μm]	τ_{FeAk} [μs]	$[\text{Fe}_i][\text{cm}^{-3}]$	Probengröße [cm]
A	Bor / mc	1.0	$1.5 \cdot 10^{16}$	150	8.2	$9.6 \cdot 10^{12}$	2.4 x 6
B	Bor / CZ	4.0	$3.5 \cdot 10^{15}$	180	7.7	$9.0 \cdot 10^{12}$	5 x 5
C	Bor / CZ	11.66	$1.2 \cdot 10^{15}$	720	3.9	$5.6 \cdot 10^{12}$	5 x 5
D	Bor, Phosphor / CZ	Abb. 3.3.1b	Abb. 3.3.8	470	~ 17.5	$6.9 \cdot 10^{12}$	5 x 14
E	Bor, Phosphor, Aluminium / mc	Abb. 3.3.2b	Abb. 3.3.9	5000	~ 5.6	$2.0 \cdot 10^{12}$	15 x 15

Bei Probe D handelt es sich um einen nachträglich mit Eisen kontaminierten Querschnitt eines Czochralski (CZ)-Ingots. Die Kristallisation startete mit 0.5 ppmwt Bor und 2.4 ppmwt Phosphor in der Schmelze. Eine Lebensdauermap (a) und der höhenabhängige spezifische Widerstand an verschiedenen x-Positionen (b) ist in Abbildung 3.3.1 gezeigt. Der Übergang von p- zu n-findet, bei $x = 1$ cm, bei einer Ingot-Höhe $y \sim 5$ cm statt.

Abbildung 3.3.2 zeigt die Lebensdauermap (a) und den höhenabhängigen spezifischen Widerstand an verschiedenen x-Positionen (b) der multikristallinen (mc) Probe E. Die Probe wurde mit 0.25 ppmwt Bor, 1.57 ppmwt Phosphor, 42 ppmwt Aluminium und 1 ppmwt Eisen in der Schmelze kristallisiert. Aufgrund der unterschiedlichen Segregationskoeffizienten der Dotanden (Abbildung 3.3.9) führt dies zu einem p-n-p-Übergang. Die p- bzw. n-Bereiche sind in Abbildung 3.3.2a gekennzeichnet.

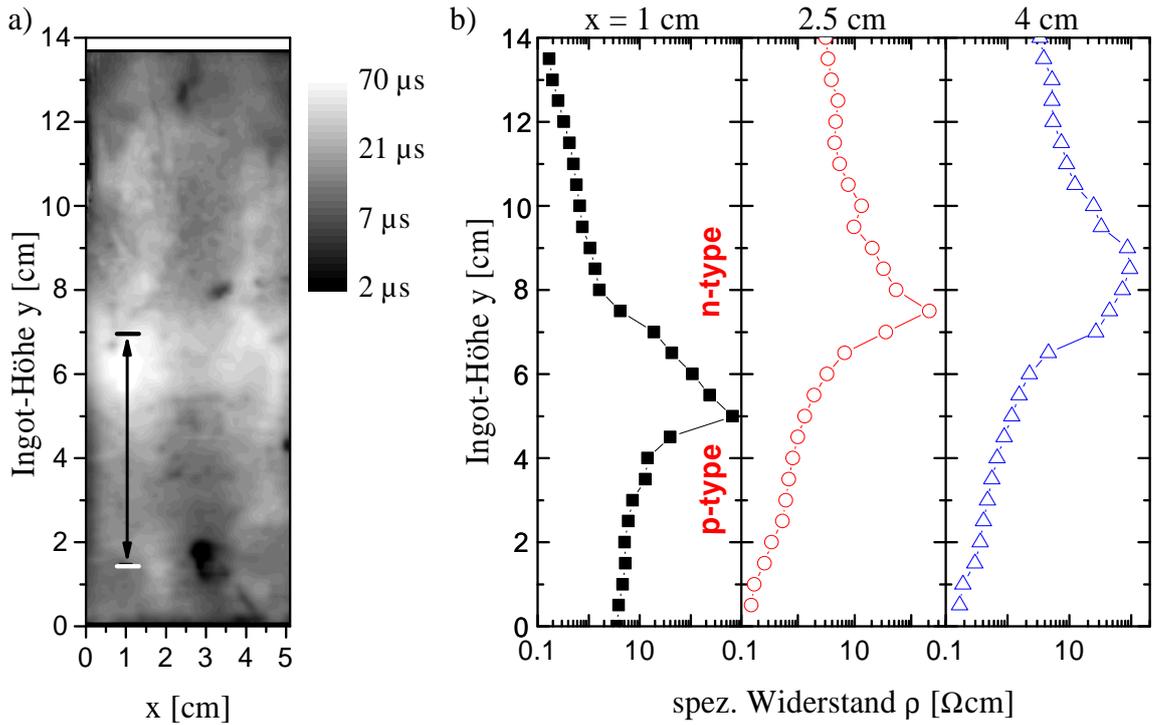


Abbildung 3.3.1: Lebensdauermap (a) und spezifischer Widerstand ρ an verschiedenen x -Positionen (b) der Probe D. In der Lebensdauermap ist der Messbereich (Abschnitt 3.3.3) als Pfeil gekennzeichnet. p - und n -Bereich der Probe ist in (b) gekennzeichnet.

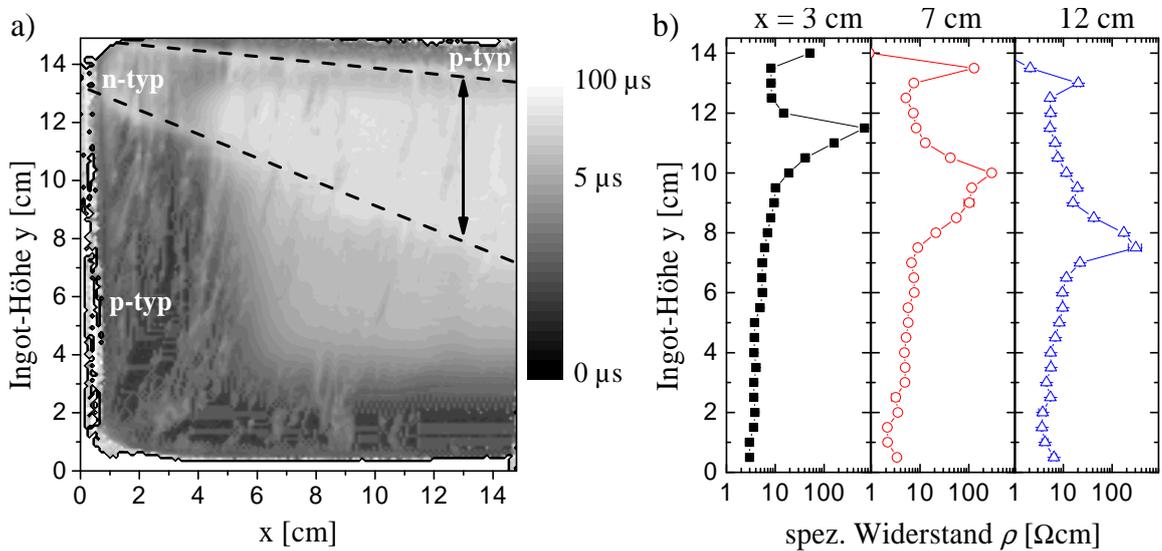


Abbildung 3.3.2: Lebensdauermap (a) und spezifischer Widerstand ρ an verschiedenen x -Positionen (b) der Probe E. In der Lebensdauermap sind die p - bzw. n -Bereiche beschriftet, sowie der Messbereich (Abschnitt 3.3.3) als Pfeil gekennzeichnet.

3.3.2 Reaktion unter Beleuchtung in p-Silizium

Beleuchtung führt zur Generation von Elektronen und Löchern. Mit steigender Beleuchtung (Elektronendichte) verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen interstitiellem Eisen und Eisen-Bor-Paar (Gleichung 3.1.4) zum interstitiellen Eisen und eine Änderung der Lebensdauer kann nicht mehr beobachtet werden. Dies ist in Abbildung 3.3.3 für die Bor-dotierten Proben A, B und C gezeigt. Die Eigenschaften der Proben sind in Tabelle 3.3.1 angegeben. Nach vollständiger Dissoziation der Eisen-Bor-Paare (schwarze Vierecke in Abbildung 3.3.3) steigt die reziproke Lebensdauer in Abhängigkeit der verwendeten Beleuchtung an. Findet die Assoziation im Dunkeln statt (leere schwarze Vierecke), wird der Ausgangswert der reziproken Lebensdauer wieder erreicht: alle Eisen-Bor-Paare sind assoziiert. Mit steigender Beleuchtung sinkt die reziproke Lebensdauer im Gleichgewichtszustand: nur noch ein Teil des interstitiellen Eisens assoziiert zu Eisen-Bor-Paaren. Mit steigender Bor-Konzentration steigt die benötigte Beleuchtungsintensität, um die Assoziationsreaktion vollständig zu unterbinden.

Der zeitliche Verlauf der reziproken Lebensdauer (Abbildung 3.3.3) wurde in den zeitlichen Verlauf des interstitiellen Eisengehaltes $[\text{Fe}_i]$ umgerechnet (Gleichung 3.1.5). Zur besseren Vergleichbarkeit untereinander wird im Folgenden immer der relative interstitielle Eisengehalt $[\text{Fe}_i]_{\text{relativ}}$ angegeben. Abbildung 3.3.4 zeigt exemplarisch den zeitlichen Verlauf des relativen interstitiellen Eisengehaltes der Probe B bei verschiedenen Beleuchtungsintensitäten. Mit steigender Beleuchtungsintensität steigt der Gleichgewichtswert des relativen interstitiellen Eisengehaltes. Findet die Assoziation im Dunkeln statt, wird das gesamte interstitiell gelöste Eisen als Eisen-Bor-Paar gebunden (der relative interstitielle Eisengehalt fällt auf null). Mit steigender Beleuchtungsintensität wird die Reaktion (Gleichung 3.1.4) in Richtung der Dissoziation verschoben und der relative Anteil des interstitiell gelösten Eisens steigt. Bei zu hohen Beleuchtungsintensitäten (Elektronendichten) kommt die Assoziationsreaktion ganz zum Erliegen und der relative interstitielle Eisengehalt bleibt maximal (6.8 sun Abbildung 3.3.4).

Die unterschiedlichen Assoziationszeiten (Zeitskalen in Abbildung 3.3.3) der verschiedenen Proben werden durch die Abhängigkeit der Assoziationsreaktion von der Bor-Dotierung (Gleichung 3.3.3) verursacht [56]. Mit steigender Dotierung sinkt der Abstand der Bor-Atome im Siliziumgitter. Positiv geladenes interstitielles Eisen muss also, bei gleich bleibender Beleuchtungsintensität, kleinere Abstände überwinden. Das führt zu einer erhöhten Assoziationsrate, das Gleichgewicht (Gleichung 3.1.4) wird in Richtung der Eisen-Bor-Paare verschoben und eine höhere Beleuchtungsintensität wird benötigt,

um die Assoziationsreaktion zu stoppen.

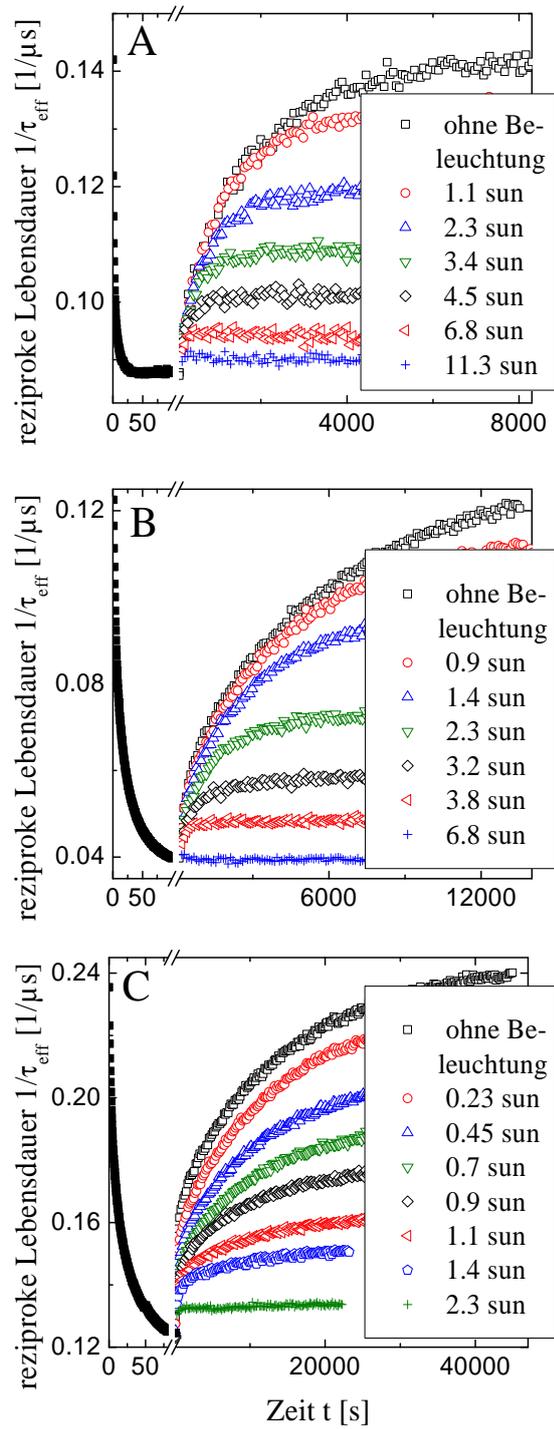


Abbildung 3.3.3: Zeitabhängige reziproke Lebensdauer der verschiedenen Bor-dotierten Proben (A, B, C) bei steigender Beleuchtungsintensität.

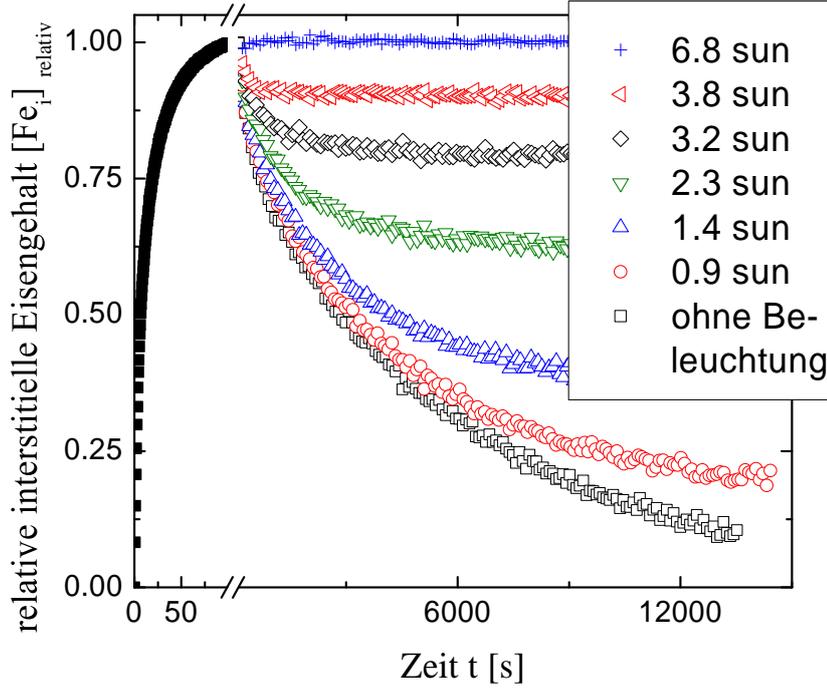


Abbildung 3.3.4: Zeitlicher Verlauf des relativen interstitiellen Eisengehaltes $[\text{Fe}_i]_{\text{relativ}}$ der Probe B bei verschiedenen Beleuchtungsintensitäten. Dieser wurde aus den reziproken Lebensdauerwerten (Abbildung 3.3.3) aus Gleichung 3.1.5 bestimmt.

Eisen-Bor-Paar-Dissoziation tritt auf, wenn die Eisen-Bor-Paar-Störstelle mit Elektronen besetzt ist (Abschnitt 3.2.2). Die Besetzungswahrscheinlichkeit der Eisen-Bor-Paar-Störstelle P hängt von der vorhandenen Elektronendichte ab und wird mit der Fermi-Verteilung beschrieben [35]. Die durch Beleuchtung generierte Elektronendichte bestimmt den Gleichgewichtswert des relativen interstitiellen Eisengehaltes (Abbildung 3.3.4) und der Gleichgewichtswert des relativen interstitiellen Eisengehaltes über der Besetzungswahrscheinlichkeit des Eisen-Bor-Paar-Niveaus bildet die gespiegelte Fermi-Verteilung

$$[\text{Fe}_i]_{\text{relativ}}(P) = -\frac{1}{\exp\left[\frac{P-x_0}{b}\right] + 1} + 1 \quad (3.3.1)$$

ab. Der Gleichgewichtswert des relativen interstitiellen Eisengehaltes über der Besetzungswahrscheinlichkeit des Eisen-Bor-Paar-Niveaus der verschiedenen Bor-dotierten Proben ist in der Einfügung der Abbildung 3.3.5 gezeigt. Die durchgezogene Linie ist die Anpassung nach Gleichung 3.3.1 an die experimentellen Daten. Die angepassten Parameter x_0 und b sind in Abbildung 3.3.1 über dem Bor-Atom-Abstand aufgetragen.

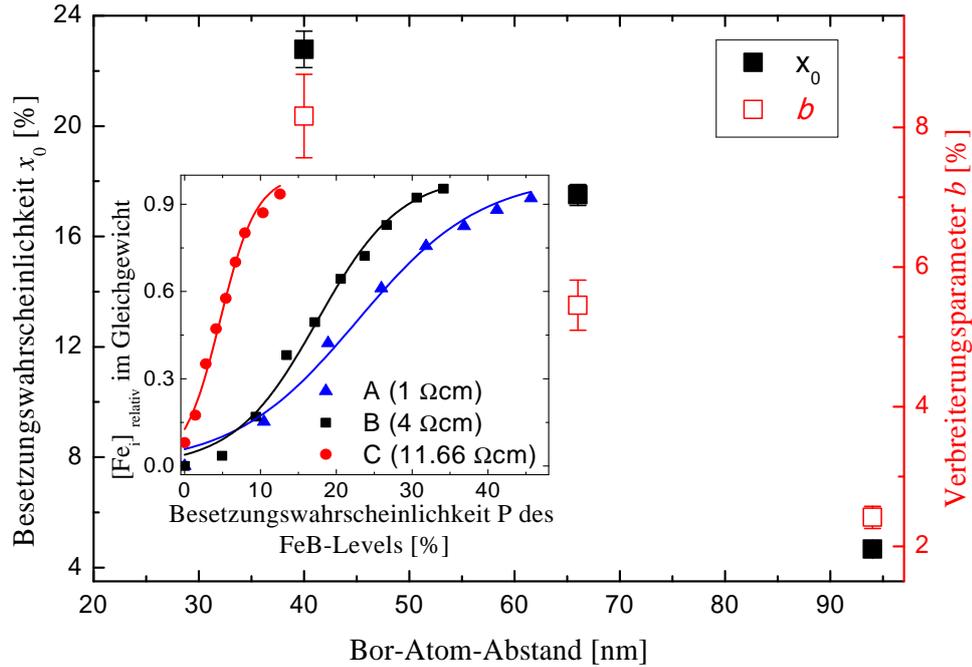


Abbildung 3.3.5: Angepasste Parameter x_0 und b aus Gleichung 3.3.1 in Abhängigkeit des Bor-Atom Abstands. Die Einfügung zeigt den Gleichgewichtswert des relativen interstitiellen Eisengehaltes $[\text{Fe}_i]_{\text{relativ}}$ über der Besetzungswahrscheinlichkeit des Eisen-Bor-Paar-Niveaus mit Elektronen. Die durchgezogene Linie zeigt die Anpassung der experimentellen Daten nach Gleichung 3.3.1.

Die durch Beleuchtung generierte Besetzungswahrscheinlichkeit, die einen relativen interstitiellen Eisengehalt von 0.5 im Gleichgewicht zur Folge hat, wird vom Parameter x_0 beschrieben. x_0 steigt mit steigender Bor-Dotierung (bzw. mit sinkendem Bor-Abstand). Der Parameter b gibt die Verbreiterung der Fermi-Verteilung an und steigt mit sinkendem Bor-Abstand. Mit steigender Bor-Konzentration steigt auch die Zahl der assoziierten Eisen-Bor-Paare bei konstant bleibender Besetzungswahrscheinlichkeit (Einfügung in Abbildung 3.3.5). Dies wird durch die steigende Einfangrate für Löcher (Gleichung 3.2.1) hervorgerufen und führt zu einer längeren Zeit im positiven Eisenzustand. Die Dissoziation einer größeren Anzahl von Eisen-Bor-Paaren benötigt eine größere Besetzungswahrscheinlichkeit des Eisen-Bor-Paar-Niveaus. Als Beispiel: Die nötige Besetzungswahrscheinlichkeit zur Dissoziation von 50 % der Eisen-Bor-Paare in Probe C (40 nm Bor-Abstand in Abbildung 3.3.5) liegt bei $x_0 = 23\%$, bei Probe A (94 nm Bor-Abstand in Abbildung 3.3.5) bei nur $x_0 = 5\%$. Dieser Umstand wird dadurch hervorgerufen, dass eine Besetzungswahrscheinlichkeit von $P = 5\%$ nicht zu einer Disso-

ziation von 5 % der Eisen-Bor-Paare führt. Die Besetzungswahrscheinlichkeit gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit die Eisen-Bor-Paar-Störstelle mit Elektronen besetzt ist. Die vollständige Besetzung einer kleinen Anzahl von Eisen-Bor-Paar-Störstellen ist, bei gleich bleibender Besetzungswahrscheinlichkeit, wahrscheinlicher als die Besetzung einer großen Anzahl von Störstellen. Daher nimmt die benötigte Besetzungswahrscheinlichkeit (und damit die benötigte Beleuchtung) für die vollständige Dissoziation der Eisen-Bor-Paare mit steigender Bor-Konzentration zu. Der Dissoziationsprozess setzt schon bei kleinen Besetzungswahrscheinlichkeiten ein (sobald die Störstelle mit Elektronen besetzt ist findet Dissoziation statt), deshalb steigt die Verbreiterung der Fermi-Verteilung bei hochdotierten Proben.

Die Gleichgewichtsreaktion zwischen Bor, interstitiellem Eisen und Eisen-Bor-Paaren wird in Gleichung 3.1.4 beschrieben. Mit steigender Elektronendichte (Beleuchtungsintensität) steigt die Dissoziationsrate und das Gleichgewicht verschiebt sich zu interstitiell gelöstem Eisen (Abbildung 3.3.4). Der zeitliche Verlauf des interstitiellen Eisengehalts folgt aus der Lösung der Ratengleichung (Gleichung 3.1.4) und wird durch die Dissoziationsrate k_D und die Assoziationsrate k_A beschrieben [57]:

$$[\text{Fe}_i]_{\text{relativ}} = \frac{k_D + k_A \exp[-(k_D + k_A)t]}{k_D + k_A}. \quad (3.3.2)$$

Bei kleinen Elektronendichten rekombinieren die Ladungsträger vorwiegend über das interstitielle Eisen anstatt über das Eisen-Bor-Paar⁵, was eine Verringerung der Dissoziationsrate bewirkt. Deshalb ist eine zeitunabhängige Auswertung der Dissoziationsrate k_D genauer [48]. Der Vergleich zwischen der zeitabhängigen Auswertung (Gleichung 3.3.2) und der Auswertung im Gleichgewicht anhand des interstitiellen Eisengehaltes nach Erreichen des Gleichgewichts $[\text{Fe}_i]_{\text{relativ } t \rightarrow \infty}$, mit der Annahme, dass die Assoziationsrate während Beleuchtung konstant bleibt, ergab eine Abweichung von $\leq 10\%$ [58] und wird im Folgenden vernachlässigt.

⁵Dies ist in Abbildung 3.1.4a dargestellt. Unterhalb des Kreuzungspunktes, bei kleinen Überschussladungsträgerdichten, ist die Lebensdauer der Ladungsträger bei Anwesenheit von interstitiellem Eisen geringer als bei Anwesenheit von Eisen-Bor-Paaren. Oberhalb des Kreuzungspunktes ist die Rekombinationsaktivität der beiden Störstellen vertauscht.

