

Kohlenstoff in EFG-Silizium: Verteilung und Einfluss auf die Rekombinationseigenschaften

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

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat.

vorgelegt

von Diplom-Naturwissenschaftlerin Sandra Scholz
geboren am 17. Dezember 1977 in Karl-Marx-Stadt

Gutachter: Prof. Dr. Hans Joachim Möller, Freiberg
Prof. Dr. D. Rafaja, Freiberg
Dr. I. Schwirtlich, Schott Solar, Alzenau

Leipzig, den 05.12.08

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	EFG-Silizium	9
2.1	Das EFG-Verfahren	9
2.2	Mikrostrukturelle Defekte in EFG-Silizium	11
2.2.1	Versetzungen	11
2.2.2	Korngrenzen	15
2.3	Verunreinigungen in EFG-Silizium	16
2.3.1	Eigenschaften von Kohlenstoff in Silizium	17
2.3.2	Wechselwirkung von Kohlenstoff und Sauerstoff in Silizium	23
2.4	Literaturüberblick	26
3	Messmethoden	37
3.1	FTIR - Detektion von Fremdstoffen in Silizium	37
3.1.1	Das FTIR-Spektrometer Tensor 27	41
3.2	Mikroskopische Untersuchungen	42
3.2.1	Bestimmung der Versetzungsdichte	42
3.2.2	SIRM - Untersuchung von Ausscheidungen größer als 60 nm	45
3.3	Bestimmung der elektrischen Eigenschaften	47
3.3.1	SPV - Messung der Minoritätsladungsträger-Diffusionslänge in den Wafern	47
3.3.2	LBIC - Messung der internen Quanteneffizienz der Zellen	52
3.3.3	Bestimmung der normalisierten Rekombinationsstärke von Versetzungen	54
3.4	HRXRD - Untersuchung der Mikrostruktur von EFG-Silizium	57
3.4.1	Die Beugung von Röntgenstrahlen am Kristall	58
3.4.2	Aufbau der HRXRD-Messapparatur	60
3.4.3	Die Untersuchung der Intensitätsverteilung im reziproken Raum	61
3.5	Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes	64
3.5.1	Verbrennungsanalyse mit IR-Detektion	64
3.5.2	Photonenaktivierungsanalyse	64
3.6	Raman - Untersuchung der inneren Spannungen	66
4	Ergebnisse	69
4.1	Untersuchte Proben	69

4.2	FTIR-Untersuchungen	70
4.2.1	Bestimmung der Kohlenstoffkonzentration in EFG-Silizium	70
4.2.2	Örtliche Schwankung des substitutionell gelösten Kohlenstoffes	75
4.2.3	Diskussion	82
4.3	Mikroskopische Untersuchungen	84
4.3.1	SiC-Dendriten auf der Oberfläche	84
4.3.2	Die Defektstruktur des EFG-Materiales	87
4.3.3	Zwillinge mit Absorptionskontrast im IR-Transmissionsmikroskop	89
4.3.4	Bestimmung der Form der fest-flüssig Phasengrenze	92
4.3.5	SIRM-Untersuchungen	94
4.3.6	Diskussion	96
4.4	Die elektrischen Eigenschaften des EFG-Materiales	98
4.4.1	SPV - Ortsaufgelöste Messung der Diffusionslänge	98
4.4.2	Vergleich der Defektstruktur und des gelösten Kohlenstoffes mit der Diffusionslänge	99
4.4.3	Bestimmung der Rekombinationsstärke von Versetzungen in EFG-Silizium	101
4.4.4	Diskussion	109
4.5	HRXRD - Röntgenographische Untersuchung der Mikrostruktur	111
4.5.1	Aufnahme und Auswertung der Beugungsbilder	111
4.5.2	Diskussion	117
4.6	Gesamtkohlenstoffgehalt der EFG-Proben	118
4.6.1	Verbrennungsanalyse	118
4.6.2	Photonenaktivierungsanalyse	119
4.6.3	Diskussion	122
4.7	Raman-Untersuchungen an Zwillingeskorn Grenzen	123
4.8	Änderung der Materialeigenschaften durch Sauerstoff	124
4.8.1	FTIR-Untersuchungen an oxidierten EFG-Proben	124
4.8.2	SIRM-Untersuchungen an oxidierten EFG-Proben	125
4.8.3	Die Rekombinationsstärke der Versetzungen in oxidierten EFG-Proben	129
4.8.4	Diskussion	130
5	Zusammenfassung	133
5.1	Zusammenfassung der Ergebnisse	133
5.2	Modell der Kohlenstoffverteilung in EFG-Silizium	136
	Abbildungsverzeichnis	139
	Tabellenverzeichnis	141
	Literaturverzeichnis	143
	Danksagung	161

1 Einleitung

Der Energiebedarf der Industrienationen steigt stetig. Die Ressourcen an fossilen Brennstoffen sind limitiert, daher ist eine umfassende Neugestaltung der weltweiten Energieversorgung nötig. Der Ausbau erneuerbarer Energien spielt für die Energiebereitstellung der Zukunft aus Gründen des Umwelt- und Klimaschutzes hierbei eine zentrale Rolle. Dafür wurden 2004 in Deutschland gesetzliche Rahmenbedingungen in Form des Erneuerbare-Energie-Gesetzes (EEG) geschaffen, welches eine gezielte Förderung von Strom aus Solar-, Windkraft-, Geothermie-, Wasserkraft- und Bioenergieanlagen beinhaltet. Trotz dieser Vergütung ist es für das zukünftige Wachstum der erneuerbaren Energien von entscheidender Bedeutung, die Herstellungskosten weiter zu senken, um in Zukunft auch ohne staatliche Unterstützung preislich konkurrenzfähig zu werden. Momentan ist der Photovoltaik-Anteil am Endenergieverbrauch in Deutschland relativ gering (0,3 %, 2006 [Bun07]). Geht man jedoch von einem weiteren Wachstum der Solarbranche von über 20 % pro Jahr aus, könnte bereits 2010 ca. 1 % des deutschen Strombedarfs mit Solarstrom gedeckt werden.

Ein wichtiger Kostenfaktor bei der Solarmodulproduktion ist das Ausgangsmaterial. Mittelfristig wird hier weiterhin kristallines Silizium den Markt dominieren. Durch den Einsatz von multikristallinem Silizium im Gegensatz zu einkristallinem Material wird bereits eine deutliche Kostenreduktion erreicht. Allerdings weist das multikristalline Silizium einen höheren Gehalt an Kristalldefekten und Verunreinigungen auf, was niedrigere Wirkungsgrade der Solarzellen, verglichen mit Zellen aus monokristallinem Silizium, zur Folge hat. Üblicherweise wird das multikristalline Silizium in einem Tiegel in Form eines Blockes erstarrt und dann in Wafer der gewünschten Dicke gesägt. Durch den Sägeschnitt gehen bis zu 50 % des wertvollen Ausgangsmaterials verloren. Dies ist ein zusätzlicher Kostenfaktor. Um den Sägeschnitt und den damit verbundenen Materialverlust zu umgehen, wurden die sogenannten Bandziehverfahren entwickelt, bei denen Siliziumfolien direkt in der gewünschten Dicke aus der Schmelze gezogen werden. Eines dieser Verfahren wird von der Firma Schott Solar genutzt, um Edge-Defined Film-Fed Growth (EFG)-Silizium herzustellen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde EFG-Silizium hinsichtlich seiner strukturellen und elektrischen Eigenschaften untersucht. Um die Kosten der Solarmodule weiter zu senken, ist es wichtig, den Wirkungsgrad der Solarzellen zu steigern. Dafür müssen die rekombinationsaktiven Defekte in den Ausgangswafern erkannt und deren elektrischen Effekte verstanden werden. In dieser Arbeit sollte vor allem die Rolle von Kohlenstoff und dessen Einfluss auf die Eigenschaften der EFG-Bänder herausgearbeitet werden. Durch

die Verwendung eines Graphittiegels und einer Kapillare aus Graphit im EFG-Prozess wird Kohlenstoff in hohen Konzentrationen in die Schmelze eingebracht. Da die EFG-Bänder schnell erstarren, wird in der Fachliteratur vermutet, dass Kohlenstoff maßgeblich die elektrischen Eigenschaften der EFG-Wafer beeinflusst. Bislang konnte jedoch noch keine umfassende Erklärung gegeben werden, in welcher Konzentration und Form der Kohlenstoff in den Bändern eingebaut wird. Mit Hilfe der durchgeführten Untersuchungen sollte vor allem herausgefunden werden, ob in den Wafern ausgeschiedener Kohlenstoff vorliegt und wenn ja, ob diese Präzipitate die elektrischen Eigenschaften beeinflussen. Dafür wurden verschiedenste Messverfahren angewendet, um den Einfluss von Kohlenstoff auf die strukturellen und elektrischen Eigenschaften des EFG-Materials zu verstehen. Die Arbeit ist wie folgt gegliedert:

Im Kapitel *EFG-Silizium* wird zuerst das EFG-Verfahren vorgestellt. Hiernach wird auf die für EFG-Silizium relevanten Kristalldefekte eingegangen. Darauf folgend wird ein Literaturüberblick über die Eigenschaften von Kohlenstoff und Sauerstoff in Silizium allgemein und anschließend speziell für EFG-Silizium gegeben.

Im *Messmethoden*-Teil dieser Arbeit wird auf die verschiedenen Messverfahren eingegangen, die zur Untersuchung des EFG-Siliziums zum Einsatz kamen.

Das Kapitel *Ergebnisse* fasst die gewonnenen Erkenntnisse, nach Messverfahren gegliedert, zusammen. Folgende Methoden kamen im Rahmen der Arbeit zum Einsatz:

- Um die orts aufgelöste Verteilung des gelösten Kohlenstoffes zu untersuchen, wurden **FTIR** (Fourier Transform InfraRed)-Messungen durchgeführt.
- Die Proben wurden mit Hilfe des **Lichtmikroskopes** sowohl im Auflichtmodus, als auch im IR-Durchlichtmodus hinsichtlich der Defektstruktur untersucht.
- Um möglicherweise vorhandene Präzipitate in den EFG-Bändern zu detektieren, kam das **SIRM** (Scanning InfraRed Microscope)-Verfahren zum Einsatz, mit dem Ausscheidungen größer 60 nm nachweisbar sind.
- Weiterhin wurden die EFG-Proben mittels **HRXRD** (High Resolution X-ray Diffraction) vermessen, um Präzipitate im Volumen der EFG-Proben zu detektieren.
- Zur orts aufgelösten Bestimmung der elektrischen Eigenschaften wurden **SPV** (Surface PhotoVoltage)-Untersuchungen durchgeführt. Des Weiteren wurde, durch Korrelation der Versetzungsdichte mit der Diffusionslänge, die Rekombinationsstärke der Versetzungen in den EFG-Wafern bestimmt.
- Um den Gesamtkohlenstoffgehalt der EFG-Proben zu ermitteln, der sich aus dem gelösten und dem möglicherweise ausgeschiedenen Teil von Kohlenstoff zusammensetzt, wurden die Proben zum Einen mittels **Gesamtverbrennungsanalyse** im Sauerstoffstrom verbrannt und mittels IR-Absorption die Kohlenstoffkonzentration ermittelt, zum Anderen wurden die Proben mittels **PAA** (Photon Activation Analysis) bezüglich der Gesamtkohlenstoffkonzentration untersucht.

Neben den kommerziellen Wafern wurden spezielle EFG-Proben, bei deren Züchtung dem Argon Spülgas CO oder CO₂ zugesetzt wurde, hinsichtlich der strukturellen und elektrischen Besonderheiten untersucht. Durch Spülung mit sauerstoffhaltigen Verbindungen wird gelöster Sauerstoff in das Volumen der EFG-Wafer eingebracht.

Im abschließenden Teil, der *Zusammenfassung*, wird das im Rahmen der Arbeit gewonnene Bild der Kohlenstoffverteilung in EFG-Silizium dargestellt und diskutiert.

2 EFG-Silizium

2.1 Das EFG-Verfahren

Das im Rahmen der Arbeit untersuchte EFG- (*Edge-defined Film-fed Growth*) Silizium wird von der Firma Schott Solar (ehemals RWE Schott Solar) in Alzenau gefertigt.

Die EFG-Methode zählt zu den Bandziehverfahren für Silizium. Der Vorteil dieser Ziehverfahren für Solarsilizium liegt in der Vermeidung des Sägeschnittes. Bei blockgegossenem Material gehen durch das Sägen bis zu 50 % des Siliziums verloren. Der Materialverlust bei der EFG-Waferproduktion liegt bei nur ca. 10 % [Lau00]. Hierdurch gewinnt, gerade in der momentanen Situation der Siliziumknappheit, das EFG-Verfahren immer mehr an Bedeutung.

Mit Hilfe eines Graphit-Formteils, der sogenannten Düse, wird ein hohles dünnes, ca. 7 m langes, Silizium-Oktagon direkt aus der Schmelze gezogen. Die Siliziumschmelze steigt auf Grund von Kapillarkräften in der Düse auf, an die von oben ein Keimkristall angenähert wird. Dadurch bildet sich zwischen Düse und Keim ein Meniskus aus. Die Wandstärke des Oktagons wird bestimmt durch den Düsendurchmesser und die Ziehgeschwindigkeit [Kal78]. Der schematische Aufbau des EFG-Systems und der aus dem Oktagon gewonnenen Wafer ist in Abb. 2.1 gezeigt.

Im Graphittiegel befinden sich nur ca. 1 kg Siliziumschmelze, etwa alle 30 s wird neues Siliziumgranulat nachgefüllt. Dadurch ist eine bessere Durchmischung der Schmelze gewährleistet. Ein Tiegel wird für mehrere Ziehvorgänge verwendet und dann ausgetauscht. Für einen stabilen Wachstumsvorgang muss der Temperaturgradient an der Erstarrungsfront (ca. 500 - 1000 K/cm) genau kontrolliert werden (Genauigkeit ± 1 K) [Rav77; SES87; Kal04]. Das hohe Oberflächen-zu-Volumenverhältnis der Bänder führt zu einer schnellen Abführung der während der Erstarrung frei werdenden latenten Wärme. Dieser schnelle Wärmeverlust erzeugt ungleichmäßige Temperaturgradienten in den Bändern. Um die dadurch auftretenden hohen thermischen Spannungen zu reduzieren, werden Nachheizer eingesetzt [Kal87]. Die thermischen Spannungen werden entweder durch plastische Deformation der Bänder abgebaut (siehe dazu Kapitel 2.2.1), oder es wird eine Welligkeit der Bänder, sogenanntes *Buckling*, erzeugt, um die Spannungen zu reduzieren [KMS80]. Die Welligkeit der EFG-Wafer kompliziert die Kontaktaufbringung [Lau00].

Die Verbindung von Tiegel und Kapillare wird über Schmelzkanäle realisiert. Die gewachsenen Rohre haben eine Länge von mehreren Metern und eine Kantenbreite des Oktagons

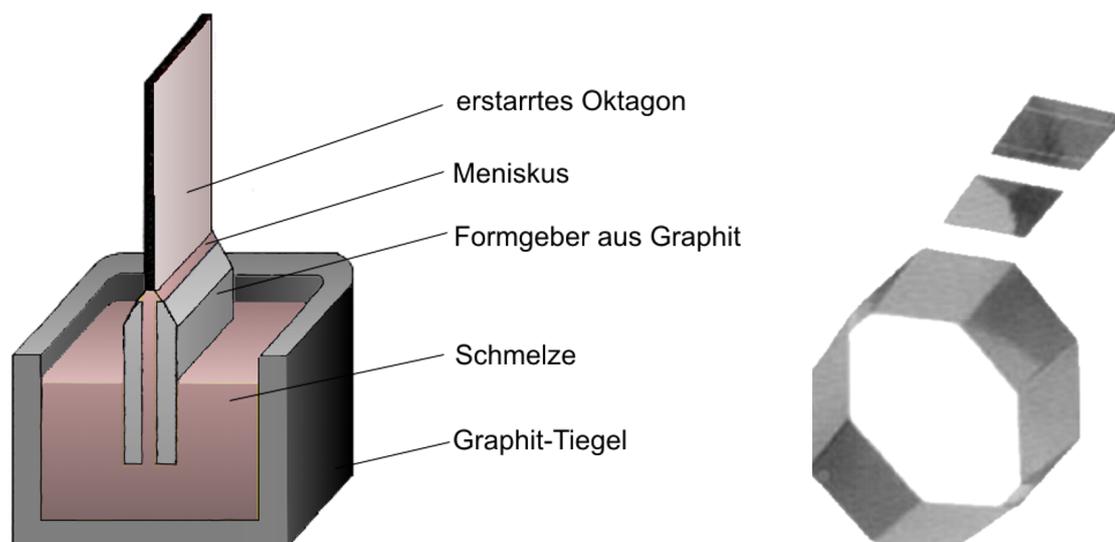


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des EFG-Verfahrens, durch Kapillarkräfte steigt die Siliziumschmelze im Formteil auf.

von 10 - 12,5 cm. Die Dicke der Wafer beträgt ca. 180 - 320 μm . Das wachsende Rohr wird mit Argon-Gas gespült, um den Eintrag von Verunreinigungen über die Umgebung zu minimieren. Die Bänder haben eine bevorzugte (110)-Orientierung der Oberfläche¹ und eine (211)-Wachstumsrichtung [GHRM⁺76]. Interessanterweise stellt sich auch bei Verwendung eines Keimkristalls mit anderer Orientierung nach kurzer Zeit wieder die (110)-Oberflächenorientierung ein [GHRM⁺76].

Aus den Oktagons werden mit Hilfe von Nd:YAG-Lasern Wafer geschnitten. Diese werden größtenteils direkt bei Schott Solar zu Solarzellen prozessiert.

Um die Kosten der Solarzellenproduktion zu senken, ist man bestrebt, die Rohre mit möglichst hohen Ziehgeschwindigkeiten herzustellen. Dies führt jedoch zu erhöhten thermischen Spannungen während der Erstarrung und dadurch zu erhöhten Defektdichten, siehe dazu Kapitel 2.2.1. Daher ist die Ziehgeschwindigkeit auf ca. 2,5 cm/min beschränkt [KMS80].

Aufgrund des Graphit-Tiegels und der Graphit-Düse beträgt die Kohlenstoffkonzentration in der Schmelze ca. $9 \cdot 10^{18} \text{ At/cm}^3$ [YAT⁺97]. In das erstarre Rohr wird gelöster Kohlenstoff in Konzentrationen bis ca. $1 \cdot 10^{18} \text{ At/cm}^3$ eingebaut [KMSW02; SGK⁺05]. Dieser Wert übersteigt die Gleichgewichtslöslichkeit von Kohlenstoff in Silizium am Schmelzpunkt von ca. $3,5 \cdot 10^{17} \text{ At/cm}^3$ [NYA70] deutlich. Ein Teil des Kohlenstoffes scheidet sich außerdem auf der Oberfläche des Oktagons in Form von SiC-Dendriten aus. Die Dendriten wirken als hocheffiziente Rekombinationszentren [SCYK78].

Die Sauerstoffkonzentration im EFG-Material liegt jedoch, im Gegensatz zur Konzentra-

¹Die Oberflächenorientierung kann um wenige Grad von der (110)-Richtung abweichen [Rav77].

tion in blockgegossenem Silizium, bei unter $1 \cdot 10^{16}$ At/cm³.

2.2 Mikrostrukturelle Defekte in EFG-Silizium

Die Mikrostruktur von EFG-Silizium unterscheidet sich stark vom Strukturgefüge blockgegossener Solarmaterialien. Während in blockgegossenem Silizium viele Klein- und Großwinkelkorngrenzen vorliegen und es keine ausgeprägte Vorzugsorientierungen gibt, besitzt das bandgezogene EFG-Silizium eine typische Mikrostruktur², dominiert von parallel zueinander in Wachstumsrichtung liegenden Zwillingskorngrenzen und inhomogen verteilten Versetzungen. Zwillingskorngrenzen sind, wenn nicht mit Verunreinigungen dekoriert, auf Grund der geringen Gitterfehlpassung nicht elektrisch aktiv. Die Versetzungsdichte der Bänder schwankt zwischen 10^2 und 10^7 cm⁻². Die Anzahl der Körner, deren Orientierung zueinander keiner Zwillingsbeziehung entspricht, ist gering.

Nachfolgend soll ein kurzer Überblick über mögliche Mikrodefekte in Silizium gegeben werden. Besonderer Augenmerk wird dabei auf die für EFG-Silizium relevanten Defekte gelegt.

Allgemein teilt man Defekte in Kristallen in vier Klassen ein. Zu den 0-dimensionalen Defekten zählen alle „atomaren Defekte“, wie Leerstellen und Zwischengitteratome. Versetzungen sind 1-dimensionale Defekte, während Korngrenzen und Stapelfehler als 2-dimensionale Defekte bezeichnet werden. 3-dimensionale Defekte sind Ausscheidungen einer anderen Phase im Kristallgitter.

2.2.1 Versetzungen

Versetzungen sind linienförmige Fehler der Kristallstruktur. Durch Temperaturgradienten während der Erstarrung entstehen Verspannungen des Kristallgitters. Diese werden bei hohen Temperaturen durch den Einbau von Versetzungen ausgeglichen. Auch Ausscheidungen im Wirtsgitter können Spannungen erzeugen, die zum Ausstoß von Versetzungen führen [Boh95]. Interstitielle Siliziumatome können ebenfalls zu Versetzungen agglomerieren.

Topologisch kann man sich eine Versetzung folgendermaßen vorstellen. Der Kristall wird eingeschnitten und die Schnittfläche um den sogenannten *Burgers-Vektor* \vec{b} verschoben. Der Burgersvektor entspricht einem Translationsvektor des Gitters, daher ist die Gitterstruktur anschließend entlang der Schnittfläche wieder völlig intakt. Eine Störung der Struktur liegt nur an der Linie, entlang derer der Schnitt im Kristall endet, vor. Dieser gestörte Gitterbereich wird als Versetzungskern bezeichnet. Im Kern sind die chemischen Bindungsverhältnisse gestört. Um den Versetzungskern sind die Atome im Ver-

²Die Anordnung der Strukturdefekte in EFG-Silizium wird in der Literatur als so genannte *Gleichgewichts-Defektstruktur* bezeichnet [GHRM⁺76; AC85].

gleich zu ihrer ursprünglichen Position verschoben, das Kristallgitter ist im Bereich weniger Atomabstände elastisch verzerrt.