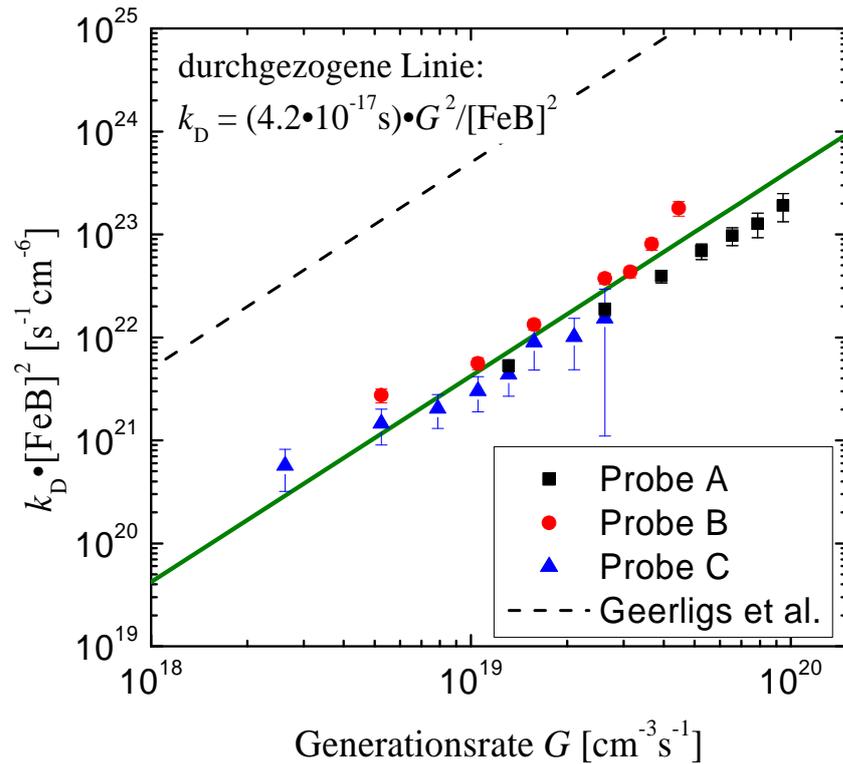


Abbildung 3.3.6: Dissoziationsrate normiert auf den Eisen-Bor-Paar-Gehalt in Abhängigkeit der Generationsrate. Die in der Literatur angegebene quadratische Abhängigkeit der Dissoziationsrate von der Generationsrate konnte bestätigt werden. Der Vorfaktor K ist, im Vergleich zum Wert von Geerligs et al. [48], um zwei Größenordnungen kleiner.

Die beleuchtungsabhängige Dissoziationsrate als Funktion der Generationsrate ist in Abbildung 3.3.6 gezeigt. Die Dissoziationsrate wird mit der Funktion $k_D = K \cdot G^2 / [\text{FeB}]^2$ beschrieben [40, 48]. Die quadratische Abhängigkeit von der Generationsrate wird durch den in Abschnitt 3.2.2 angesprochenen doppelten Elektroneneinfang, der zur Dissoziation nötig ist, begründet [48]. $[\text{FeB}]$ beschreibt die Konzentration der Eisen-Bor-Paare, die, bei vollständiger Assoziation, der interstitiellen Eisenkonzentration (Tabelle 3.3.1) entspricht. Der in dieser Arbeit bestimmte Vorfaktor $K = 4.2 \cdot 10^{-17} \text{ s}$ ist um zwei Größenordnungen kleiner als der in der Literatur angegebene ($K_{\text{Literatur}} = 5 \cdot 10^{-15} \text{ s}$ [48]). Diese Abweichung kann mit den unterschiedlichen Probeneigenschaften erklärt werden. Würde anstelle der Generationsrate die Rekombinationsrate pro Eisenatom aufgetragen, wird keine Abweichung erwartet. Praktisch ist es jedoch schwierig die Rekombination pro Eisenatom zu bestimmen, weil noch andere lebensdauerbegrenzende Defekte (weite-

re Verunreinigungen, Gitterdefekte, Oberflächenrekombination) in der Probe vorhanden sind. Diese weiteren Einflüsse auf die Lebensdauer werden mit dem Lebensdauerwert τ_{other} beschrieben. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Proben lief ein Großteil der Rekombination über andere Störstellen ab (d. h. der τ_{other} -Wert war klein). Deshalb führt die Darstellung der Dissoziationsrate über der Generationsrate zu einer Unterschätzung der Dissoziationsrate im Vergleich zum Literaturwert. Um den Einfluss dieses systematischen Fehlers auf den Vorfaktor K zu umgehen, müssten Messungen an Proben mit hohem τ_{other} -Wert⁶ durchgeführt werden.

3.3.3 Reaktion in kodotiertem n-Silizium

In kodotiertem n-Silizium liegt das Fermi-Niveau über dem Niveau des interstitiellen Eisens. Die Eisen-Störstelle ist mit Elektronen besetzt. Durch Emission von Ladungsträgern aus der Störstelle kommt es zur Umladung des interstitiellen Eisens und die Eisen-Akzeptor-Paar-Reaktion wird möglich (Abschnitt 3.2.3). Eine zeitabhängige Lebensdauerermessung im n-Bereich der kodotierten Probe D ist in Abbildung 3.3.7 gezeigt. Die charakteristische Lebensdaueränderung durch die Eisen-Akzeptor-Paar-Reaktion (vergleiche Abschnitt 3.1.2 Abbildung 3.1.3) konnte beobachtet werden. Die Lebensdauerermessung erfolgte über drei aufeinander folgende Zyklen und zeigt die vollständige Reversibilität der Reaktion. Unter den verwendeten Messbedingungen und der charakteristischen Kinetik kann die Anwesenheit, bzw. die Aktivierung anderer in der Literatur beschriebener Defekte, wie Chrom-Bor-Paare [59] und Kupfer-Präzipitate [60] ausgeschlossen werden.

Bestimmung der interstitiellen Eisenkonzentration in kodotiertem n-Silizium Die Untersuchungen in beleuchtetem p-Silizium haben gezeigt, dass die Anzahl der assoziierten Eisen-Bor-Paare mit steigender Elektronendichte fällt. Daher wird die durch Lebensdauerermessungen bestimmte, interstitielle Eisenkonzentration in kodotiertem n-Silizium unterschätzt. Die durch n-Dotierung eingebrachte Elektronendichte führt dazu, dass die Dissoziationsrate k_D steigt und nur noch ein Teil des interstitiellen Eisens zu Eisen-Bor-Paaren assoziiert. Der interstitielle Eisengehalt der Probe D wurde mittels QSSPC-Lebensdauerermessung im p-Bereich zu $[Fe_i] = 6.9 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ und im n-Bereich zu $[Fe_i] = 4.5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt. Die Unterschätzung des Eisengehaltes hat jedoch

⁶Messungen an Proben, deren Lebensdauer nur durch die Präsenz von Eisen bestimmt wird ($\tau_{other} \gg \tau_{FeB}$).

keinen Einfluss auf die Kinetik der Reaktion und wirkt sich nicht auf die im Folgenden vorgestellte Akzeptordichtenbestimmung aus.

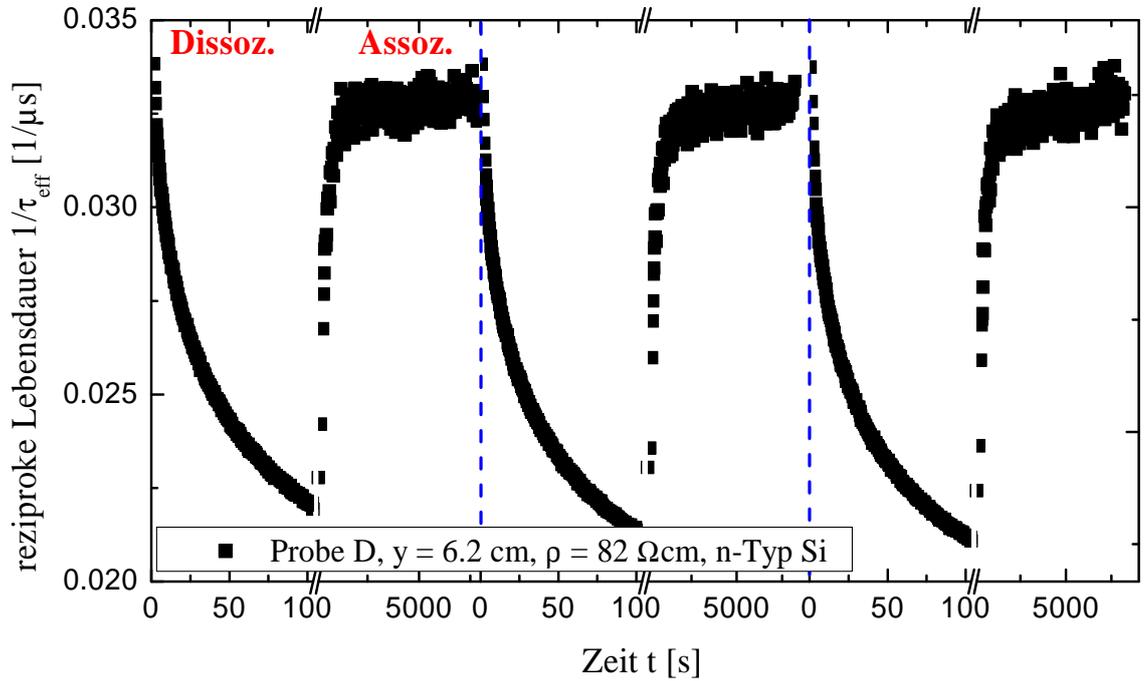


Abbildung 3.3.7: Zeitabhängige Lebensdauerermessung im n-Bereich der kodotierten Probe D. Dissoziation und Assoziation der Eisen-Bor-Paare ist vollkommen reversibel und wurde über drei aufeinander folgende Zyklen beobachtet.

Akzeptordichtebestimmung in kodotiertem n-Silizium Aus der Eisen-Akzeptor-Assoziationskinetik kann die Akzeptordichte bestimmt werden [61, 62]. Dazu wird eine Exponentialfunktion an den zeitlichen Verlauf der Assoziation angepasst. Der Exponent entspricht der Assoziationszeitkonstante τ_{assoc} , mit der dann die Akzeptorkonzentration N_A berechnet werden kann [32, 61]:

$$N_A = \frac{\epsilon\epsilon_0 k_B}{q^2} \frac{T}{\tau_{assoc} D_{Fe}(T)} = \frac{5.7 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}}{\tau_{assoc}} T \exp\left[\frac{E_m}{k_B T}\right]. \quad (3.3.3)$$

ϵ ist dabei die relative Permittivität des Siliziums, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante, k_B die Boltzmann-Konstante, q die Elementarladung, $D_{Fe}(T)$ die Diffusionskonstante (Gleichung 3.1.1) und E_m die Migrationsenergie des interstitiellen Eisens. Gleichung 3.3.3 wurde bisher nur in p-Silizium angewandt [21, 63].

Die Migrationsenergie E_m des interstitiellen Eisens (Fe_i^+) wird in der Literatur für p-Silizium mit $E_{m,\text{Fe}_i^+} = 0.66 \text{ eV}$ angegeben [32]. In n-Silizium findet die Eisen-Akzeptor-Paar-Assoziation auch in Dunkelheit während der ständigen Umladung des interstitiellen Eisens von neutral zu positiv statt. Dies führt zu einer Netto-Ladung des interstitiellen Eisens, die sich mit steigender Elektronendichte von positiv (Fe_i^+) zu neutral (Fe_i^0) verschiebt. Die Migrationsenergie für neutrales interstitielles Eisen wird mit $E_{m,\text{Fe}_i^0} = 0.8 \text{ eV}$ angegeben [40, 47]. In kodotiertem n-Silizium sollte die Migrationsenergie des interstitiellen Eisens zwischen den beiden Literaturwerten liegen. Je höher die n-Dotierung wird, desto mehr nähert sich die Migrationsenergie dem Wert $E_{m,\text{Fe}_i^0} = 0.8 \text{ eV}$. Um die Akzeptordichtebestimmung in kodotiertem n-Silizium durchführen zu können, muss die Elektronendichte und die dazugehörige Migrationsenergie bekannt sein. In dieser Arbeit wurden alle Messungen der Eisen-Akzeptor-Paare in n-Silizium an Querschnitten verschiedener Kristalle durchgeführt (Probe D, Probe E). Diese Proben sind nicht geeignet, um der Migrationsenergie eine Elektronendichte zuzuordnen, da die Elektronendichte stark von der Ingot-Höhe abhängt und die Ortsbestimmung der verwendeten Messgeräte dafür zu ungenau ist. Daher wird in dieser Arbeit eine mittlere Migrationsenergie bestimmt, die für den gesamten n-Bereich der Proben angenommen wird.

Bei der Bestimmung der Assoziationszeitkonstanten τ_{assoc} muss auch in kodotiertem n-Silizium Gleichung 3.3.2 verwendet werden, da sonst die Überlagerung von Dissoziation und Assoziation nicht beachtet wird und die Assoziationszeitkonstante stark unterschätzt wird. Dazu wurde der im p-bestimmte Eisengehalt als Bezugswert für den n-Bereich genutzt, um die zeitliche Veränderung des relativen Eisengehalts zu bestimmen. Bei bekanntem Eisengehalt kann so sowohl die Dissoziationsrate, als auch die Assoziationsrate berechnet werden. In einer n-Probe mit unbekanntem Eisengehalt ist die Bestimmung der Raten so nicht möglich. Hierbei müsste die Dissoziationsrate zuvor anhand der Messungen an beleuchtetem p-Silizium für die vorliegende Elektronendichte bestimmt werden und bei der Anpassung von Gleichung 3.3.2 konstant gehalten werden.

Zur Bestimmung der blockhöhenabhängigen Akzeptorkonzentration wurden zeitabhängige Lebensdauer messung an verschiedenen Blockhöhen durchgeführt. Aus dem zeitlichen Verlauf der Assoziation wurde die Assoziationsrate (bzw. der Kehrwert: die Assoziationszeitkonstante) nach Gleichung 3.3.2 bestimmt. Die experimentell bestimmte Akzeptorkonzentration (Gleichung 3.3.3) wurde mit der theoretischen Konzentrationsverteilung nach Scheil [64, 65] verglichen. Die beste Übereinstimmung mit der theoretisch erwarteten Akzeptorkonzentration wurde mit einer Migrationsenergie von $E_{m,n-Typ} = 0.71 \text{ eV}$ erreicht. Diese Energie liegt im erwarteten Intervall ($0.66 - 0.8 \text{ eV}$) und bestätigt die

Annahme, dass das interstitielle Eisen nur noch einen Teil der Zeit im positiv geladenen Zustand vorliegt.

In Abbildung 3.3.8 sind die nach der Scheil-Gleichung erwarteten Dotierkonzentrationen von Bor (B) und Phosphor (P), sowie die experimentell bestimmten höhenabhängigen Bor-Konzentrationen (LD-Mess.) dargestellt. Die Netto-Dotierung (gestrichelte Linie) wurde aus den berechneten Bor- und Phosphor-Konzentrationen bestimmt. Zum Vergleich wurde aus dem mittels Vier-Spitzen-Messung bestimmten spezifischen Widerstand die Dotierkonzentration berechnet (Vierecke). Dabei wurde zur Bestimmung der Ladungsträgermobilitäten das Modell von Klaassen [23, 24] verwendet. Die dazu benötigten Ladungsträger- und Dotandendichten wurden mithilfe der Scheil-Gleichung mit den Segregationskoeffizienten für Bor $S_B = 0.8$ und Phosphor $S_P = 0.35$ [66] bestimmt.

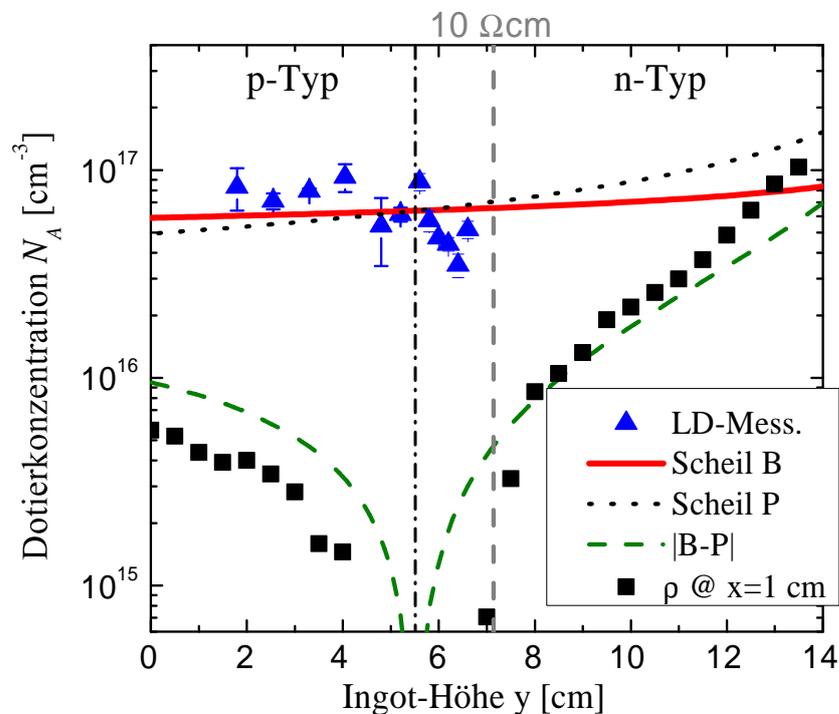


Abbildung 3.3.8: Berechnete (durchgezogene rote Linie) und gemessene (Dreiecke) Bor-Konzentration. Die berechnete Netto-Dotierung ist gestrichelt eingezeichnet. Zum Vergleich der theoretischen und der gemessenen Dotierkonzentration wurde der mittels Vier-Spitzen-Messung bestimmte spezifische Widerstand ρ in eine Dotierkonzentration umgerechnet (schwarze Vierecke).

Die Scheil-Gleichung beschreibt die Segregation im Gleichgewichtszustand. Bei der in-

dustriellen Kristallisation kann nicht von einem Gleichgewichtszustand zwischen Schmelze und Kristall ausgegangen werden. Daher treten Abweichungen zwischen der berechneten (gestrichelte Linie Abbildung 3.3.8) und der gemessenen (Vierecke) Dotierkonzentration auf. Die mittels Lebensdauerermessung bestimmte Bor-Konzentration liegt dennoch sowohl im p-Typ, als auch im n-Typ-Bereich des Ingots in der Größenordnung der theoretisch berechneten Konzentration. Bei einem spezifischen Widerstand von $\rho = 10 \Omega\text{cm}$ (vertikale gestrichelte Linie in Abbildung 3.3.8) überwiegt in Probe D die Dissoziationsreaktion (Gleichung 3.1.4), die Eisen-Akzeptor-Paar-Reaktion ist nicht mehr messbar. Der Einfluss der Absolutkonzentration der Dotanden auf die Stabilität der Eisen-Akzeptor-Paare wird in dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

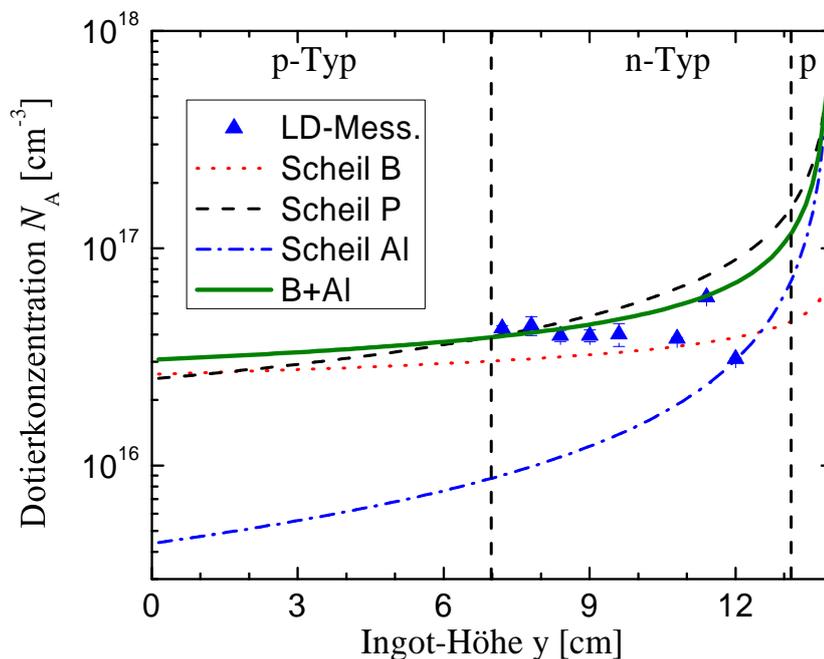


Abbildung 3.3.9: Berechnete und mittels Lebensdauerermessung bestimmte Akzeptorkonzentration der Probe E bei $x = 13 \text{ cm}$. p- und n-Bereich sind gekennzeichnet.

Abbildung 3.3.9 zeigt die nach der Scheil-Gleichung berechnete und mittels Lebensdauer gemessene Akzeptorkonzentration im n-Typ-Bereich der Probe E. In dieser Probe gibt es zwei verschiedene Akzeptoren: Bor und Aluminium. Das interstitielle Eisen kann dementsprechend mit Bor oder Aluminium Paare bilden. Die Messpunkte (LD-Mess.) geben diesen Sachverhalt wieder: Die mittels Lebensdauerermessung bestimmte Akzeptorkonzentration stimmt mit der berechneten Akzeptorkonzentration (B+Al) gut überein. Die Abweichung bei $y = 12 \text{ cm}$ könnte durch die steigende Aluminiumkonzentration ver-

ursacht werden. Es ist denkbar, dass bei hohen Aluminiumkonzentrationen die Eisen-Aluminium-Reaktion bevorzugt abläuft und deshalb nur die Aluminiumkonzentration bei der Lebensdaueremessung bestimmt wird.

3.4 Temperatur- und beleuchtungsabhängige Eisen-Akzeptor-Paar-Reaktion

Sowohl Beleuchtung als auch Temperaturerhöhung führen zum Anstieg der Überschussladungsträgerdichte im Silizium. Dies führt zum Anstieg der Dissoziationsrate (Gleichung 3.1.4) und damit zu einem temperatur- und beleuchtungsabhängigen relativen interstitiellen Eisengehalt im Gleichgewicht. Temperaturabhängige Messungen erlauben die Bestimmung der Aktivierungsenergien des interstitiellen Eisens bei Anwesenheit verschiedener Akzeptoren. Zu Beginn werden die temperatur- und beleuchtungsabhängigen Lebensdaueremessungen anhand einer Bor-dotierten Probe (Probe B, Tabelle 3.3.1) ausführlich diskutiert.

3.4.1 Reaktion in Bor-dotiertem Silizium

Eine Temperaturerhöhung führt zum Anstieg der Elektronendichte und damit zur Steigerung der Dissoziationsreaktion (Abschnitt 3.2.2). Dies bewirkt eine Verschiebung des Gleichgewichts (Gleichung 3.1.4) zum interstitiellen Eisen. Erst bei einer Temperatur von 200 °C sind alle Eisen-Bor-Paare dissoziiert [27]. Der zeitliche Verlauf des relativen interstitiellen Eisengehaltes für verschiedene Temperaturen ist in Abbildung 3.4.1a gezeigt. Die verschiedenen Temperaturen wurden mit einer Heizplatte, die anstelle des Messtischs unter dem MWPCD-Messkopf angebracht wurde, eingestellt. Bei einer Temperatur von 30 °C assoziiert das gesamte interstitielle Eisen innerhalb einiger Stunden in Dunkelheit wieder zu Eisen-Bor-Paaren (schwarze Vierecke Abbildung 3.4.1a). Mit steigender Temperatur wird das Gleichgewicht der Reaktion mehr und mehr zum interstitiellen Eisen verschoben. Alle temperaturabhängigen Messungen wurden bei maximal 70 °C durchgeführt, um den Messkopf der MWPCD nicht zu beschädigen. Abbildung 3.4.1b zeigt die zeitliche Veränderung des relativen interstitiellen Eisengehalts bei verschiedenen Beleuchtungsintensitäten bei $T = 30\text{ °C}$. Auch hier wird das Gleichgewicht der Reaktion (Gleichung 3.1.4), wie schon in Abschnitt 3.3.2 gesehen, zum interstitiellen Eisen hin verschoben.

Mit steigender Temperatur und Beleuchtungsintensität nimmt die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichts zwischen interstitiellem Eisen und Eisen- Bor-Paaren ab. Dies ist im Falle der temperaturabhängigen Messungen auf den ersten Blick nicht verwunderlich. Eine Temperaturerhöhung führt zu erhöhter Diffusivität des interstitiellen Eisens, was eine Beschleunigung des Prozesses bewirkt. Die beleuchtungsabhängigen Messungen weisen jedoch darauf hin, dass noch ein weiterer, von der Temperatur unabhängiger, Beschleunigungsprozess vorliegen muss. Simulationen zeigen, dass bei gleichbleibender Assoziationsrate ein Anstieg der Dissoziationsrate zum schnelleren Erreichen des Gleichgewichts führt. Sowohl bei Temperaturerhöhung als auch bei Beleuchtung wird die Dissoziationsrate erhöht.