Man unterscheidet zwischen zwei Grenzfällen, den *Stufen-* und *Schraubenversetzungen*. In Abb. 2.2 ist eine reine Stufenversetzung dargestellt. Hier steht \vec{b} senkrecht auf der Versetzungslinie. Man kann sich schematisch deren Bildung durch den Einschub einer zusätzlichen Netzebene in den Kristall vorstellen. Bei einer Schraubenversetzung sind Bur-

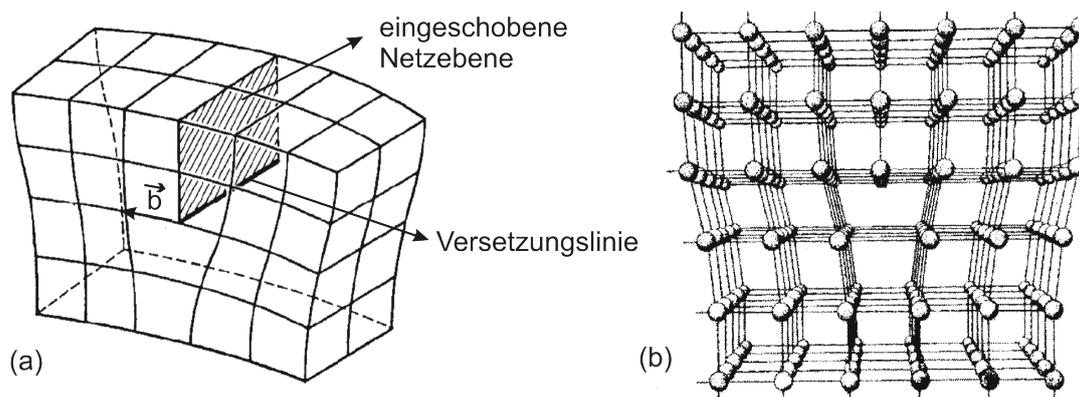


Abbildung 2.2: Darstellung einer reinen Stufenversetzung, links: Bauklotzmodell [Hul76], rechts: Gittermodell [WH89].

gersvektor und Versetzungslinie parallel, siehe Abb. 2.3. Hier ist die Atomanordnung vergleichbar mit einer Wendeltreppe, die Netzebenen hängen spiralartig zusammen. In realen

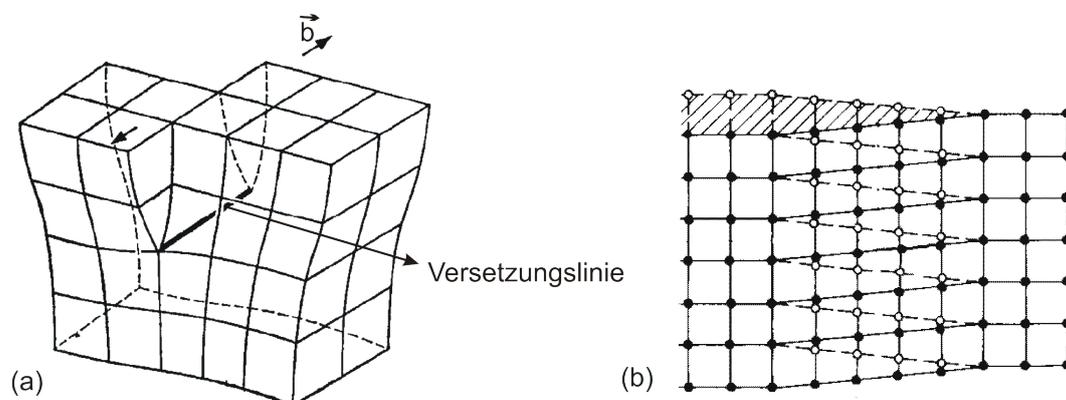


Abbildung 2.3: Darstellung einer reinen Schraubenversetzung, links: Bauklotzmodell [Hul76], rechts: Gittermodell [Boh95].

Kristallen sind Versetzungen aus Stufen- und Schraubenanteilen zusammengesetzt.

Eine Versetzung kann nicht im Kristall enden. Sie endet entweder an der Oberfläche, einer inneren Grenzfläche (z.B. einer Korngrenze), sie verzweigt sich in einen Versetzungsknoten oder schließt sich zu einem Ring [Kit99].

Die Versetzungsdichte in einem Kristall ist definiert als Summe der Weglängen aller in einem Volumen liegenden Versetzungen geteilt durch das Volumen. Nimmt man an, dass

alle Versetzungen an der Oberfläche enden, ist die Versetzungsdichte bestimmt durch die Durchstoßpunkte von Versetzungslinien durch die Oberfläche pro Fläche. Die Durchstoßpunkte kann man mit speziellen Ätzlösungen sichtbar machen, siehe dazu Kap. 3.2.1.

Versetzen können sich bei hinreichend hohen Temperaturen durch das kollektive Umklappen von Bindungen im Kristall bewegen. Dabei unterscheidet man zwischen *Gleiten* und *Klettern*. Das Gleiten von Stufen- und Schraubenversetzungen geschieht in bestimmten kristallographischen Ebenen, den sogenannten *Gleitebenen*. Bei Stufenversetzungen ist die Gleitebene durch die Versetzungslinie und den Burgersvektor aufgespannt. Klettern erfolgt in der dazu senkrechten Ebene. Am Kletttervorgang sind stets Punktdefekte beteiligt, deshalb ist dieser Prozess bei tiefen Temperaturen unwahrscheinlich. In Silizium sind bei Raumtemperatur alle Versetzungen immobil, das Material verhält sich nicht plastisch.

Wenn sich Versetzungen aufgrund einer angelegten mechanischen Spannung im Kristall bewegen, können sie miteinander „reagieren“. Treffen z.B. Versetzungen auf unterschiedlichen Gleitebenen zusammen, durchschneiden sie sich und eine Stufe entsteht. Die Stufe bleibt beim Gleiten hinter dem Rest zurück. Durch die Verbiegung der Liniensegmente erhöht sich die Länge der Versetzung und damit die Versetzungsdichte. Diesen Prozess bezeichnet man als *Versetzenmultiplikation*.

Bei Silizium mit seinem kubisch flächenzentrierten Diamantgitter mit 2 Atomen in der Basis ist die (111)-Ebene die bevorzugte Gleitebene. Der Burgersvektor der Versetzungen beträgt $b = a/2[110]$ (a - Gitterkonstante)³. Auf Grund der im Siliziumgitter vorhandenen zwei Atome in der Basis ist die Gleitebene nicht eindeutig, siehe Abb. 2.4. Man unterscheidet zwischen *Glide*- und *Shuffle*-Versetzen. Beide Versetzungstypen sind in Abb. 2.5 gezeigt. Bei einer *Glide*-Versetzen liegt die Versetzungslinie auf den dicht benachbarten (111)-Ebenen, bei der *Shuffle*-Versetzen auf den weit auseinander liegenden (111)-Ebenen.

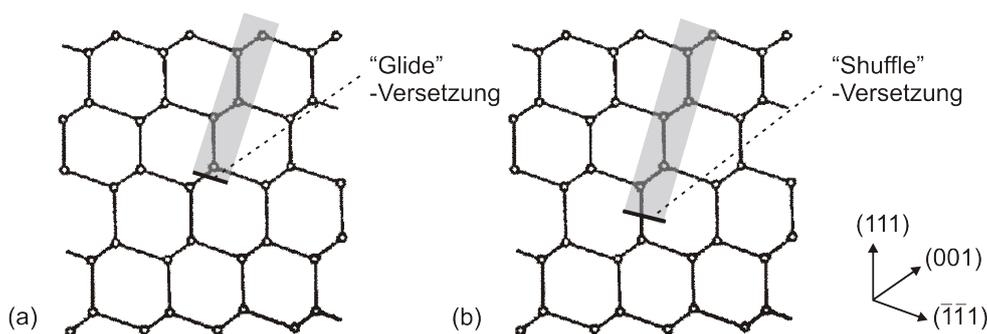


Abbildung 2.4: Schema der Konstruktion einer 60° -Versetzen in Silizium (Projektion der Diamantstruktur auf die $(1\bar{1}0)$ -Ebene), die Versetzen entsteht, indem entlang der grauen Fläche Material entfernt wird, (a) *Glide*-Versetzen, (b) *Shuffle*-Versetzen.

³Versetzen in Silizium sind vorrangig vom 60° -Typ, wobei der Winkel die Abweichung des Linienvektors der Versetzen vom Burgersvektor kennzeichnet [Ale91].

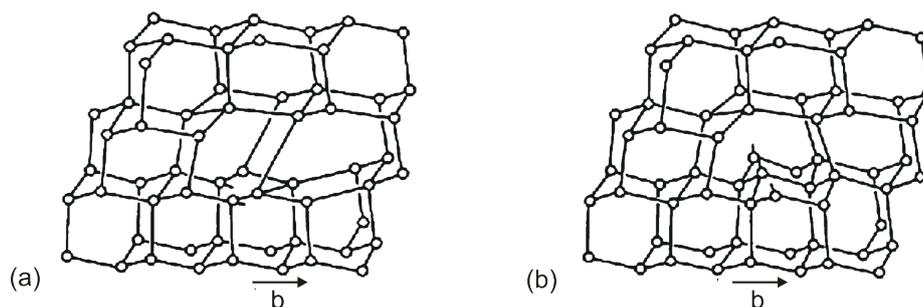


Abbildung 2.5: Dreidimensionale Abbildung von 60° -Versetzen im kubisch-flächenzentrierten Silizium, (a) Glide-Versetzung, (b) Shuffle-Versetzung [Föl07].

In Silizium sind nahezu alle Versetzungen in zwei so genannte *Shockley-Partialversetzungen* dissoziiert. Dabei entsteht ein Stapelfehler. Bei einer Shuffle-Versetzung wird jedoch für die Dissoziation mehr Energie benötigt. Deshalb ist in Silizium die Glide-Versetzung der dominierende Versetzungstyp⁴.

Bei der Versetzungsbildung entstehen eine Reihe ungesättigter Bindungen, so genannte *Dangling Bonds*, im Material. Die ungesättigten Bindungen sind in Abb. 2.5 gut zu erkennen. Der Kristall versucht die Dangling Bonds aus Gründen der Energieminimierung durch Bildung von kovalenten Bindungen mit benachbarten Atomen abzusättigen [Ale86]. Deshalb ist eine „reine“ Versetzung kaum elektrisch aktiv. Auf Grund des erzeugten Spannungsfeldes bringen Versetzungen dennoch flache Störstellenbänder in die Bandlücke von Silizium ein [Ale91; BRK⁺91].

Versetzen können mit Fremdatomen dekoriert sein. Die Verunreinigung kann sich gelöst an den ungesättigten Bindungen des Versetzungskerns anlagern. Außerdem führt die elastische Verspannung des Gitters um eine Versetzung aufgrund geänderter Gitterabstände zu einer höheren Löslichkeit für Verunreinigungen mit einem kleineren oder größeren Volumen als Silizium. Diesen Bereich bezeichnet man als *Cottrell-Atmosphäre*. Des Weiteren kann der Versetzungskern als Keim für die heterogene Ausscheidung von Verunreinigungen dienen. Befinden sich an den Versetzungen Verunreinigungen, vor allem Metalle, können sie tiefe Zentren in die Bandlücke einbringen und hierdurch stark rekombinationsaktiv sein [WF91; KKS99].

Yang et al. [YSC80] teilten die in EFG-Silizium vorkommenden Versetzungen in drei Klassen ein. Die erste Kategorie umfasst gleichmäßig verteilte Versetzungen mit einem Burgersvektor von 60° zur Linienrichtung und Versetzungsdichten von $10^3 - 10^5 / \text{cm}^2$, die durch das schnelle Abkühlen des Oktavons entstehen. Ihnen wird nur eine sehr geringe elektrische Aktivität zugeordnet. Die zweite Klasse von Versetzungen sind solche, die sich auf Gleitebenen vor Zwillingskorngrenzen ansammeln. Die Zwillinge wirken teilweise wie Barrieren für gleitende Versetzungen. Laut Yang et al. werden dadurch entsprechende Korngrenzen elektrisch aktiv. Die Versetzungen in der dritten Kategorie treten in so genannten

⁴Die 60° -Versetzung spaltet in eine 30° - und eine 90° -Partialversetzung auf [Ale86].

Versetzungsbändern auf. Die Versetzungen sind hier, vergleichbar mit einer Perlenschnur, entlang von Linien übereinander angeordnet und können als Vorstufen von Kleinwinkelkorngrenzen betrachtet werden. Die Versetzungsdichte beträgt in dieser Klasse mehr als 10^6 /cm². Die Bereiche verschlechtern die elektrischen Eigenschaften des EFG-Materials deutlich [YSC80].

2.2.2 Korngrenzen

Korngrenzen trennen Kristallbereiche unterschiedlicher Orientierung und kennzeichnen somit polykristallines Wachstum. Dabei ist ein Korn gegenüber dem Anderen verdreht. Durch Angabe einer Drehachse und eines Drehwinkels lassen sich beide Körner zur Deckung bringen.

Üblicherweise verwendet man für die Beschreibung spezieller Korngrenzen die *Coincidence Side Lattice* (CSL)-Theorie [KW49]. Koinzidenzpunkte sind Gitterpunkte, die bei gedanklicher Fortsetzung von Kristall eins in Kristall zwei beide Gitter gemeinsam haben. Zur Charakterisierung der Korngrenze wird der reziproke Wert der Häufigkeit von Koinzidenzpunkten Σ angegeben. Ein kleines Σ bedeutet eine hoch symmetrische Anordnung der beiden Kristalle. Je höher die Symmetrie zwischen den beiden Körnern ist, umso weniger Energie muss für die Bildung der Korngrenze aufgebracht werden.

Ein besonders symmetrischer 2-dimensionaler Defekt ist die kohärente Zwillingskorngrenze, bei der die beiden Körner an der dichtest gepackten kristallographischen Ebene gespiegelt sind⁵. Dabei ändern sich die Bindungslängen und Winkel zwischen den Atomen nicht, nur die Stapelfolge der (111)-Ebenen ist verändert. Daraus resultiert eine hohe Passgenauigkeit der beiden Kristallite mit einer geringen Energiedifferenz zwischen der ungestörten und der „verzwillingten“ Anordnung [Koh55]. Bei der in EFG-Silizium häufig vorkommenden kohärenten $\Sigma 3$ -Zwillingskorngrenze mit einer (111)-Spiegelebene entspricht jedes dritte Atom in beiden Kristallen einem Koinzidenzpunkt. Die beiden Körner lassen sich durch eine 60°-Drehung entlang der (111)-Ebene zur Deckung bringen, der Winkel zwischen den beiden gespiegelten Körnern beträgt 70,53°. Eine solche Korngrenze ist in Abb. 2.6 gezeigt.

Neben den hoch symmetrischen $\Sigma 3$ -Korngrenzen gibt es auch Koinzidenzkorngrenzen höherer Ordnung. Hat Korn eins eine Zwillingskorngrenze zu Korn zwei und Korn zwei wiederum eine Zwillingskorngrenze zu Korn drei, so hat Korn eins mit Korn drei eine Zwillingskorngrenze 2. Ordnung. Die Bildung von Zwillingen höherer Ordnung ist in Abb. 2.7 schematisch dargestellt. Zwillinge 2. Ordnung haben einen Σ -Wert von 9, Zwillinge 3. Ordnung einen Σ -Wert von 27 usw. Korngrenzen, die sich nicht durch die CSL-Theorie beschreiben lassen, da Σ sehr große Werte annehmen würde, teilt man in Klein- und Großwinkelkorngrenzen ein. Kleinwinkelkorngrenzen mit einem Orientierungsunterschied von weniger als 15° kann man aus einem periodischen Muster von Versetzungen aufbau-

⁵Kohärent heißt, dass die Spiegelebene gleich der Korngrenze ist.

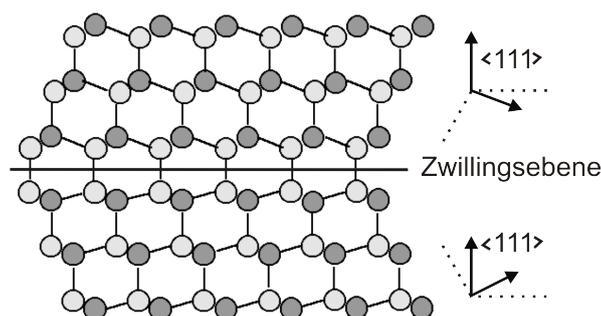


Abbildung 2.6: Gittermodell einer Zwillingsgrenze, die beiden Körner sind gespiegelt [Föl07].

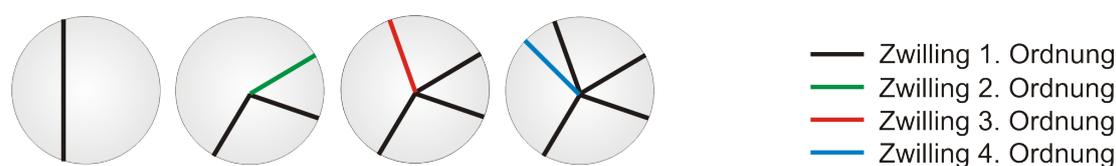


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Bildung von Zwillingen höherer Ordnung.

en [FHK⁺92]. Umso größer der Rotationswinkel der Gitter gegeneinander, umso mehr überlappen die Versetzungskerne. Bei einem Winkel über 15° ist deshalb das Konzept der Kleinwinkelkorngrenze nicht mehr anwendbar und man spricht von Großwinkelkorngrenzen.

Auch Korngrenzen können auf Grund des umgebenden Spannungsfeldes mit Verunreinigungen dekoriert sein. Dabei gibt es folgende Möglichkeiten [Mau91]:

- Einbau einer monoatomaren Lage der Verunreinigung im Kern der Korngrenze (*Gleichgewichtssegregation*)
- Anlagerung im erzeugten Spannungsfeld der Korngrenze, der sogenannten *Cottrell-Atmosphäre* (*bevorzugte Segregation*)
- heterogene Keimbildung an der Korngrenze (*bevorzugte Ausscheidung*).

Je höher dabei der Σ -Wert der Korngrenze, umso höher ist allgemein deren Gettereffizienz für Verunreinigungen und damit die Rekombinationseffektivität [IRD96].

2.3 Verunreinigungen in EFG-Silizium

Wie schon erwähnt, enthält EFG-Silizium im Gegensatz zu blockgegossenem Solar-Silizium gelösten Kohlenstoff in Konzentrationen weit über der Gleichgewichtslöslichkeit. Die Sauerstoffkonzentration ist dagegen gering.

Über mögliche Ausscheidungsmechanismen des überschüssigen Kohlenstoffes wurde in den

vergangenen drei Jahrzehnten viel spekuliert und es wurde großer messtechnischer Aufwand betrieben, um mögliche Kohlenstoffkomplexe im EFG-Material zu detektieren. Dies liegt vor allem in der Tatsache begründet, dass EFG-Wafer im Gegensatz zu blockgegossenem Material geringere Lebensdauern der Minoritätsladungsträger aufweisen. Das EFG-Material wird erst durch effektive Getter- und Passivierungsschritte während der Solarzellenprozessierung qualitativ vergleichbar mit blockgegossenen Zellen. Diese Tatsache spricht für das Vorhandensein von Getterzentren im Bulkmaterial, wobei natürlich die Beteiligung von Kohlenstoff auf Grund der hohen Konzentration vermutet wird. Bis heute konnten jedoch keine Kohlenstoffausscheidungen nachgewiesen werden.

Neben Kohlenstoff finden sich vor allem metallische Verunreinigungen im EFG-Material. Eisen liegt z.B. in Konzentrationen von ca. $6 \cdot 10^{14}$ At/cm³ vor [IBM⁺04]. Wäre das gesamte Eisen im Material gelöst, könnten keine qualitativ wettbewerbsfähigen Solarzellen gefertigt werden. Metallische Verunreinigungen müssen also zum Teil in inaktiver Form an Versetzungen, Korngrenzen und Ausscheidungen gebunden sein [MWH97].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Kohlenstoffverteilung in EFG-Silizium und dem Einfluss des Kohlenstoffes in seinen möglichen Modifikationen auf die elektrischen Eigenschaften. Nachfolgend soll zuerst auf die allgemeinen Eigenschaften von Kohlenstoff in Silizium eingegangen werden, wobei im Anschluss die bisher gewonnenen Erkenntnisse zum Kohlenstoffeinbau in EFG-Silizium im Mittelpunkt stehen.

Mischt man dem Argon-Spülgas beim EFG-Verfahren reinen Sauerstoff bzw. CO oder CO₂ zu, wird gelöster Sauerstoff im Volumen der Wafer eingebracht und der Wirkungsgrad der Solarzellen verbessert sich [BBK⁺92; BKSP00; PBK⁺02]. Proben mit veränderter Sauerstoffkonzentration wurden in der vorliegenden Arbeit hinsichtlich ihrer strukturellen und elektrischen Besonderheiten im Vergleich mit den kommerziellen EFG-Wafern untersucht. Deshalb wird in diesem Kapitel ebenfalls auf die Eigenschaften von Sauerstoff in Silizium, speziell in EFG-Silizium, eingegangen.