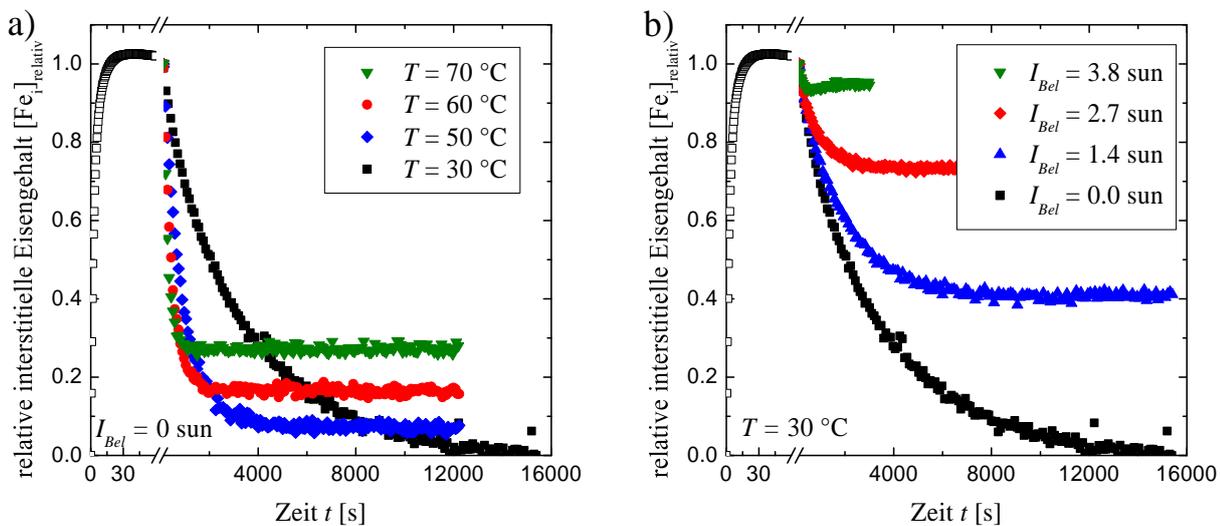


Abbildung 3.4.1: Zeitlicher Verlauf des relativen interstitiellen Eisengehaltes $[Fe_i]_{relativ}$ bei (a) verschiedenen Temperaturen und (b) verschiedenen Beleuchtungsintensitäten. Der Verlauf der Dissoziationsreaktion ist für die Messung bei 30 °C (a), bzw. bei $I_{Bel} = 0\text{ sun}$ (b) angegeben.

Aus den zeitlichen Verläufen der Assoziationsreaktion wurde, wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, nach Gleichung 3.3.2 die Assoziationsrate und Dissoziationsrate bestimmt. Abbildung 3.4.2 zeigt die Assoziationsrate in Abhängigkeit der inversen Temperatur (a) und der Beleuchtungsintensität (b). Aus der Arrhenius-Darstellung der Assoziationsrate in Abbildung 3.4.2a kann die Aktivierungsenergie E_a des interstitiellen Eisens bestimmt werden. Die Aktivierungsenergien der verschiedenen Akzeptoren sind in Abschnitt 3.4.2 zusammengestellt. Abbildung 3.4.2b zeigt, dass die Assoziationsrate nicht von der Beleuchtungsintensität abhängt. Die leichten Schwankungen werden durch den Wechsel der

Messposition verursacht. Weiterhin ist die Erhöhung der Assoziationsrate mit steigender Temperatur zu sehen.

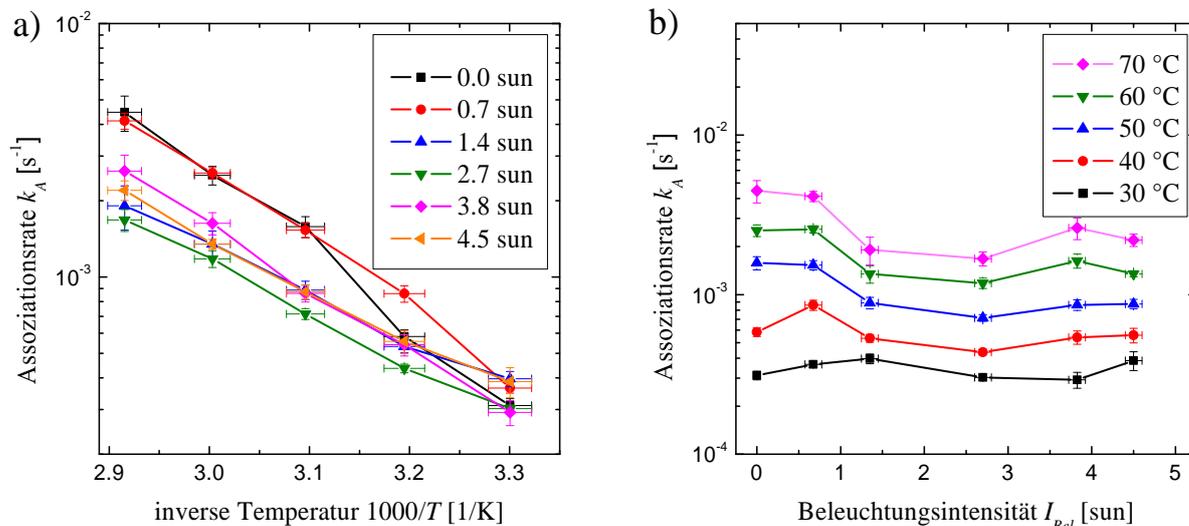


Abbildung 3.4.2: Assoziationsrate k_A über (a) der inversen Temperatur $1/T$ bei verschiedenen Beleuchtungsintensitäten I_{Bel} und (b) der Beleuchtungsintensität bei verschiedenen Temperaturen.

Der Verlauf der Dissoziationsrate k_D über der Temperatur und der Beleuchtungsintensität ist in Abbildung 3.4.3 gezeigt. Die Anstiege der Geraden in Abbildung 3.4.3a flachen immer mehr ab. Das heißt, dass mit steigender Beleuchtungsintensität keine Temperaturabhängigkeit der Reaktion zu beobachten ist und die bestimmte Aktivierungsenergie der Dissoziationsreaktion gegen null geht. Ohne Beleuchtung wird der Anstieg der Dissoziationsrate nur von der Temperatur bestimmt (schwarze Vierecke Abbildung 3.4.3a). Dieser durch Temperaturerhöhung erzeugte Anstieg der Dissoziationsrate wird von der durch Beleuchtung erzeugten Dissoziationsrate überlagert. Ab einer bestimmten Beleuchtungsintensität überwiegt die durch Beleuchtung erzeugte Dissoziation so stark, dass der Temperatureinfluss nicht mehr sichtbar ist. Die Abhängigkeit der Dissoziationsrate von der Beleuchtungsintensität ist in Abbildung 3.4.3b gezeigt. Die Dissoziationsrate ist stark von der Beleuchtung abhängig. Die Dissoziationsrate steigt mit steigender Temperatur. Bei hohen Temperaturen verschwindet die Beleuchtungsabhängigkeit.

Bei der Assoziation diffundiert ein positiv geladenes interstitielles Eisen zum Bor. Dieser für die Assoziation notwendige Prozess ist unabhängig von der eingestellten Beleuchtung (Abbildung 3.4.2b). Bei der Dissoziation hingegen ist ein zweifacher Elektroneneinfang zur Spaltung der Eisen-Bor-Paare notwendig (Abschnitt 3.2.2), was die beobachtete

Abhängigkeit der Dissoziationsrate von der Beleuchtungsintensität erklärt (Abbildung 3.4.3b).

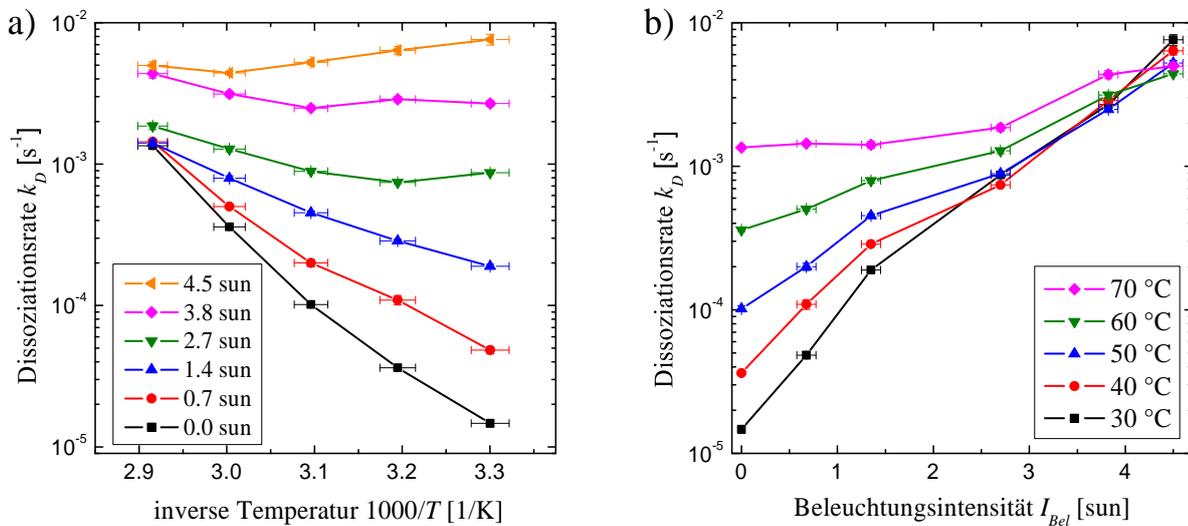


Abbildung 3.4.3: Dissoziationsrate k_D über (a) der inversen Temperatur $1/T$ bei verschiedenen Beleuchtungsintensitäten I_{Bel} und (b) der Beleuchtungsintensität bei verschiedenen Temperaturen.

Der relative interstitielle Eisengehalt im Gleichgewicht wird von Assoziationsrate und Dissoziationsrate bestimmt. Abbildung 3.4.4 zeigt den relativen interstitiellen Eisengehalt im Gleichgewicht über der Temperatur für verschiedene Beleuchtungsintensitäten. Bei kleinen Beleuchtungsintensitäten (bis 1.4 sun) steigt der relative interstitielle Eisengehalt wie erwartet mit steigender Temperatur. Ab einer Beleuchtungsintensität von 2.7 sun fällt der relative interstitielle Eisengehalt mit steigender Temperatur. Dieses Verhalten kann mit Blick auf die Temperaturabhängigkeit der Assoziationsrate (Abbildung 3.4.2a) und Dissoziationsrate (Abbildung 3.4.3a) erklärt werden. Der Temperaturverlauf der Assoziation ist unabhängig von der Beleuchtungsintensität. Die Dissoziationsreaktion hingegen verliert mit steigender Beleuchtungsintensität ihre Temperaturabhängigkeit. Bei kleinen Beleuchtungsintensitäten (bis 1.4 sun) überwiegt, trotz steigender Assoziationsrate, die Dissoziationsreaktion - der relative interstitielle Eisengehalt im Gleichgewicht nimmt zu. Bei größeren Beleuchtungsintensitäten bleibt die Dissoziationsrate jedoch mit steigender Temperatur annähernd konstant (Abbildung 3.4.3a). Die Assoziationsrate hingegen steigt mit steigender Temperatur (Abbildung 3.4.2a). Dies führt zur verstärkten Assoziation der Eisen-Bor-Paare und damit zur Verringerung des relativen interstitiellen Eisengehaltes im Gleichgewicht. Im Falle gleicher Dissoziations- und

Assoziationsrate wird, unabhängig von der Temperatur, ein relativer interstitieller Eisengehalt im Gleichgewicht von 0.5 erreicht. Unterhalb dieser Grenze steigt der relative interstitielle Eisengehalt mit steigender Temperatur an, oberhalb fällt er mit steigender Temperatur.

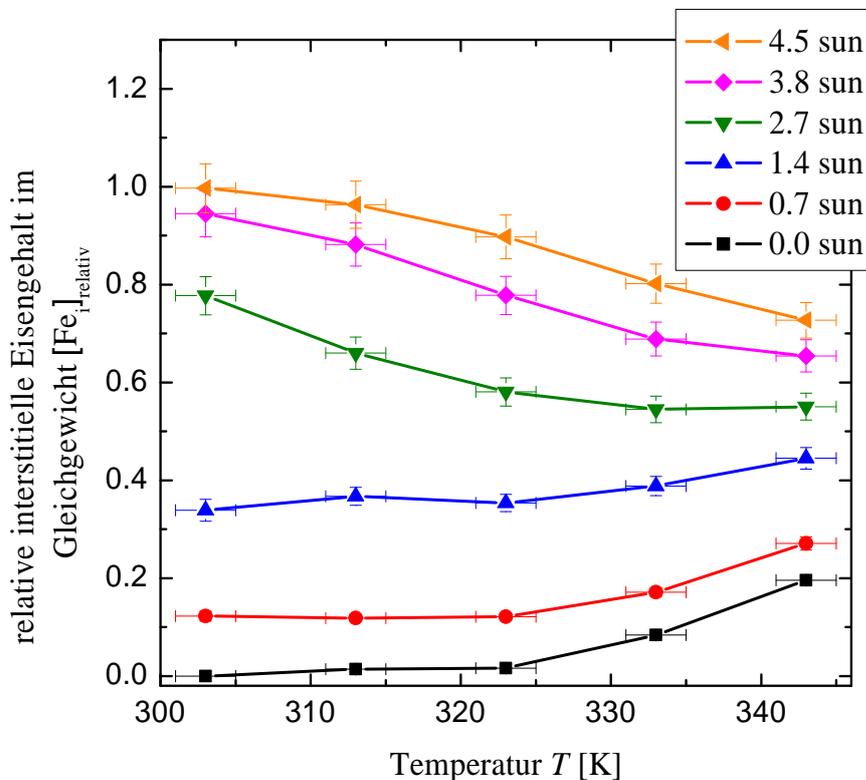


Abbildung 3.4.4: Relativer interstitieller Eisengehalt $[\text{Fe}_i]_{\text{relativ}}$ im Gleichgewicht für verschiedene Beleuchtungsintensitäten über der Temperatur T . Bei einer Beleuchtungsintensität von 2.7 sun nimmt der relative interstitielle Eisengehalt im Gleichgewichtszustand mit steigender Temperatur ab.

3.4.2 Aktivierungsenergie bei Anwesenheit verschiedener Akzeptoren

Anhand der temperaturabhängigen Messungen der Assoziationskinetik bei verschiedenen Temperaturen kann die Aktivierungsenergie E_a der Assoziations- sowie der Dissoziationsreaktion bestimmt werden. Dazu wird an die Arrheniusdarstellungen der Assoziationsrate (Abbildung 3.4.2a) und Dissoziationsrate (Abbildung 3.4.3a) eine Ausgleichsgerade angelegt. Die Aktivierungsenergie des jeweiligen Prozesses berechnet sich aus dem

Produkt des Anstieges m der angepassten Gerade und der Boltzmann-Konstante k_B .

Die Anpassung von Gleichung 3.1.4 an den zeitlichen Verlauf des relativen interstitiellen Eisengehaltes erlaubt die gleichzeitige Bestimmung von Assoziations- und Dissoziationsrate. Demzufolge kann auch die Aktivierungsenergie der beiden Prozesse aus den temperaturabhängigen Assoziationsverläufen bestimmt werden. Aus der temperaturabhängigen Assoziationsreaktion wird die Aktivierungsenergie des positiv geladenen interstitiellen Eisens bestimmt; aus der temperaturabhängigen Dissoziationsreaktion die Aktivierungsenergie des neutralen interstitiellen Eisens [47].

Ursache für den Unterschied der Aktivierungsenergien sind die unterschiedlichen Radien des Eisen-Atoms (Fe_i^0) und des Eisen-Ions (Fe_i^+), welche verschiedene elastische Spannungen und Polarisierungen im Kristallgitter verursachen. Theoretische Berechnungen erwarten einen Unterschied der Aktivierungsenergien von 0.26 eV zwischen Fe_i^+ und Fe_i^0 [67]. Die höhere Aktivierungsenergie von neutralem interstitiellen Eisen wurde experimentell von Takahashi et al. [47] durch Diffusionsemessungen von interstitiellem Eisen in n-Silizium nachgewiesen.

Die verwendeten Proben mit den Akzeptoren Aluminium, Gallium und Indium wurden von W. Zulehner gewachsen. Die Aluminium-dotierte Probe wurde im FZ-Verfahren, die Gallium- und Indium-dotierte Probe im CZ-Verfahren hergestellt.

Aktivierungsenergie der Assoziation Die Arrhenius-Darstellung der Assoziationsrate ist exemplarisch für die Eisen-Bor-Reaktion in Abbildung 3.4.2a gezeigt. Die Assoziationsrate ist, für alle untersuchten Akzeptoren, nicht von der Beleuchtungsintensität abhängig. Deshalb wurden die bei verschiedenen Beleuchtungsintensitäten bestimmten Aktivierungsenergien gemittelt. Die in dieser Arbeit bestimmten und die in der Literatur bekannten Aktivierungsenergien der Eisen-Akzeptor-Paar-Assoziation sind in Tabelle 3.4.1 aufgeführt.

Die bestimmte Aktivierungsenergie des interstitiellen Eisens liegt in Bor-dotierten Wafern im Bereich der Literaturwerte. Für die Akzeptoren Aluminium und Gallium liegt die bestimmte Aktivierungsenergie unterhalb der Literaturwerte. Die Abweichung von den Literaturwerten kann durch die verschiedenen Kristallationsmethoden⁷ und den damit unterschiedlichen Kristall-Verspannungen erklärt werden.

⁷Die Aluminium-Probe in [69] wurde durch Dotierung der Schmelzzone mit dem „zone leveling“-Verfahren hergestellt. Bei der Gallium-Dotierung wurde zunächst Gallium über die Gasphase in einer geschlossenen Quarzampulle in einen Siliziumstab eindiffundiert. Danach wurde der Siliziumstab im FZ-Verfahren kristallisiert.

Tabelle 3.4.1: Aktivierungsenergie E_a der Assoziationsreaktion für verschiedene Akzeptoren. Die in dieser Arbeit bestimmten Aktivierungsenergien E_a sind den in der Literatur vorhandenen Werten $E_{a \text{ Literatur}}$ gegenübergestellt.

Akzeptor	E_a [eV]	$E_{a \text{ Literatur}}$ [eV]	Ref.
Bor	0.47 ± 0.08	$0.45 - 0.68$	[28, 40, 68–73]
Aluminium	0.27 ± 0.03	0.7	[69]
Gallium	0.25 ± 0.03	0.47	[69]
Indium	0.38 ± 0.07	/	/

Aktivierungsenergie der Dissoziation Die Arrhenius-Darstellung der Dissoziationsrate ist exemplarisch für die Eisen-Bor-Reaktion in Abbildung 3.4.3a gezeigt. Der temperaturabhängige Verlauf der Dissoziationsrate ist stark von der Beleuchtung abhängig. Mit steigender Beleuchtungsintensität fällt die Aktivierungsenergie der Dissoziationsreaktion. Dies ist für die verschiedenen Akzeptoren in Abbildung 3.4.5 dargestellt. Die Aktivierungsenergie der Dissoziationsreaktion für Bor wird in der Literatur mit $0.8 - 1.17$ eV angegeben [40, 47, 74]. Die beleuchtungsabhängige Untersuchung der Dissoziationsreaktion wurde in dieser Arbeit zum ersten Mal durchgeführt.

Die Aktivierungsenergie der Dissoziationsreaktion liegt für die Akzeptoren Bor, Indium und Gallium im Bereich von 1.2 eV. Die Aktivierungsenergie in Aluminium-dotiertem Silizium liegt bei 0.77 eV. Bei Beleuchtung nimmt die Aktivierungsenergie der Dissoziationsreaktion immer mehr ab. Bei Beleuchtungsintensitäten von knapp 4 sun beträgt die Aktivierungsenergie nur noch ca. 0.2 eV. Dieses Verhalten weist auf die in Abschnitt 3.2.2 beschriebene rekombinations-unterstützte Defektreaktion (REDR) hin. Der Dissoziationsprozess geschieht durch einen zweifachen Elektroneneinfang, wobei das erste Elektron zur Umladung des interstitiellen Eisens und das zweite Elektron zur Diffusion des interstitiellen Eisens führt. Die durch Beleuchtung vergrößerte Überschussladungsträgerdichte führt zu erhöhter Rekombination über die Störstelle des interstitiellen Eisens. Die dabei frei werdende Energie vermindert die Aktivierungsenergie der Diffusion des neutralen interstitiellen Eisens. Die zweite von Geerligs et al. [48] angegebene Möglichkeit, die Coulombabstoßung durch eine negative Ladung des interstitiellen Eisens, kann die experimentellen Daten nicht erklären.

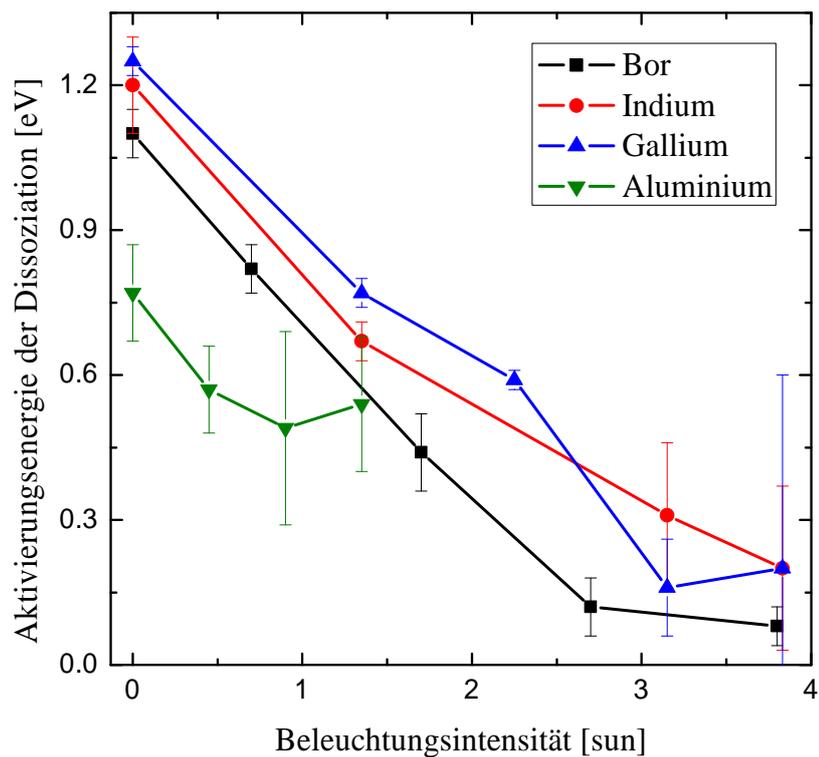


Abbildung 3.4.5: Experimentell bestimmte Aktivierungsenergie der Dissoziationsreaktion in Abhängigkeit der Beleuchtungsintensität der verschiedenen Akzeptoren.

4 Licht-induzierte Degradation in Silizium

Bor-dotierte Solarzellen degradieren unter Beleuchtung. Dies führt zu einem Wirkungsgradverlust um bis zu 2 % absolut [75]. Der Defekt wurde erstmals 1973 von Fischer und Pschunder in Bor-dotiertem CZ-Material beschrieben [76]. Seitdem wurde eine Vielzahl von Defektmodellen vorgeschlagen und anhand der experimentellen Ergebnisse weiterentwickelt [77–86]. Trotzdem ist die zugrundeliegende Defektstruktur weiterhin umstritten [87]. Im Rahmen der Untersuchungen an Eisen-Akzeptor-Paaren (Kapitel 3) wurde in dieser Arbeit Indium-dotiertes Silizium untersucht. Dabei viel auf, dass auch Indium-dotiertes Silizium während Beleuchtung degradiert. Die Entdeckung der Licht-induzierten Degradation (LID) in Indium-dotierten Wafern lieferte die Idee für ein neues, von den vorhergehenden völlig entkoppeltes, Defektmodell [88]. In diesem Kapitel werden das entworfene Degradationsmodell (Abschnitt 4.3) und die zeitabhängigen Lebensdauerermessungen an Indium-dotiertem Silizium (Abschnitt 4.2) vorgestellt, sowie ein Bezug zu in den 1970'er Jahren durchgeführten Messungen an mit Elektronen bestrahltem Silizium hergestellt (Abschnitt 4.4). In Abschnitt 4.5 wird gezeigt, dass der in dieser Arbeit vorgeschlagene Defekt, der die Licht-induzierte Degradation verursacht, der P-Linie im Photolumineszenz (PL)-Spektrum Indium-dotierter Proben [89] entspricht. Zu Beginn des Kapitels erfolgt eine Simulation der Lebensdaueränderung durch Temperaturerhöhung um den Einfluss der Temperaturänderung während der Messung abzuschätzen (Abschnitt 4.1).