2.3.1 Eigenschaften von Kohlenstoff in Silizium

Kohlenstoff befindet sich in Silizium hauptsächlich auf substitutionellem Gitterplatz (C_s), d.h. ein Siliziumatom wird durch ein Kohlenstoffatom ersetzt. Da Kohlenstoff ebenfalls ein vierwertiges Element ist, geht es mit den Silizium-Nachbaratomen vier kovalente Bindungen ein und ist elektrisch isovalent. Ein substitutionell eingebautes Kohlenstoffatom bewirkt auf Grund seines kleineren Atomradius verglichen mit Silizium (0,7 Å vs. 1,17 Å) und der starken kovalenten Bindung zwischen C und Si eine Verringerung des Bindungsabstandes. In Abb. 2.8 ist schematisch das Phasendiagramm des binären Mischungssystems Silizium-Kohlenstoff skizziert. Die Löslichkeit des substitutionellen Kohlenstoffes in Si wurde von Bean und Newman mit Infrarot-Absorptionsmessungen bestimmt [BN71]:

$$C_s^{eq} = 3,9 \cdot 10^{24} \cdot e^{-2,3 \text{ eV}/k_b T} \text{ At/cm}^{-3}. \quad (2.1)$$

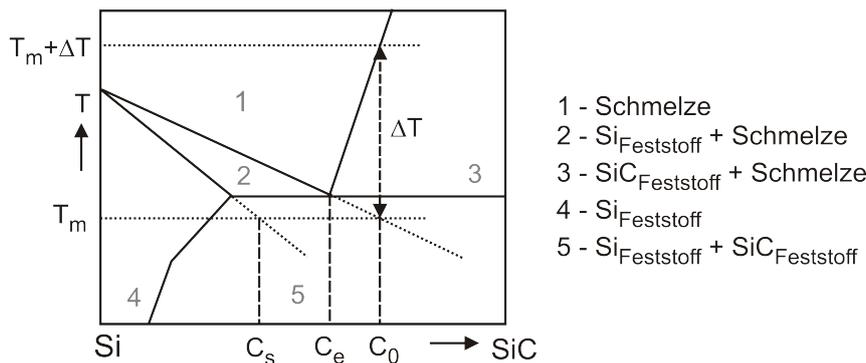


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des eutektischen Phasendiagramms von Kohlenstoff in Silizium, angelehnt an [NYA70].

Im Festkörper beträgt die Gleichgewichtslöslichkeit c_s ca. $3,5 \cdot 10^{17}$ At/cm³ [NYA70]. Die Löslichkeit von Kohlenstoff in flüssigem Silizium liegt bei ca. $9 \cdot 10^{18}$ At/cm³ [YAT+97]. Übersteigt die Kohlenstoffkonzentration in der Schmelze bei einer gewissen Temperatur T_m die eutektische Konzentration c_e , wird die Löslichkeit überschritten und SiC kann sich in der Siliziumschmelze ausscheiden. Dabei ist β -SiC mit kubischer Kristallstruktur die stabilste Konfiguration bei allen Temperaturen [SS59]. Im EFG-System ist eine homogene Keimbildung in der Schmelze unwahrscheinlich, da hierfür eine starke lokale Unterkühlung oder eine hohe Übersättigung an Kohlenstoff nötig ist. Möglich ist jedoch eine heterogene Keimbildung an der Tiegelwand, der Düse oder der fest-flüssig Phasengrenze. Die Ausbildung einer SiC-Schicht an der Tiegelwand (Dicke ca. 25 μ m) wird beobachtet [DS95], außerdem bilden sich an der Düse SiC-Ausscheidungen, die teilweise in das wachsende Band eingebaut werden [RBR76; Kat87].

Der Gleichgewichtsverteilungskoeffizient von Kohlenstoff zwischen der festen und flüssigen Si-Phase $k = \frac{c_s}{c_l}$ (c_s - Kohlenstoffkonzentration im Feststoff, c_l - Kohlenstoffkonzentration der Schmelze) beträgt $0,07 \pm 0,01$ [NYA70]. Er gilt jedoch nur für ausreichend niedrige Kristallisationsgeschwindigkeiten. Bei realen Kristallzüchtungsprozessen wird k_0 durch den effektiven Segregationskoeffizienten k_{eff} ersetzt, der von der Wachstumsgeschwindigkeit abhängt. Von Kalejs wurde beim EFG-Verfahren auf Grund der hohen Ziehgeschwindigkeit ein Verteilungskoeffizient nahe eins angenommen [Kal78]. Da Smirnova et al. [SKSB] jedoch anhand von Gallium-dotierten EFG-Silizium zeigen konnten, dass der effektive Segregationskoeffizient annähernd dem Gleichgewichtsverteilungskoeffizient entspricht, sollte dies auch für Kohlenstoff gelten.

Kohlenstoff diffundiert in Silizium nur langsam. Der effektive Diffusionskoeffizient wurde mittels des radioaktiven Isotops ¹⁴C im Temperaturbereich 1050 - 1400 °C entsprechend folgender Arrhenius-Beziehung bestimmt [NW61]:

$$D_c^{\text{eff}} = 1,9 \cdot e^{-3,2 \cdot eV/k_b} T \text{ cm}^2/\text{s} \quad (2.2)$$

Hier ist k_b die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur. Die Bildung von SiC-Ausscheidungen in mit Kohlenstoff übersättigtem Silizium wird limitiert vom langsamen

Diffusionskoeffizienten von C bei Temperaturen unter 1000 °C. Außerdem ist die Grenzflächenenergie zwischen Si und SiC sehr hoch, was die Ausscheidungsbildung zu einem energetisch unvorteilhaften Prozess macht [PCJ⁺02]. Deshalb kann Kohlenstoff weit über seiner Löslichkeit in Silizium eingebaut werden. Bei mit Kohlenstoff übersättigten Cz (*Czochralski*)-Siliziummaterial erfolgt eine detektierbare SiC-Bildung erst nach einer Temperung bei über 900°C oder einer Übersättigung an interstitiellem Silizium (Si_i) [KM82; BN71].

Kohlenstoff diffundiert über einen sogenannten *Kick-Out-Mechanismus* (Gleichung 2.3) [Gös86; WGJG98]. Dabei wird ein substitutionell eingebautes Kohlenstoffatom von einem interstitiellen Siliziumatom ersetzt und gelangt so ins Zwischengitter:



Für die Diffusion von Kohlenstoff werden also immer interstitielle Siliziumatome benötigt. Die Konzentration von Leerstellen und Interstitiellen am Schmelzpunkt liegt bei ca. 10¹⁶/cm³. Da die Gleichgewichtskonzentration von intrinsischen Punktdefekten mit fallender Temperatur sinkt, muss der Kristall beim Abkühlen die Übersättigung abbauen. Wenn die Abkühlrate ausreichend klein ist, können die Punktdefekte zur Oberfläche oder zurück in die Schmelze diffundieren. Bei schnelleren Abkühlgeschwindigkeiten können sich Punktdefektagglomerate bilden.

Der über den Kick-Out-Mechanismus entstehende interstitielle Kohlenstoff ist auch bei Raumtemperatur mobil [KM82; TN87; DN94]. Daher kann er eine Reihe von Agglomeraten mit intrinsischen Punktdefekten (z.B. C_iSi_i-Komplexe), substitutionellem Kohlenstoff (z.B. C_iC_s-Komplexe) und anderen Dotanden (z.B. Sauerstoff) bilden. Diese Komplexe sind teilweise elektrisch aktiv. Ein weiteres Wachstum dieser Punktdefektagglomerate zu Ausscheidungen ist energetisch nur möglich an Kristalldefekten und Oberflächen, wenn eine hohe Konzentration von Si_i vorhanden ist oder in Kooperation mit Sauerstoff [Pic04].

Auf Grund von Simulationsrechnungen wird von einigen Autoren vermutet, dass bei der Diffusion von Kohlenstoff in Silizium neben dem Kick-Out-Mechanismus ebenfalls der *Frank-Turnball*-Mechanismus mit betrachtet werden muss [Sch99; PCJ⁺02], bei dem durch den Wechsel eines substitutionellen Kohlenstoffatoms ins Zwischengitter eine Leerstelle entsteht:



Da jedoch die Mehrzahl der Autoren davon ausgeht, dass Kohlenstoff nur über den Kick-Out-Mechanismus diffundiert, wird in der vorliegenden Arbeit der Frank-Turnball-Mechanismus nicht weiter betrachtet.

Der Verbrauch von Interstitiellen durch Kohlenstoff wurde von verschiedenen Autoren nachgewiesen [LCG⁺77; WCY⁺89; SY96; NTY92; WCC⁺88b; IIAT93; Sch99]. Kalejs und Ladd konnten an Cz-Silizium zeigen, dass die Eindiffusion von Phosphor bei 900 °C die Ausdiffusion von Kohlenstoff verstärkt [KL84b]. Die Phosphordiffusion erzeugt im Silizium eine Übersättigung an Si_i [SGK79]. In einer anderen Studie verglichen die Autoren im Temperaturbereich von 800 bis 1100 °C die Kohlenstoffdiffusion für phosphordiffundierte,

in N_2 -Gas und in oxidierendem Gas ausgeheilte Cz-Proben. Sie stellten fest, dass sich durch Phosphordiffusion der Proben die Kohlenstoffdiffusion bis zu einem Faktor 70 erhöht, durch eine oxidierende Umgebung erhöht sich die C-Diffusion 7fach, verglichen mit den Proben die mit N_2 -Gas ausgeheilt wurden [LK86]. Wird Sauerstoff in Silizium eingebracht, erhöht sich ebenfalls die Konzentration an Si_i . Damit wird sich Kapitel 2.3.2 genauer beschäftigen.

Bei Kohlenstoffimplantation ins Siliziumgitter setzt erst bei wesentlich höheren Implantationsdosen die Bildung von Kristalldefekten, vor allem Versetzungen, ein, als bei Implantation mit anderen Stoffen [CDB89; WLC⁺90; TYCG93]. Da Versetzungen durch Agglomeration von Punktdefekten entstehen können, deutet dies auf einen Verbrauch an interstitiellem Silizium durch Kohlenstoff hin. Von den Autoren wird die verringerte Bildung von Kristalldefekten Clustern aus wenigen Atomen Kohlenstoff und interstitiellen Siliziumatomen zugeschrieben. Diese Cluster sind auf Grund der geringen Größe nur schwer zu detektieren. Die Bildung von SiC-Clustern ist mit einer Volumenkontraktion von ca. 100 % verbunden. Deshalb ist die Ausscheidung von Kohlenstoff im Siliziumgitter ohne plastische Deformation nur möglich, wenn für jedes eingebundene C-Atom ein Si_i absorbiert wird⁶ [Gös86]. Außerdem bildet sich durch Kohlenstoffimplantation ins Siliziumgitter bei niedrigen Dosen auf der Oberfläche der Proben eine SiC-Schicht mit Clustergrößen von ca. 40 - 190 nm aus, allerdings nur, wenn die natürlich gewachsene Si_i -bereitstellende Oxidschicht vorher nicht entfernt wurde [FP03].

Die Untersättigung an Si_i durch Kohlenstoffimplantation wird in der Transistorenherstellung bewusst ausgenutzt. Hier verwendet man die Kohlenstoffimplantation um die Diffusion von Dotanden, wie z.B. Bor, die ebenfalls über den Kick-Out-Mechanismus diffundieren, zu unterdrücken [SGE⁺97; SGHT98; RHR⁺98]. Dadurch können sehr schmale pn-Übergänge hergestellt werden.

In [MCS⁺77] wurden verschiedene Bor-dotierte Siliziummaterialien mit energiereichen Elektronen (1 MeV) beschossen und anschließend mittels Transienten-Kapazitäts-Spektroskopie untersucht⁷. Durch Elektronenbeschuss werden im Material Leerstellen und Interstitielle erzeugt. Ein detektiertes Trap-Level wurde einer Leerstelle-Kohlenstoff-Sauerstoff-Komplex zugeschrieben [MCS⁺77; LCG⁺77]. Von Tipping und Newman [TN87] wurden FZ (*Float Zone*)-Proben mit einer C_s -Konzentration von $2 \cdot 10^{17}$ At/cm³ bei 77 K mit energiereichen Elektronen beschossen (2 MeV) und mit IR-Absorptionsmessungen bei 77 K untersucht. Wurden die Proben zwischen Beschuss und IR-Untersuchung nicht noch einmal auf eine höhere Temperatur gebracht, tauchten im IR-Spektrum zwei Peaks für interstitiellen Kohlenstoff (so genannte *C(1)-Zentren*) auf, bei entsprechender Abnahme des Peaks für substitutionell gelösten Kohlenstoff. Wurden die Proben vor der Tief-Temperatur-IR-Messung bei ca. 300 °C ausgeheilt, verloren die C(1)-Linien deutlich an Intensität bei weiterer Verringerung der C_s -Konzentration. Dieser Effekt wird von den Autoren einem sich bildenden *Di-Carbon-Center* zugeschrieben, das aus einem interstitiellem Kohlenstoffatom eingefangen von einem substitutionellem Kohlenstoffatom besteht (C_sC_i). Das

⁶Alternativ kann auch eine Leerstelle emittiert werden.

⁷Es wurden keine weiteren Spezifikationen zu den verwendeten Si-Proben gegeben.

Di-Carbon-Center wurde auch in mit Elektronen beschossenem EFG-Silizium detektiert [JPB⁺81].

Implantierter Kohlenstoff in Silizium formt starke Getterzentren [WCC88a]. Wong et al. untersuchten an Cz-Silizium die Menge an gegettertem Au und Cu als Funktion der Dosis an implantiertem Kohlenstoff. Zum Vergleich wurde auch die Gettereffizienz von implantiertem Sauerstoff, BF₂, Stickstoff, Neon und Argon untersucht. Alle Implantationen wurden bei 100 keV durchgeführt. Es zeigte sich, dass der Gettereffekt von Kohlenstoff mindestens eine Größenordnung höher ist als der von Sauerstoff, Stickstoff und Bor. Beim Ausheilen (12 h bei 1000 °C) wurde keine thermische Instabilität der gegetterten Verunreinigungen detektiert. Bei den Untersuchungen wurde außerdem festgestellt, dass bei höherer Sauerstoffkonzentration im Material die Gettereffizienz von Kohlenstoff sinkt. Damit konnte bewiesen werden, dass der Gettereffekt von implantiertem Kohlenstoff nicht auf der gesteigerten Bildung von Sauerstoffausscheidungen beruht, sondern das Kohlenstoff selbst starke Getterzentren formt.

Bei den in versetzungsfreiem FZ-Silizium bekannten *B-Swirl*-Defekten wird vermutet, dass es sich dabei um Agglomerate aus interstitiellen Siliziumatomen und einigen Kohlenstoffatomen handelt [FG77; DKvdW80]. Dabei nimmt man an, dass einzelne Kohlenstoffatome nicht nur die Nukleationskerne für die Kondensation von Si_i sind, sondern dass der Kohlenstoff diese Defekte auch „wie Leim“ zusammen hält [Kol83]. B-Swirls verursachen keine Spannungen im Material. Es ist bekannt, dass Swirl-Defekte in FZ- und Cz-Silizium nur bei Wachstumsgeschwindigkeiten zwischen 0,5 und 4,5 mm/min auftreten [RBB76]. Ob Swirls entstehen oder nicht, hängt außerdem vom Temperaturgradienten an der Phasengrenze ab. Entscheidend für die Swirl-Bildung ist der Faktor q , der das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeit v zum Temperaturgradienten $G = |\Delta T/\Delta z|$ beschreibt [GA83]:

$$q = v/G. \quad (2.5)$$

B-Swirls lassen sich durch Ätzen in Form von flachen Ätzgrübchen sichtbar machen. Ob die Swirl-Defekte sich während der Hochtemperaturschritte der Prozessierung auflösen oder sie weiter wachsen, hängt von der C_s-Konzentration ab. Bei Konzentrationen unter $5 \cdot 10^{16}$ At/cm³ lösen sie sich durch Diffusion von Si_i zur Oberfläche auf, da die Anzahl an Kohlenstoffatomen, die die B-Swirl-Agglomerate zusammenhalten, zu gering ist. Bei wie in multikristallinem Silizium vorhandenen höheren Verunreinigungsgehalten an Kohlenstoff und Sauerstoff, wird davon ausgegangen, dass sich aus den Swirl-Defekten Präzipitate bilden. Außerdem werden bei multikristallinem Silizium interstitielle Siliziumatome durch die Bildung von Defekten abgebaut und stehen so nicht mehr für die Bildung von Swirl-Defekten zur Verfügung. Dies wurde in einer Arbeit von Yang et al. [YTMG91] gezeigt. Hier wurden in bandgezogenem Silizium für Körner mit verschiedenen Versetzungsdichten die Diffusionsprofile von Gold bestimmt. Da auch Gold über den Kick-Out-Mechanismus diffundiert, ist es gut für die Untersuchung von interstitiellem Silizium geeignet. Es zeigte sich, dass die Effizienz, mit der Versetzungen Si_i absorbieren bei ca. 10 % liegt und sie somit effiziente Senken für interstitielles Silizium sind.

Abe et al. [AAC73] untersuchten die Bildung von Wachstumsstreifen, sogenannten *Growth Striations* in versetzungsfreiem FZ-Silizium. Es ist bekannt, dass entlang von Wachstumsstreifen kleine Defekte durch Ätzen sichtbar gemacht werden können und dass die Gitterstruktur entlang dieser Streifen leicht gestört ist. Durch Einbringen von zusätzlichem Kohlenstoff in das Material wird die Bildung von Striations verstärkt und durch Züchtung von FZ-Silizium mit C_s -Konzentrationen unter der Detektionsgrenze von IR-Absorptionsmessungen werden keine Wachstumsstreifen mehr gebildet. Kohlenstoff scheint also auf Grund seines kleineren Atomradius und des kleinen Segregationskoeffizientens der Auslöser von Wachstumsstreifen in versetzungsfreiem FZ-Silizium zu sein. Die C_s -Konzentration senkrecht zur Wachstumsrichtung schwankt bis zu 50 % [KM82]. Das Si-Gitter mit Wachstumsstreifen besteht aus sich abwechselnden Schichten, die entweder annähernd frei von Kohlenstoff sind oder in denen sich Kohlenstoff anreichert [WB88].

In [AYE⁺73] wurde die Wirkung von Kohlenstoffclustern auf die Durchbruchspannung von Silizium-Dioden untersucht. Dafür wurden FZ-Proben mit verschiedenen Kohlenstoffgehalten für 50 - 680 h bei 1100 - 1300 °C getempert. Die Konzentration an ausgeschiedenem Kohlenstoff wurde aus der Differenz des Gesamtkohlenstoffgehaltes (bestimmt mittels Partikel-Aktivierungsanalyse) und der Konzentration an gelöstem Kohlenstoff bestimmt. Durch die Ausscheidung von Kohlenstoff im Material verringert sich die Durchbruchspannung der Dioden und die I-U-Kurven werden in Sperrrichtung „weicher“. In der Arbeit wurden jedoch keine Angaben gemacht, ob es sich um SiC-Präzipitate oder vielleicht auch C-O-Ausscheidungen handelt (O_i -Konzentration der Ausgangswafer $(5 - 8) \cdot 10^{17} \text{ At/cm}^3$). In [KM82] wird vermutet, dass die sich während der Prozessierung an den Defekten anlagernden metallischen Verunreinigungen zu den beschriebenen Effekten führen.

Voltmer und Padovani [VP73] untersuchten den Einfluss der Kohlenstoffkonzentration auf die Bildung von Defekten in Cz-Silizium. Ab einer substitutionellen Kohlenstoffkonzentration von $9 \cdot 10^{17} \text{ At/cm}^3$ bilden sich im Material Versetzungen und Zwillingskorngrenzen. Es wird vermutet, dass sich die Versetzungen durch entstehende SiC-Präzipitate im Siliziumvolumen bilden. In den Zwillingskorngrenzen wurden mittels elektronenmikroskopischer Untersuchungen SiC-Ausscheidungen detektiert.

Fazit

Zusammenfassend kann man die für die vorliegende Arbeit relevanten Erkenntnisse aus der Literatur wie folgt darstellen:

- Kohlenstoff wird substitutionell im Siliziumgitter eingebaut. Die Diffusion über den Kick-Out-Mechanismus ist nur möglich, wenn interstitielles Silizium zur Verfügung steht.
- Auf Grund der langsamen Diffusion von Kohlenstoff in Silizium kann er weit über seiner Löslichkeit im Gitter eingebaut werden.

- Der sich über den Kick-Out-Mechanismus bildende interstitielle Kohlenstoff ist sehr mobil und reaktiv. Er kann eine Reihe von elektrisch aktiven Komplexen bilden.
- Implantierter Kohlenstoff formt in Silizium starke Getterzentren für metallische Verunreinigungen.
- Wenn Kohlenstoff mit interstitiellen Siliziumatomen agglomeriert bilden sich Swirl-Defekte. Die Bildung dieser, aus wenigen Atomen bestehenden, Defekte hängt neben der Konzentration von Kohlenstoff und Si_i ebenfalls von der Wachstumsgeschwindigkeit und dem Temperaturgradienten an der Phasengrenze ab.
- Kohlenstoff beeinflusst die Bildung von Wachstumsstreifen in FZ-Siliziumkristallen. Hierbei schwankt die C-Konzentration in den gezüchteten Kristallen um bis zu 50 %.
- Eine hohe Konzentration an gelöstem Kohlenstoff in Silizium ($\geq 9 \cdot 10^{17} \text{ At/cm}^3$) kann die Bildung von Versetzungen und Zwillingskorngrenzen auslösen.

2.3.2 Wechselwirkung von Kohlenstoff und Sauerstoff in Silizium

Sauerstoff wird interstitiell im Siliziumgitter eingebaut (O_i) und diffundiert im Silizium, indem es von einem interstitiellen Platz im Gitter zum nächsten „springt“. Dabei werden keine interstitiellen Siliziumatome oder Leerstellen benötigt.

Sauerstoffausscheidungen nehmen doppelt so viel Volumen wie reines Silizium ein. Auf der einen Seite verschlechtern Sauerstoffausscheidungen die elektrischen Eigenschaften von Silizium deutlich [HS86], andererseits wirken Sauerstoffausscheidungen aber auch als effektive Getterzentren für metallische Verunreinigungen [TGT77]. Wenn eine Sauerstoffausscheidung wächst, kann sie ab einer bestimmten Größe nicht mehr elastisch ins Siliziumgitter eingebaut werden. Deshalb wird sich entweder die umgebende Matrix plastisch verformen oder es muss für zwei interstitielle Sauerstoffatome, die in das Präzipitat inkorporiert werden, ca. ein interstitielles Siliziumatom ausgestoßen werden⁸. Wenn Kohlenstoff in Übersättigung im Material vorhanden ist, entsteht durch diesen Ausstoß an Si_i eine thermodynamisch treibende Kraft zur Bildung von SiC-Ausscheidungen.