4.1 Einfluss kleiner Temperaturänderungen auf die Lebensdauer

Die Messung der Lebensdaueränderung während Beleuchtung erfolgt mit der MWPCD. Dabei wird zur Beleuchtung der MWPCD-Laser mit maximaler Leistung verwendet.

Der Messzyklus besteht immer aus 200 Laserpulsen mit Maximalleistung (Beleuchtung), Lebensdauermessung, Beleuchtung, und so weiter. Vor allem während der Beleuchtung mit maximaler Laserleistung kommt es zur Erwärmung der Probe. Im Folgenden wird die Erwärmung der Probe und die damit verbundene Lebensdaueränderung untersucht, sowie der Einfluss der Temperatur auf das Degradationsverhalten abgeschätzt.

4.1.1 Experimentell bestimmte Temperaturerhöhung während der zeitabhängigen MWPCD-Messung

Zur Untersuchung der Licht-induzierten Degradation muss die Probe dauerhaft beleuchtet werden. Die Defektaktivierung verläuft in zwei Stufen. Innerhalb der ersten ca. 1000 s der Beleuchtung erfolgt eine schnelle Degradation (schnelle Komponente), gefolgt von einer langsamen Degradation über ca. 48 h (langsame Komponente) [83]. Temperaturkorrigierte Messungen der offenen Klemmspannung (V_{oc}) zeigten keine schnelle Komponente der Licht-induzierten Degradation [90]. Um die physikalische Ursache der schnellen Komponente zu untersuchen, wurde der Einfluss des Temperaturanstiegs durch Beleuchtung mit dem Laser der MWPCD auf die Lebensdauer abgeschätzt.

Zur Temperaturmessung wurde ein Peltier-Element unterhalb des Anregungslasers auf der Rückseite eines Wafers befestigt ($d = 120 \mu\text{m}$). Der Temperaturanstieg mit steigender Messzeit ist in Abbildung 4.1.1 gezeigt. Die Temperatur wurde auf die Endtemperatur in °C normiert. Ein Temperaturanstieg von maximal 2 °C konnte während der ersten drei Stunden der Messung festgestellt werden. Dieser Temperaturanstieg ist unabhängig von der Anfangstemperatur (Anfangstemperaturen zwischen 25 °C und 28 °C wurden untersucht). An die experimentell ermittelten Temperaturwerte wurde die Funktion

$$T_n = A_1 \exp\left[-\frac{t}{b_1}\right] + A_2 \exp\left[-\frac{t}{b_2}\right] + 1 \quad (4.1.1)$$

angepasst (durchgezogene Linie Abbildung 4.1.1).

Die Zeit bis zur Einstellung der Gleichgewichtstemperatur wird von der lateralen thermischen Leitfähigkeit und der Wärmestrahlung des Siliziums bestimmt. In Abbildung 4.1.1 ist zu erkennen, dass die Temperatur der Probe am Anfang eine schnelle (innerhalb der ersten 200 s) und mit steigender Zeit eine langsame (Temperaturanstieg über 3 h) Erwärmung erfährt. Diese beiden Beiträge werden durch die zwei Exponentialfunktionen in Gleichung 4.1.1 beschrieben. Die schnelle Erwärmung wird durch die Temperaturer-

höhung in vertikaler Richtung (entlang der Probendicke) hervorgerufen. Die langsame Erwärmung wird durch die thermische Diffusion in horizontaler Richtung hervorgerufen. Mit steigender Temperatur der Probe nimmt die Abstrahlung an die Umgebung zu, bis sich ein Gleichgewicht zwischen abgestrahlter Wärmeleistung (über die Oberfläche) und eingebrachter Wärmeleistung (über den Laser) einstellt.

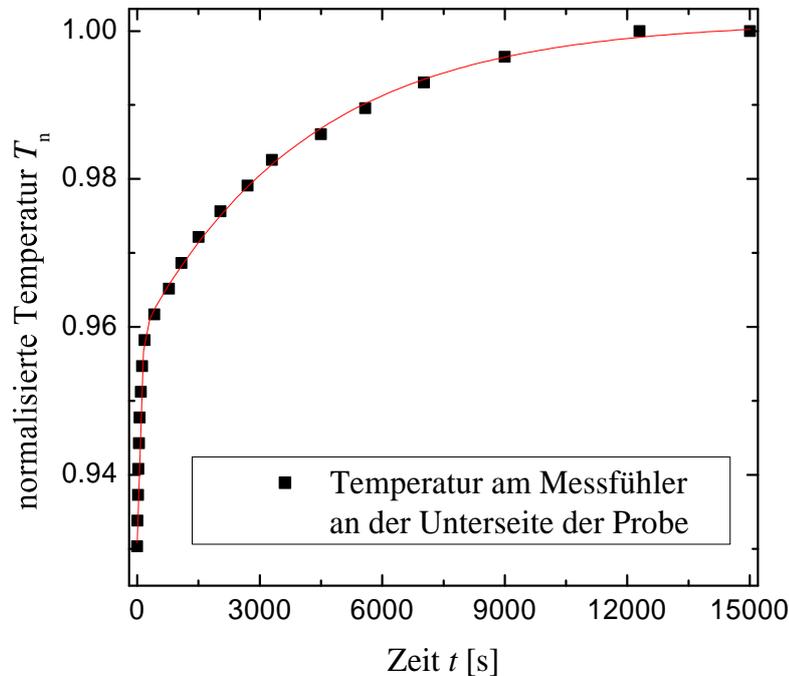


Abbildung 4.1.1: Temperaturänderung während der ersten vier Stunden der Messung. Die Temperatur ist auf den Endwert in °C normalisiert. Die Erwärmung stoppt nach ungefähr 12 000 s. Die durchgezogene Linie zeigt die Anpassung nach Gleichung 4.1.1.

Die Simulationssoftware COMSOL Multiphysics¹ wurde zur Simulation der schnellen Temperaturerhöhung benutzt. Abbildung 4.1.2 zeigt den simulierten Temperaturverlauf bei verschieden starker Einstrahlung einer 120 μm dicken und $0.12 \times 0.4 \text{ mm}^2$ großen Probe. Die Zeit zum Erreichen des thermischen Gleichgewichts hängt nicht von der verwendeten Beleuchtungsintensität ab (gestrichelte senkrechte Linie). Bei dickeren Proben (Einfügung in Abbildung 4.1.2) steigt die benötigte Zeit zum Einstellen des thermischen Gleichgewichts. Die simulierte Zeit einer 200 μm dicken Probe von $t = 150 \text{ s}$ zum Einstellen des thermischen Gleichgewichts in vertikaler Richtung (gestrichelte Linie in der

¹<http://www.comsol.com/>

Einfügung) stimmt gut mit dem experimentell bestimmten schnellen Temperaturanstieg von 180 s überein.

Die in Abbildung 4.1.2 angegebene Beleuchtungsintensität zum Erreichen eines Temperaturunterschiedes von 2°C ist um eine Größenordnung kleiner als die MWPCD-Laserleistung ($I_L = 8.5 \text{ kWm}^{-2}$). Dies wird durch die unterschiedliche Energieverteilung bzw. -verwendung in Experiment und Simulation hervorgerufen. Der Hauptteil der Laserenergie wird genutzt um Überschussladungsträger zu generieren. Nur ein Teil der eingestrahelten Leistung wird genutzt um die Probe zu erwärmen. Die eingebrachte Wärmeleistung der Simulation wird nur (von angenommenen Reflexionsverlusten abgesehen) zur thermischen Erwärmung der Probe genutzt. Die Generation von Ladungsträgern wird nicht beachtet. Deshalb wird in der Simulation die benötigte Wärmeleistung zur Temperaturerhöhung der Probe um 2°C unterschätzt.

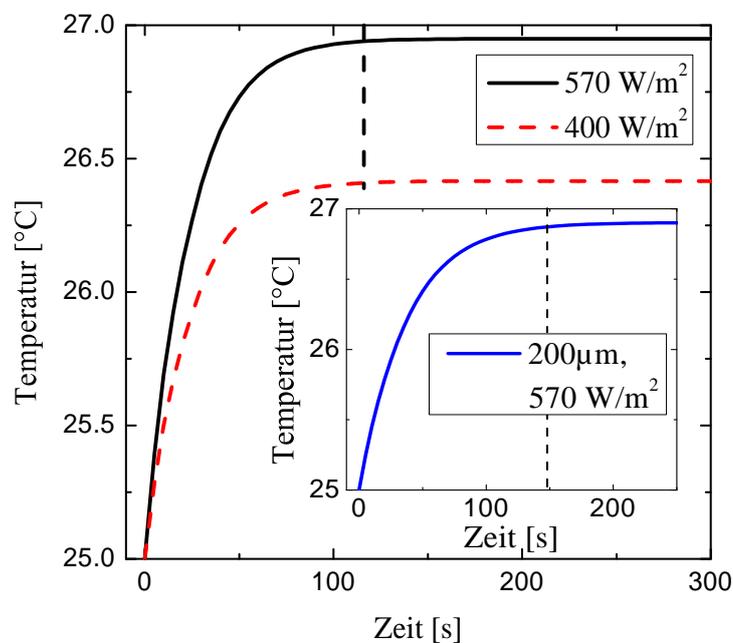


Abbildung 4.1.2: Simulierter Temperaturanstieg an der Rückseite einer Silizium-Probe durch Bestrahlung mit einem konstanten Wärmestrom. Die Einfügung zeigt die Simulation für eine Probendicke von $d = 200 \mu\text{m}$.

Die gemessene Lebensdauer gibt durch die Eindringtiefe der Mikrowellen den Mittelwert der Lebensdauer verschiedener Temperaturbereiche wieder. Die Eindringtiefe liegt bei den verwendeten Proben bei ca. $500 \mu\text{m}$. Der erhaltene Lebensdauerwert entspricht daher

der über die Probendicke gemittelten Lebensdauer. Im Folgenden wird angenommen, dass der verwendete MWPCD-Messablauf eine maximale Temperaturerhöhung von 2°C verursacht [91].

4.1.2 Simulation der Lebensdaueränderung bei 2°C Temperaturerhöhung

Zur Berechnung der temperaturabhängigen Lebensdauer ist es nötig, die Defektparameter der Störstelle zu kennen. Bisher ist es nur gelungen die Defektparameter mittels Anpassung des SRH-Modells (Abschnitt 1.2.3) an injektionsabhängige Lebensdauerermessungen zu bestimmen [92]. Deshalb wurden die Defektparameter variiert, um einen Überblick der Lebensdaueränderung für einen großen Parameterbereich zu erhalten. Die Lebensdauerberechnungen beachten alle in Abschnitt 1.1 eingeführten Rekombinationsmöglichkeiten, sowie die Temperaturabhängigkeit der Parameter [93].

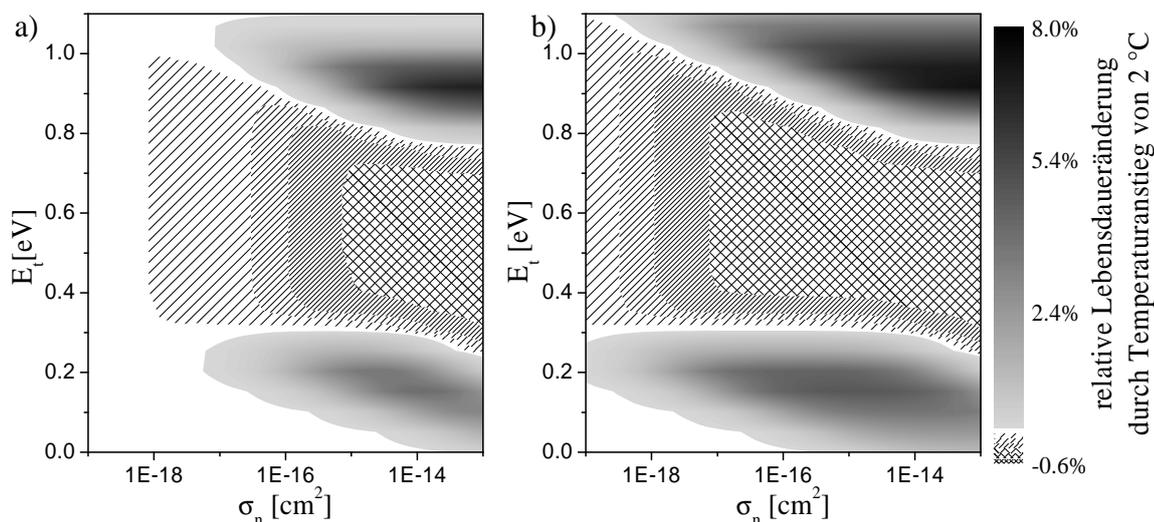


Abbildung 4.1.3: Berechnete Ladungsträgerlebensdaueränderung durch einen Temperaturanstieg von 2°C für verschiedene Trapenergien E_t und Elektronen-Einfangquerschnitte σ_n . Der Übergang von fallender Lebensdauer (schattierte Bereiche) zu steigender Lebensdauer ist durch weiße Bereiche gekennzeichnet. Konstante Parameter der Berechnung waren: der Löcher-Einfangquerschnitt $\sigma_p = 2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$, die Überschussladungsträgerdichte $\Delta n = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und die Dotierung $p_0 = 3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Außerdem hat die Trapdichte N_t einen Einfluss auf die Lebensdaueränderung: (a) $N_t = 1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, (b) $N_t = 1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Der Maßstab in (b) gilt für beide Diagramme.

Abbildung 4.1.3 zeigt die relative Lebensdaueränderung durch eine Temperaturerhöhung um 2°C (Startwert sind 26°C). Dabei wurde die Trapenergie E_t und der Elektronen-Einfangquerschnitt variiert. Der Löcher-Einfangquerschnitt wurde konstant gehalten. In Abhängigkeit der verwendeten Parameter ist sowohl eine Lebensdauererringerung um 0.6% , wie auch eine Lebensdauererhöhung um bis zu 8% möglich. Mit steigender Trapdichte wird die Lebensdaueränderung durch Temperaturerhöhung verstärkt (Abbildung 4.1.3b). Die Parameterbereiche ohne Lebensdaueränderung sind weiß gekennzeichnet.

Der berechnete Lebensdauerverlauf bei der experimentell bestimmten Temperaturcharakteristik während der Messung ist in Abbildung 4.1.4 gezeigt. Hierbei wurden die SRH-Parameter aus Abbildung 4.1.3 ausgewählt, die zur maximalen Lebensdaueränderung führen. Ein Lebensdaueranstieg (Abbildung 4.1.3b), sowie ein sehr kleiner Lebensdauerabfall (Abbildung 4.1.3a) sind möglich. Die unterschiedlichen Trapdichten N_t wurden genutzt um die Startwerte der Lebensdauer in einen plausiblen Bereich zu schieben.

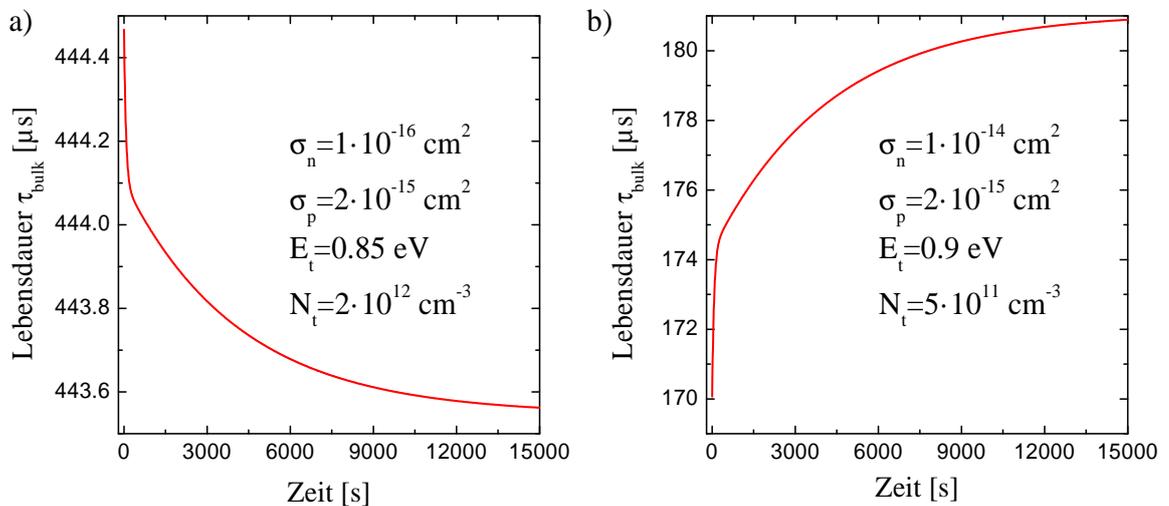


Abbildung 4.1.4: Berechneter Lebensdauerverlauf während des experimentell bestimmten Temperaturanstiegs (Abbildung 4.1.1) für verschiedene SRH-Parameter. Die Parameter wurden aus Abbildung 4.1.3 so gewählt, dass (a) die Lebensdauerabnahme und (b) die Lebensdauerzunahme maximal sind.

4.1.3 Einfluss der Temperaturerhöhung auf die schnelle Komponente der Licht-induzierten Degradation

Die Zeit zum Erreichen des Temperaturgleichgewichts liegt in der gleichen Größenordnung wie die Zeit zur Aktivierung der schnellen Komponente der Licht-induzierten Degradation. Abbildung 4.1.5 zeigt die Lebensdaueränderung während Beleuchtung einer p-CZ-Probe ($\rho = 3.5 \Omega\text{cm}$, $[\text{O}_i] = 10.5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$) über einen Zeitraum von vier Stunden. Innerhalb dieses Zeitraums wird zum einen das thermische Gleichgewicht erreicht (Abbildung 4.1.1), zum anderen ist die Aktivierung der schnellen Komponente der Licht-induzierten Degradation abgeschlossen (rote senkrechte Linie Abbildung 4.1.5).

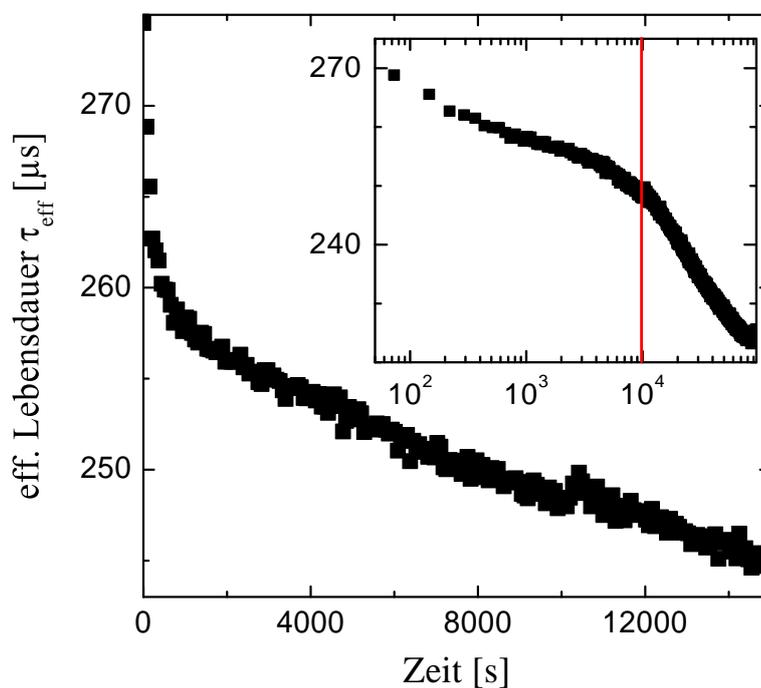


Abbildung 4.1.5: Lebensdaueränderung innerhalb der ersten vier Stunden einer p-CZ-Probe. Die Einfügung zeigt die Lebensdauerermessung über einen größeren Temperaturbereich, sowie den Zeitpunkt zum Erreichen des thermischen Gleichgewichts (senkrechte rote Linie).

Die Defektparameter werden von Rein und Glunz [92] mit $E_t = E_c - 0.41 \text{ eV}$ und $k = \frac{\sigma_n}{\sigma_p} = 9.3$ angegeben. Das Einfangquerschnittsverhältnis für die schnelle Komponente wird von Bothe und Schmidt [83] mit $k \sim 100$ angegeben. Mit diesen Defektparametern wird eine Verringerung der Lebensdauer bei Temperaturerhöhung erwartet (Abbildung 4.1.3).

Die Lebensdauer verringern durch Temperaturerhöhung beträgt allerdings maximal 0.6 %. Diese Änderung ist zu gering um die schnelle Komponente der Licht-induzierten Degradation (ca. 20 % bei der verwendeten Probe) durch die experimentell bestimmte Temperaturerhöhung während der Messung zu erklären. Die physikalische Ursache der schnellen Komponente wird im Rahmen des $A_{Si} - Si_i$ -Defektmodells in Abschnitt 4.3 diskutiert.

4.2 Licht-induzierte Degradation in Indium-dotiertem Silizium

Die Untersuchungen an Eisen-Akzeptor-Paaren führte dazu, dass das für Solarzellen untypische Indium-dotierte Silizium näher betrachtet wurde. Die Licht-induzierte Degradation in Indium-dotiertem Silizium konnte in dieser Arbeit zum ersten Mal nachgewiesen werden. Frühere Messungen an Indium-dotierten Proben zeigten keine Degradation [81], wobei keine weiteren Probeninformationen angegeben wurden. In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften der Proben, sowie die experimentellen Ergebnisse der Lebensdauer messung während Beleuchtung vorgestellt.

4.2.1 Eigenschaften der verwendeten Proben

Die Eigenschaften der Lebensdauerproben zur Untersuchung der Licht-induzierten Degradation sind in Tabelle 4.2.1 zusammengefasst. Der spezifische Widerstand wurde mittels Vier-Spitzen-Messung, der interstitielle Sauerstoffgehalt $[O_i]$ mittels Fourier-transformierter Infrarotspektroskopie (FTIR) bestimmt [54]. Die Dotierung der Indium-Proben wurde zusätzlich mit Tieftemperatur-FTIR (TT-FTIR) [94] und Tieftemperatur-Photolumineszenz (TT-PL) [95] überprüft. Es konnten keine Spuren von Bor, Gallium oder Phosphor detektiert werden. Demzufolge ist der beobachtete Degradationseffekt eindeutig dem Akzeptor Indium zuzuordnen. Die Siliziumkristalle der Proben In_1, In_2 und Ga wurden bei der Wacker Siltronic AG von W. Zulehner hergestellt.

Die zeitabhängigen Lebensdauer messungen an einer vom Leibniz-Institut für Kristallzüchtung (IKZ) Berlin gewachsenen Probe (IKZ_In) werden in Abschnitt 4.2.4 vorgestellt. Die Messungen an dieser Probe dienen zur Bestätigung des beobachteten Degradationseffekts in Indium-dotierten Wafern. In der Probe wurde mittels TT-FTIR ein Borgehalt von $N_{Bor} = 1.9 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$ und ein Indiumgehalt von $N_{Bor} = 2.5 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$

Tabelle 4.2.1: *Verwendete Proben zur Untersuchung der Licht-induzierten Degradation in verschiedenen dotierten Siliziumproben.*

Probe	Methode / Kristallorientierung	Dotand	N_A [cm ⁻³]	ρ [Ωcm]	[O _i] [cm ⁻³]
Bor	CZ / 100	Bor	$2.4 \cdot 10^{15}$	5.80	$9.84 \cdot 10^{17}$
Ga	CZ / 100	Gallium	$4.1 \cdot 10^{15}$	3.41	$8.39 \cdot 10^{17}$
In_1	CZ / 100	Indium	$1.8 \cdot 10^{15}$	7.82	$17.68 \cdot 10^{17}$
In_2	CZ / 111	Indium	$1.6 \cdot 10^{15}$	8.61	$0.11 \cdot 10^{17}$
IKZ_In	CZ / 100	Indium	$3.5 \cdot 10^{15}$	4.00	$7.84 \cdot 10^{17}$

detektiert. Der mittels TT-FTIR bestimmte Indiumgehalt stimmt gut mit dem mittels Vier-Spitzen-Messung bestimmten Wert (Tabelle 4.2.1) überein. Diese geringe Bor-Konzentration führt nicht zum beobachteten Degradationsverhalten.

4.2.2 Experimentelle Ergebnisse der zeitabhängigen Lebensdauerermessung

Die mittels MWPCD aufgenommene Lebensdaueränderung während Beleuchtung der Bor-, Indium- und Gallium-dotierten Proben ist in Abbildung 4.2.1 gezeigt. Vollständige Defektaktivierung (bzw. konstante Lebensdauer) wird nach 40 Stunden Beleuchtung erreicht. Eine Temperung für 10 min bei 200 °C wurde vor jeder MWPCD-Messung durchgeführt. Dies garantiert einen definierten und reproduzierbaren Ausgangszustand der Proben.