Durch den gegenteiligen Effekt von Kohlenstoff und Sauerstoff in Bezug auf Kompression und Dehnung des Siliziumgitters findet man eine Affinität zwischen beiden Verunreinigungen. So wurde in [Möl93] gezeigt, dass sich durch die Anwesenheit von Kohlenstoff ($N_C > 10^{17} \text{ At/cm}^3$) die Sauerstofflöslichkeit um einen Faktor von 3 erhöht. In Cz-Silizium kann bei hohen Sauerstoffkonzentrationen C_s bis ca. $2 \cdot 10^{18} \text{ At/cm}^3$ im Gitter eingebaut werden [Bar88]. Von Shimura et al. [SHH88] wurden nachgewiesen, dass die Sauerstoffdiffusion bei 750 °C durch erhöhte Kohlenstoffkonzentration im Siliziumgitter beschleunigt wird. Das Gleiche gilt für die Kohlenstoffdiffusion bei Erhöhung der Konzentration an Sauerstoff im obigen Temperaturbereich. Shimura beschreibt diesen Effekt

⁸Ebenso könnte auch eine Leerstelle absorbiert werden.

mit der Bildung von molekülähnlichen CO-Zentren, die schneller als die Einzelatome diffundieren. Diese CO-Komplexe wurden mit Tief-Temperatur IR-Absorptionsmessungen nachgewiesen [YKSK96].

In Cz-Proben mit erhöhter C_s -Konzentration wird bei Temperaturen unter 800 °C die Bildung von Sauerstoffausscheidungen begünstigt [Shi86]. Dabei dienen vermutlich C_i - O_i -Komplexe als heterogene Nukleationszentren für Sauerstoffausscheidungen. Bei Temperaturversuchen an RGS (*Ribbon Growth on Substrate*)-Silizium mit Kohlenstoff- und Sauerstoffkonzentrationen im Bereich von $1 \cdot 10^{18}$ At/cm³ wurde die fördernde Wirkung einer hohen O_i -Konzentration auf die C-Ausscheidungsbildung gezeigt [Lu04]. Bei Cz-Silizium mit hoher Kohlenstoff- und Sauerstoffkonzentration konnte mittels orts aufgelöster SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*)-Messung nach einer Temperung von 64 h bei 1000 °C nachgewiesen werden, dass sich beide Verunreinigungen in den gleichen Gebieten ausscheiden [SHRW85]. Allgemein begünstigt eine hohe Kohlenstoffkonzentration im Siliziumgitter die Sauerstoffausscheidung und umgekehrt, da durch SiC-Ausscheidungsbildung das Silizium-Volumen kontrahiert und durch die Bildung von Sauerstoffausscheidungen gedehnt wird. Dies begünstigt eine Co-Präzipitation in einem ungefähren Verhältnis von 2:1 (O-C) [BN71]. Durch die direkte Kopplung der Kohlenstoff- und Sauerstoffausscheidung können Spannungen im Siliziumvolumen minimiert werden, die sonst bei der SiO₂-Bildung auftreten.

In [HAR⁺88] wurde Cz-Silizium mit unterschiedlichen Kohlenstoffkonzentrationen von $(0,03 - 3) \cdot 10^{17}$ At/cm³ einem RTA-Schritt (*Rapid Thermal Annealing*) unterzogen und anschließend bei 450 °C und 800 °C jeweils 4 h getempert. Bei den Wafern mit C_s -Konzentrationen bis ca. $8 \cdot 10^{16}$ At/cm³ wurden bei dem RTA-Schritt ≤ 850 °C O-Ausscheidungen generiert, die von Versetzungen umgeben waren. Wafer mit Kohlenstoffkonzentrationen um ca. $1,5 \cdot 10^{17}$ At/cm³ zeigten nach dem RTA-Prozess nur sehr wenige O-Ausscheidungen ohne Versetzungsgeneration. Bei Wafern mit einem Gehalt an gelöstem Kohlenstoff von ca. $2 \cdot 10^{17}$ At/cm³ konnten mittels TEM-Untersuchungen keine Sauerstoffausscheidungen mehr detektiert werden. Die Tatsache, dass bei höherem C_s -Gehalt die Generation von sekundären Kristalldefekten auf Grund von Sauerstoffausscheidung verhindert wird, begründen die Autoren mit dem gegenteiligen Effekt beider Verunreinigungen in Bezug auf Kompression und Dehnung des Siliziumgitters durch die Ausscheidungsbildung. Bei C-Konzentrationen $\geq 1,5 \cdot 10^{17}$ At/cm³ ist das durch die Ausscheidungen erzeugte Spannungsfeld so klein, dass die Präzipitate mit TEM nur noch sehr schwer zu detektieren sind. Verminderte Defektbildung durch Sauerstoffausscheidungen auf Grund von mehr Kohlenstoff im Material konnte auch in [SYLG90] gezeigt werden.

Eine hohe Kohlenstoffkonzentration in Cz-Silizium ($> 3 \cdot 10^{17}$ At/cm³) behindert die Bildung von sogenannten *thermischen Donatoren* [BN72; Ler81]. Bei den thermischen Donatoren handelt es sich um elektrisch aktive Sauerstoffcluster, die bei Temperung zwischen 400 und 500 °C entstehen. Durch den ins Material eingebrachten Kohlenstoff bilden sich eher C-O-Komplexe.

Kishino et al. [KMK79] untersuchten die Bildung von thermisch induzierten Mikrodefek-

ten, sogenannten *MD's* in Cz-Silizium. Sie stellten fest, dass für deren Bildung sowohl Kohlenstoff als auch Sauerstoff im Material vorhanden sein muss. Unter einer Sauerstoffkonzentration von $5 \cdot 10^{17}$ At/cm³ bleibt trotz Temperung eine Bildung dieser Defekte aus. Die kritische Kohlenstoffkonzentration liegt unter der Detektionsgrenze von IR-Messungen ($< 5 \cdot 10^{16}$ At/cm³).

In der Bauelementherstellung wird die Oxidation von Silizium bewusst ausgenutzt, um interstitielle Siliziumatome in das Volumen zu injizieren. Dadurch wird die Diffusion von substitutionellen Verunreinigungen, die über den Kick-Out-Mechanismus diffundieren, erhöht [AM82]. Man bezeichnet diesen Prozess als *Oxygen Enhanced Diffusion*.

Pizzini et. al konnten in einer Arbeit zeigen [PSB⁺88], dass die Diffusionslänge L_e der Ladungsträger in großkörnigem polykristallinen Silizium empfindlich vom Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff abhängt⁹. Die Diffusionslänge hat ihr Maximum bei einem leichten Überschuss von Kohlenstoff über Sauerstoff und verringert sich sowohl bei Erhöhung der Sauerstoffkonzentration als auch der Kohlenstoffkonzentration. Da die Korngröße bei den untersuchten Proben deutlich über der Diffusionslänge der Ladungsträger lag, konnte dies mit einem reinen Bulkeffekt begründet werden. Die Autoren vermuten, dass die Ursache in der Kompensation der Spannungsfelder bei Co-Ausscheidung von SiO_x und SiC liegt. Von Pizzini et. al [PBS⁺89] wurde außerdem der Effekt von Kohlenstoff und Sauerstoff auf die elektrische Aktivität von Korngrenzen in großkörnigem polykristallinen Silizium untersucht. Dabei wurden Mikrostruktur-Topogramme mit EBIC (*Electron Beam Induced Current*)-Topogrammen korreliert und so die Rekombinationsaktivität der Korngrenzen bestimmt¹⁰. Die Proben wurden vor der Untersuchung bei > 900 °C ausgeheilt. Bei Proben mit einer C_s-Konzentration von $4 \cdot 10^{17}$ At/cm³ und einer O_i-Konzentration von $7 \cdot 10^{16}$ At/cm³ stellten sie fest, dass über 80 % der Korngrenzen, darunter auch Zwillingkorngrenzen, rekombinationsaktiv sind. Mit SIMS-Messungen konnte gezeigt werden, dass an den teilweise elektrisch aktiven Korngrenzen Kohlenstoff in 5facher Konzentration verglichen mit dem Untergrund vorlag. In der Arbeit wurde gezeigt, dass die Kohlenstoffsegregation verantwortlich ist für die elektrische Aktivität von Korngrenzen. Die Rekombinationsaktivität hat ihr Minimum bei annähernd gleicher Konzentration von C_s und O_i. Auch hier wird als Grund die Verringerung der Spannungsfelder bei Co-Ausscheidung von C und O als Grund angegeben.

⁹Das untersuchte Silizium wurde mit der *Bridgman-Stockbarger*-Methode hergestellt. Die Konzentrationen von O und C lagen zwischen $(1 - 3) \cdot 10^{17}$ At/cm³.

¹⁰Die Rekombinationsaktivität der Korngrenzen ergibt sich aus dem Verhältnis der Länge des elektrisch aktiven Teils der Korngrenze über deren Gesamtlänge.

2.4 Literaturüberblick über Defekte und Verunreinigungen in EFG-Silizium

Die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger in EFG-Wafern ist sehr inhomogen und schwankt zwischen 10 - 150 μm [SGK⁺05]. Getter- und Passivierungsschritte während der Prozessierung verbessern die Wafer nicht homogen. Bereiche mit hohen Diffusionslängen werden durch die Prozessierung deutlich verbessert, wo hingegen schlechte Gebiete der Wafer teilweise nur wenig auf die Getter- und Passivierungsschritte ansprechen [GKH⁺01a; GKH⁺01b; Gei03; HS04; GKHF05]. Diese schlechten Gebiete begrenzen den Wirkungsgrad der Solarzellen. Trotz intensiver Forschung auf diesem Gebiet konnte die Ursache für die schlechten Bereiche der EFG-Proben noch nicht hinreichend geklärt werden.

Der Einfluss der Zwillingskorngrenzen auf die Diffusionslänge ist gering [SDK⁺06]. Einen deutlichen Einfluss auf die Diffusionslänge in EFG-Silizium haben Versetzungen, vor allem wenn sie mit Verunreinigungen, die tiefe Zustände in der Bandlücke erzeugen, dekoriert sind [Rav77]. In Bereichen mit niedriger Diffusionslänge wurde mittels orts aufgelöster Photolumineszenzmessung ein Defektband detektiert, dass direkt mit Gebieten hoher Versetzungsdichte korreliert [KOT⁺99; OTK⁺00; OR04]. Deshalb wurde dieses Band elektrisch aktiven Versetzungen zugeordnet. Versetzungen allein können jedoch die elektrischen Eigenschaften des EFG-Materials nicht erklären [GA83].

Eine noch weitreichend unbeantwortete Frage ist der Einfluss des Kohlenstoffes auf die elektrischen Eigenschaften des EFG-Materials. Trotz des in Übersättigung eingebauten gelösten Kohlenstoffes wurden, abgesehen von sich an der Düse gebildeten SiC-Partikeln und SiC-Dendriten auf der Oberfläche der Bänder, nie Ausscheidungen in den EFG-Wafern detektiert. Das einzige Indiz für derartige Präzipitate ist das Auftreten von flachen Ätzgrübchen, die sich von Versetzungs-Ätzgrübchen unterscheiden [KC86].

Der substitutionell eingebaute Kohlenstoff ist elektrisch neutral. Auf Grund der hohen Konzentration könnte Kohlenstoff aber auch in anderen Modifikationen im Material vorliegen. Dabei ist durch die hohe Abkühlungsgeschwindigkeit eher mit kleinen feinverteilten Ausscheidungen zu rechnen [KKY⁺79]. Kohlenstoff könnte entweder interstitiell gelöst, in Komplexen mit Kohlenstoffatomen, Sauerstoff, Leerstellen, interstitiellen Siliziumatomen oder weiteren Verunreinigungen im Material vorhanden sein. Diese Komplexe können elektrisch aktiv sein.

Durch die Verwendung einer Graphitdüse bilden sich teilweise SiC-Partikel an der Grenzfläche zwischen Si-Schmelze, -Feststoff und Düse. Das kommt daher, dass sich Kohlenstoff bei der Erstarrung des Festkörpers vor der Phasengrenze anreichert und letztendlich ausscheidet. Diese Partikel können als Einschlüsse in der Oberfläche des wachsenden Bandes inkooperiert werden. Die elektrische Aktivität dieser SiC-Partikel wurde in einer Arbeit von Rao et al. [RBR76] untersucht. Die durchschnittliche Größe der hochkristallinen SiC-Einschlüsse betrug 500 μm . Es wurde festgestellt, dass nicht die SiC-Ausscheidungen selbst, sondern der Rand der Partikel elektrische Aktivität aufwies. Dies deutet auf eine

Dekoration mit metallischen Verunreinigungen hin, die sich an den SiC-Einschlüssen auf Grund des erzeugten Spannungsfeldes bevorzugt anlagern.

Kalejs et al. untersuchten die Verteilung von Verunreinigungen in den EFG-Bändern. Dafür wurden 2-dimensionale numerische Simulationen zur konvektiven und diffusiven Schmelzströmung in der Kapillare durchgeführt [Kal78]. Die Simulationsrechnungen zeigen, dass Schwankungen der Phasengrenzgeschwindigkeit senkrecht zur Wachstumsfront in einer inhomogenen Verteilung von Verunreinigungen entlang der Bänder resultieren. In Gebieten mit hoher Phasengrenzgeschwindigkeit findet eine Abreicherung von Verunreinigungen statt, wo hingegen in Gebieten mit niedrigen Geschwindigkeiten eine Anreicherung stattfindet. Weitere wichtige Faktoren für die jeweilige Verunreinigung sind der Diffusionskoeffizient D in der Schmelze und der Gleichgewichtsverteilungskoeffizient k_0 . Bei $k_0 > 0,1$ soll es zu keiner nennenswerten Verteilungsinhomogenität kommen. Für Kohlenstoff wurde anhand der Rechnungen eine maximale Variation von 3 % vorausgesagt. In [KFW80] wurde die Verteilung von Aluminium in speziell Al-dotierten EFG-Bändern mit *Spreading Resistance*- und IR-Messungen untersucht. Der Verteilungskoeffizient von Aluminium ist kleiner 0,1. Es zeigte sich, dass die Aluminiumkonzentration entlang der Breite einer Seite des Oktagon senkrecht zur Wachstumsrichtung schwankt, mit einer maximalen Konzentration in der Mitte des Bandes. Die numerisch simulierten und gemessenen Widerstandsverläufe weichen teilweise voneinander ab, wahrscheinlich hauptsächlich dadurch, dass bei den Simulationsrechnungen eine planare Phasengrenze angenommen wurde. Schwankungen in der Form der Phasengrenze können deutliche Auswirkungen auf den Einbau von Verunreinigungen haben. Untersuchungen zur Form der Phasengrenze werden in Kapitel 4.3.4 vorgestellt.

Pivac et al. untersuchten mit Hilfe eines IR-Mikroskopes mit gekoppeltem FTIR-Spektrometer die Verteilung des gelösten Kohlenstoffes parallel und senkrecht zur Wachstumsrichtung¹¹ [PBAS93]. Nach den in der Arbeit durchgeführten Messungen schwankt die Konzentration des gelösten Kohlenstoffes senkrecht zur Wachstumsrichtung nicht. Im experimentellen Teil dieser Dissertation wird jedoch gezeigt werden, dass der gelöste Kohlenstoff eine streifenförmige Struktur senkrecht zur Wachstumsrichtung ausbildet. Dabei grenzen Gebiete mit hoher und niedriger C_s -Konzentration aneinander. In Kapitel 4.2.2 wird darauf genauer eingegangen.

Mikrodefekte in EFG-Silizium

Betrachtet man die Bildung von Mikrodefekten in FZ- und Cz-Silizium, scheint keines der dort auftretenden Phänomene für multikristallines EFG-Silizium vorstellbar. Trotz der hohen Kohlenstoffkonzentration, die für die Bildung von B-Swirls verantwortlich ist, ist zum Einen die Wachstumsrate eine Größenordnung höher, zum Anderen findet sich in den Bändern eine hohe Dichte an Kristalldefekten. Unter Einbeziehung der in Kapitel 2.3.1

¹¹Die Messungen erfolgten mit einer Ortsauflösung von 20 μm , einer Schrittweite von 100 μm und einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} .

aufgeführten Gleichung für die Bildung von Swirl-Defekten $q=v/G$ stellt man jedoch fest, dass sowohl die Wachstumsgeschwindigkeit v als auch der Temperaturgradient an der Phasengrenze G etwa um einen Faktor 10 größer sind als im FZ- oder Cz-Prozess. Dadurch liegt der physikalisch relevante Parameter für das Auftreten von Swirl-Defekten q in der gleichen Größenordnung. Dies ist in Tab. 2.1 gezeigt.

	FZ-Silizium	Cz-Silizium	EFG-Silizium
G [K/cm] [NTI01; Kal04]	ca. 90	ca. 90	500 - 1000
v [cm/h] [BB07; NTI01]	5 - 20	5 - 10,2	100 - 150
q [cm ² /(h·K)]	0,05 - 0,22	0,05 - 0,11	0,1 - 0,3

Table 2.1: Vergleich der Wachstumsgeschwindigkeiten und Temperaturgradienten des Cz-, FZ- und EFG-Prozesses und des daraus resultierenden relevanten Faktors für die Swirlbildung q .

Weiterhin entstehen die meisten Versetzungen in EFG-Silizium beim Abkühlen auf Grund der hohen mechanischen Spannungen [GA83]. Gösele und Ast [GA83] gehen davon aus, dass diese, durch die schnelle Abkühlrate, eingefrorenen Versetzungen erst bei einer nachfolgenden Temperung bei hohen Temperaturen als effektive Senken für Punktdefekte wirken.

Das Vorhandensein von Swirl-ähnlichen Defekten in EFG-Silizium würde erklären, warum im Material mit dem Elektronenmikroskop keine Ausscheidungen detektiert werden, da undekorierte Swirl-Defekte auch in monokristallinem Silizium nie elektronenmikroskopisch nachgewiesen wurden. In [GA83] wird für EFG-Silizium eine Dichte der Kohlenstoff-Si_i-Agglomerate von $> 10^9 / \text{cm}^3$ abgeschätzt. Gösele und Ast [GA83] vermuten, dass die elektrische Aktivität der Swirl-Defekte vom Gehalt an interstitiellen Si-Atomen im Agglomerat abhängt, mit einem Minimum an elektrischer Wirkung, wenn das Verhältnis C/Si_i im Agglomerat so eingestellt ist, dass keine Spannungen in der Matrix entstehen. Ein höherer oder niedrigerer Gehalt der Swirl-Defekte an Si_i erzeugt Spannungen im umgebenden Siliziumgitter, dadurch würden die Agglomerate elektrisch aktiv. Die Autoren vermuten, dass Swirl-Defekte in EFG-Silizium effektive Getterzentren für metallische Verunreinigungen sind, vielleicht effektiver als Versetzungen. Dies würde die Toleranz von EFG-Silizium gegenüber hohen Konzentrationen von metallischen Verunreinigungen erklären [IBM⁺04]. Außerdem erreicht man durch Wasserstoffpassivierung eine effektivere und homogene Verbesserung des Materials als bei anderen Siliziummaterialien. Daraus schließen die Autoren, dass Mikrodefekte im Material vorhanden sind [Kal87].

Von Hanoka et al. [HBB80] wurden an EFG-Silizium temperaturabhängige EBIC-Messungen bei 200 - 300°C durchgeführt. Anhand der Daten wurden 3 Traps identifiziert und deren Aktivierungsenergien analysiert. Ein Level sehr nah am Valenzband wird mit Versetzungen assoziiert. Die zwei weiteren Traplevel etwas tiefer in der verbotenen Zone werden mit Kohlenstoff in Verbindung gebracht. Ihre Energielage ähnelt den in FZ-Silizium erzeugten Traps durch interstitiellen Kohlenstoff und Swirl-Defekte.

Wie schon in Kap. 2.3.1 erwähnt, bilden sich ab einer Kohlenstoffkonzentration von $9 \cdot 10^{17} \text{ At/cm}^3$ in Cz-Silizium Versetzungen und Korngrenzen [VP73]. Von Ravi [Rav77] und Möller [Möl04] wird vermutet, dass die Zwillingskorngrenzen in den EFG-Bändern möglicherweise ebenfalls durch Kohlenstoff entstehen. Dabei postulieren die Autoren den Einbau einer zusätzlichen Lage Kohlenstoff oder SiC direkt in der Zwillingsebene. Auch von Rao et al. [RCWR80] wird vermutet, dass die hohe Konzentration von Kohlenstoff in EFG-Silizium verantwortlich ist für die Ausbildung der Gleichgewichts-Defektstruktur. Da sich eine inhomogene Defektstruktur ausbildet, vermuten die Autoren eine ebenfalls inhomogene Verteilung von Kohlenstoff in den Bändern.

Modelle zur Bildung von Mikrodefekten in EFG-Silizium

Für den Einbau von Kohlenstoff wird von Rao et al. [RCWR80] ein Modell entworfen, bei dem durch lokale Schwankungen der Phasengrenzform Ausbuchtungen, so genannte *Cusps* entstehen. Kohlenstoff wird nun vom erstarrenden umgebenden Kristall in die Ausbuchtungen ausgestoßen. Diese werden durch die erhöhte Kohlenstoffkonzentration und der damit verbundenen erhöhten Absorption von IR-Strahlung stabilisiert. Dadurch erstarren diese Bereiche später und durch die damit verbundene Volumenänderung werden Kristalldefekte im Band erzeugt. Die Kristalldefekte sind zum einen Zwillingskorngrenzen und Stapelfehler, zum anderen können sich nach diesem Modell auch die beschriebenen Swirl-Defekte von Kohlenstoff mit interstitiellem Silizium bilden, die wiederum Versetzungen erzeugen können. Sollte die Bildung dieser Swirl-Defekte direkt an der Phasengrenze eintreten, steht sie in Konkurrenz zum Abbau der hohen Si_i -Konzentration durch Defekte. Der von Rao et al. vorgeschlagene Mechanismus ist in Abb. 2.9 dargestellt.