Die Temperung führt zur Deaktivierung des Degradationseffekts und damit zur Wiederherstellung der Ausgangslebensdauer [76, 78, 83]. Dies ist in der Einfügung (Abbildung 4.2.1) anhand einer QSSPC-Messung gezeigt. Zu Beginn der Messung (erste fünf Messpunkte) wurde die Probe mit der Blitzlampe der QSSPC beleuchtet, anschließend mit einer Halogenlampe. Die Lebensdauer sinkt während Beleuchtung und erreicht nach 10 min tempern bei 200 °C die Ausgangslebensdauer. Nach wiederholter Aktivierung des Defekts durch Beleuchtung wird die gleiche Lebensdauer erreicht.

Die Stärke der beobachteten Degradation korreliert mit der interstitiellen Sauerstoffkonzentration [96, 97]. Dieses Verhalten lässt sich auch in den Indium-dotierten Proben beobachten (Abbildung 4.2.1). Probe In_2, mit niedrigem interstitiellen Sauerstoffgehalt (Tabelle 4.2.1), degradiert um 8%. Probe In_1, mit hohem interstitiellen Sauerstoffge-

halt (Tabelle 4.2.1), degradiert um 35 %. Die Lebensdauer der Bor-dotierten Probe sinkt während Beleuchtung um 29 %. Zur Kontrolle der Stabilität der verwendeten Passivierung (Abschnitt 1.2.4), wurde die Degradation einer Gallium-dotierten Probe aufgenommen. Gallium-dotiertes Silizium zeigt keine Licht-induzierte Degradation [78, 83, 98, 99]. Dies konnte mit der verwendeten Gallium-dotierten Probe (Ga) bestätigt werden (Abbildung 4.2.1).

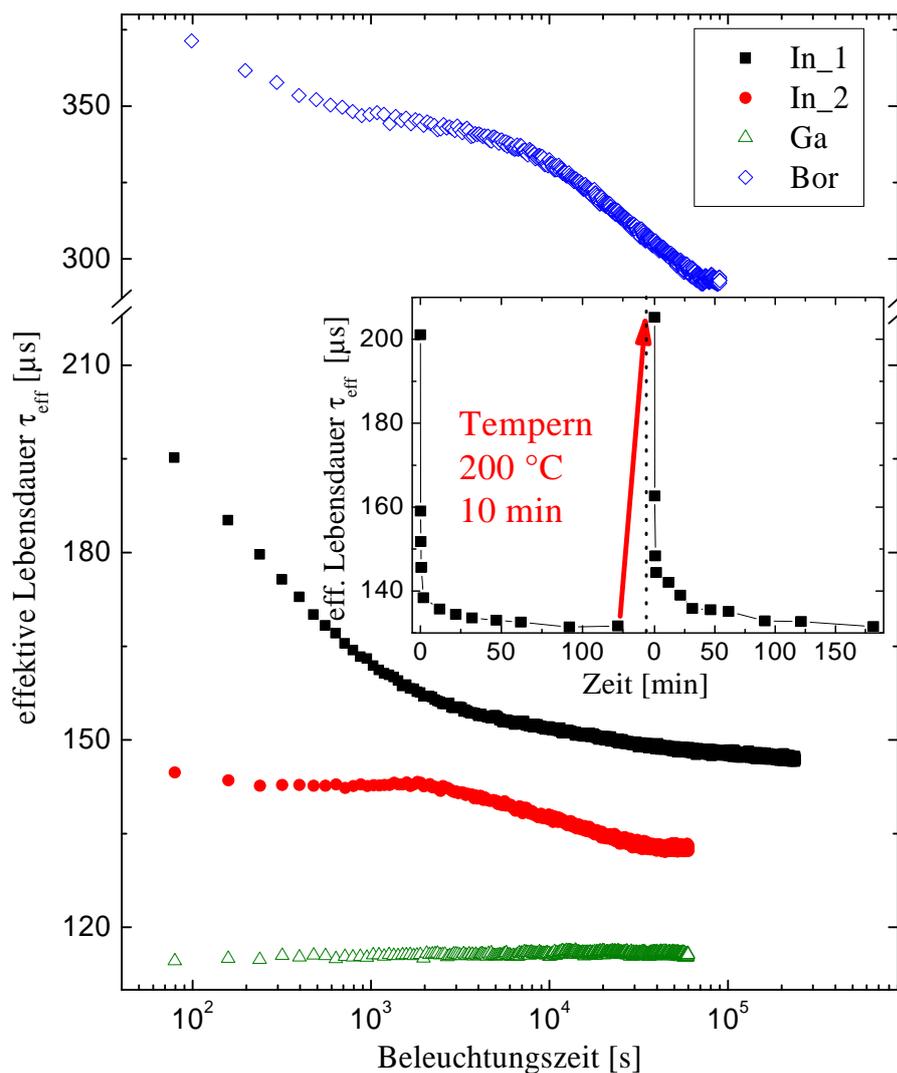


Abbildung 4.2.1: Effektive Lebensdaueränderung während Beleuchtung der Bor-, Gallium- und Indium-dotierten Probe. Die Einfügung zeigt zwei aufeinander folgende, mittels QSSPC aufgenommene Degradationszyklen der Probe In_1. Der Defekt wird durch einen Temperersschritt von 10 min bei 200 °C vollständig ausgeheilt.

Die folgenden Betrachtungen beziehen sich auf die Probe In_1 und die Probe Bor. Die Änderung der Lebensdauer in Probe In_2 ist zu gering um Vergleiche zwischen der normalisierten Defektkonzentration und der Defektgenerationsrate zu treffen.

4.2.3 Normierte Defektkonzentration und Defektgenerationsrate

Aus den Lebensdauerwerten vor und nach Beleuchtung kann, wie schon in Kapitel 3 gezeigt, die Defektkonzentration berechnet werden. Um die absolute Konzentration des Defektes zu bestimmen, ist die Kenntnis der SRH-Defektparameter nötig (Gleichung 3.1.6). Im Fall der Licht-induzierten Degradation sind die SRH-Parameter nicht bekannt. Daher wird aus der Differenz der Lebensdauerwerte die normierte Defektkonzentration $N_\tau = 1/\tau_d - 1/\tau_0$ angegeben. Dabei ist τ_0 die Lebensdauer vor Beleuchtung und τ_d die Lebensdauer während bzw. nach Beleuchtung.

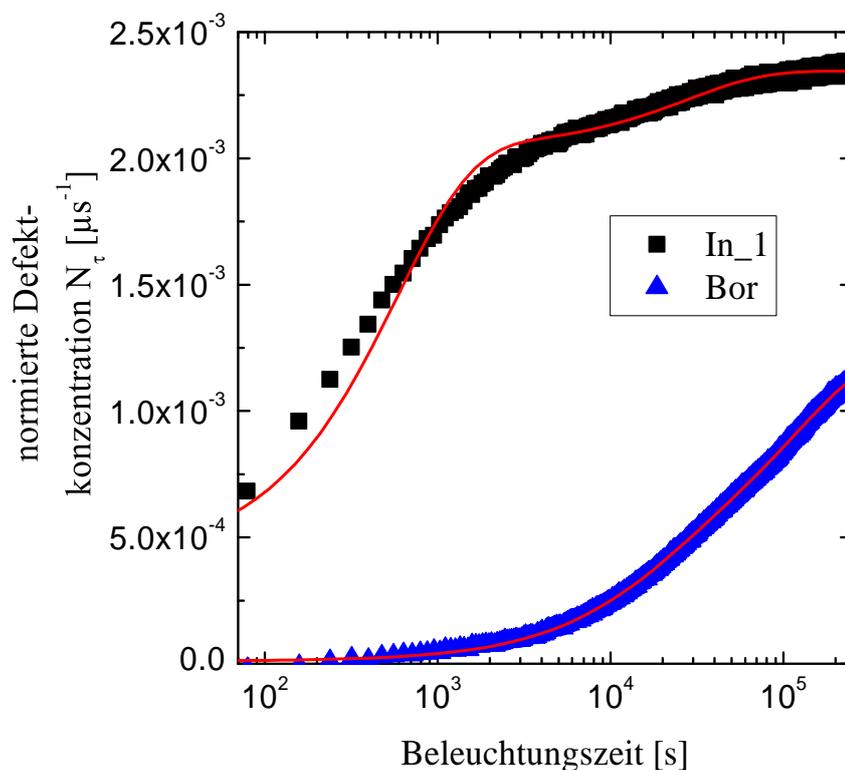


Abbildung 4.2.2: Veränderung der normierten Defektkonzentration N_τ der Bor- und Indium-dotierten Proben während Beleuchtung. Die durchgezogene Linie zeigt die Anpassung nach Gleichung 4.2.1.

Abbildung 4.2.2 zeigt die zeitliche Veränderung der normierten Defektkonzentration der

Bor- und Indium-dotierten Probe. Die Aktivierung des Defekts kann in eine schnelle (FRC²) und eine langsame (SRC³) Komponente unterteilt werden [83]. Die schnelle Komponente wird während der ersten Minuten unter Beleuchtung aktiviert (bis ca. $2 \cdot 10^3$ s, Abbildung 4.2.2). Die Aktivierung der schnellen Komponente führt bei der Bor-dotierten Probe zu einer leichten Degradation, in der Indium-dotierten Probe hingegen zu einer starken Degradation. Die Aktivierung der langsamen Komponente führt in der Bor-dotierten Probe zu einer starken Degradation über einen Zeitraum von 40 Stunden. Im Indium-dotierten Silizium ruft die Aktivierung der langsamen Komponente nur einen geringen Anstieg der Defektkonzentration hervor. Sowohl langsame, als auch schnelle Komponente lassen sich mit einer einfachen Exponentialfunktion beschreiben:

$$N_{\tau}(t) = N_{\tau, FRC}(t \rightarrow \infty) \{1 - \exp(-t \cdot R_{gen, FRC})\} + N_{\tau, SRC}(t \rightarrow \infty) \{1 - \exp(-t \cdot R_{gen, SRC})\}. \quad (4.2.1)$$

R_{gen} ist dabei die Defektgenerationsrate. Die Anpassung von Gleichung 4.2.1 an die experimentellen Daten ist in Abbildung 4.2.2 mit eingezeichnet.

Die Defektgenerationsrate R_{gen} (Gleichung 4.2.1) der langsamen und schnellen Komponente der Licht-induzierten Degradation für Bor- und Indium-Dotierung ist in Abbildung 4.2.3 (offene Symbole) gezeigt. Die Defektgenerationsrate ist für beide Dotanden fast identisch. Dies weist auf einen vergleichbaren Prozess zur Aktivierung der schnellen und langsamen Komponente der Licht-induzierten Degradation bei beiden Dotanden hin. Die normierte Defektkonzentration gibt Auskunft über die Anzahl der aktiven Störstellen. Damit können Aussagen zum Beitrag der schnellen und langsamen Komponente zur Gesamtdegradation getroffen werden. In Abbildung 4.2.3 ist die normierte Defektkonzentration dargestellt. Die Degradation der Bor-dotierten Probe findet hauptsächlich während der Aktivierung der langsamen Komponente statt [83] (gefüllte Symbole in Abbildung 4.2.3), die Degradation der Indium-dotierten Probe wird hauptsächlich von der schnellen Komponente bestimmt. Die Angabe der Defektgenerationsrate R_{gen} und der normierten Defektkonzentration N_{τ} wurde in Anlehnung an Bothe und Schmidt [83] gewählt.

²FRC - fast recombination center

³SRC - slow recombination center

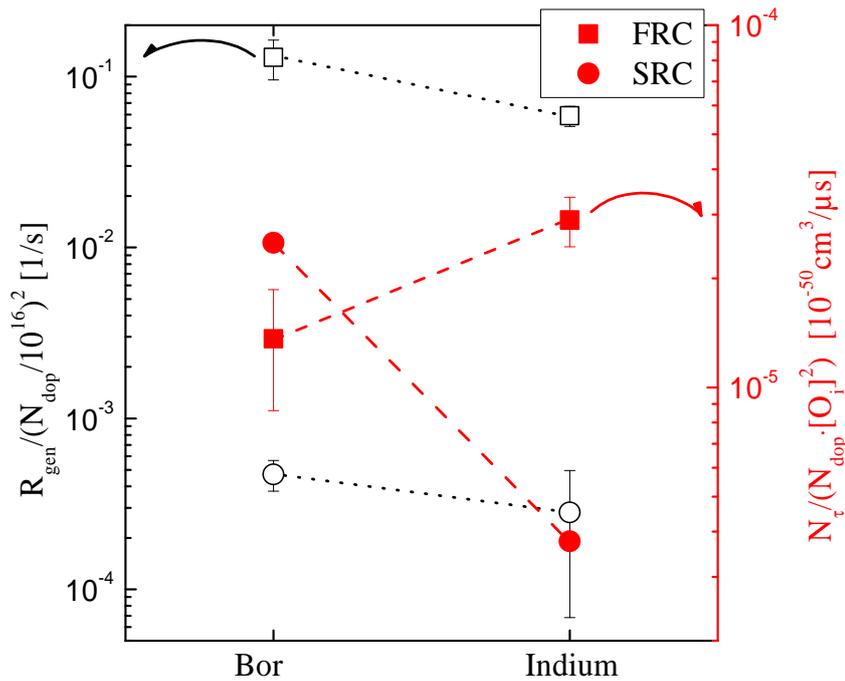


Abbildung 4.2.3: Defektgenerationsrate R_{gen} (offene Symbole) und normierte Defektkonzentration N_{τ} (gefüllte Symbole) der schnellen und langsamen Komponente der Licht-induzierten Degradation für Bor- und Indium-Dotierung. Die Fehlerbalken wurden aus der Standardabweichung von drei Messzyklen berechnet. Gleiche Parameter sind zur besseren Übersichtlichkeit miteinander verbunden.

4.2.4 Kontrollmessung

Zur Bestätigung der beobachteten Licht-induzierten Degradation in den Proben In_1 und In_2 wurde eine weitere Indium-dotierte Probe vom IKZ Berlin hergestellt. Diese diente als Nachweis, dass auch in „state of the art“-Silizium⁴ bei Indium-Dotierung Licht-induzierte Degradation auftritt. Abbildung 4.2.4 zeigt die Lebensdaueränderung während Beleuchtung der verschiedenen Indium-Proben.

Zum Vergleich sind die Proben In_1 und In_2 in Abbildung 4.2.4 mit eingezeichnet. Sowohl die Licht-induzierte Degradation, als auch die schnelle und langsame Komponente der Degradation sind deutlich zu sehen.

⁴Die Proben von W. Zulehner wurden in den 1990'ern gewachsen.

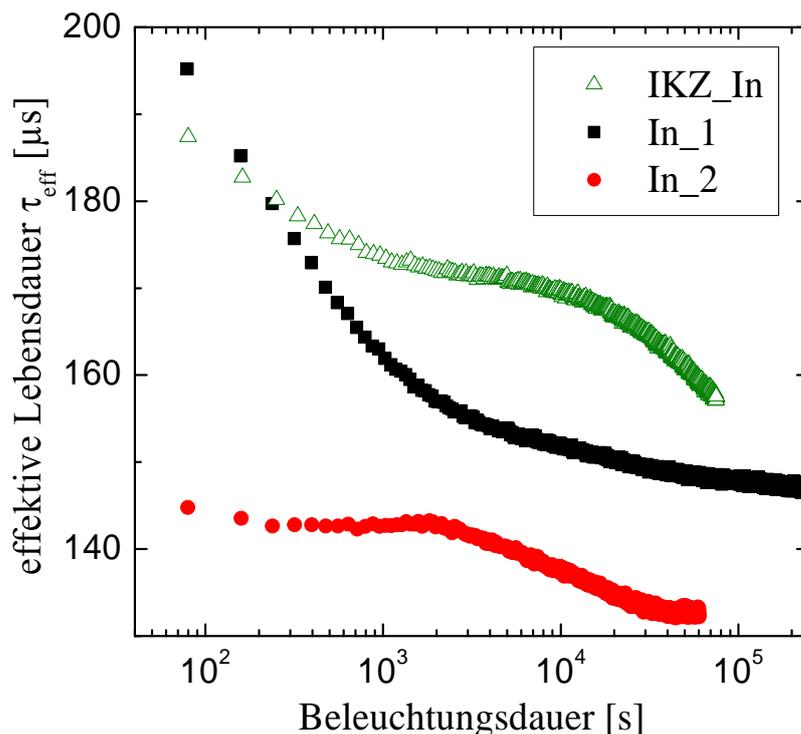


Abbildung 4.2.4: Lebensdaueränderung während Beleuchtung der Indium-dotierten Proben (Tabelle 4.2.1). Die Einteilung des Degradationsverlaufs in schnelle und langsame Komponente ist bei allen Proben zu erkennen.

4.3 $A_{Si} - Si_i$ -Defektmodell

Die in der Literatur diskutierten Defektmodelle gehen von einem Bor- und Sauerstoff-korrelierten Defekt aus [80–86]. Dies ist durch die experimentell bestimmte Abhängigkeit der Defektkonzentration von der Bor- und der interstitiellen Sauerstoffkonzentration [83] begründet. Alle Neuerungen des Bor-Sauerstoff-korrelierten Defektmodells wurden aufgrund von neuen experimentellen Erkenntnissen eingeführt. Zum Beispiel führten die Messungen an Bor- und Gallium-dotierten Wafern [99] zum B_iB_SO -Defektmodell [86].

Die Idee zum $A_{Si} - Si_i$ -Defektmodell basiert allein auf der Tatsache, dass Licht-induzierte Degradation in Indium- und Bor-dotierten Wafern auftritt, in Gallium-dotierten Wafern hingegen nicht auftritt. Mit dem entworfenen Defektmodell wird dann überprüft, ob die wichtigsten experimentell bestimmten Abhängigkeiten erklärt werden können (Abschnitt 4.3.2).

4.3.1 Struktur des $A_{Si} - Si_i$ -Defekts

Licht-induzierte Degradation wurde neben Bor-dotierten Wafern auch in Indium-dotierten Wafern beobachtet. Gallium-dotierte Wafer degradieren nicht während Beleuchtung. Weiterhin ist die Defektkinetik (langsame und schnelle Komponente der Licht-induzierten Degradation) bei Bor- und Indium-Dotierung vergleichbar, was auf eine ähnliche Defektstruktur schließen lässt. In der Literatur sind ab-initio Simulationen der Formationsenergien für verschiedene Akzeptoren in Silizium gegeben. Ergebnis dieser Berechnungen ist, dass sowohl interstitielles Bor [100] als auch interstitielles Indium [101] mit einem interstitiellen Silizium-Atom (Si_i) den energetisch bevorzugten $A_{Si} - Si_i$ -Defekt bilden. Dabei steht das A_{Si} für den jeweiligen Akzeptor. Der Index „Si“ gibt an, dass sich der Akzeptor nahe der substitutionellen Position befindet. An den Akzeptor ist ein auf der tetrahedralen Gitterposition sitzendes Silizium-Interstitielles (Si_i) gebunden [100].

In Gallium-dotiertem Silizium ist nicht der $A_{Si} - Si_i$ -Defekt die bevorzugte Konfiguration, sondern ein Galliumatom auf der tetrahedralen Gitterposition (Ga_T) [102]. Aluminium bildet nach einer Temperaturbehandlung über 900 °C einen Aluminium-Sauerstoff-Komplex, der als starkes Rekombinationszentrum fungiert [103]. Daher ist die Lebensdauer in Aluminium-dotiertem Silizium sehr gering, was die Messung der Licht-induzierten Degradation erschwert. Die durch die Berechnung der Formationsenergie erwartete bevorzugte Konfiguration des Aluminiums ist der Al_T -Defekt. Bei sehr hohen Aluminiumkonzentrationen kommt es zur bevorzugten Bildung eines $Al_{Si} - Al_i$ -Defekts [104]. Ausgehend von den Simulationen wird demzufolge keine Licht-induzierte Degradation in Aluminium-dotiertem Silizium erwartet. Dies wurde auch experimentell festgestellt, wobei die niedrige Lebensdauer der Proben und die wenigen Informationen über den $Al_{Si} - Al_i$ -Defekt keine endgültigen Aussagen zulassen [81, 105].

Die Ergebnisse der ab-initio Simulationen der Formationsenergie weisen auf den $A_{Si} - Si_i$ -Defekt als mögliche Ursache der Licht-induzierten Degradation hin und erklären anhand der verschiedenen Defektstrukturen bei unterschiedlichen Akzeptoren das Auftreten der Degradation. Die umfangreichsten experimentellen Erkenntnisse liegen im Fall der Bor-Dotierung ($B_{Si} - Si_i$ -Defekt) vor. Alle folgenden Argumentationen beziehen sich auf den $B_{Si} - Si_i$ -Defekt, da der $In_{Si} - Si_i$ -Defekt noch größtenteils unerforscht ist.

Die berechnete Atomstruktur des $B_{Si} - Si_i$ -Defekts ist in Abbildung 4.3.1 dargestellt [100]. Der $B_{Si} - Si_i$ -Defekt kann, in Abhängigkeit des Ladungszustands, in zwei Konfigurationen verschiedener Punktsymmetrie auftreten (C_{1h} und C_{3v}). Der Einfluss des Wechsels dieser beiden Konfigurationen auf die Kinetik der Licht-induzierten Degrada-

tion wird in Abschnitt 4.3.2 besprochen. Die berechneten Bindungslängen d_i sind in Tabelle 4.3.1 zusammengestellt [100].

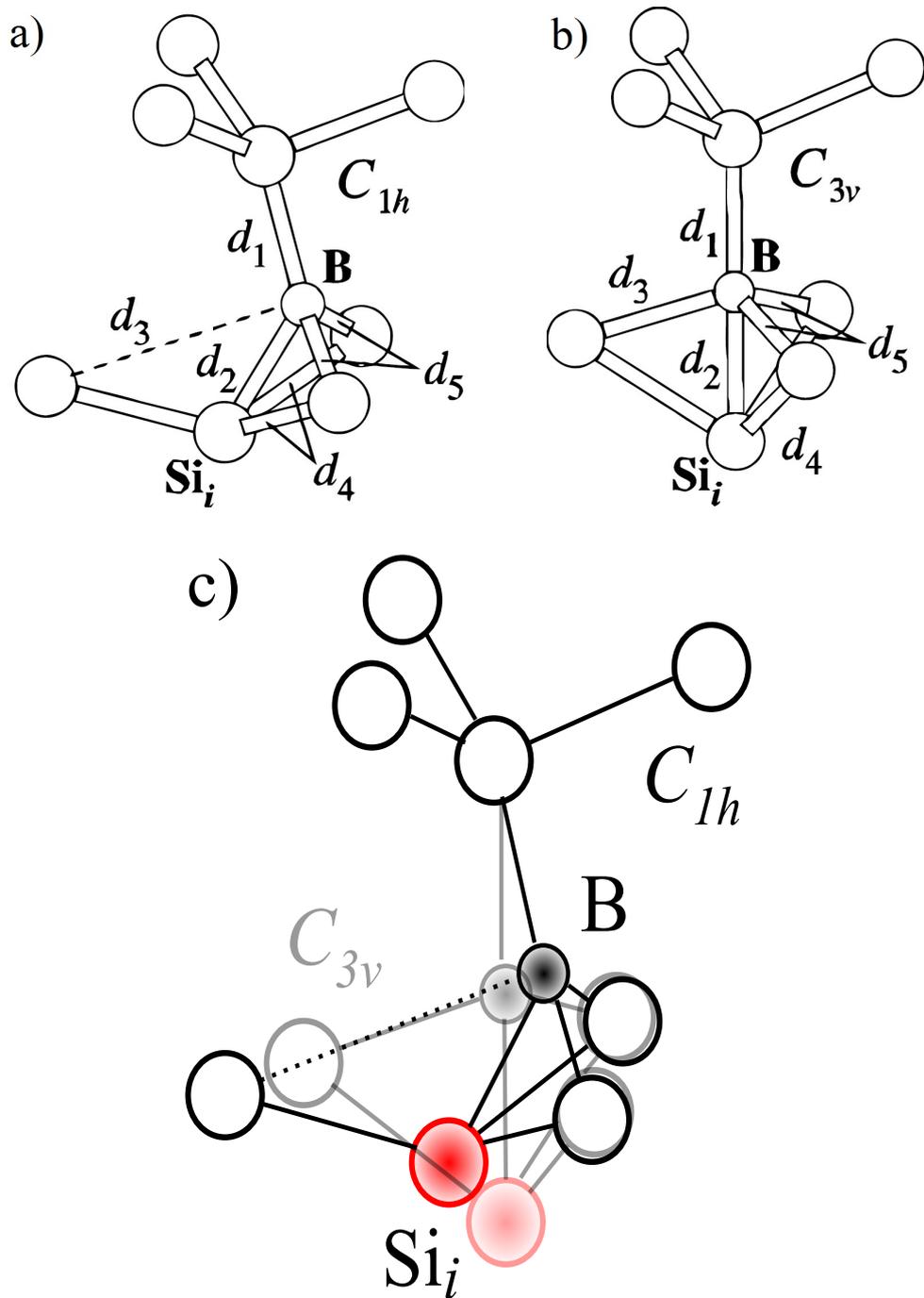


Abbildung 4.3.1: Berechnete C_{1h} (a) und C_{3v} (b) Konfiguration des $B_{Si} - Si_i$ -Defekts. Die berechneten Bindungslängen sind in Tabelle 4.3.1 zusammengestellt [100]. In c) ist die Überlagerung der beiden Konfigurationen dargestellt.