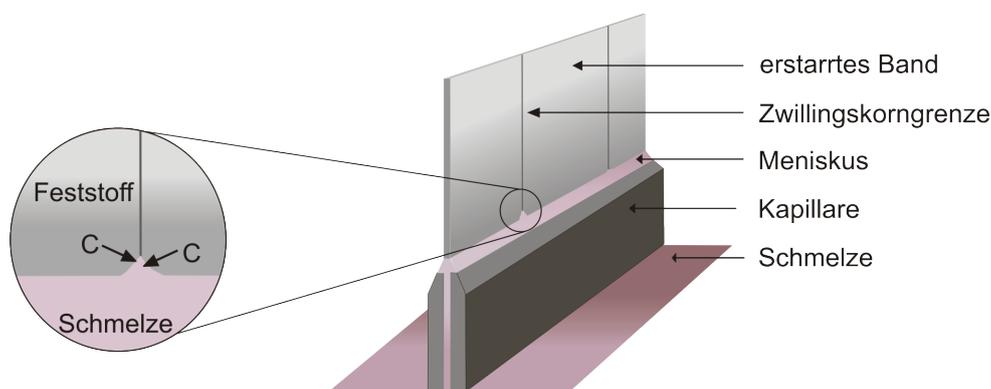


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der von Rao et al. [RCWR80] vorgeschlagenen Bildung von Ausbuchtungen der Phasengrenze und der damit verbundenen Generation von Zwillingskorngrenzen.

Kalejs et al. schlagen einen anderen Prozess zum Kohlenstoffeinkbau vor [KCWC80; Kal93]. Die Schmelze kurz vor der Phasengrenze ist übersättigt mit einer Kohlenstoffkonzentration von $N_C > 1 \cdot 10^{19} \text{ At/cm}^3$. Kalejs vermutet, dass SiC schon in der Schmelze ausscheidet. Dabei kann eine homogene Keimbildung ausgeschlossen werden, da die Unterkühlung

nicht ausreichen würde. Möglichkeiten zur heterogenen Keimbildung geben die kapillare Düse, wo SiC-Ausscheidung beobachtet wird und die fest-flüssig Phasengrenze. Dabei reicht die Menge der an der Düse gebildeten SiC-Präzipitate nicht aus, um die Verringerung der Kohlenstoffkonzentration in der Schmelze um eine Größenordnung zu erklären ($N_{C(\text{Schmelze})} : \text{ca. } 1 \cdot 10^{19} \text{ At/cm}^3$ vs. $N_{C_s(\text{Feststoff})} : \text{ca. } 1 \cdot 10^{18} \text{ At/cm}^3$). Kalejs geht davon aus, dass in Phasengrenznähe noch genügend Si_i für die Bildung von SiC-Clustern vorhanden ist und dass die Konzentration der Leerstellen erst bei ca. 1000 °C deutlich die Konzentration von Interstitiellen übersteigt. Für eine heterogene Keimbildung an der Phasengrenze gibt es wiederum zwei Möglichkeiten. Zum Einen kann sich eine kontinuierliche SiC-Schicht in einer lamellaren eutektischen Struktur ausbilden. Andererseits können diskrete SiC-Nanoausscheidungen entstehen, die in der an Kohlenstoff übersättigten Siliziummatrix eingebaut werden. Aus dem Diffusionskoeffizienten von Kohlenstoff in Silizium, der Konzentration von Kohlenstoff an der Phasengrenze, der Ziehgeschwindigkeit und weiteren Einflussfaktoren kann man nun eine Abschätzung der Größe und des mittleren Abstandes sowohl der lamellaren Struktur als auch der diskreten Präzipitate durchführen. Bei Bildung der kontinuierlichen lamellar eutektischen Struktur wird von den Autoren ein lamellarer Abstand von 100 nm abgeschätzt (bei Einbau einer SiC-Monolage). Die diskreten, im Modell sphärisch angenommenen, SiC-Ausscheidungen sollten in einer Größe von ca. 2 nm mit einem mittleren Abstand von 100 nm auftreten. Die maximale Größe der Präzipitate beträgt nach dem einfachen Modell 10 nm. In Gebieten, wo sich diskontinuierliche SiC-Präzipitate bilden, würde dann die Bildung der lamellaren Struktur, also die Bildung von Zwillingsgrenzen, unterdrückt. Diese noch in der Schmelze gebildeten SiC-Nanoausscheidungen könnten die Vorstufen von Swirl-Defekten sein [Kal87].

Der Einfluss von Temperschritten

Von Pivac et al. [PAB⁺92] wurde das Verhalten von Kohlenstoff in EFG-Material beim Ausheilen untersucht. Tempert man Cz-Siliziumproben zwischen 600 - 800 °C, findet man eine deutliche Verringerung des Peaks für substitutionell gelösten Kohlenstoff. Im Gegensatz dazu verringert eine Temperung von EFG-Silizium bei bis zu 1000 °C die Konzentration des gelösten Kohlenstoffes nicht. Erst bei 1050 °C verringert sich die C_s -Konzentration deutlich und ein Peak für SiC-Ausscheidungen taucht im IR-Spektrum auf. Die Autoren begründen diesen Sachverhalt mit dem Mangel an interstitiellem Silizium im Material. Bei der Erstarrung der Bänder werden die Interstitiellen durch die Bildung von Kristalldefekten und C-Mikrodefekten, die eventuell B-Swirls entsprechen, verbraucht. Bei höheren Temperaturen sollen sich dann C-O-Komplexe bilden, die die Konzentration an Si_i wieder erhöhen.

In einer Arbeit von Kalejs und Ladd [KL84a] wurde gezeigt, dass eine Temperung bei 1200°C für 1 h vor der Phosphordiffusion den Wirkungsgrad von kommerziellen EFG-Solarzellen deutlich verbessert. Zum Vergleich wurde FZ- und Cz-Silizium dem gleichen Temperprozess ausgesetzt, hier sank jedoch der Wirkungsgrad im Vergleich zu nicht behandelten Zellen. Die experimentellen Befunde werden von den Autoren wieder mit dem Vor-

handensein von Kohlenstoff-enthaltenden Mikrodefekten (Swirls) im Volumen des EFG-Materials begründet. Die Swirls sollen sich durch den Hochtemperaturschritt verändern, da auch Änderungen in der Mikrostruktur entsprechender Proben beobachtet wurden [GKA85], die mit einem Verbrauch an interstitiellem Silizium einher gehen. Dabei scheint eine Neustrukturierung stattzufinden, um die sonst im Material durch die schnelle Abkühlrate vorhandenen Spannungen zu minimieren. Die getemperten Zellen zeigten keinen EBIC-Kontrast mehr in versetzungsreichen Gebieten, auch der Kontrast von Korngrenzen war deutlich reduziert. Mittels TEM (*Transmission Electron Microscopy*) konnten keine Ausscheidungen detektiert werden. Da die Reduktion der Rekombinationsaktivität der Versetzungen allein die deutliche Wirkungsgradsteigerung nicht erklären kann, scheint der dominierende Prozess die Veränderung der Punktdefektverteilung zu sein. Dies deckt sich mit dem von Gösele und Tan [GA83] entwickelten Modell. Im „as grown“-Material haben die Komplexe nur ein kleines Spannungsfeld. Durch den Temperprozess kommt es zu einer zusätzlichen Anlagerung von Kohlenstoff an die Swirl-Defekte, da Kohlenstoff in Übersättigung vorliegt und die Konzentration von Si_i konstant bleibt oder sich durch die strukturellen Veränderungen reduziert. Durch die Anlagerung von Kohlenstoff an die Punktdefekttagglomerate wird das Gitter kontrahiert. Ob nun diese Defekte allein elektrisch aktiv sind oder durch die Anlagerung von metallischen Verunreinigungen elektrisch aktiviert werden, ist nicht klar. Die experimentellen Ergebnisse deuten jedoch darauf hin, dass die Defekte metallische Verunreinigungen gettern und so Versetzungen und Korngrenzen „säubern“.

Das Diffusions- und Ausscheidungsverhalten von metallischen Verunreinigungen

Von Istratov et al. wurde der Metallgehalt in EFG-Silizium mittels NAA (*Neutronenaktivierungsanalyse*) bestimmt [IBM⁺04]. Dabei zeigte sich, dass die Konzentration an Metallen in Gebieten hoher und niedriger Diffusionslänge der EFG-Wafer annähernd gleich ist. Wären die Metalle mit den detektierten Konzentrationen vollständig gelöst, wäre die Diffusionslänge der Ladungsträger viel geringer als die gemessenen Werte. Eisen liegt z.B. in mittleren Konzentrationen von $6 \cdot 10^{14} \text{ At/cm}^3$ vor, eine Konzentration von $2 \cdot 10^{14} \text{ At/cm}^3$ an gelöstem Eisen würde die Diffusionslänge auf $5 \mu\text{m}$ verringern. Die Autoren begründen die relativ geringe Rekombinationsaktivität der Metalle damit, dass sie vorrangig in Form von Präzipitaten oder Agglomeraten zusammen mit anderen Defekten vorliegen. Von Buonassisi et al. [BIH⁺05b] wurden *String Ribbon* (SR)-Silizium mittels $\mu\text{-XRF}$ (*micro X-ray Fluorescence microscopy*) hinsichtlich der Verteilung von Metallausscheidungen untersucht. SR-Silizium ist in seinen strukturellen und elektrischen Eigenschaften vergleichbar mit EFG-Silizium. Im Gegensatz zu blockgegossenem Material wurden in SR-Silizium, bei ähnlichem Metallgehalt, keine Metall-Silizid-Ausscheidungen detektiert¹². Buonassisi erklärt diesen Sachverhalt mit der um ca. zwei Größenordnungen höheren Abkühlrate. Dadurch haben die Metalle deutlich weniger Zeit zu aggregieren und Präzipitate zu bilden. Er vermutet eine homogenere Verteilung der Metalle und aller anderen Verunreinigungen

¹²Die Detektionsgrenze der Methode liegt bei ca. 30 nm.

gen in bandgezogenem Silizium. Die Verteilung und mittlere Größe von Verunreinigungspräzipitaten hängt neben der Abkühlgeschwindigkeit ebenso von der Löslichkeit und der Diffusionsgeschwindigkeit des entsprechenden Stoffes ab. Schneller diffundierende Spezies wie Kupfer und Nickel bilden größere Ausscheidungen mit einem größeren mittleren Abstand, wo hingegen Stoffe mit kleinerem Diffusionskoeffizienten, z.B. Eisen, kleinere Präzipitate mit höherer Dichte bilden [BIH⁺05b]. Dabei ist eine höhere Dichte kleinerer Ausscheidungen wesentlich schädlicher für die elektrischen Eigenschaften des Materials [BIH⁺05a].

Bailey und Weber untersuchten das Ausscheidungsverhalten von Eisen in EFG-Silizium [BW93; BMW94]. Dabei stellte sich heraus, dass die schnelle Ausscheidungsrate nicht allein mit der Nukleation an Versetzungen erklärt werden kann¹³. Außerdem zeigte sich, dass die Ausscheidungsrate in Gebieten mit, vor der Eisendiffusion gemessener, niedriger Diffusionslänge besonders hoch ist. In der Arbeit konnte erstmals experimentell gezeigt werden, dass eine hohe Konzentration von Volumendefekten im EFG-Silizium existiert, welche als Nukleationszentren für Eisenausscheidungen dienen. Die Eisenausscheidungen können als flache Ätzgrübchen auf der Waferoberfläche detektiert werden. Aus den Ätzbildern wurde der mittlere Abstand der Volumendefekte in EFG-Silizium auf 1 - 5 μm geschätzt. Des Weiteren konnte in [BHHW96] gezeigt werden, dass in EFG-Silizium nahezu versetzungsfreie Gebiete existieren, die, verglichen mit FZ- und Cz-Silizium, sehr wenig auf eine Phosphordiffusion reagieren. In diesen Gebieten wird die Diffusionslänge durch die Phosphor-Getterung kaum verbessert. Auch das deutet auf das Vorhandensein von Volumendefekten hin.

Von McHugo und Sawyer wurden EFG-Proben chemomechanisch poliert und hiernach defektgeätzt [MS93]. Die chemomechanische Politur soll Kupfer in das Material einbringen und so Kristalldefekte und Ausscheidungen dekorieren. Zum Vergleich wurde ebenfalls FZ-Silizium mit Swirl-Defekten untersucht. Die Swirl-Defekte in FZ-Silizium wurden durch die Politur dekoriert und konnten so nachgewiesen werden. Bei den untersuchten EFG-Proben wurden ebenfalls die für Ausscheidungen charakteristischen flachen Ätzgrübchen detektiert, die relativ homogen verteilt waren. Außerdem wurden EFG-Proben untersucht, die bei 600°C mit Kupfer diffundiert wurden. Hier stellte man keine flachen Ätzgrübchen fest. Die Autoren schließen daraus, dass keine Swirl-ähnlichen Mikrodefekte im EFG-Material vorhanden sind und Kupfer durch die chemomechanische Politur in EFG-Silizium mit einem homogenen Keimbildungsprozess ausscheidet. Hier ist allerdings zu beachten, dass die Proben nach der Temperung bei 600 °C langsam abgekühlt wurden und der bei dieser Temperatur schnell diffundierende Kupfer so genügend Zeit hatte, zu Versetzungen und Korngrenzen zu diffundieren. Des Weiteren wurden in der Arbeit keine Untersuchungen an Swirl-freien FZ-Proben durchgeführt, um zu prüfen, ob es auch hier zu homogener Kupferausscheidung kommt. Zu beachten ist außerdem, dass in FZ-Silizium kaum Kristalldefekte zur Verfügung stehen und so die Swirl-Defekte die einzige Möglichkeit zur

¹³Die Ausscheidungsrate von Eisen ist in EFG-Silizium höher als in blockgegossenem Material und auch höher als in Cz- und FZ-Silizium mit vergleichbarer Versetzungsdichte [BHHW96].

heterogenen Keimbildung bieten.

Spezielle Zwillingskorngrenzen in EFG-Silizium

Wie bereits erwähnt wurde von verschiedenen Autoren gezeigt, dass kohärente Zwillingskorngrenzen im Allgemeinen nicht elektrisch aktiv sind. In [LHRM⁺76] wurden jedoch mit EBIC-Messungen an EFG-Material einige Zwillingskorngrenzen mit starker lokaler Rekombinationsaktivität nachgewiesen. Laut Cunningham et al. handelt es sich dabei entweder um mit Versetzungen dekorierte Zwillingskorngrenzen¹⁴ oder um $\Sigma 9$ -Zwillinge, die aufgrund ihrer unbesättigten Bindungen elektrische Aktivität zeigen [CSA82]. Diese Zwillinge höherer Ordnung könnten potentielle Getterzentren für Kohlenstoff sein. In späteren Veröffentlichungen wird jedoch davon ausgegangen, dass auch bei $\Sigma 9$ -Zwillingen alle Bindungen rekonstruiert sind [Möl93]. Rocher et al. konnten an R.A.D. (*Ribbon Against Drop*)-Proben¹⁵ mittels Einbringen von ^{14}C und SEM (*Scanning Electron Microscope*)-Detektion zeigen, dass eine bevorzugte Segregation von ^{14}C an einigen Zwillingskorngrenzen stattfindet [ROB⁺80; RATH⁺83]. Rallon et al. untersuchten die Proben vor der ^{14}C -Diffusion mittels ortsaufgelöster EBIC-Messung. Sie stellten bevorzugte ^{14}C -Segregation an den im Vorfeld als elektrisch aktiv bestimmten Korngrenzen fest.

In einer Arbeit von Möller et al. [MFL⁺02] konnte gezeigt werden, dass Gebiete hoher Spannungen mit Bereichen hoher Zwillingsdichte korrelieren. Dabei sind die lokalen internen Spannungen in EFG-Silizium bis zu fünf mal höher als in anderen multikristallinen Siliziumarten (ca. 20 MPa [Möl04]). Da Zwillinge auf Grund der geringen Gitterfehlانpassung fast keine Spannungen im Siliziumgitter generieren, deutet dies auf eine Dekoration entsprechender Zwillingskorngrenzen hin. Von Werner et al. [WSP⁺03] wurde gezeigt, dass in diesen Spannungs-erzeugenden Zwillingsgebieten kaum Versetzungen liegen. EDX (*Energy Disperse X-Ray Analysis*)-Linescans zeigten eine erhöhte Kohlenstoffkonzentration an den Zwillingskorngrenzen. Des Weiteren wurde mittels HREM (*High Resolution Electron Microscopy*) nachgewiesen, dass der Bindungsabstand in einer untersuchten Zwillingskorngrenze um $0,4 \text{ \AA} \pm 0,1 \text{ \AA}$ verglichen mit der Siliziummatrix reduziert war, was dem Bindungsabstand C-Si entspricht. Dieser Befund deckt sich mit ab-initio Struktursimulationsrechnungen der Gesamtenergie des Einbaus einer monokristallinen Lage Kohlenstoff in einer Zwillingskorngrenze. Dabei wird die Hälfte einer (111)-Zwillingssebene mit Kohlenstoff besetzt und ein SiC-Gitter ausgebildet, siehe Abb. 2.10. Es ist bekannt, dass SiC polymorph ist und eine geringe Energie zur Zwillingsbildung benötigt [Möl04]. Möller geht davon aus, dass die Bildung der Spannungs-induzierenden Zwillinge durch den Einbau einer monokristallinen Kohlenstofflage verursacht wird. Bei diesem Modell wird, analog zu dem von Kalejs vorgeschlagenen Mechanismus zum Kohlenstoffeinbau in EFG-Silizium, von einem heterogenen Keimbildungsprozess an der Phasengrenze ausgegangen. Simulati-

¹⁴Zwillingskorngrenzen können wie Barrieren für gleitende Versetzungen wirken [GA84]. Wird die Gleitbewegung von Versetzungen durch Zwillinge behindert, entstehen hohe innere Spannungen während der Abkühlung der Bänder.

¹⁵ Beim R.A.D.-Prozess wird Silizium gerichtet auf einem Graphitsubstrat erstarrt.

onsrechnungen zeigen, dass dieser Prozess nur stabil ist, wenn die Dicke der eingebauten Kohlenstoffschicht einer monokristallinen Lage entspricht.

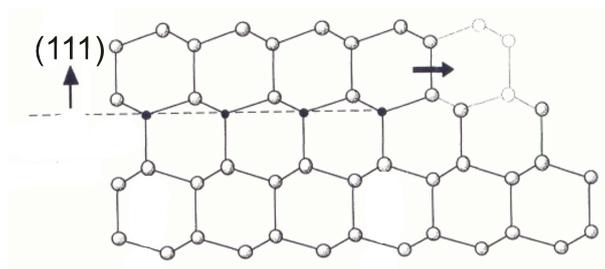


Abbildung 2.10: Projektion auf die (011)-Ebene der kubisch flächenzentrierten Gitterstruktur, die Hälfte einer (111)-Ebene ist mit Kohlenstoff besetzt [Möl04].

Der Einfluss von Sauerstoff

Die Verbesserung der elektrischen Eigenschaften von EFG-Silizium durch Zumischen von CO oder CO₂ zum Spülgas wurde in verschiedenen Arbeiten gezeigt [Wal84; KCWC80; HW81]. Beide Verbindungen sind am Schmelzpunkt von Silizium instabil und zersetzen sich. Dadurch sind sie Sauerstoffquellen für die Siliziumschmelze. Laut der diesbezüglichen deutschen Patentschrift [WK82] wird durch Spülen des Meniskus mit sauerstoffhaltigen Verbindungen zum Einen die Diffusionslänge der Ladungsträger erhöht, zum Anderen wird die Häufigkeit des Einbaus von an der Düse gebildeten SiC-Partikeln in das wachsende Band verringert. Außerdem bildet sich durch Spülung mit sauerstoffhaltigem Gas ein Film auf der Oberfläche der Bänder (Dicke 1 - 2 μm), der aus SiC und SiO_x besteht, wobei x Werte zwischen 1 und 2 annehmen kann. Pivac et al. [PBS⁺93] untersuchten Cr-kontaminiertes EFG-Material ($N_{\text{Cr}} : 5 \cdot 10^{18} \text{ At/cm}^3$), bei dem der Meniskus mit CO oder CO₂ gespült wurde. Es zeigte sich, dass die sich auf der Oberfläche bildende Schicht ein starkes „in situ“-Getterzentrum für Cr darstellt. Die Getterwirkung der oberflächennahen Schicht konnte auch von Balster et al. gezeigt werden [BSK93; BSBK95]. Die Diffusionslänge in der oberflächennahen Schicht ist relativ gering (ca. 2 μm), jedoch ist die Volumendiffusionslänge höher als in EFG-Material, das ohne CO- oder CO₂-Zugabe gezüchtet wurde.

In einer Arbeit von Kalejs et al. [KCWC80] wurde nachgewiesen, dass sich bei Zugabe von CO oder CO₂ die Kornstruktur ändert. Die Dichte der Zwillingskorngrenzen verringert sich und große einkristalline Bereiche treten auf. In den großen einkristallinen Bereichen wurde eine hohe Dichte an flachen Ätzgrübchen detektiert. Die Autoren gehen davon aus, dass das oben beschriebene Modell des Kohlenstoffeinbaus in den Bändern in Form einer eutektisch lamellaren Struktur oder einer diskontinuierlichen Verteilung von SiC-Ausscheidungen durch Sauerstoff auf die Seite der Präzipitatbildung verschoben wird. Sie vermuten, dass diese Ausscheidungen als Getterzentren für andere Verunreinigungen im Material wirken.