Tabelle 4.3.1: Berechnete Punktsymmetriegruppen und Bindungslängen des $B_{Si} - Si_i$ -Defekts. Die C_{3v} Konfiguration kann in den Ladungszuständen $1+$, 0 , $1-$ vorkommen. Für die C_{1h} Konfiguration sind die Ladungszustände 0 und $1-$ möglich [100]. Bei den Angaben in Klammern handelt es sich um die energetisch höhere Konfiguration. Die Si-Si Bindungslänge in einem perfekten Siliziumkristall beträgt 2.33 \AA .

Ladungszustand	Symmetrie	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5
$1+$	C_{3v}	2.08	2.03	2.19	2.51	2.19
0	C_{3v}	2.05	2.03	2.19	2.49	2.19
(0)	(C_{1h})	(2.00)	(1.98)	(3.06)	(2.51)	(2.10)
$1-$	C_{1h}	1.98	1.94	3.40	2.52	2.04
$(1-)$	$(\sim C_{3v})$	(2.03)	(2.03)	(2.16)	(2.44)	(2.20)

4.3.2 Deutung der experimentell beobachteten Abhängigkeiten im Rahmen des $A_{Si} - Si_i$ -Defektmodells

Seit Entdeckung der Licht-induzierten Degradation in Silizium 1973 [76], wurden viele Versuche unternommen die Defektstruktur zu klären [77–79, 81–86, 96, 97, 106–108], sowie den Defekt zu deaktivieren [75, 109, 110]. Auf Basis des $A_{Si} - Si_i$ -Defektmodells soll gezeigt werden, dass (i) die beobachtete Abhängigkeit der Defektkonzentration vom interstitiellen Sauerstoffgehalt auch ohne direkte Anwesenheit von Sauerstoff im Defekt möglich ist, sowie (ii) die Abhängigkeit der Defektkonzentration von der Löcherdichte erklärt werden kann, sowie (iii) die in der Literatur bekannten physikalischen Eigenschaften des $A_{Si} - Si_i$ -Defekts die beobachtete Kinetik der Licht-induzierten Degradation erklären können.

(i) Korrelation zur interstitiellen Sauerstoffkonzentration Der Einfluss der interstitiellen Sauerstoffkonzentration auf die Defektdichte der Licht-induzierten Degradation wurde kurz nach Entdeckung des Effekts festgestellt [96]. Diese Abhängigkeit wurde weiter untersucht [80, 97] und führte letztendlich zum $B_S O_{2i}$ -Defektmodell [83]. Doch die Existenz des Sauerstoffdimers in degradierten Zellen ist umstritten [87].

Im $A_{Si} - Si_i$ -Defektmodell ist die beobachtete Sauerstoffabhängigkeit indirekt gegeben: Interstitieller Sauerstoff wird während des Kristallwachstums im Silizium gelöst. Beim

Abkühlen des Kristalls präzipitiert der interstitielle Sauerstoff. Zwei präzipitierte interstitielle Sauerstoffatome erzeugen ein Silizium-Interstitielles [111]. Damit ist die Konzentration des interstitiellen Sauerstoffs direkt mit der Konzentration der interstitiellen Silizium-Atome verbunden. Weiterhin wurde an mit Elektronen bestrahltem Silizium mittels Infrarot-Spektroskopie festgestellt, dass die Reaktionskonstante für Reaktionen zwischen substitutionellem Bor und interstitiellem Silizium drei Größenordnungen höher ist als die Reaktionskonstante der Reaktionen zwischen interstitiellem Silizium und anderen Verunreinigungen wie zum Beispiel Kohlenstoff [112, 113]. Bei erhöhtem Kohlenstoffgehalt im Kristall wird in der Tat die Bildung des $A_{Si} - Si_i$ -Defekts verhindert. Dies wurde durch Messungen mit verschiedenen Sauerstoff- und Kohlenstoffkonzentrationen im Kristall in den 1970'er Jahren experimentell belegt [96].

(ii) Korrelation zur Löcherdichte Untersuchungen an Bor-dotierten Wafern zeigen eine Abhängigkeit der Defektdichte von der Bor-Konzentration [97]. Degradationsmessungen an mit Bor und Phosphor kodotiertem Material zeigen, dass die Defektdichte nicht von der Bor-Konzentration, sondern von der Löcherdichte im Material abhängt [107, 108]. Diese Erkenntnis führte zum Wechsel des beteiligten substitutionellen Bors im $B_S O_{2i}$ -Modell [97] zum interstitiellen Bor im $B_i O_{2i}$ -Modell [84].

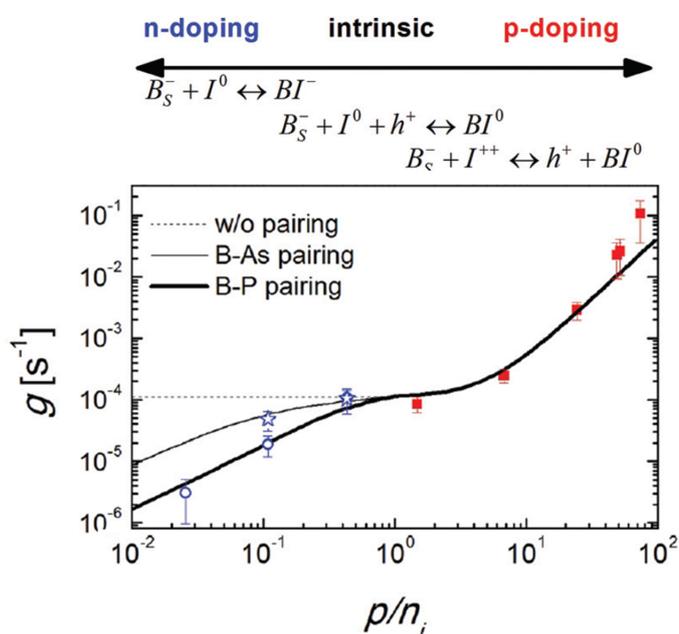


Abbildung 4.3.2: Generationsrate des $B_{Si} - Si_i$ -Defekts in Abhängigkeit der Löcherdichte. Die Abbildung wurde aus Mirabella et al. [114] übernommen.

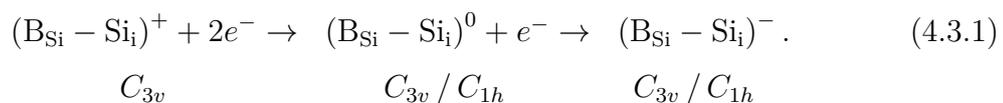
Im $A_{Si} - Si_i$ -Defektmodell bindet ein Silizium-Interstitielles an ein interstitielles Akzeptoratom. Die Generationsrate der interstitiellen Akzeptoratome hängt zum einen von der Konzentration der interstitiellen Silizium-Atome ab [115], zum anderen ist für Bor bekannt, dass die Generationsrate der interstitiellen Bor-Atome von der Löcherdichte abhängt [114]. Die Abhängigkeit der Generationsrate g von der Löcherdichte p/n_i ist in Abbildung 4.3.2 gezeigt. Bei den angegebenen Reaktionen steht B_S für substitutionelles Bor, I für das Silizium-Interstitielle und h^+ für ein Loch. BI bezeichnet den $B_{Si} - Si_i$ -Defekt. Mit steigender Löcherdichte, beziehungsweise mit steigender p-Dotierung, nimmt die Generationsrate des $B_{Si} - Si_i$ -Defekts zu.

Die Abbildung 4.3.2 wurde aus der Arbeit von Mirabella et al. [114] übernommen. Das Ziel dieser Untersuchungen war, die Bordiffusion durch den Silizium- und Germaniumkristall besser zu verstehen. Bei der Bordiffusion wird ein substitutionelles Bor durch ein Silizium-Interstitielles von seiner Gitterposition verdrängt (kick-out). Es gibt zwei denkbare Möglichkeiten, wie das Bor durch den Siliziumkristall diffundiert [116, 117]: Als interstitielles Bor, oder als $B_{Si} - Si_i$ -Paar (in Abbildung 4.3.2 mit BI bezeichnet). Experimentell lässt sich das interstitielle Bor nur sehr schwer vom $B_{Si} - Si_i$ unterscheiden [114]. Ab initio Berechnungen zeigen jedoch, dass nicht das interstitielle Bor, sondern das $B_{Si} - Si_i$ -Paar durch den Kristall diffundiert [118–120].

Die Untersuchungen zur Bordiffusion im Silizium legen nahe, dass die Generationsrate des $B_{Si} - Si_i$ -Defekts und damit die Defektkonzentration der Licht-induzierten Degradation von der Löcherdichte abhängt.

(ii) Ursache der schnellen und langsamen Komponente der Licht-induzierten Degradation Die Licht-induzierte Degradation kann in zwei Komponenten aufgeteilt werden: Eine schnelle Degradation in den ersten Minuten der Reaktion und eine langsame Degradation über mehrere Stunden. Diese Defektkinetik kann mit den Eigenschaften des $B_{Si} - Si_i$ -Defekts erklärt werden.

Der $B_{Si} - Si_i$ -Defekt kommt in zwei Konfigurationen vor (C_{3v} und C_{1h}), die in Abbildung 4.3.1 gezeigt sind. Vom Defekt können zwei Elektronen eingefangen werden:



Der $B_{Si} - Si_i$ -Defekt weist negative-U Eigenschaften auf [121], wobei erst später gezeigt werden konnte, dass es sich tatsächlich um den $B_{Si} - Si_i$ -Defekt und nicht um interstitielles Bor handelt [100, 122]. Defekte mit negative-U Eigenschaften binden das zweite eingefangene Elektron stärker als das erste. Die energetische Lage der $(B_{Si} - Si_i)$ -Ladungszustände ist in Abbildung 4.3.1b angegeben.

Während Beleuchtung werden Elektronen vom $(B_{Si} - Si_i)^+$ -Defekt gefangen (Gleichung 4.3.1) und emittiert. Die schnelle Komponente der Licht-induzierten Degradation wird durch die Defektumladung bei Elektroneneinfang erzeugt. Ein Konfigurationswechsel (zu C_{1h}) hat noch nicht stattgefunden. Stoppt die Beleuchtung an dieser Stelle der Defektaktivierung, werden alle gefangenen Elektronen emittiert und die Ausgangslebensdauer wird wieder erreicht, weil noch keine Konfigurationsänderung stattgefunden hat. Dieses Verhalten der schnellen Komponente wird von K. Bothe beschrieben [83]. Die Degradation durch die schnelle Komponente endet, nachdem sich das Gleichgewicht zwischen Einfang und Emission der Elektronen durch die Defektstelle eingestellt hat. Wird nach Aktivieren der schnellen Komponente die Probe weiterhin beleuchtet, werden Elektronen von der $(B_{Si} - Si_i)^0$ -Störstelle eingefangen und rekombinieren. Die benötigte Energie zum Konfigurationswechsel in die C_{1h} -Konfiguration wird entweder thermisch oder durch die Elektron-Gitter-Kopplung am Defekt (ähnlich der Eisen-Bor-Paar-Dissoziation in Abschnitt 3.2.2) bereitgestellt. [49–52]. Im degradierten unbeleuchteten Zustand liegt der $(B_{Si} - Si_i)^0$ -Defekt in C_{1h} -Konfiguration vor und kann nur durch Temperung wieder in die C_{3v} -Konfiguration überführt werden.

4.3.3 Defektkonfiguration des $A_{Si} - Si_i$ -Defekts

Die vorgestellten Erkenntnisse der Defektkinetik sind in Abbildung 4.3.3a als schematisches Defektkonfigurationsdiagramm des $A_{Si} - Si_i$ -Defekts zusammengefasst. Da die experimentell bestimmte Defektkinetik der Degradation bei Bor- und Indium-Dotierung ähnlich ist (Abschnitt 4.2.2), wird angenommen, dass die Simulationsergebnisse von Bor-dotiertem Silizium [100] auch auf Indium übertragbar sind. Die Defektkonfigurationen sind mit in der Abbildung mit S_1 und S_2 bezeichnet. Im Falle des $B_{Si} - Si_i$ -Defekts sind die entsprechenden Konfigurationen C_{3v} und C_{1h} [100], im Falle des $In_{Si} - Si_i$ -Defekts C_{2v} und C_{1h} [101, 123]. Die Zustände der verschiedenen Konfigurationen besitzen alle negative-U-Charakteristik [100, 121]. In Abbildung 4.3.3b sind die in der Literatur durch Simulation und Experiment bestimmten Defektlevel des $B_{Si} - Si_i$ -Defekts zusammengestellt.

Nach dem Kristallisationsprozess liegt der $A_{Si} - Si_i$ -Defekt im energetisch bevorzugten, positiven Ladungszustand vor. Der positive Ladungszustand existiert nur in der S_1 -Konfiguration (Ziffer (1) in Abbildung 4.3.3) [100]. Während der Beleuchtung fängt der $A_{Si} - Si_i$ -Defekt ein Elektron ein und liegt danach im neutralen Zustand und S_1 -Konfiguration vor (2). Der neutrale Ladungszustand weist die höchste Energie auf [100]. Endet die Beleuchtung an dieser Stelle, kann das eingefangene Elektron wieder emittiert werden - die schnelle Komponente der Licht-induzierten Degradation ist reversibel. Der Übergang von (1) nach (2) führt zur Umladung des Defekts von positiv zu neutral (Abbildung 4.3.1b). Wird der neutrale Zustand (2) weiter beleuchtet, findet ein zweiter Elektroneneinfang statt (3) und der Defekt ist negativ geladen (tieferer energetischer Zustand in Abbildung 4.3.1b). Die energetisch günstige Konfiguration des negativ geladenen $(A_{Si} - Si_i)^-$ -Defekts ist die S_2 -Konfiguration (Tabelle 4.3.1). Die Energiebarriere, um den Konfigurationswechsel von S_1 zu S_2 zu absolvieren, ist in Abbildung 4.3.3 mit E_I bezeichnet. Diese Energiebarriere kann bei Raumtemperatur während Beleuchtung überwunden werden (4). Erst nachdem alle Defektstellen in die negativ geladene S_2 -Konfiguration überführt wurden (4), bleibt die Lebensdauer unter Beleuchtung konstant. Im Dunkeln emittiert der negativ geladene $(A_{Si} - Si_i)^-$ -Defekt ein Elektron und liegt im neutralen Zustand mit S_2 -Konfiguration vor (5).

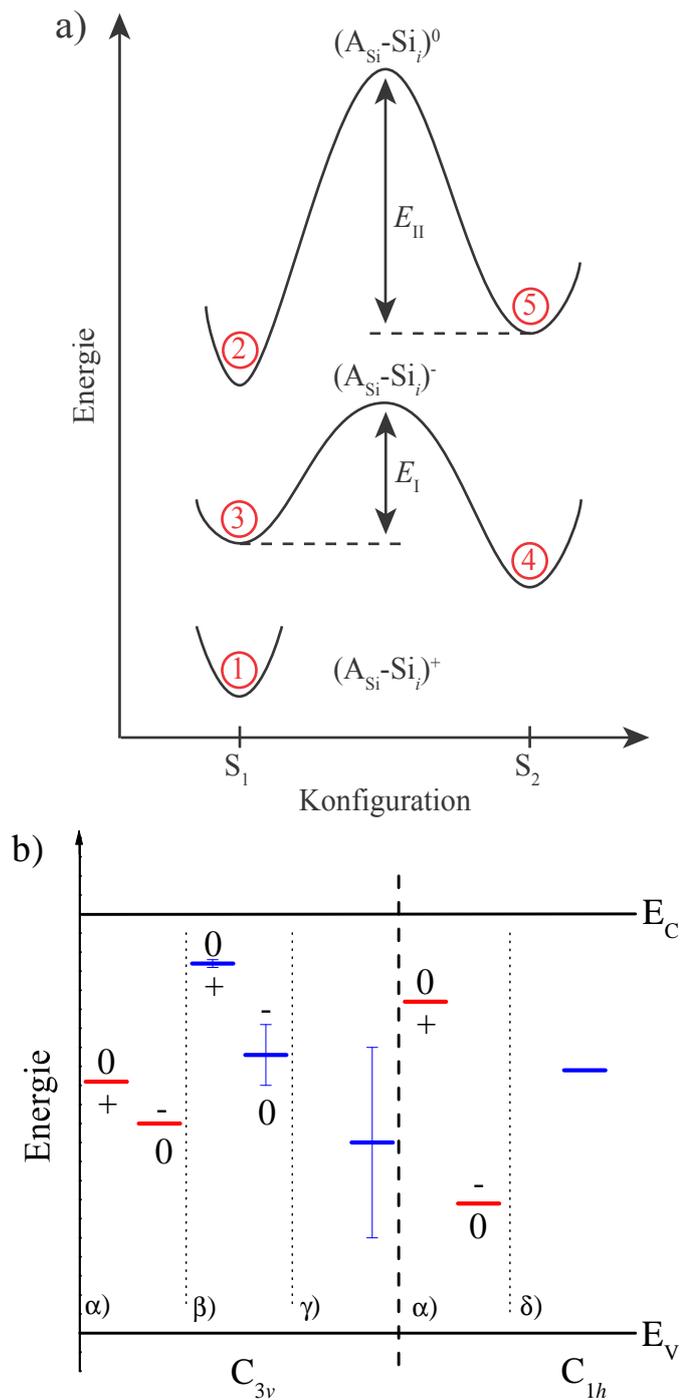


Abbildung 4.3.3: (a) Schematisches Defektkonfigurationsdiagramm des $A_{Si} - Si_i$ -Defekts bei verschiedenen Ladungszuständen. (b) Energiediagramm der elektronischen Zustände innerhalb der Bandlücke von Silizium im Falle des $B_{Si} - Si_i$ -Defekts. Simulierte Daten sind in rot eingezeichnet, experimentell bestimmte in blau. Die Daten sind aus $\alpha)$ [100], $\beta)$ [121], $\gamma)$ [83], $\delta)$ [92] entnommen.

Zustand (5) ist unter Beleuchtung stabil. Eine Temperaturbehandlung bei 200 °C stellt die nötige Energie E_{II} bereit, um vom lokalen energetischen Minimum (5) zum globalen energetischen Minimum (2) zu gelangen. Aus Position (2) kann der $A_{Si} - Si_i$ -Defekt durch Elektronenemission in den Ausgangszustand vor Beleuchtung zurückkommen (1).

Im Fall des $B_{Si} - Si_i$ -Defekts sind die Parameter der Defektkinetik bekannt. Die Energiebarrieren werden mit $E_I = (0.475 \pm 0.035)$ eV und $E_{II} = (1.32 \pm 0.05)$ eV angegeben [83].

4.3.4 Übergangsrate der schnellen Komponente der Licht-induzierten Degradation

Die Übergangsrate des $B_{Si} - Si_i$ -Defekts von neutral zu positiv in der C_{3v} -Konfiguration ((2) zu (1) in Abbildung 4.3.1a), wurde zum einen in EPR-Messungen [124] und in V_{OC} -Messungen⁵ an Solarzellen [83] untersucht. Bei der EPR-Messung wurde das interstitielle Bor betrachtet⁶ und im Falle der V_{OC} -Messung untersuchte man die schnelle Komponente der Licht-induzierten Degradation. Die Ergebnisse der beiden Untersuchungen zur Übergangsrate des ersten Elektroneneinfangs des $B_{Si} - Si_i$ -Defekts sind in Abbildung 4.4.1 gezeigt. Die gute Übereinstimmung der Daten ist eine weitere Bestätigung des $A_{Si} - Si_i$ -Defektmodells.

4.4 Strahlenschäden in Silizium

Der $A_{Si} - Si_i$ -Defekt basiert auf der Anwesenheit von interstitiellem Silizium. Eine Verstärkung der Licht-induzierten Degradation in CZ-Silizium nach Ionenimplantation von interstitiellem Silizium wurde aber nicht beobachtet [56]. Dies liegt an der geringen Menge der eingebrachten interstitiellen Silizium-Atome (10^{12} cm^{-3}). Wenn beim Kristallisationsprozess nur 1 % des interstitiellen Sauerstoffs präzipitiert, werden 10^{15} cm^{-3} Silizium-Interstitialle erzeugt. Daher konnte die erwartete Verstärkung der Licht-induzierten Degradation durch das Ionenimplantationsexperiment nicht hervorgerufen werden.

⁵Messung der offenen Klemmspannung

⁶Wie sich im Nachhinein herausstellte, handelte es sich dabei um den $B_{Si} - Si_i$ -Defekt [118–120].

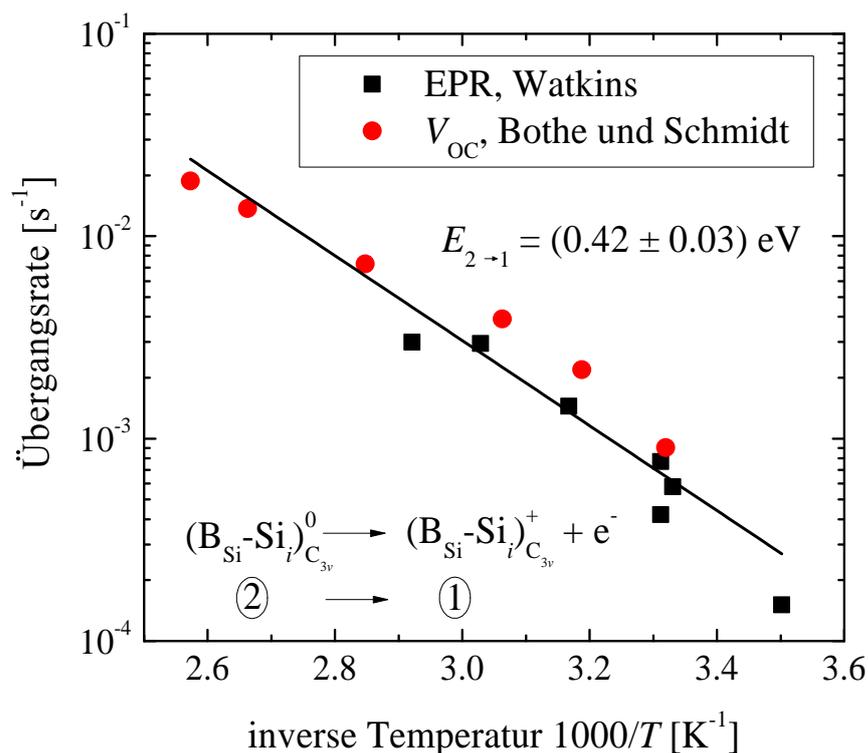


Abbildung 4.4.1: Arrheniusdarstellung der Übergangsrate des $A_{Si} - Si_i$ -Defekts von Zustand (2) zu (1) in Abbildung 4.3.1a. Die Daten wurden aus [124] und [83] übernommen.

Eine weitere Möglichkeit, Silizium-Interstitielle im Silizium zu erzeugen, ist die Bestrahlung mit Elektronen. Die interstitiellen Silizium-Atome bilden dann mit Bor (oder Indium) den $A_{Si} - Si_i$ -Defekt und Licht-induzierte Degradation müsste so auch in FZ-Silizium auftreten. Diese Untersuchungen wurden in den 1970er Jahren an Solarzellen für die Anwendung im Weltraum durchgeführt. 1972 entdeckte Crabb [125], dass die Effizienz von FZ-Solarzellen nach Elektronenbeschuss unter Beleuchtung degradiert. In CZ-Solarzellen wurde keine Veränderung nach Elektronenbeschuss und Beleuchtung festgestellt, was mit der niedrigen Effizienz der CZ-Solarzellen begründet werden kann. Fischer und Pshunder [76] entdeckten ein Jahr später die Degradation in CZ-Solarzellen auch ohne vorherigen Elektronenbeschuss. Graff und Pieper [126] untersuchten mit Elektronen bestrahltes FZ-Silizium und bemerkten, dass die durch Beleuchtung eingetretene Degradation durch Temperaturbehandlung rückgängig gemacht werden kann. Dieser Prozess ist vollkommen reversibel und wurde schon von Fischer und Pshunder [76] im CZ-Material beschrieben. Außerdem bestätigte die Untersuchung von Graff und Pieper, dass es sich bei der Licht-induzierten Degradation nicht um einen Effekt der Solarzell-

prozessierung, sondern um einen intrinsischen Siliziumdefekt handelt. Die Untersuchung von mit Elektronen beschossenem Gallium-dotiertem FZ-Silizium nach Beleuchtung zeigte keine Degradation [98]. Dies deckt sich mit der Aussage, dass die bevorzugte Konfiguration in Gallium-dotiertem Silizium ein Gallium-Atom auf der tetrahedralen Gitterposition (anstelle des $A_{Si} - Si_i$ -Defekts) ist und daher keine Licht-induzierte Degradation auftritt.