Pizzini et al. [PBAA93] untersuchten die Kohlenstoff- und Sauerstoffsegregation an EFG-Proben mit unterschiedlicher O-Konzentration $(0,2 - 3) \cdot 10^{17} \text{ At/cm}^3$. Die C-Konzentration der Proben betrug $9 \cdot 10^{17} \text{ At/cm}^3$. Sie stellten fest, dass Kohlenstoff erst nach Temperung bei über $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ segregiert. Dabei erhöht sich die Menge an segregiertem Kohlenstoff bei Erhöhung der Sauerstoffkonzentration deutlich. Hier zeigt sich wieder, dass Sauerstoff durch die Bereitstellung von interstitiellem Silizium die Kohlenstoffdiffusion erhöht. Die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger ist dabei eine Funktion des Verhältnisses von Kohlenstoff zu Sauerstoff. Je niedriger die Sauerstoffkonzentration in den Proben, umso geringer die Diffusionslänge. Da sowohl substitutionell gelöster Kohlenstoff als auch interstitiell gelöster Sauerstoff elektrisch inaktiv sind, erklären die Autoren den Einfluss auf die Diffusionslänge mit der Bildung von SiO_2 - und SiC -Nanoausscheidungen, die teilweise elektrisch aktiv sind. Die Abhängigkeit der elektrischen Aktivität vom Verhältnis C/O beruht auf dem bereits diskutierten Kompensationsmechanismus von SiO_2 - und SiC in Bezug auf die im Gitter erzeugten Spannungen. Außerdem wird in dieser Arbeit vermutet, dass in kohlenstoffreichem Silizium überschüssige Leerstellen tiefe Zentren in der Bandlücke erzeugen, die für die Degradation der Diffusionslänge in EFG-Silizium verantwortlich sind.

In [PBKZ00] untersuchte man mittels DLTS (*Deep Level Transient Spectroscopy*) EFG-Material, das mit CO_2 gespült wurde. Es trat ein spezieller Peak auf, der Sauerstoffkomplexen zugeordnet wurde (SiO_x mit $x < 2$). Die Komplexe waren hauptsächlich an Korngrenzen und in Gebieten mit hoher Versetzungsdichte lokalisiert. In [JBP⁺01] konnte an diesem Material mittels IBICC (*Ion Beam Induced Charge Collection*) gezeigt werden, dass sich die *Charge Collection Efficiency* (CCE) an vielen Zwillingskorngrenzen verringert. Ein Temperschnitt bei 450°C zerstört jedoch die Sauerstoffcluster und verringert die elektrische Aktivität der Strukturdefekte [BKSP00].

3 Messmethoden

3.1 FTIR - Detektion von Fremdstoffen in Silizium

Atome im Festkörper verharren nicht starr auf ihren Gitterpositionen, sondern führen auf Grund ihrer thermischen Energie ständig Schwingungen um die Gleichgewichtslage aus. Ist diese periodische Schwingung mit einer Änderung des Dipolmomentes verbunden, kommt es zur Absorption von IR (*InfraRoter*)-Strahlung. Die charakteristische Absorption von Strahlung im infraroten Bereich in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ oder der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ ($\tilde{\nu} = 1/\lambda$) kann genutzt werden, um Substanzen qualitativ und quantitativ zu analysieren¹.

Fremdatome in Silizium führen zu lokalen Vibrationsmoden. Sie können entweder gelöst, auf substitutionellem oder interstitiellem Gitterplatz sowie in Form von Ausscheidungen vorliegen. Für die Lage entsprechender Vibrationsmoden im Spektrum ist die Bindungsform entscheidend, d.h. unterschiedlicher Einbau im Gitter führt zu unterschiedlicher Bandenlage. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie können also nicht nur Aussagen über das Vorhandensein einer Verunreinigung, sondern auch über die Art des Einbaus getroffen werden. Die Intensität des charakteristischen Absorptionspeaks ist dabei proportional zur Konzentration der Verunreinigung. Die im Folgenden vorgestellten Grundlagen der FTIR- (*Fourier-Transform-InfraRot*) Spektroskopie entstammen [GdH86] und [Yoz02].

Das wichtigste Element eines IR-Spektrometers ist der so genannte Spektralapparat zur Zerlegung des polychromatischen Lichtes in die verschiedenen Wellenlängen. Bei dispersen Geräten wird die Zerlegung mit Hilfe eines Prismas oder Gitters realisiert. In FT- (Fourier Transform) Geräten erfolgt die Zerlegung mit einem Michelson-Interferometer. Die FTIR-Spektroskopie hat gegenüber herkömmlichen dispersen Spektralapparaten folgende Vorteile:

- *Durchsatz-Vorteil*: Das Signal/Rausch-Verhältnis ist durch die Verwendung kreisrunder Aperturblenden verbessert, da die gesamte Intensität der Lichtquelle ausgenutzt werden kann. Bei dispersen Geräten ist die Lichtintensität durch den Spalt begrenzt.
- *Multiplex-Vorteil*: Die Spektrenaufzeichnung erfolgt deutlich schneller, da alle Wellenlängen des definierten Spektralbereiches gleichzeitig gemessen werden.

¹Der infrarote Wellenlängenbereich (0,8 - 500 μm) wird aufgeteilt in das nahe Infrarot (NIR 0,8 - 2,5 μm), das mittlere Infrarot (MIR 2,5 - 50 μm) und das ferne Infrarot (FIR 50 - 500 μm) [GdH86].

- *Connes-Vorteil*: Die Wellenzahlpräzision ist durch die Verwendung eines He-Ne-Lasers wesentlich erhöht².

Der Aufbau des Michelson-Interferometers ist schematisch in Abb. 3.1 gezeigt. Das von der Lichtquelle einfallende kollimierte Strahlenbündel wird über einen Strahlteiler idealerweise in zwei gleich intensive Teile aufgespalten. Ein Teil wird zu einem fest stehenden Spiegel reflektiert, der durchgelassene Strahl gelangt zu einem in Richtung der optischen Achse beweglich gelagerten Spiegel. Beide Strahlteile werden an den Spiegeln reflektiert und am Strahlteiler wieder vereinigt. Hier werden im Idealfall wieder 50 % durchgelassen und 50 % unter einem Winkel von 90° reflektiert. Je nach Position des beweglichen Spiegels besitzen die beiden Teilstrahlen die zum Detektor gelangen nun eine optische Wegdifferenz. Die beiden Wellen interferieren. Betrachtet man das Licht einer Wellenlänge, schwankt es nach Verlassen des Interferometers gemäß einer Cosinusfunktion in Abhängigkeit von der Spiegelverschiebung. Da die Lichtquelle polychromatisch ist, entsteht Interferenz für jede Wellenlänge. Die Intensitäten der Interferenzen einzelner Wellenlängen überlagern sich dadurch zusätzlich. Das entstehende Interferogramm ist schematisch in Abb. 3.2 dargestellt. Der Gangunterschied δ , der durch die Positionsänderung des beweglichen Spiegels

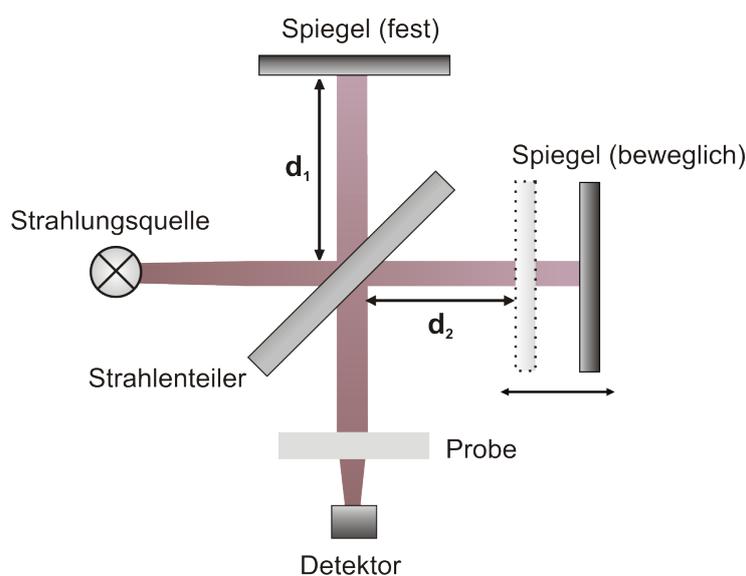


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers.

entsteht, lässt sich durch folgende Gleichung beschreiben:

$$\delta = 2d_2 - 2d_1. \quad (3.1)$$

Wenn die beiden Spiegel den gleichen Abstand vom Strahlenteiler haben, sind die beiden Strahlen perfekt in Phase und die Wegdifferenz ist null. Die beiden Teilstrahlen interferieren konstruktiv und das Signal am Detektor ist maximal. Wenn der bewegliche Spiegel um $\frac{1}{4}\lambda$ verschoben ist, haben beide Teilstrahlen eine Wegdifferenz von $\frac{1}{2}\lambda$. Die Strahlen sind nicht in Phase und interferieren destruktiv. Wird der bewegliche Spiegel um weitere $\frac{1}{4}\lambda$

²Der Nutzen des Lasers wird im Folgenden noch genauer erklärt.

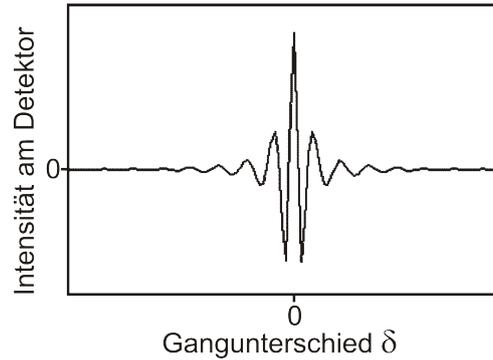


Abbildung 3.2: Das typische Interferogramm einer polychromatischen Strahlungsquelle, entstanden durch die Überlagerung zweier Teilstrahlen mit optischer Wegdifferenz.

verschoben, interferieren die beiden Teilstrahlen für eine bestimmte Wellenlänge erneut. Bei konstanter Spiegelgeschwindigkeit variiert das Signal am Detektor cosinusförmig, mit maximalen Intensitäten wenn der Gangunterschied δ ein ganzzahliges Vielfaches von λ ist. Das Signal einer polychromatischen Strahlungsquelle entsteht durch Überlagerung der Cosinusfunktionen aller im Spektrum enthaltenden Wellenlängen. Das Interferogramm einer polychromatischen Strahlungsquelle, also die in Abhängigkeit vom Gangunterschied gemessene Intensität am Detektor $I(\delta)$, lässt sich mit Gl. 3.2 beschreiben.

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\tilde{\nu} \quad (3.2)$$

$B(\tilde{\nu})$ ist die Intensität in Abhängigkeit von der Wellenzahl. Die Funktion hängt außer von der Leistung der Strahlenquelle und der Empfindlichkeit des Detektors auch von der Effektivität des Strahlteilers und der Reflektivität der Spiegel ab. Am Nullpunkt ist die Cosinusfunktion für alle Wellenlängen gleich eins, deshalb entsteht an dieser Position ein ausgeprägtes Maximum.

Die maximale Auflösung des Spektrometers Δ_{max} zwischen zwei Banden mit dem Abstand $\Delta\tilde{\nu}$ wird durch den endlichen Verfahrenweg des beweglichen Spiegels begrenzt. Die Auflösung ist umgekehrt proportional zur maximalen Auslenkung des Spiegels:

$$\Delta_{max} = \frac{1}{\Delta\tilde{\nu}}. \quad (3.3)$$

Gemessene Interferogramme werden nicht kontinuierlich, sondern in digitalisierter Form punktweise aufgezeichnet. Um die Position des beweglichen Spiegels für jeden abgespeicherten Datenpunkt des Interferogramms genau festzulegen, wird ein He-Ne-Laser verwendet. Dieser wird parallel zur Infrarotstrahlung eingekoppelt und das modulierte Signal mit einer Diode detektiert, wobei die Nulldurchgänge sehr genau die Spiegelposition definieren.

Gl. 3.2 kann unter Annahme eines unendlich langen Spiegelweges zum gesuchten Spektrum

Fourier-transformiert werden:

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta. \quad (3.4)$$

In der Praxis müssen die Integrationsgrenzen natürlich auf endliche Werte gesetzt werden und die kontinuierlichen Variablen $\tilde{\nu}$ und δ sind durch diskrete Werte zu ersetzen.

Um das Transmissionsspektrum (oder Extinktionsspektrum) $T(\tilde{\nu})$ einer Probe zu erhalten, wird zuerst das Interferogramm des Hintergrundes aufgenommen (Background-Spektrum) und Fourier-transformiert. Man erhält das *Einkanal-Referenzspektrum* $R(\tilde{\nu})$, welches die Energieverteilung der Lichtquelle wiedergibt. Danach wird ein zweites Interferogramm mit der Probe gemessen und in das *Einkanal-Probenspektrum* $S(\tilde{\nu})$ transformiert. Dieses Spektrum wird in den Bereichen in denen die Probe absorbiert geringere Intensitäten aufweisen. Aus diesen beiden Einkanalspektren berechnet man das gesuchte Transmissionsspektrum:

$$T(\tilde{\nu}) = \frac{S(\tilde{\nu})}{R(\tilde{\nu})}. \quad (3.5)$$

Wie bereits erwähnt, kann über die Intensität des Peaks einer bestimmten Verunreinigung im Spektrum deren Konzentration berechnet werden. Die Konzentrationsbestimmung beruht auf der Ermittlung des optischen Absorptionskoeffizienten aus dem Transmissionsspektrum mit Hilfe des *Lambert-Beerschen* Gesetzes:

$$I(\tilde{\nu}, x) = I_0 e^{-\alpha(\tilde{\nu})x}. \quad (3.6)$$

$I(x)$ ist die Intensität des Lichtes nach Durchgang durch das Medium, I_0 die einfallende Intensität und x die Weglänge der Strahlung in der Probe. Der Absorptionskoeffizient $\alpha(\tilde{\nu})$ ist materialspezifisch und beschreibt die Summe aller möglichen Absorptionsprozesse bei einer bestimmten Wellenzahl $\tilde{\nu}$. Er setzt sich zusammen aus Absorption durch Verunreinigungen, durch Phononenschwingungen und der Absorption durch freie Ladungsträger. Für planparallele Proben und je einmaliger Reflexion an Vorder- und Rückseite gilt:

$$T(\tilde{\nu}) = (1 - R)^2 \exp(-\alpha(\tilde{\nu}) d). \quad (3.7)$$

R ist der materialspezifische Reflexionskoeffizient der Probe ($R_{Si} = 0.300$ [DIN82]) und d die Dicke der Probe. Abweichungen vom *Lambert-Beerschen* Gesetz können z.B. infolge spektraler Interferenzen durch Mehrfachreflexion innerhalb der Probe entstehen. Auch Reflexionen zwischen Probenoberfläche und optischen Bauteilen des Spektrometers oder eine Veränderung des Strahles beim Durchgang durch die Probe verfälschen die gemessene Absorption.

Unter Berücksichtigung von Vielfachreflexion erweitert sich Gl. 3.7 zu:

$$T(\tilde{\nu}) = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha(\tilde{\nu}) d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha(\tilde{\nu}) d)}. \quad (3.8)$$

Umstellen nach $\alpha(\tilde{\nu})$ liefert:

$$\alpha(\tilde{\nu}) = -\frac{1}{d} \ln \frac{-(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2(T(\tilde{\nu}))^2}}{2R^2(T(\tilde{\nu}))}. \quad (3.9)$$

Um die Konzentration einer bestimmten Verunreinigung in einer Substanz über die Peakhöhe im Spektrum zu bestimmen, muss ein Differenzspektrum erzeugt werden. Dazu wird eine Probe entsprechender Substanz benötigt, in der die Verunreinigung nicht oder in einer unter der FTIR-Nachweisgrenze liegenden Konzentration vorhanden ist. Dabei sollten beide Proben annähernd die gleiche Dicke haben und Eigenschaften wie die Oberflächenbeschaffenheit oder die Dotierstoffkonzentration sollten gleich sein [DIN82; DIN95]. Sind diese Bedingungen erfüllt, erhält man, indem man den Referenz-Absorptionskoeffizienten vom Proben-Absorptionskoeffizienten subtrahiert, das Differenzspektrum $\alpha(\tilde{\nu})_V$. Nach dem *Lambert-Beerschen* Gesetz kann nun über einen Kalibrierungsfaktor F , der durch chemisch spezifische Messverfahren festgelegt wird, aus dem Absorptionskoeffizienten α_V bei entsprechender Wellenzahl ($\tilde{\nu}$) die Konzentration c_V der Verunreinigung bestimmt werden [DIN82; AST94]:

$$c_V = F \cdot \alpha_V. \quad (3.10)$$

3.1.1 Das FTIR-Spektrometer Tensor 27

Der schematische Strahlengang des verwendeten Spektrometers „Tensor 27“ der Fa. Bruker Optiks mit angekoppeltem IR-Mikroskop ist in Abb. 3.3 dargestellt. Die IR-Strahlung

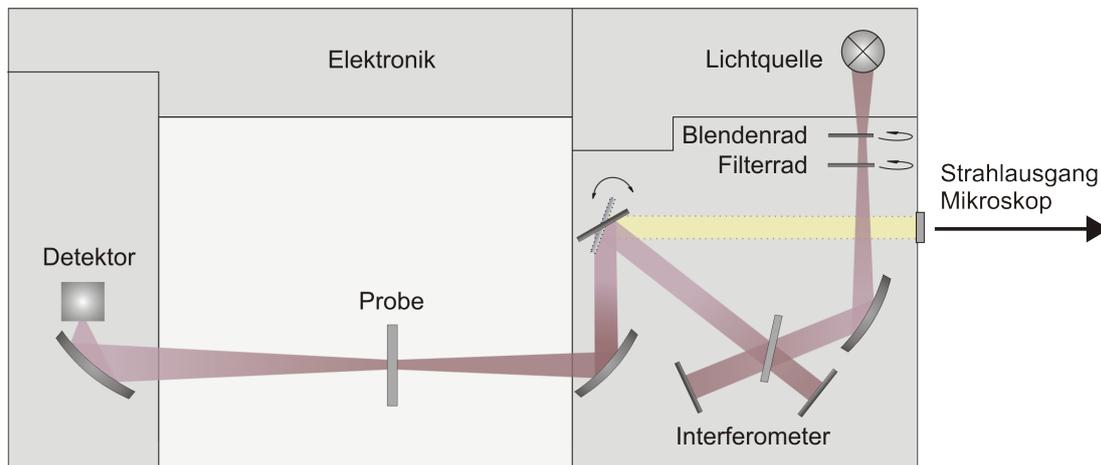


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Strahlenganges im FTIR-Spektrometer Tensor 27.

eines Globars gelangt, nach Durchlaufen eines Blenden- und eines Filterrades, über einen Spiegel in das Interferometer. Die Funktionsweise des Interferometers wurde im vorigen Kapitel ausführlich erläutert. Im Tensor 27 Spektrometer kommt ein ROCKSOLID™-Interferometer zum Einsatz. Hier werden keine ebenen, sondern v-förmige Spiegel verwendet, an denen der Strahl zweimal reflektiert wird. Durch Verkippung wird so die optische

Wegdifferenz in einem der Interferometerarme erzeugt. Da der Reflektor in Richtung der optischen Achse keinen Freiheitsgrad besitzt, wirken sich mechanische Störungen und Vibrationen weniger stark auf das Messsignal aus. Hiernach erreicht der IR-Strahl einen Umlenkspiegel. Mit diesem Spiegel kann zwischen der Messung in der Probenkammer und der Auskopplung des Strahls in das IR-Mikroskop umgeschaltet werden.

Bei Messung in der Probenkammer wird das Licht über einen weiteren Spiegel auf die Probe gelenkt und hiernach die transmittierte Intensität auf den DLATGS-Detektor³ mit KBr-Fenster geleitet. Mit dem KBr-Strahlteiler kann im Spektralbereich von 7500 - 370 cm^{-1} gemessen werden. Die maximale spektrale Auflösung beträgt 0,5 cm^{-1} . Die Ortsauflösung der Messung wird bestimmt durch eine im Probenhalter eingebrachte Lochblende (Durchmesser: 1 - 8 mm).

Das IR-Mikroskop mit rechnergesteuertem xy-Kreuztisch bietet die Möglichkeit einer orts aufgelösten Bestimmung von Verunreinigungen. Hier kommt ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter MCD-Detektor zum Einsatz (MCD D326, Fa. Bruker). Der zusätzliche Hellfeld-Modus des Mikroskopes erlaubt eine genaue visuelle Ausrichtung der Probe. Über eine Blende im Strahlengang wird die Apertur und damit die Ortsauflösung festgelegt (20 - 250 μm).

3.2 Mikroskopische Untersuchungen

In dieser Arbeit kamen zwei Mikroskope zum Einsatz. Das Mikroskop „Axiotech“ der Firma Zeiss kann im Hellfeld-, Dunkelfeld-, DIC- (*Differential Interference Contrast*) und Durchlicht-Modus betrieben werden. Für eine Beschreibung der unterschiedlichen Mikroskopieverfahren sei auf [Gmb06] verwiesen. Das Mikroskop verfügt über einen verfahrbaren xyz-Kreuztisch, der das „Abrastern“ größerer Probenbereiche ermöglicht. In den IR-Transmissions-Strahlengang wurden außerdem ein drehbarer Polarisator und ein Analysator eingebracht. Dies ermöglicht die Detektion von mechanischen Spannungen im untersuchten Material.

Das Leitz-Mikroskop „Ergolux AMC“ wurde für die Bestimmung der Versetzungsdichte genutzt, da das Mikroskop über einen xyz-Kreuztisch mit Autofokussystem verfügt.

3.2.1 Bestimmung der Versetzungsdichte

Die Durchstoßpunkte von Versetzungen an der Oberfläche einer polierten Siliziumprobe lassen sich durch spezielle Defektätzen sichtbar machen.

³ DLATGS steht für *Deuterated L- α -Alanine doped TriGlycerine*. Diese Substanz wird bei Bestrahlung spontan polarisiert. Bei Verwendung des DLATGS als Dielektrikum eines Kondensators kann die Polarisation als elektrisches Signal gemessen werden [UB06].

Eine Ätze funktioniert allgemein so, dass zuerst die Oberfläche durch eine geeignete Substanz oxidiert und das Oxid durch HF (*Fluorwasserstoff*) entfernt wird. Üblicherweise ist das HF im Überschuss in der Ätzlösung vorhanden, so dass sich bildendes Oxid direkt entfernt wird. Die Oxidationsrate ist dabei abhängig vom lokalen Spannungszustand im Material, deshalb greift die Ätze bevorzugt an Versetzungen, Korngrenzen und auch Ausscheidungen an und es bilden sich Ätzgrübchen, sog. *Etch Pits* [Bog67]. Im Rahmen der Arbeit wurden Ätz-Optimierungsversuche an p-dotierten EFG-Proben durchgeführt. Es hat sich gezeigt, dass die Versetzungsdichte nach einer Minute Secco-Ätze am besten zu bestimmen ist⁴. Die Secco-Ätze ist eine annähernd isotrope Ätze, d.h. die (100)-, (110)- und (111)-Kristallflächen werden gleich stark angegriffen [Sch76]. Ähnliche Optimierungsversuche wurden schon in [Rin04] an blockgeggossenem Silizium durchgeführt. EFG Silizium hat jedoch eine (110)-Vorzugsorientierung der Oberfläche. Deshalb wurden ebenfalls anisotrope Ätzen getestet. Die Secco-Ätze zeigte dennoch die besten Resultate.

Die Aufnahme der Bilder erfolgte bei 500-facher Vergrößerung mit der CCD-Kamera des Leitz-Mikroskops „Ergolux AMC“ im Hellfeldmodus. Das automatische Auszählen der Versetzungen wurde mit Hilfe der Software „Image C“ realisiert. Dieses Programm erlaubt eine Klassifizierung von Objekten anhand verschiedener Eigenschaften. Klassifiziert und abgegrenzt werden Objekte z.B. anhand der Größe, des Formfaktors und des Feret-Durchmessers. Eine ausführliche Beschreibung der einzelnen Klassifikatoren findet sich in [Rin04]. In besonders versetzungsreichen Gebieten können einzelne Ätzgrübchen überlappen. Deshalb ist es nötig, neben der Klasse „Einzelversetzung“ auch Mehrfachversetzungen und Versetzungscluster anhand ihrer spezifischen Form und Größe zu erkennen und von anderen Defekten wie z.B. Korngrenzen abzugrenzen⁵.

Um die Vignettierung (Randabdunklung) in den Mikroskopbildern zu entfernen, wird von jedem Einzelbild, bevor es die automatische Objekterkennung durchläuft, ein Referenzbild einer polierten und ungeätzten Siliziumoberfläche subtrahiert. Hiernach werden die Bilder binarisiert und die Versetzungen entsprechenden Objekte ausgezählt. Dies ist in Abb. 3.4 gezeigt. Die Position und Größe der gefundenen Objekte wird in einer Datei abgespeichert. Um die Anzahl von Versetzungen in den Klassen Mehrfachversetzungen und Versetzungscluster zu bestimmen, wird vom Programm die mittlere Größe der Objekte in der Klasse „Einzelversetzung“ bestimmt. Die Fläche der Objekte in den beiden anderen Klassen wird dann durch die mittlere Fläche einer Einzelversetzung geteilt.

Zur Bestimmung der Versetzungsdichte wird vereinfachend angenommen, dass alle Versetzungen geradlinig senkrecht zur Oberfläche verlaufen. Will man den Einfluss der Versetzungsdichte auf die elektrischen Eigenschaften des Materials untersuchen, ist es wichtig, bis zu welchem Abstand Versetzungen den Punkt P noch beeinflussen, d.h. wie hoch die Wahrscheinlichkeit ist, dass ein am Punkt P erzeugter Ladungsträger die Versetzung noch

⁴Dabei wurde versucht, ein Optimum zwischen möglichst kleinen, voneinander trennbaren und für die automatisierte Objekterkennung ausreichend große Ätzgrübchen zu finden.

⁵Korngrenzen werden vor allem mit Hilfe des Feretdurchmessers, der die „Länglichkeit“ eines Objektes beschreibt, aussortiert.

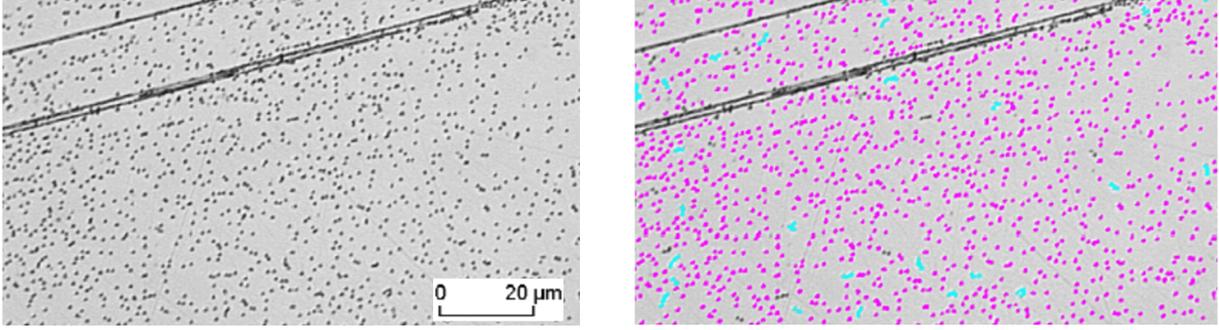


Abbildung 3.4: Links: polierte und Secco-geätzte Siliziumoberfläche, rechts: mit der Software detektierte Objekte, rosa: Einzelversetzungen, blau: Mehrfachversetzungen, die Korngrenzen wurden anhand der Wahl der Klassifizierungsparameter nicht gezählt.

erreicht. Das mathematische Schema zur Versetzungsdichtebestimmung ist in Abb. 3.5 dargestellt. Die Kreise entsprechen verschiedenen Gebieten, die mit unterschiedlichen Ge-

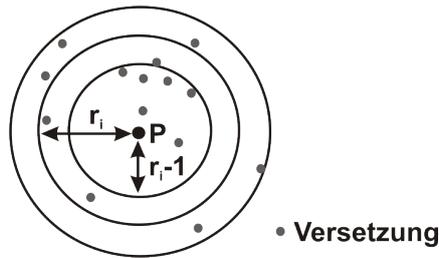


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Siliziumoberfläche mit Ätzgrübchen, die Versetzungen verlaufen senkrecht zur Papierebene, die Versetzungsdichte am Punkt P wird durch Auszählen und Gewichten der Versetzungen in den Kreisringen berechnet.

wichtungen in die Versetzungsdichteberechnung am Punkt P eingehen, siehe Gleichung 3.11 [RPW⁺02]:

$$\rho(P) = \frac{\sum_{i=1}^I g(r_i) \frac{\Delta N_i}{\pi r_i^2 - \pi r_{i-1}^2}}{\sum_{i=1}^I g(r_i)}. \quad (3.11)$$

Hier sind r_i äquidistante Radien mit konstanter Schrittweite, ΔN_i ist die Anzahl an Versetzungen zwischen r_i und r_{i-1} und $g(r)$ ist die Gewichtungsfunktion. Die Summation kann bei Werten von r_i abgebrochen werden, bei denen $g(r)$ gegen null geht, d.h. bei Entfernungen, die ein am Punkt P erzeugter Ladungsträger nicht mehr erreicht. Geht man davon aus, dass Ladungsträger in einem unendlich langen, schmalen Zylinder mit einer mittleren Diffusionslänge L_m generiert werden, kann man für die Gewichtung die modifizierte Besselfunktion nullter Ordnung und zweiter Art, K_0 , verwenden.

$$g(r) = K_0 \left(-\frac{r}{L_m} \right) \quad r \geq R_0 \quad (3.12)$$

R_0 ist der Radius des Lichtspots, r ist der Abstand zur Achse, um welche die Generation stattfindet. Für $r < R_0$ kann das Argument in Gleichung 3.12 durch den konstanten Wert $(-R_0/L_m)$ ersetzt werden.

3.2.2 SIRM - Untersuchung von Ausscheidungen größer als 60 nm

Mit Hilfe des Raster-Infrarot-Mikroskopes (SIRM - *Scanning InfraRed Microscope*) können sehr kleine Ausscheidungen (≥ 60 nm für SiO_x -Präzipitate) in verschiedenen Tiefen der Probe detektiert und untersucht werden [Bey04].

Im Unterschied zu gewöhnlichen Infrarot-Mikroskopen wird nicht eine größere Probenfläche ausgeleuchtet, sondern der IR-Laser beleuchtet im Idealfall nur eine beugungslimitierte Fläche. Wird nun zusätzlich noch ein Punktdetektor verwendet (d.h. mit einer Blende vor dem Detektor gearbeitet) spricht man von konfokaler Mikroskopie. Hierdurch kann eine deutliche Erhöhung der Auflösung und des Kontrastes erreicht werden, da die Informationen, die außerhalb des Laserfokus generiert werden, weitgehend ausgeblendet sind und nicht zum Bild beitragen. Der schematische Aufbau der Anlage ist in Abb. 3.6 gezeigt.

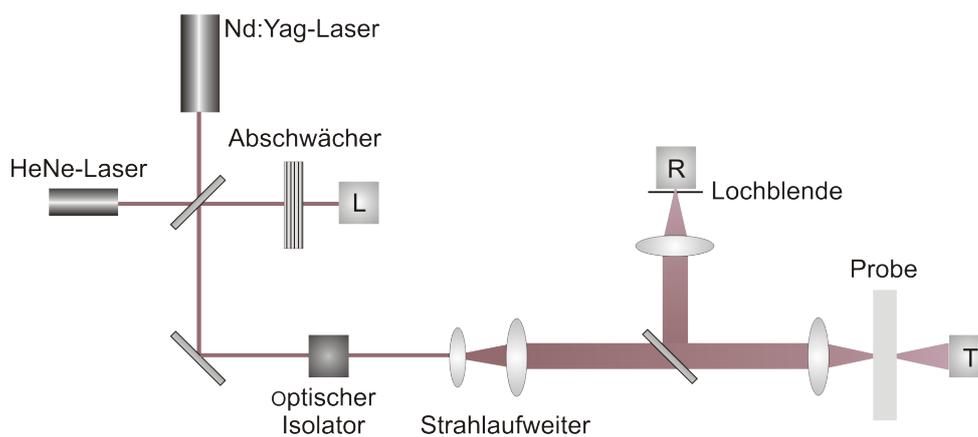


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau der SIRM-Anlage.

Der verwendete Nd:Yag-Festkörperlaser mit einer Wellenlänge von 1340 nm wird kontinuierlich betrieben und arbeitet mit einer maximalen Leistung von $P_L = 300$ mW. Mit dieser Wellenlänge werden im Silizium keine Band-zu-Band-Übergänge angeregt, das Material ist transparent. Der HeNe-Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm liefert sichtbares Licht und dient einzig der Grobjustage des Strahlenganges in der Anlage. Durch den ersten Strahlteiler werden idealerweise 50 % des IR-Strahls über einen Abschwächer zum Referenzdetektor (L) gelenkt. Mit Hilfe dieses Detektors wird das Laserrauschen beobachtet und gegebenenfalls kann nachfolgend das Messsignal durch das Referenzsignal geteilt werden. Der durch den Strahlteiler transmittierte Anteil (wieder idealerweise 50 %) erreicht über einen Umlenkspiegel den optischen Isolator. Der optische Isolator, welcher den *Faraday*-Effekt nutzt, verhindert das Eindringen von zurück reflektiertem Licht in

den Laserkopf oder in den Referenzdetektor. Zu einer Rückreflexion kann es durch die Probenoberfläche oder andere optische Bauteile im nachfolgenden Verlauf des Strahlenganges kommen. Mit dem Strahlaufweiter wird der Strahl 5-fach aufgeweitet. Dadurch kann bei der Fokussierung auf die Probe mit der anschließenden Linse ein kleinerer Fokusfleck erreicht werden. Der Fokusfleck ist nicht isometrisch, da ein fokussierter Laserstrahl ein *Gaussches* Strahlenbündel ist. Hieraus resultiert ein schlauchförmiger Fokusfleck, siehe Abb. 3.7. Die in [Bey04] ermittelten Werte für die laterale und axiale Ausdehnung des Fokusschlauches betragen $l = 11 \mu\text{m}$ und $w = 4.5 \mu\text{m}$. Durch nachfolgende Optimierungen der Anlage im Rahmen von [Bey05], vor allem der Verbesserung der Reflexionsmessung, können diese Werte inzwischen kleiner sein.

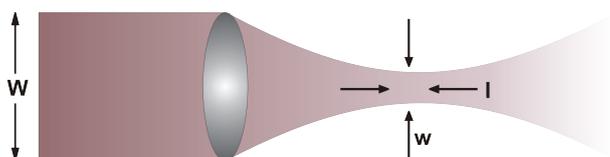


Abbildung 3.7: Fokussierung eines Gausschen Strahlenbündels, W Durchmesser des einfallenden Strahls, w kleinster Durchmesser des fokussierten Strahls, l axiale Ausdehnung des Fokusschlauches.

Die durch die Probe transmittierte Strahlungsintensität wird vom Transmissionsdetektor (T) aufgezeichnet, der reflektierte Anteil erreicht über den Strahlteiler den Reflexionsdetektor (R). Alle drei Detektoren (L, T und R) sind Indium-Gallium-Arsenid (InGaAs)-Fotodioden.

Die Probe befindet sich auf einem xy-Piezo-Rahmen, der wiederum auf einem verfahrbaren xyz-Tisch gelagert ist. Der Piezo-Rahmen ermöglicht das schnelle Abrastern eines ca. $100 \times 100 \mu\text{m}$ großen Bildbereiches. Die Achsenbewegung in x-Richtung wird von einem Dreieckssignal gesteuert, welches von einem Funktionsgenerator erzeugt wird. Die Bewegung der y-Achse erfolgt mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers, der vom Computer so angesteuert wird, dass nach jeder abgeschlossenen x-Bewegung y um einen Schritt verändert wird. Dadurch bewegt sich die Probe auf die nächste y-Zeile⁶. Die Auflösung in x-Richtung ist durch die Dreiecksfunktion vorgegeben, die Zeilenanzahl in y-Richtung kann je nach gewünschter Auflösung variiert werden. Mit dem xyz-Tisch, auf dem der xy-Piezo-Rahmen gelagert ist, können beliebige Probenpositionen zur Untersuchung angefahren und fokussiert werden. Außerdem ist die Messung eines größeren x-y-Bereiches in einer bestimmten Probentiefe möglich.

Der Informationsgehalt von Reflexionsbildern und Transmissionsbildern ist unterschiedlich. In Transmission wird der Kontrast durch Absorption oder „Blockung“ des Laserlichtes erzeugt.

⁶Auf Grund steuerungstechnischer Probleme kann der Fahrweg des Piezo-Rahmens in x-Richtung nicht optimal ausgenutzt werden. Dies führt zu einer Zeilenlänge in x-Richtung von $82 \mu\text{m}$ (anstatt $100 \mu\text{m}$).

Änderungen der transmittierten Lichtleistung können auftreten aufgrund von:

- Objekten im Fokus, deren Brechungsindex n sich vom umgebenden Material unterscheidet
- Schwankungen der Dichte freier Ladungsträger
- hohen Dichten absorbierender Störstellen
- Änderung der lokalen Spannungen im untersuchten Material (wenn mit einem Polarisator gearbeitet wird).

In Reflexion entsteht der Kontrast durch gestreutes und reflektiertes Licht. Das konfokale Prinzip wird zur Vereinfachung der Justierung nur im Reflexionsstrahlengang angewandt, d.h. vor dem Reflexionsdetektor befindet sich eine Lochblende (Lochdurchmesser $30 \mu\text{m}$).

3.3 Bestimmung der elektrischen Eigenschaften des Materials

Ziel der Arbeit war die Untersuchung des Kohlenstoff-Einflusses, sowohl in gelöster als auch in ausgeschiedener Form, auf die Qualität der Solarzellen. Hierzu wurden sowohl die elektrischen Eigenschaften des Ausgangsmateriales (der Wafer) als auch der prozessierten Zellen untersucht. Die verwendeten Messverfahren zur elektrischen Charakterisierung sollen im Folgenden vorgestellt werden.

3.3.1 SPV - Messung der Minoritätsladungsträger-Diffusionslänge in den Wafern

Die *Surface PhotoVoltage* (SPV)- Methode wurde 1961 von *Goodman* eingeführt [Goo61]. Sie ermöglicht die kontaktlose, orts aufgelöste Bestimmung der Diffusionslänge L_e der Minoritätsladungsträger in Halbleitern. L_e beschreibt die Strecke, die Ladungsträger nach der Generation im Halbleiter zurücklegen, bevor durch Rekombination ihre Anzahl auf den e-ten Teil abgefallen ist. Die Probe wird mit monochromatischem Licht verschiedener Wellenlängen bestrahlt. Bei bekannten Eindringtiefen des Lichtes bei den entsprechenden Wellenlängen und bekanntem Photonenfluß Φ kann die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger bestimmt werden. Die Detektion erfolgt in der Regel kapazitiv.

Der Vorteil der SPV-Methode gegenüber anderen Verfahren zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften von Wafern ist die Möglichkeit der direkten Bestimmung der Volumendiffusionslänge. Die Oberflächenrekombination kann durch die Variation der Wellenlängen des anregenden Lichtes im Auswerteverfahren eliminiert werden (wenn $L_e \ll d$ gilt, d - Dicke der Probe) [AH93]. Die folgenden grundlegenden Betrachtungen des SPV-Verfahrens sind [Law02; Kad05] entnommen.

Bei Beleuchtung eines Festkörpers wird ein Teil der Strahlung reflektiert. Für Silizium berechnet sich der Reflexionskoeffizient R (für: $0,7 \mu\text{m} < \lambda < 1,05 \mu\text{m}$) nach folgender Gleichung [AST03]:

$$R = 0,3214 + \frac{0,03565}{\lambda/\mu\text{m}} - \frac{0,03149}{\lambda^2/\mu\text{m}^2}. \quad (3.13)$$

Aufgrund von Reflexion ergibt sich ein effektiver Photonenfluss $\Phi_{\text{eff}} = (1 - R)\Phi$.

Für den absorbierten Anteil des Lichtes gilt das *Lambert-Beersche* Gesetz, siehe Gl. 3.6. Der Quotient $1/\alpha$ beschreibt die Eindringtiefe des Lichtes, nachdem $I(x)$ auf den I_0/e -ten Teil abgefallen ist. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist im Halbleiter die Konzentration freier Elektronen und Löcher (n_0 bzw. p_0) konstant. Werden Photonen mit einer Energie größer gleich der Bandlücke des entsprechenden Materials absorbiert, werden die Konzentrationen n_0 und p_0 um die Beträge δn und δp erhöht. Nach Abschalten der Anregung rekombinieren die Überschussladungsträger und die Konzentration der Ladungsträger erreicht wieder n_0 bzw. p_0 . Diese Prozesse können durch die Ratengleichung beschrieben werden.

$$\frac{\partial(\delta n)}{\partial t} = -U(\delta n(t), n_0, p_0) \quad (3.14)$$

Die Nettorekombinationsrate U beschreibt die Anzahl der Nettorekombinationen pro Volumen und Zeit. U hängt folgendermaßen mit der Rekombinationsrate R_R und der Generationsrate G zusammen:

$$U = R_R - G. \quad (3.15)$$

Ein Teil der so erzeugten Überschussladungsträger erreicht, sofern er nicht an Defekten im Volumen rekombiniert, über Diffusions- und Driftprozesse die Oberfläche. An der Oberfläche sind das Valenz- und Leitungsband verbogen. Die dadurch entstehende Raumladungszone (RLZ) trennt die generierten Ladungsträger. Die Weite w der RLZ beträgt nur wenige 100 nm. Gegenüber der Diffusionslänge der Ladungsträger und der Eindringtiefe des Lichtes kann w vernachlässigt werden. Bei Niedriginjektion (wenn die Überschussladungsträgerdichte viel kleiner als die Konzentration von freien Elektronen und Löchern ist) spielt hierfür nur die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger (Elektronen im p-Halbleiter) eine Rolle.

Innerhalb der RLZ oder an deren Kanten rekombinieren die Ladungsträger. Diese Prozesse werden durch die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S beschrieben, die zur Vereinfachung für die gesamte Oberfläche als konstant angenommen wird. Durch die Minoritäten, welche die Oberfläche erreichen, wird die Bandverbiegung gegenüber dem unbeleuchteten Gebiet abgeflacht und so eine Potentialdifferenz bzw. eine Oberflächenspannung ΔV (SPV-Spannung) erzeugt.

Um aus der Oberflächenspannung die Diffusionslänge berechnen zu können, muss für die verschiedenen Wellenlängen des monochromatischen Lichtes der Zusammenhang zwischen ΔV und der Überschussladungsträgerkonzentration am Ort x , $\Delta p(x)$, ermittelt werden.

Dazu wird die Kontinuitätsgleichung mit den entsprechenden Randbedingungen gelöst [KS99]:

$$\begin{aligned} D \frac{d^2 \Delta p(x)}{dx^2} - \frac{\Delta p(x)}{\tau} + \alpha \Phi_{\text{eff}} e^{-\alpha x} &= 0, \\ D \frac{d\Delta p(x)}{dx} &= S \Delta p(w), \\ \Delta p(\infty) &= 0. \end{aligned} \quad (3.16)$$

D ist die Diffusionskonstante der Elektronen bzw. Löcher. Die Minoritätsladungsträger-Lebensdauer τ hängt folgendermaßen mit der Diffusionslänge L_e zusammen:

$$L_e = \sqrt{D\tau}. \quad (3.17)$$

Am Ort $x = w$ ergibt sich aus Gl. 3.16:

$$\Delta p(x) = \Phi_{\text{eff}} \frac{\alpha L}{1 + \alpha L} \frac{1}{S + \frac{D}{L_e}} \quad (3.18)$$

Da im Niedrig-Injektionsbereich ein linearer Zusammenhang zwischen ΔV und Δp besteht [LEDH92], lässt sich obige Gleichung umformen zu:

$$\frac{\Phi_{\text{eff}}}{\Delta V} = C \left(S + \frac{D}{L_e} \right) \left(1 + \frac{1}{\alpha L_e} \right). \quad (3.19)$$

Gl. 3.19 ist eine eindimensionale Lösung von Gl. 3.16, d.h. laterale Diffusionsströme werden vernachlässigt. Dies gilt nur, wenn der Beleuchtungsdurchmesser mindestens doppelt so groß ist wie die Diffusionslänge. Diese Bedingung ist bei einer beleuchteten Fläche von ca. 300 μm und Diffusionslängen bis maximal 150 μm erfüllt. C ist eine gerätespezifische Größe⁷.