Die in der Literatur beschriebenen Versuche zur Untersuchung der Licht-induzierten Degradation nach Elektronenbeschuss bestätigen das $A_{Si} - Si_i$ -Defektmodell.

4.5 Tieftemperatur-Photolumineszenz-Messungen an Indium-dotiertem Silizium

Die in den vorhergehenden Abschnitten vorgestellten Messungen der Licht-induzierten Degradation bezogen sich auf Lebensdauer-messungen, bzw. auf lebensdauerkorrelierte Werte, wie zum Beispiel den Wirkungsgrad der Solarzelle. Bemühungen zum Nachweis des Defektes mit anderen Messmethoden⁷ blieben bis jetzt erfolglos. Das $A_{Si} - Si_i$ -Defektmodell gibt hier, vor allem in Indium-dotiertem Silizium, neue Ansatzpunkte, die Licht-induzierte Degradation auch mit anderen Messmethoden zu beobachten. In diesem Abschnitt wird die mittels Tieftemperatur-Photolumineszenz (TT-PL)-Messung beobachtete P-Linie [89] in Indium-dotiertem Silizium vorgestellt. TT-PL-Messungen nach Beleuchtung und Temperung bei 200 °C zeigen eindeutig, dass die P-Linie mit dem Defekt der Licht-induzierten Degradation in Verbindung gebracht werden kann (Abschnitt 4.5.3).

4.5.1 P-Linie in Indium-dotiertem Silizium

Im TT-PL-Spektrum Indium-dotierter Siliziumproben kann die sogenannten P-Linie beobachtet werden [89]. Trotz zahlreicher Untersuchungen [123, 127–140] ist der physikalische Ursprung dieser Linie ungeklärt. Es wurde herausgefunden, dass die PQR-Linien in CZ-Silizium im Vergleich zu FZ-Silizium verstärkt auftreten. Daher wurde vermutet, dass der Defekt Kohlenstoff und/oder Sauerstoff enthalten muss [89]. Dies wurde von Weber et al. [131] widerlegt. Brown und Bradfield [137] schlugen vor, dass Sauerstoff als Katalysator dient. Der Ursprung der P-Linie wird einem Defekt mit zwei

⁷z.B. mit DLTS (deep-level transient spectroscopy)

Konfigurationen zugeschrieben [135, 136]. Außerdem schließt Terashima et al. [140] aus dem Temperaturverhalten, dass ein Silizium-Interstitielles am Defekt beteiligt sein muss. Diese kurze Geschichte der experimentellen Befunde der P-Linie erinnert an die experimentellen Befunde der Untersuchungen der Licht-induzierten Degradation und weisen auf das $A_{Si} - Si_i$ -Defektmodell hin.

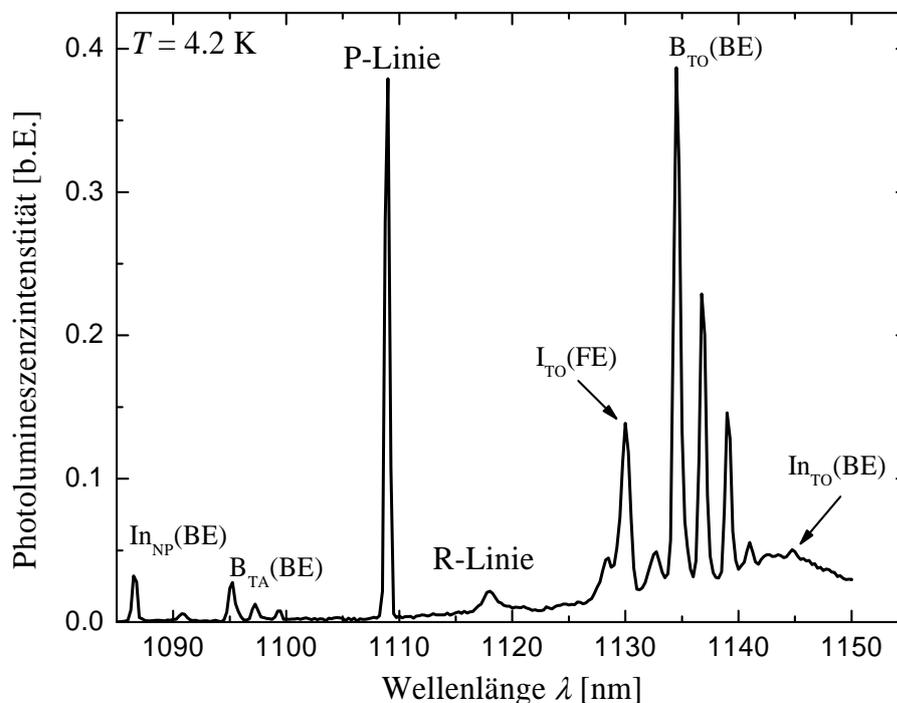


Abbildung 4.5.1: Übersichtsspektrum der Probe C. Die Photolumineszenzintensität ist in Abhängigkeit der Wellenlänge λ angegeben. Die verschiedenen Peaks sind beschriftet und im Text erklärt.

Abbildung 4.5.1 zeigt ein TT-PL-Übersichtsspektrum der Probe C (Tabelle 4.5.1). Die TT-PL-Messapparatur besteht aus einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser, Helium-Durchflusskryostat, Doppelmonochromator und InGaAs-Detektor. Die Spektren wurden bei einer Laserleistung von 500 mW und einem Strahldurchmesser von 2 mm aufgenommen [95]. Es handelt sich um einen Indium-implantierten, Bor-dotierten FZ-Wafer. Nach der Indium-Implantation wurde zusätzlich Kohlenstoff neben den Indium-Peak implantiert. Dies führt zur Generation von interstitiellem Silizium und damit zur Generation des $In_{Si} - Si_i$ -Defekts. Im Spektrum sind die verschiedenen Übergänge der an Indium (In) bzw. Bor (B) gebundenen Exzitionen (BE) zu sehen. Diese Übergänge können entweder unter Wechselwirkung mit einem transversal optischen Phonon (TO) oder ohne Phonon-Unterstützung (NP) ablaufen. Das Signal vom Silizium wird vom Übergang

freier Exzitonen (FE) erzeugt und ist mit $I_{TO}(FE)$ bezeichnet. Alle Peakhöhen sind im Verhältnis zu diesem Peak angegeben um die verschiedenen Spektren untereinander vergleichen zu können. Im Spektrum der Probe C in Abbildung 4.5.1 ist die untersuchte P-Linie ($\lambda = 1109 \text{ nm}$) zu sehen. Die sogenannte R-Linie ($\lambda = 1119 \text{ nm}$) ist ebenfalls messbar, wird aber in dieser Arbeit aufgrund ihrer niedrigen Intensität nicht weiter untersucht. In der Literatur wird in Indium-dotiertem Silizium außerdem die Q-Linie bei $\lambda = 1111 \text{ nm}$ [89] erwartet, diese konnte aber bei den verwendeten Proben nicht beobachtet werden.

4.5.2 Eigenschaften der Proben

Bei den verwendeten Proben handelt es sich um FZ-Siliziumwafer mit dem Radius $r = 100 \text{ mm}$, der Dicke $d = 750 \mu\text{m}$ und einer Bor-Grunddotierung von $[B_S] = (3 \pm 1) \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. In die Wafer wurde Indium und Kohlenstoff implantiert. Die Implantationsparameter sind in Tabelle 4.5.1 zusammengestellt. Die verwendete Kohlenstoffimplantationsenergie führt dazu, dass der Kohlenstoff auf den Peak des Indiums geschossen wird. Dies führt zur Generation von interstitiellem Silizium. Die so generierten interstitiellen Silizium-Atome bilden mit dem Indium den $\text{In}_{\text{Si}} - \text{Si}_i$ -Defekt. Nach der Implantation folgte eine Temperaturbehandlung, sowie die Abscheidung einer $\text{SiN}_x : \text{H}/\text{SiO}_x$ -Schutzschicht. Dieser Zustand der Wafer wird im Folgenden als unbehandelt bezeichnet. Die Wafer, bei denen die $\text{SiN}_x : \text{H}/\text{SiO}_x$ -Schutzschicht mit einer Fluor-Wasserstoff-Lösung entfernt wurde, werden mit A_2 bis C_2 bezeichnet. Wafer mit $\text{SiN}_x : \text{H}/\text{SiO}_x$ -Schutzschicht mit A_1 bis C_1.

Tabelle 4.5.1: Parameter der Indium- und Kohlenstoff-Implantation.

Probe	Implantation			
	Indium		Kohlenstoff	
	Dosis [cm^{-2}]	Energie [keV]	Dosis [cm^{-2}]	Energie [keV]
A	$1.6 \cdot 10^{12}$	150	$5.0 \cdot 10^{14}$	10
B	$1.6 \cdot 10^{12}$	150	$5.0 \cdot 10^{14}$	20
C	$8.0 \cdot 10^{11}$	150	$5.0 \cdot 10^{14}$	10

4.5.3 Einfluss von Beleuchtung und Temperatur auf die P-Linie

Abbildung 4.5.2 zeigt die wellenlängenabhängige Photolumineszenzintensität der Probe C_2 nach verschiedenen Beleuchtung- und Temperschritten. Die Probe wurde zuerst im

unbehandelten Zustand gemessen (schwarze Kurve Abbildung 4.5.2). In diesem Zustand ist nur eine sehr schwache P-Linie im Spektrum zu erkennen. Nachdem die Probe eine Stunde beleuchtet wurde, steigt die Intensität der P-Linie an (rote Kurve); nach 10 Stunden Beleuchtung wird wieder die unbehandelte Peakhöhe erreicht. Eine Temperung von 10 Minuten bei 200 °C führt zum drastischen Anstieg der P-Linie (blaue Kurve). Nach 13.5 Stunden Beleuchtung ist die P-Linie vollständig verschwunden und eine nochmalige Temperung für 10 Minuten bei 200 °C führt zum erneuten Auftauchen der Linie. Bei hohen Intensitäten der P-Linie taucht auch die R-Linie im Spektrum auf. Alle anderen Peaks bleiben unverändert.

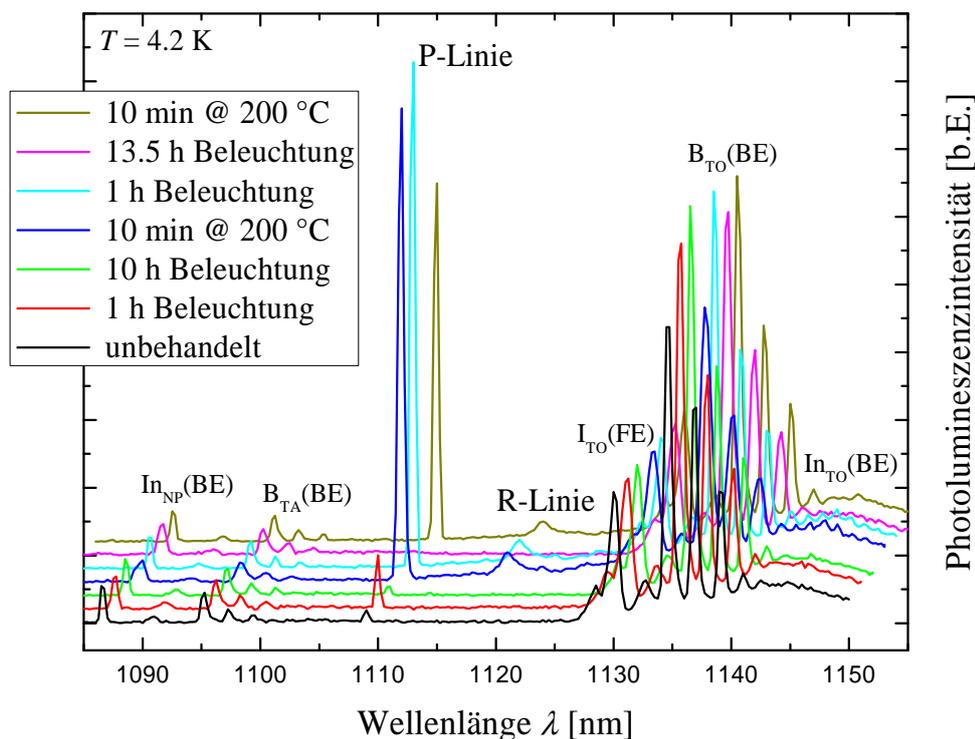


Abbildung 4.5.2: Photolumineszenzintensität in Abhängigkeit der Wellenlänge λ der Probe C_2 nach verschiedenen Beleuchtungs- und Tempereschritten. Die Beleuchtung wurde mit einer Halogenlampe durchgeführt.

Die Peakhöhe der P-Linie der Proben nach den verschiedenen Beleuchtungs- und Tempereschritten ist in Abbildung 4.5.3 gezeigt. Nach der Temperung bei 200 °C taucht die P-Linie in allen Proben auf, nach mehrstündiger Beleuchtung verschwindet sie. Im Bezug auf die verschiedenen Konfigurationen des $In_{Si} - Si_i$ -Defekts kann die P-Linie dem neutralen Zustand in der S_1 -Konfiguration zugeordnet werden (Ziffer 2 in Abbildung 4.3.3).

Direkt nach der Temperung dürfte demzufolge keine P-Linie beobachtet werden. Die gemessene Intensität nach der Temperung kann durch den Messablauf begründet werden. Nach der Temperung bei 200 °C liegt der $\text{In}_{\text{Si}} - \text{Si}_i$ -Defekt im positiv geladenen Zustand und S_1 -Konfiguration vor (Ziffer 1 in Abbildung 4.3.3). Während der TT-PL-Messung wird die Probe mit einem Laser zur Lumineszenz angeregt. Diese Beleuchtung führt dazu, dass der $\text{In}_{\text{Si}} - \text{Si}_i$ -Defekt durch Elektroneneinfang in den neutralen Ladungszustand wechselt (Ziffer 2 Abbildung 4.3.3). Dieser Elektroneneinfang tritt auch bei tiefen Temperaturen auf [83, 124]. Da immer das gesamte Spektrum aufgenommen wurde, genügt die Beleuchtung, um einen Großteil der $\text{In}_{\text{Si}} - \text{Si}_i$ -Störstellen umzuladen, sodass keine (Probe C_2) oder geringe (Proben A_2 und B_2) Peakhöhenveränderungen nach einer Stunde Beleuchtung zu beobachten sind. Weiterhin kommt dazu, dass während der Beleuchtung für eine Stunde neutral geladene $\text{In}_{\text{Si}} - \text{Si}_i$ -Störstellen den Konfigurationswechsel in die S_2 -Konfiguration durchführen (Ziffer 4 in Abbildung 4.3.3) und damit die Intensität der P-Linie weiter verringert wird.

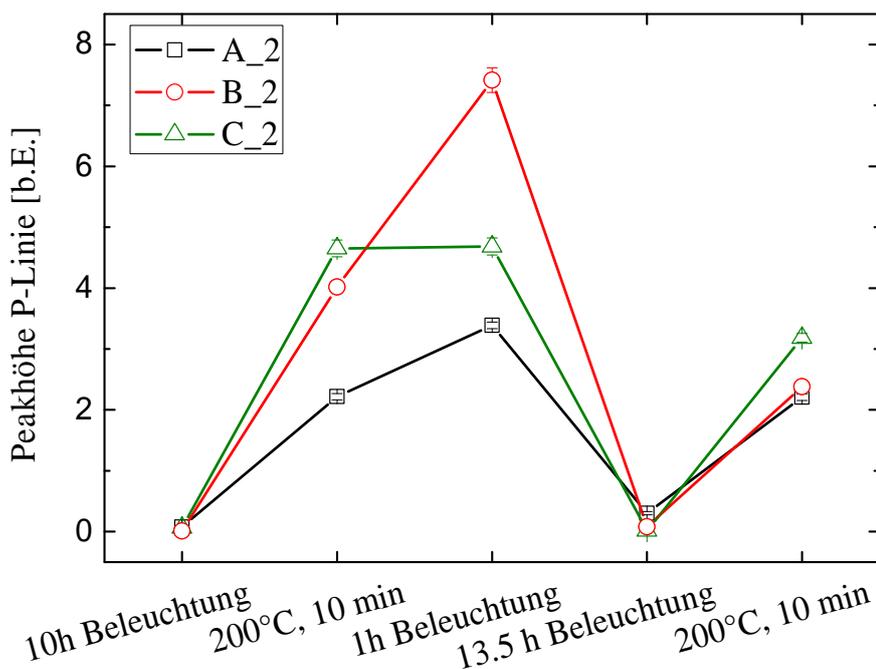


Abbildung 4.5.3: Peakhöhe der P-Linie nach den verschiedenen Beleuchtungs- und Tempersritten. Die Peakhöhe der verschiedenen Spektren ist immer im Verhältnis zum Intrinsischen Peak ($I_{\text{TO}}(\text{FE})$) angegeben.

Die Anwesenheit einer $\text{SiN}_x : \text{H}/\text{SiO}_x$ -Schutzschicht beeinflusst die Photolumineszenzin-

tensität der P-Linie. Bei Proben mit der Schutzschicht (X_1 in Abbildung 4.5.4) ist die P-Linie auch nach Temperung nicht zu sehen. Bei den Proben ohne Schutzschicht (X_2 in Abbildung 4.5.4) tritt die P-Linie nach Temperung auf. Dies weist auf eine Wechselwirkung des Wasserstoffes aus der SiN_x : H/ SiO_x -Schutzschicht mit dem $\text{In}_{\text{Si}} - \text{Si}_i$ -Defekt hin. Während der Temperung diffundiert der Wasserstoff aus der Schutzschicht ins Silizium. Da die Implantationstiefe nur um die 100 nm beträgt, kann der Wasserstoff mit dem Defekt wechselwirken und diesen deaktivieren (Analog zur Oberflächenpassivierung des Siliziums mit Wasserstoff). Im Fall der Licht-induzierten Degradation in Bor-dotiertem Silizium ($\text{B}_{\text{Si}} - \text{Si}_i$ -Defekt) wurde experimentell gezeigt, dass Wasserstoff den Defekt deaktivieren kann [141].

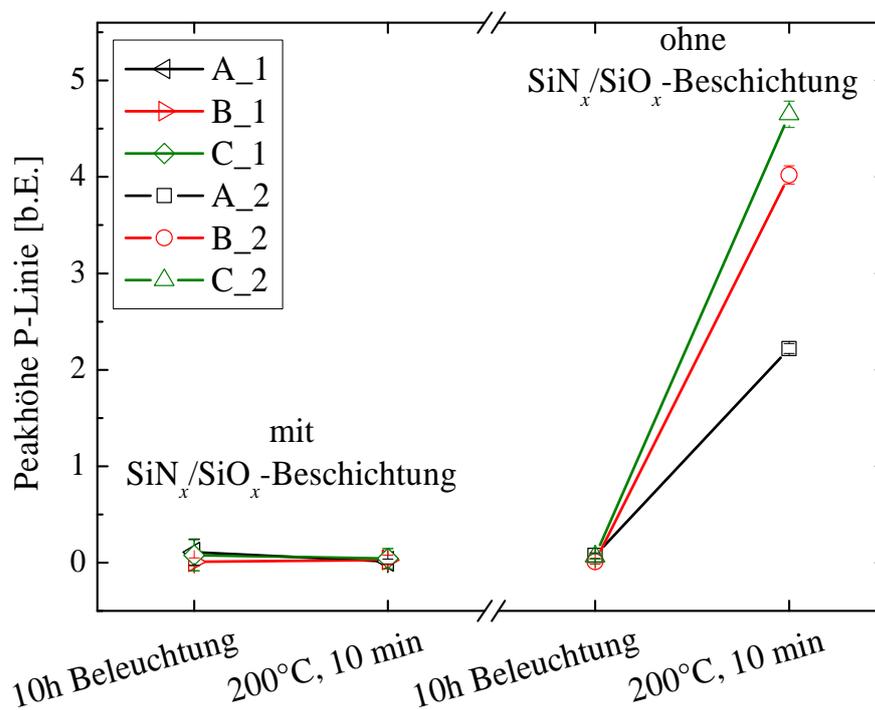


Abbildung 4.5.4: Intensität der P-Linie nach Beleuchtung und Temperung mit (X_1) und ohne (X_2) SiN_x : H/ SiO_x -Schutzschicht.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird die Licht-induzierte Defektkinetik der Eisen-Akzeptor-Paare und des $A_{Si} - Si_i$ -Defekts in Silizium mittels Ladungsträgerlebensdauermessungen untersucht. Zur Erklärung der experimentellen Ergebnisse der Eisen-Akzeptor-Paar-Reaktion wird das vorhandene Defektmodell erweitert, im Falle der Licht-induzierten Degradation wird ein vollkommen neues Defektmodell eingeführt. Die wichtigsten Ergebnisse, durch die der bisherige Kenntnisstand erweitert werden konnte, sind:

- Das vorhandene Modell der Eisen-Bor-Paar-Reaktion in Silizium nach Kimerling und Benton wird erweitert. Bei erhöhter Elektronendichte (in n-oder beleuchteten p-Silizium) führt die Rekombination über die Störstelle oder Emission aus der Störstelle zu einem ständigen Wechsel des Ladungszustands von neutral zu positiv. Während dieses dynamischen Vorgangs diffundiert das interstitielle Eisen durch den Siliziumkristall und kann, im positiv geladenen Zustand, an einen Akzeptor gebunden werden. Mit dem dynamischen Modell kann die experimentell beobachtete Eisen-Akzeptor-Paar Reaktion im n-Bereich von kodotiertem Silizium erklärt werden.
- Temperatur- und beleuchtungsabhängige Lebensdauermessungen der Eisen-Akzeptor-Paar-Reaktion erlauben die Bestimmung der Aktivierungsenergie der Dissoziations- und Assoziationsreaktion. Die in der Literatur angegebene Aktivierungsenergie der Assoziation des interstitiellen Eisens bei Bor-, Aluminium- und Gallium-Dotierung werden mit den erhaltenen Werten verglichen, sowie um den Wert bei Indium-Dotierung $E_a = 0.38 \text{ eV}$ erweitert. Außerdem wird die Aktivierungsenergie der Dissoziationsreaktion für verschiedene Beleuchtungsintensitäten in dieser Arbeit zum ersten Mal bestimmt.
- Die Beleuchtungsabhängigkeit der Aktivierungsenergie der Dissoziationsreaktion weist auf eine Rekombinations-unterstützte Defektreaktion als Ursache der Dissoziation hin.

- Als Ursache der Licht-induzierten Degradation in Silizium wird der $A_{Si} - Si_i$ -Defekt eingeführt. Der Defekt wird von einem Akzeptor-Atom nahe der substituierten Gitterposition (A_{Si}) und einem daran gebundenen interstitiellen Silizium-Atom gebildet. Der Defekt entsteht bevorzugt in Bor- und Indium-dotiertem Silizium während des Kristallwachstums. In Gallium-dotiertem Silizium folgt aus der Berechnung der Formationsenergie, dass der bevorzugt gebildete Defekt ein Gallium-Atom auf der tetrahedralen Gitterposition ist. Dies erklärt, warum in Gallium-dotiertem Silizium keine Licht-induzierte Degradation auftritt.
- Das $A_{Si} - Si_i$ -Defektmodell erklärt die Zunahme der Defektdichte mit steigender Löcher- bzw. Sauerstoffkonzentration. Außerdem wird die Defektkinetik (schnelle und langsame Komponente der Licht-induzierten Degradation) durch zweifachen Elektroneneinfang mit einhergehender Konfigurationsänderung erklärt.
- Der $A_{Si} - Si_i$ -Defekt, und damit das Auftreten der Licht-induzierten Degradation, kann durch Elektronenbeschuss generiert werden. Dies wird anhand von Literaturdaten an mit Elektronen bestrahlten Float-zone-Silizium gezeigt.
- Die P-Linie im Tieftemperatur-Photolumineszenzspektrum von Indium-dotierten Wafern kann dem neutralen Zustand des $In_{Si} - Si_i$ -Defekts in der C_{2v} -Konfiguration zugeordnet werden. Es wird gezeigt, dass die Intensität der Linie der Defektkinetik der Licht-induzierten Degradation folgt.

Weiterführende Temperatur- und Beleuchtungsabhängige Lebensdauermessungen an mit mehreren Akzeptoren dotiertem (kodotiertem) Silizium, sollen die Möglichkeit der qualitativen und quantitativen Akzeptoranalyse klären. Die Analyse der Akzeptoren in kodotiertem Silizium mittels Lebensdauermessung stellt eine schnelle und kostengünstige Alternative zur Bestimmung der Akzeptordichte und -art dar. Sowohl Tieftemperatur-Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie und Tieftemperatur-Photolumineszenz sind kostenintensiv und zeitaufwändig, da die Probe auf $T = 4\text{ K}$ gekühlt werden muss. Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) benötigt zudem noch eine aufwändige Probenpräparation. Die genannten Messverfahren sollten aber zur Validierung der mittels Lebensdauermessung bestimmten Ergebnisse vergleichend durchgeführt werden.

Weiterführende Arbeiten zum $A_{Si} - Si_i$ -Defektmodell werden sich mit der Zusammenstellung der in der Literatur vorhandenen experimentellen Ergebnisse und deren Interpretation hinsichtlich des $A_{Si} - Si_i$ -Defektmodells beschäftigen. Weiterhin sollen temperaturabhängige Lebensdauermessungen der schnellen und langsamen Komponente der Licht-

induzierten Degradation durchgeführt werden. Außerdem sind zum weiteren Defektverständnis systematische Messungen der Defektkinetik des $\text{In}_{\text{Si}} - \text{Si}_i$ -Defekts in Indium-dotiertem Silizium mittels Tieftemperatur-Photolumineszenz notwendig. Dabei soll der Einfluss des Anregungslasers auf die Defektgeneration der schnellen Komponente und die Wirkung einer wasserstoffhaltigen Passivierschicht untersucht werden. Die gezielte Defektgeneration in Bor- und Indium-dotiertem Silizium soll die Messung des Defekts mittels deep-level transient spectroscopy ermöglichen.

Literaturverzeichnis

- [1] W. Gerlach, H. Schlangenotto, und H. Maeder, *physica status solidi (a)* **13**, 277 (1972).
- [2] J. Dziewior und W. Schmid, *Applied Physics Letters* **31**, 346 (1977).
- [3] A. Hangleiter und R. Häcker, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 215 (1990).
- [4] M. J. Kerr und A. Cuevas, *Journal of Applied Physics* **91**, 2473 (2002).
- [5] W. Shockley und W. T. Read, *Phys. Rev.* **87**, 835 (1952).
- [6] R. N. Hall, *Phys. Rev.* **87**, 387 (1952).
- [7] S. M. Sze und M.-K. Lee, *Semiconductor Devices: Physics and Technology*, 3rd ed. (Wiley, 2012).
- [8] S. Rein, *Lifetime Spectroscopy: A Method of Defect Characterization in Silicon for Photovoltaic Applications* (Springer, Berlin Heidelberg, 2005).
- [9] A. B. Sproul, *Journal of Applied Physics* **76**, 2851 (1994).
- [10] V. Grivickas, D. Noreika, und J. Tellesfen, *Lithuanian Physics Journal* **29**, 48 (1989).
- [11] A. Laades, M. Blech, M. Bähr, K. Lauer, und A. Lawrenz, *physica status solidi (c)* **8**, 763 (2011).
- [12] R. A. Sinton und A. Cuevas, *Applied Physics Letters* **69**, 2510 (1996).
- [13] D. E. Kane und R. M. Swanson, in *Proceedings of the 18th IEEE Photovoltaics Specialists Conference* (IEEE, New York, 1985) S. 578.
- [14] H. Nagel, C. Berge, und A. G. Aberle, *Journal of Applied Physics* **86**, 6218 (1999).
- [15] K. Lauer, *Untersuchungen zur Ladungsträgerlebensdauer in kristallinem Silizium für Solarzellen*, Doktorarbeit, Technische Universität Ilmenau (2010).
- [16] R. A. Sinton, *User manual wct100* (2001).

- [17] S. Deb und B. R. Nag, *Journal of Applied Physics* **33**, 1604 (1962).
- [18] M. Kunst und G. Beck, *Journal of Applied Physics* **60**, 3558 (1986).
- [19] M. Kunst und G. Beck, *Journal of Applied Physics* **63**, 1093 (1988).
- [20] K. Lauer, A. Laades, H. Übensee, H. Metzner, und A. Lawerenz, *Journal of Applied Physics* **104**, 104503 (2008).
- [21] D. H. Macdonald, L. J. Geerligs, und A. Azzizi, *Journal of Applied Physics* **95**, 1021 (2004).
- [22] W. Greiner, *Classical Electrodynamics* (Springer-Verlag, New York, 1998).
- [23] D. Klaassen, *Solid-State Electronics* **35**, 953 (1992).
- [24] D. Klaassen, *Solid-State Electronics* **35**, 961 (1992).
- [25] A. Istratov, H. Hieslmair, und E. Weber, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **69**, 13 (1999).
- [26] W. Shepherd und J. Turner, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **23**, 1697 (1962).
- [27] K. Graff und H. Pieper, *Journal of The Electrochemical Society* **128**, 669 (1981).
- [28] H. Lemke, *physica status solidi (a)* **64**, 215 (1981).
- [29] G. Zoth und W. Bergholz, *Journal of Applied Physics* **67**, 6764 (1990).
- [30] A. A. Istratov, H. Hieslmair, und E. R. Weber, *Applied Physics A* **70**, 489 (2000).
- [31] K. Graff, *Metal impurities in silicon-device fabrication* (Springer-Verlag, Berlin, 2000).
- [32] J. Tan, D. Macdonald, F. Rougieux, und A. Cuevas, *Semiconductor Science and Technology* **26**, 055019 (2011).
- [33] J. D. Murphy und R. J. Falster, *physica status solidi Rapid Research Letters* **5**, 370 (2011).
- [34] D. Gilles, W. Schröter, und W. Bergholz, *Phys. Rev. B* **41**, 5770 (1990).
- [35] C. Möller, A. Laades, und K. Lauer, *Solid State Phenomena* **205-206**, 265 (2013).
- [36] J. D. Murphy und R. J. Falster, *Journal of Applied Physics* **112**, 113506 (2012).
- [37] C. B. Collins und R. O. Carlson, *Phys. Rev.* **108**, 1409 (1957).
- [38] H. H. Woodbury und G. W. Ludwig, *Phys. Rev.* **117**, 102 (1960).

- [39] K. Wüstel und P. Wagner, Solid State Communications **40**, 797 (1981).
- [40] L. Kimerling und J. Benton, Physica B+C **116**, 297 (1983).
- [41] S. S. Ostapenko und R. E. Bell, Journal of Applied Physics **77**, 5458 (1995).
- [42] J. E. Birkholz, *Eisen-korrelierte Photodegradation in mono- und multikristallinem Silizium*, Diplomarbeit, ISFH (2004).
- [43] W. Wijaranakula, Journal of The Electrochemical Society **140**, 275 (1993).
- [44] D. Macdonald, T. Roth, P. N. K. Deenapanray, T. Trupke, und R. A. Bardos, Applied Physics Letters **89**, 142107 (2006).
- [45] S. Rein und S. W. Glunz, Journal of Applied Physics **98**, 113711 (2005).
- [46] S. Zhao, L. V. C. Assali, J. F. Justo, G. H. Gilmer, und L. C. Kimerling, Journal of Applied Physics **90**, 2744 (2001).
- [47] H. Takahashi, M. Suezawa, und K. Sumino, Phys. Rev. B **46**, 1882 (1992).
- [48] L. J. Geerligs und D. Macdonald, Applied Physics Letters **85**, 5227 (2004).
- [49] D. V. Lang und L. C. Kimerling, Phys. Rev. Lett. **33**, 489 (1974).
- [50] J. D. Weeks, J. C. Tully, und L. C. Kimerling, Physical Review B **12**, 3286 (1975).
- [51] H. Sumi, Physical Review Letters **47**, 1333 (1981).
- [52] H. Sumi, Physical Review B **29**, 4616 (1984).
- [53] S. Rein, *Lifetime Spectroscopy: A Method of Defect Characterization in Silicon for Photovoltaic Applications* (Springer, Berlin Heidelberg, 2005) S. 43–44.
- [54] (DIN EN 50513 (VDE0126-18):2009-12).
- [55] N. D. Arora, J. R. Hauser, und D. J. Roulston, IEEE Trans. Electron Devices **29**, 292 (1982).
- [56] D. Macdonald, T. Roth, P. N. K. Deenapanray, K. Bothe, P. Pohl, und J. Schmidt, Journal of Applied Physics **98**, 083509 (2005).
- [57] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie* (Wiley-VCH, 1993).
- [58] C. Möller, T. Bartel, F. Gibaja, und K. Lauer, Journal of Applied Physics **116**, 024503 (2014).
- [59] H. Conzelmann, K. Graff, und E. R. Weber, Applied Physics A: Materials Science & Processing **30**, 169 (1983).

- [60] H. Väinölä, E. Saarnilehto, M. Yli-Koski, A. Haarahiltunen, J. Sinkkonen, G. Berenyi, und T. Pavelka, *Applied Physics Letters* **87**, 032109 (2005).
- [61] H. Reiss, C. S. Fuller, und F. J. Morin, *Bell System Technical Journal* **35**, 535 (1956).
- [62] E. M. Pell und F. S. Ham, *Journal of Applied Physics* **32**, 1052 (1961).
- [63] D. Macdonald, A. Cuevas, und L. J. Geerligs, *Applied Physics Letters* **92**, 202119 (2008).
- [64] G. Gulliver, *Journal of the Institute of Metals* **9**, 120 (1913).
- [65] E. Scheil, *Zeitschrift für Metallkunde* **34**, 70 (1942).
- [66] F. Shimura, *Semiconductor Silicon Crystal Technology* (Academic Press, 1989) S. 149.
- [67] V. I. Fistul' und V. A. Shmugurov, *Sov. Phys. Semicond.* **23**, 424 (1989).
- [68] K. Wünstel und P. Wagner, *Applied Physics A* **27**, 207 (1982).
- [69] H. Lemke, *physica status solidi (a)* **76**, 223 (1983).
- [70] K. Ryoo und W. E. Socha, *Journal of The Electrochemical Society* **138**, 1424 (1991).
- [71] J. H. Reiss, R. R. King, und K. W. Mitchell, *Applied Physics Letters* **68**, 3302 (1996).
- [72] E. R. Weber, *Applied Physics A* **30**, 1 (1983).
- [73] L. C. Kimerling, *MRS Online Proceedings Library* **2**, 85 (1980).
- [74] H. Feichtinger, *Acta Physica Austriaca* **51**, 161 (1979).
- [75] A. Herguth, G. Schubert, M. Kaes, und G. Hahn, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **16**, 135 (2008).
- [76] H. Fischer und W. Pschunder, *Proceedings of the tenth IEEE Photovoltaic Specialists Conference* , 404 (1973).
- [77] V. G. Weizer, H. W. Brandhorst, J. D. Broder, R. E. Hart, und J. H. Lamneck, *Journal of Applied Physics* **50**, 4443 (1979).
- [78] J. Schmidt, A. Aberle, und R. Hezel, *Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* , 13 (1997).
- [79] J. Schmidt, C. Berge, und A. G. Aberle, *Applied Physics Letters* **73**, 2167 (1998).

- [80] J. Schmidt, K. Bothe, und R. Hezel, in *Photovoltaic Specialists Conference, 2002. Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE (IEEE, 2002)* S. 178–181.
- [81] J. Schmidt und K. Bothe, *Phys. Rev. B* **69**, 024107 (2004).
- [82] J. Adey, R. Jones, D. W. Palmer, P. R. Briddon, und S. Öberg, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 055504 (2004).
- [83] K. Bothe und J. Schmidt, *Journal of Applied Physics* **99**, 013701 (2006).
- [84] V. V. Voronkov und R. Falster, *Journal of Applied Physics* **107**, 053509 (2010).
- [85] V. V. Voronkov, R. Falster, und A. V. Batunina, *physica status solidi (a)* **208**, 576 (2011).
- [86] V. V. Voronkov und R. Falster, *Solid State Phenomena* **205-206**, 3 (2013).
- [87] V. Markevich, T. Peaker, B. Hamilton, L. Murin, Y. H. Yoon, und G. Rozgonyi, *22nd Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules: Materials and Processes*, 103 (2012).
- [88] C. Möller und K. Lauer, *physica status solidi (RRL) Rapid Research Letters* **7**, 461 (2013).
- [89] G. S. Mitchard, S. A. Lyon, K. R. Elliott, und T. C. McGill, *Solid State Communications* **29**, 425 (1979).
- [90] T. Naerland, B. Olaisen, und L. Arnberg, *Solid State Phenomena* **178–179**, 435 (2011).
- [91] C. Möller und K. Lauer, *Energy Procedia* **38**, 153 (2013).
- [92] S. Rein und S. W. Glunz, *Applied Physics Letters* **82**, 1054 (2003).
- [93] M. A. Green, *Journal of Applied Physics* **67**, 2944 (1990).
- [94] (ASTM F 1630-95).
- [95] K. Lauer, C. Möller, D. Schulze, T. Bartel, und F. Kirscht, *physica status solidi (RRL) Rapid Research Letters* **7**, 265 (2013).
- [96] W. Pschunder und H. Fischer, *Proceedings of the tenth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 270 (1976).
- [97] K. Bothe, R. Sinton, und J. Schmidt, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **13**, 287 (2005).

- [98] J. Fodor und R. Opjordan, Proceedings of the tenth IEEE Photovoltaic Specialists Conference , 882 (1980).
- [99] M. Forster, E. Fourmond, F. E. Rougieux, A. Cuevas, R. Gotoh, K. Fujiwara, S. Uda, und M. Lemitte, Applied Physics Letters **100**, 042110 (2012).
- [100] M. Hakala, M. J. Puska, und R. M. Nieminen, Phys. Rev. B **61**, 8155 (2000).
- [101] P. Alippi, A. La Magna, S. Scalese, und V. Privitera, Phys. Rev. B **69**, 085213 (2004).
- [102] C. Melis, G. M. Lopez, und V. Fiorentini, Applied Physics Letters **85**, 4902 (2004).
- [103] R. Bock, P. P. Altermatt, J. Schmidt, und R. Brendel, Semiconductor Science and Technology **25**, 105007 (2010).
- [104] P. Schirra, G. M. Lopez, und V. Fiorentini, Phys. Rev. B **70**, 245201 (2004).
- [105] C. Möller und K. Lauer, Energy Procedia **55C**, 559 (2014).
- [106] M. Roux, J. Bernard, R. Reulet, und R. L. Crabb, Journal of Applied Physics **56**, 531 (1984).
- [107] D. Macdonald, F. Rougieux, A. Cuevas, B. Lim, J. Schmidt, M. D. Sabatino, und L. J. Geerligs, Journal of Applied Physics **105**, 093704 (2009).
- [108] J. Geilker, W. Kwapil, und S. Rein, Journal of Applied Physics **109**, 053718 (2011).
- [109] B. Lim, K. Bothe, und J. Schmidt, physica status solidi (RRL) Rapid Research Letters **2**, 93 (2008).
- [110] B. Lim, F. Rougieux, D. Macdonald, K. Bothe, und J. Schmidt, Journal of Applied Physics **108**, 103722 (2010).
- [111] U. Gösele und T. Y. Tan, Applied Physics A Solids and Surfaces **28**, 79 (1982).
- [112] V. D. Akhmetov und V. V. Bolotov, physica status solidi (a) **72**, 61 (1982).
- [113] A. R. Bean, S. R. Morrison, R. C. Newman, und R. S. Smith, Journal of Physics C: Solid State Physics **5**, 379 (1972).
- [114] S. Mirabella, D. De Salvador, E. Napolitani, E. Bruno, und F. Priolo, Journal of Applied Physics **113**, 031101 (2013).
- [115] N. E. B. Covern, K. T. F. Janssen, G. F. A. van de Walle, und D. J. Gravesteijn, Phys. Rev. Lett. **65**, 2434 (1990).

- [116] C. S. Nichols, C. G. Van de Walle, und S. T. Pantelides, *Physical review letters* **62**, 1049 (1989).
- [117] J. Zhu, T. D. Dela Rubia, L. H. Yang, C. Mailhiot, und G. H. Gilmer, *Physical Review B* **54**, 4741 (1996).
- [118] B. Sadigh, T. J. Lenosky, S. K. Theiss, M.-J. Caturla, T. D. de la Rubia, und M. A. Foad, *Physical review letters* **83**, 4341 (1999).
- [119] W. Windl, M. M. Bunea, R. Stumpf, S. T. Dunham, und M. P. Masquelier, *Physical review letters* **83**, 4345 (1999).
- [120] P. Alippi, L. Colombo, P. Ruggerone, A. Sieck, G. Seifert, und T. Frauenheim, *Physical Review B* **64**, 075207 (2001).
- [121] R. D. Harris, J. L. Newton, und G. D. Watkins, *Phys. Rev. B* **36**, 1094 (1987).
- [122] E. Tarnow, *EPL (Europhysics Letters)* **16**, 449 (1991).
- [123] S. P. Watkins und M. L. W. Thewalt, *Physical Review B* **34**, 2598 (1986).
- [124] G. D. Watkins, *Phys. Rev. B* **12**, 5824 (1975).
- [125] H. Crabb, *Proceedings of the tenth IEEE Photovoltaic Specialists Conference* , 329 (1972).
- [126] K. Graff und H. Pieper, *physica status solidi (a)* **30**, 593 (1975).
- [127] J. Weber, W. Schmid, und R. Sauer, *Journal of Luminescence* **18–19, Part 1**, 93 (1979).
- [128] U. O. Ziemelis, R. R. Parsons, und M. Voos, *Solid State Communications* **32**, 445 (1979).
- [129] D. H. Brown und S. R. Smith, *Journal of Luminescence* **21**, 329 (1980).
- [130] J. Weber, W. Schmid, und R. Sauer, *Physical Review B* **21**, 2401 (1980).
- [131] J. Weber, R. Sauer, und P. Wagner, *Journal of Luminescence* **24–25, Part 1**, 155 (1981).
- [132] M. L. W. Thewalt, U. O. Ziemelis, und P. R. Parsons, *Solid State Communications* **39**, 27 (1981).
- [133] M. L. W. Thewalt, U. O. Ziemelis, und R. R. Parsons, *Physical Review B* **24**, 3655 (1981).
- [134] J. Wagner und R. Sauer, *Physical Review B* **27**, 6568 (1983).

- [135] S. P. Watkins, M. L. W. Thewalt, und T. Steiner, *Solid State Communications* **46**, 447 (1983).
- [136] S. P. Watkins, M. L. W. Thewalt, und T. Steiner, *Physical Review B* **29**, 5727 (1984).
- [137] T. Brown und P. Bradfield, *Physical Review B* **37**, 2699 (1988).
- [138] S. E. Daly, M. O. Henry, K. Freitag, und R. Vianden, *Journal of Physics: Condensed Matter* **6**, L643 (1994).
- [139] K. Terashima und T. Matsuda, *Japanese Journal of Applied Physics* **41**, 1203 (2002).
- [140] K. Terashima und M. Horikawa, *Physica B: Condensed Matter* **401–402**, 134 (2007).
- [141] S. Wilking, A. Herguth, und G. Hahn, *Journal of Applied Physics* **113**, 194503 (2013).

Eigene Veröffentlichungen und Vorträge zur Thematik

Veröffentlichungen

1. C. Möller, T. Bartel, F. Gibaja, und K. Lauer, *Journal of Applied Physics* **116**, 024503 (2014).
2. C. Möller und K. Lauer, *Phys. Status Solidi RRL* **7**, 461 (2013).
3. C. Möller und K. Lauer, *Energy Procedia* **38**, 153 (2013).
4. C. Möller, A. Laades, und K. Lauer, *Solid State Phenomena Vols 205-206*, 265 (2013).
5. C. Möller und K. Lauer, *Energy Procedia* **55**, 559 (2014).
6. C. Möller, T. Bartel, F. Gibaja, F. Kirscht, und K. Lauer, *Energy Procedia* **55**, 564 (2014).
7. K. Lauer, C. Möller, D. Schulze, T. Bartel, und F. Kirscht, *Phys. Status Solidi RRL* **7**, 265 (2013).
8. T. Mchedlidze, L. Scheffler, J. Weber, M. Herms, J. Neusel, V. Osinniy, C. Möller, und K. Lauer, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 013901 (2013).
9. K. Lauer, C. Möller, R. Porytskyy, und H. Strutzberg, *Solid State Phenomena Vols 205-206*, 234 (2013).
10. Laades, U. Stürzebecher, H-P. Sperlich, C. Möller, K. Lauer, und A. Lawerenz, *Solid State Phenomena Vols 205-206*, 47 (2013).
11. M. Herms, V. Osinniy, M. Kirpo, F. Dreckschmidt, J. Neusel, O. Gybin, A. Grochocki, C. Möller, und K. Lauer, *Energy Procedia* **38**, 80 (2013).

12. K. Lauer, C. Möller, K. Neckermann, M. Blech, M. Herms, T. Mchedlidze, J. Weber, und S. Meyer, *Energy Procedia* **38**, 589 (2013).
13. T. Bartel, F. Gibaja, O. Graf, D. Gross, M. Kaes, M. Heuer, F. Kirscht, C. Möller, und K. Lauer, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 202109 (2013).
14. S. Meyer, S. Wahl, A. Molchanov, K. Neckermann, C. Möller, K. Lauer, and C. Hagendorf, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **130**, 668 (2014).
15. K. Lauer, C. Möller, T. Bartel, und F. Kirscht, *Energy Procedia* **55**, 545 (2014).
16. T. Mchedlidze, C. Möller, K. Lauer, und J. Weber, *Journal of Applied Physics* **116**, 245701 (2014).
17. K. Lauer, C. Möller, D. Schulze, und C. Ahrens, *AIP Advances* **5**, 017101 (2015).
18. M. Turek, C. Möller, und K. Lauer, *Proceedings of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Frankfurt, Germany*, 1045 (2012).

Vorträge

1. C. Möller, K. Lauer, F. Gibaja, T. Bartel, and F. Kirscht, *Iron acceptor association in compensated multicrystalline silicon*, DPG Frühjahrstagung, Regensburg (2013)
2. C. Möller, $A_{Si} - Si_i$ -Defektmodell zur Erklärung der lichtinduzierten Degradation (LID) in Silizium, Silicon Forest, Falkau (2014)
3. C. Möller and K. Lauer, $A_{Si} - Si_i$ -defect as possible origin for light-induced degradation, 49. Punktdefekttreffen Dresden (2014)
4. C. Möller, T. Bartel, F. Gibaja, F. Kirscht, J.D. Murphy and K. Lauer, *FeB-pair association in compensated n-type silicon: A dynamic interpretation*, 49. Punktdefekttreffen Dresden (2014)

Danksagung

„Groß sind die Werke des HERRN, zu erforschen von allen, die sich an ihnen freuen!“ Psalm 111,2

Wenn man mitten in der Forschungsarbeit steckt, kann es schon einmal vorkommen, dass die Freude daran verloren geht oder zumindest in Vergessenheit gerät. Wenn dann nette und hilfsbereite Kollegen für neuen Rückenwind sorgen oder Familie und Freunde mit ganz anderen Gedanken ablenken oder aushelfen, kann man sich glücklich schätzen. Daher möchte ich mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein Dank gilt insbesondere:

Meinem Betreuer am CiS Dr. Kevin Lauer für seine ständige Bereitschaft über Defekte in Silizium zu diskutieren und Probleme bzw. Widersprüche in meinen Gedankengängen aufzudecken und für die Übernahme des Drittgutachtens;

Herrn Prof. Dr. Gerhard Gobsch für die Betreuung seitens der Technischen Universität Ilmenau und die Übernahme des Erstgutachtens;

Herrn Prof. Dr. Jörg Weber für die kritische Hinterfragung der Modelle und die Übernahme des Zweitgutachtens;

Herrn Dr. Alexander Lawrenz, der als Fachbereichsleiter immer auf das Vorankommen der Arbeit geachtet hat;

Herrn Dr. Til Bartel für die zahlreichen Diskussionen über Eisen im Silizium und die hervorragenden Hinweise bezüglich des entwickelten Modells;

Gabriela Gütt und Kristin Neckermann für die Durchführung zahlreicher Reinigungsschritte und Damageätzen;

Dr. Uta Stürzebecher für die Einführung in die Kunst der Eisenkontamination, sowie die waghalsige Ofenreinigung;

Dr. Abdelazize Laades und Michael Blech für die Oberflächenpassivierung der Proben;

Den Studenten Manuel Auge und Daoud Dammene Debbih für die Durchführung der zeitaufwendigen temperatur- und beleuchtungsabhängigen Lebensdauermessungen;

Allen Mitarbeitern am CiS für die gute Arbeitsatmosphäre;

Meinen Eltern und Großeltern für ihre ständige Unterstützung;

Meiner Frau Anika für das Korrekturlesen der Arbeit und das interessante Leben neben der Physik.