Mit Hilfe von Gl. 3.19 kann nun aus der linearen Auftragung von $\Phi_{\text{eff}}/\Delta V$ über $1/\alpha$ die Diffusionslänge bestimmt werden (*Goodman-Plot*). Die negative Diffusionslänge $-L_e$ ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der x-Achse, siehe Abb. 3.8. Obige Gleichung gilt, wenn $w \ll L_e$, $1/\alpha \ll d$ und die Diffusionslänge der Minoritäten so klein ist, dass die Oberflächenrekombination der Rückseite vernachlässigbar ist.

Die Größen S und D haben dabei keinen Einfluss auf $-L_e$, sie gehen nur in die Steigung der Geraden ein. Damit ist die ermittelte Diffusionslänge einzig die Volumen-Diffusionslänge.

Für die Bestimmung der Diffusionslänge muss der genaue Zusammenhang zwischen Absorptionskoeffizient α und Wellenlänge λ bekannt sein. Im Messprogramm wird hierfür der experimentell ermittelte Zusammenhang von Swimm und Dumas [SD82] verwendet (gültig für: 0,8 $\mu\text{m} < \lambda < 1,0 \mu\text{m}$).

$$\alpha/cm^{-1} = \left(\frac{85,9}{\lambda/\mu\text{m}} - 77,9 \right)^2 \quad (3.20)$$

⁷ C hängt von den Abmessungen des verwendeten Messkopfes und dessen Abstand zur Probe ab.

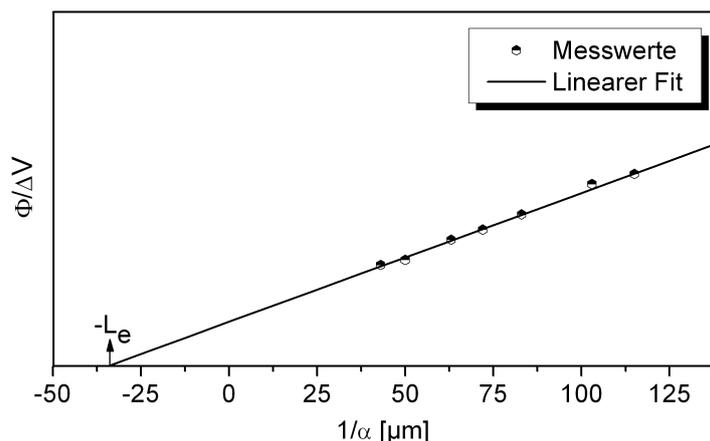


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Goodman Plots, die negative Diffusionslänge ergibt sich aus dem Schnittpunkt mit der x-Achse.

Um das Verhältnis $\Phi_{\text{eff}}/\Delta V$ bei den verschiedenen Wellenlängen zu bestimmen, wird eine der beiden Größen konstant gehalten und die andere Größe gemessen. Man unterscheidet zwischen dem Messmodus „Konstante SPV-Spannung“ [AST03] und der Methode „Konstanter Photonenfluss“. Beide Vorgehensweisen setzen voraus, dass ΔV linear von Φ_{eff} abhängt. Diese Bedingung ist für kleine Photonenflüsse bei Niedrig-Injektion erfüllt. Die Methode „Konstante SPV-Spannung“ wurde in der Arbeit angewendet.

Aufbau der SPV-Anlage

Der Aufbau der in [Law02] entwickelten Anlage ist schematisch in Abb. 3.9 gezeigt. Das Licht einer Xenonlampe mit einer Leistung von 450 W gelangt über eine zur Fokussierung dienenden achromatischen Linse zum Chopper. Der Chopper, dessen Frequenz von einem Lock-In-Verstärker gemessen wird und reguliert werden kann, moduliert den polychromatischen Strahl. Nach Passieren eines Filters („Zweite-Ordnungsfiler“) für den sichtbaren Bereich des Spektrums erreicht der Lichtstrahl den Eingangspalt des Gittermonochromators (Gitter 10×10 cm, 600 Gitterlinien/mm). Dieser ist so eingestellt, dass Licht im Wellenlängenbereich von 795 nm - 980 nm den Monochromator passiert⁸.

Am Ausgangspalt des Monochromators befindet sich eine Lochblende. Die zwei nachfolgenden Photoobjektive fokussieren den Strahl auf die Probe. Zwischen den Objektiven befindet sich ein Strahlteiler, von dem im Idealfall 30 % der Strahlung auf eine kalibrierte monokristalline Solarzelle gelenkt wird. Der Kurzschlussstrom der Solarzelle wird von einem Lock-In-Verstärker aufgenommen. Dies ermöglicht die Bestimmung des Photonenflusses Φ , der auf die Probe trifft.

Vor der Probe befindet sich der, auf einem manuell verstell- und kippbaren xyz-Kreuztisch befestigte, Messkopf. Der in der Arbeit verwendete Messkopf ist in Abb. 3.10 skizziert. Der

⁸Die verwendeten Wellenlängen sind: 795 nm, 840 nm, 875 nm, 890 nm, 935 nm, 950 nm und 980 nm.

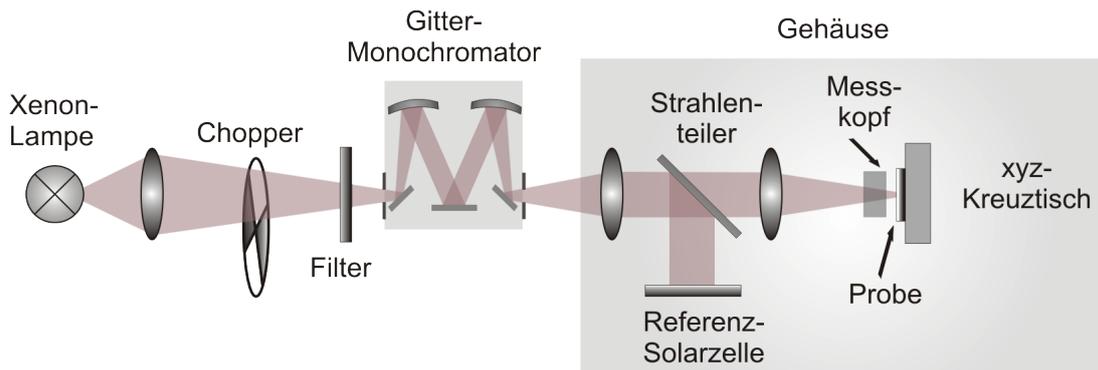


Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau der SPV-Anlage.

Glaskörper ist, außer im Bereich der sensitiven Fläche, geschwärzt. Die Probe wird durch die ITO- (Indiumzinnoxid) beschichtete transparente Elektrode beleuchtet und das Signal mit Hilfe eines Silberdrahtes an einen Impedanzverstärker geleitet. Der Durchmesser der transparenten Elektrode bestimmt die Ortsauflösung. In der Arbeit wurde ein Messkopf mit einem Durchmesser von $300\ \mu\text{m}$ verwendet.



Abbildung 3.10: Schematische Darstellung des in [Law02] entwickelten Messkopfes.

Da man die Oberflächenspannung kapazitiv misst, wird der Messkopf nicht auf die Probe aufgesetzt, sondern in einem Abstand von ca. $50\ \mu\text{m}$ über der Probe positioniert. Die sich zwischen Messkopf und Probe befindende Luft dient dabei als Dielektrikum.

Der Probenhalter, an dem die Probe mit Hilfe einer Vakuumpumpe angesaugt wird, befindet sich auf einem rechnergesteuerten xyz-Kreuztisch. Die Spannung zwischen Probenrückseite und Messelektrode wird mit einem Lock-In-Verstärker detektiert. Um Ladungsträgergeneration im Silizium durch das Umgebungslicht zu verhindern, befindet sich ein Teil der Anlage in einem lichtundurchlässigen Gehäuse.

Für die Bestimmung der Diffusionslänge mit Hilfe der SPV-Methode sollte die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit nicht zu groß sein. Dafür wird die Probe 7 Sekunden mit einer CP6-ähnlichen Ätze behandelt (1 Teil 100 %ige Salpetersäure, 4 Teile 40 %ige Flußsäure, 4 Teile 100 %ige Essigsäure), um eine möglichst große Bandverbiegung einzustellen. Nach dem Ätzen sollten die Proben, bevor sie vermessen werden, rund einen Tag ruhen, damit sich auf der Oberfläche die native Oxidschicht ausbilden kann.

Wie bereits erwähnt, wurde bei den Messungen die Methode „Konstante SPV-Spannung“

angewendet. Die hierfür notwendige Variation des Photonennflusses erfolgt rechnergesteuert über die Eingangsspaltweite des Monochromators. Da die Wellenlängenverstellung des Gittermonochromators zeitaufwendig ist, wird für jede Wellenlänge das gesamte Topogramm gemessen. Danach wird die nächste Wellenlänge eingestellt und mit dieser werden wieder alle Punkte des Topogramms abgearbeitet. Dabei werden bei den verschiedenen Wellenlängen die Photonennflüsse so geregelt, dass die SPV-Spannung am entsprechenden Punkt den selben Wert erreicht, wie bei der ersten Wellenlänge. Die in der Arbeit durchgeführten SPV-Messungen erfolgten mit 7 verschiedenen Wellenlängen.

Probleme bei dünnen Proben

Die im vorangegangenen Kapitel beschriebene Methode der Diffusionslängenbestimmung ist nur anwendbar, wenn $L_e \ll d$ gilt. Da die EFG-Wafer ca. 280 - 320 μm dick sind und nach der Politur nur noch eine Dicke von rund 150 - 250 μm aufweisen, ist diese Bedingung in Bereichen hoher Diffusionslänge nicht immer erfüllt. Für solche Gebiete kann der Einfluss der Rückseitenrekombination nicht vernachlässigt werden. Für Proben, bei denen die Diffusionslängen größer als die Probendicke sind, ergibt der *Goodman*-Plot keinen linearen Zusammenhang zwischen $\Phi_{\text{eff}}/\Delta V$ und $1/\alpha$. Diese Problematik wurde von verschiedenen Autoren untersucht [LKJE93; Sch98; Sch01a; AH93]. Eine ausführliche Betrachtung der unterschiedlichen Lösungsansätze wurde im Rahmen von [Kad05] durchgeführt. In den Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die Diffusionslängen bei Verletzung von $L_e \ll d$ und Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten über 1000 cm/s als zu gering bestimmt werden.

3.3.2 LBIC - Messung der internen Quanteneffizienz der Zellen

Mit der LBIC- (*Light Beam Induced Current*) Methode werden im Unterschied zum SPV-Verfahren die elektrischen Eigenschaften von *Solarzellen* untersucht. Dazu wird der durch lokale Beleuchtung generierte Kurzschlussstrom I_{SC} gemessen und hieraus die Externe bzw. Interne Quanteneffizienz (EQE bzw. IQE) der Solarzelle berechnet. Die am Institut befindliche Anlage wurde von M. Rinio [Rin96] entwickelt.

Die EQE beschreibt den Anteil an Photonen, die in der kurzgeschlossenen Solarzelle genau ein Elektronen-Loch-Paar erzeugen, welches zum äußeren Stromkreis gelangt und nicht durch Rekombination verloren geht. Die EQE lässt sich mit folgender Formel berechnen:

$$EQE = \frac{I_{\text{SC}}}{P_L} \cdot \frac{h c}{e \lambda}. \quad (3.21)$$

Hier sind P_L die auf die Solarzelle auftreffende Lichtleistung, h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit und e die Elementarladung des Elektrons.

Bei der IQE wird zusätzlich das von der Zelloberfläche reflektierte Licht berücksichtigt. Dies ist vor allem bei multikristallinen Solarzellen wichtig, da die Reflexion der unter-

schiedlichen Körner trotz Antireflexbeschichtung stark variieren kann [RPW⁺02]. Die Interne Quanteneffizienz berechnet sich nach:

$$IQE = \frac{EQE}{(1 - R)}. \quad (3.22)$$

Die um einen Reflexionsfaktor korrigierte IQE ist unabhängig von der Oberflächenbeschaffenheit der Zellen. Sie wird bestimmt durch die Rekombination der Minoritätsladungsträger in der Basis und durch Rekombination an den Oberflächen⁹. Eine IQE von 100 % bedeutet, dass jedes Photon ein Elektron-Loch-Paar erzeugt und jedes dieser Elektronen die äußeren Kontakte erreicht.

Bei der verwendeten Wellenlänge von 835 nm dringt das Licht ca. 15 μm in die Solarzelle ein. So werden über 98 % des Photonenstromes in der p-dotierten Basis absorbiert [Rin04]. Die erzeugten Elektronen sind, wenn sie zum pn-Übergang diffundieren, im n-dotierten Emitter Majoritätsladungsträger. Deshalb kann der Einfluss der Oberflächenrekombination an der Vorderseite vernachlässigt werden. Durch das Back-Surface-Field (BSF) liegt die Rekombination an der Rückseite bei knapp einem Prozent und kann ebenfalls vernachlässigt werden [Rin04]. Deshalb kann man bei der LBIC-Messung mit entsprechender Wellenlänge davon ausgehen, dass einzig Volumenrekombinationseffekte die IQE beeinflussen.

Aufbau der LBIC-Anlage

Die für die Messungen verwendete und von M. Rinio entwickelte Anlage ist in Abb. 3.11 dargestellt.

Das Laserlicht wird mit einer Frequenz von 645 Hz zeitlich moduliert. Die Lichtleistung kann um 3 - 4 Größenordnungen variiert werden, um den Injektionsbereich konstant zu halten¹⁰. Hiernach wird der Strahl durch eine Glasfaser geführt, die nur den TEM00 Mode passieren lässt. Dies ermöglicht eine kleinstmögliche Fokussierung des Laserstrahls auf ca. 6 μm . Größere Fokussdurchmesser werden durch Defokussierung auf der Probenoberfläche realisiert. Nach Passieren der Fokussieroptik gelangt ein Teil des Strahls mit Hilfe eines Strahlteilers zum Lichtleistungsdetektor, einer kalibrierten Photodiode. Der den Strahlteiler passierende Anteil erreicht die Probe, in welcher Elektronen-Loch-Paare erzeugt werden. Der so generierte Kurzschlussstrom wird über die Kontaktfinger abgenommen und aufgezeichnet. Zur Messung eines Topogramms wird die Probe mit Hilfe des rechnergesteuerten xyz-Kreuztisches unter dem Laserfokus bewegt.

Der untere Reflexionsdetektor dient der Messung des seitlich reflektierten Lichtes. Der senkrecht reflektierte Teil gelangt über den Strahlteiler zum oberen Reflexionsdetektor.

⁹Kurzschlüsse, sog. *Shunts*, beeinflussen ebenfalls die bestimmte IQE, da sie zu einem Ladungsträger-rückfluss führen können.

¹⁰Je kleiner der Fokusfleck auf der Probe, umso höher steigt das Verhältnis Lichtleistung/Fläche. Da die Interne Quanteneffizienz, wie auch die Lebensdauer, injektionsabhängig sind [Sch97], muss bei höheren Ortsauflösungen die Laserleistung abgeschwächt werden.

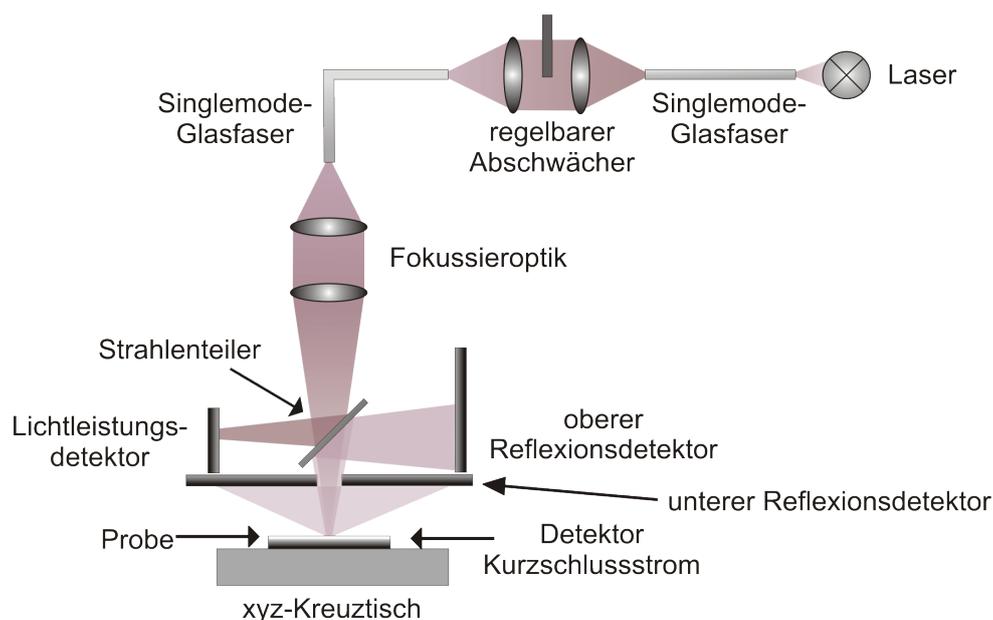


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der LBIC-Anlage.

Beide Reflexionsdetektoren sind großflächige kalibrierte Solarzellen. Die Signaldetektion erfolgt schmalbandig mit Hilfe von Lock-In-Verstärkern und vorgeschalteten Transimpedanzverstärkern.

Mit Hilfe von Gl. 3.21 und 3.22 wird aus dem generierten Kurzschlussstrom die EQE berechnet und aus dieser unter Einbeziehung der Reflexion ein Falschfarben-Topogramm der IQE ausgegeben.

3.3.3 Bestimmung der normalisierten Rekombinationsstärke von Versetzungen

Wie schon in Kapitel 3.2.1 erläutert, können Versetzungen die elektrischen Eigenschaften von Halbleitermaterialien erheblich verschlechtern. Die Rekombinationsaktivität der Versetzungen ist nicht homogen. Je nachdem ob und wie stark sie mit Verunreinigungen dekoriert sind, kann ihre Aktivität als Rekombinationszentren erheblich schwanken.

Will man den Einfluss einer bestimmten Verunreinigung, z.B. des Kohlenstoffes, auf die elektrischen Eigenschaften des Materials untersuchen, ist es notwendig, die Rekombination an Versetzungen und die Rekombination im Volumen zu trennen.

Der Einfluss der Versetzungsdichte auf die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger lässt sich durch ein von Donolato entwickeltes Modell beschreiben [Don98]. Dafür betrachtet man in einem kleinen Gebiet die Abhängigkeit der Diffusionslänge L_e von der Versetzungsdichte ρ . In dem Bereich wird die Rekombinationsaktivität der Versetzungen als konstant angenommen. In verschiedenen Gebieten der Probe lassen sich unter Verwendung des Donolato-Modells dabei unterschiedliche Kurven an die experimentellen Daten

von L_e und ρ anfitzen. Die theoretischen Donolato-Kurven enthalten zwei freie Parameter, die Rekombinationsstärke der Versetzungen Γ und die Hintergrunddiffusionslänge L_0 . Beide Größen werden im nachfolgenden Kapitel noch genauer erläutert.

Um auch bei den prozessierten Solarzellen die Rekombinationsstärke der Versetzungen bestimmen zu können, wurde von Rinio [Rin04] mit Hilfe des Simulationsprogramms PC1D der Zusammenhang zwischen IQE und L_e für konventionell gefertigte Solarzellen simuliert¹¹.

Das Donolato-Modell

Donolato geht in seinem Modell davon aus, dass alle Versetzungen geradlinig in z -Richtung (senkrecht zur Oberfläche) verlaufen. Auf der Oberfläche des Kristalls bildet sich das in Abb. 3.12 dargestellte Muster von Versetzungen.

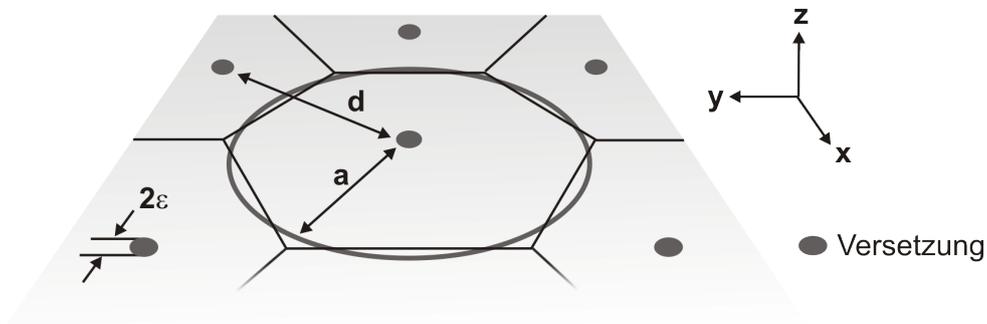


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der gleichmäßigen Anordnung von Versetzungen im Donolato-Modell.

Nun wird um jede Versetzung ein Hexagon gelegt, welches die Einheitszelle der jeweiligen Versetzung darstellt. Wenn d der Abstand zwischen zwei Versetzungen ist, dann ist die Fläche der Einheitszelle $d^2\sqrt{3}/2$. Die hexagonale Zelle wird durch einen Zylinder mit dem Radius a und gleichem Volumen wie das des Hexagons angenähert ($A_{\text{Zylinder}} = \pi a^2$). Damit ist die Versetzungsdichte $\rho = 1/\pi a^2$.

Für die Beschreibung des Ladungstransportes in der Einheitszelle nutzt Donolato die Differentialgleichung für die Ladungsträgersammelwahrscheinlichkeit φ , siehe Gl. 3.23. Diese Ladungsträgersammelwahrscheinlichkeit beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Ladungsträger der am Ort r, z in der Einheitszelle generiert wurde, die Oberfläche erreicht und zum Strom beiträgt.

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} - \left(\frac{1}{L_0^2} \right) \varphi = 0 \quad (3.23)$$

¹¹Dafür wurden die Daten einer Solarzelle aus Block-Si mit einer p-Dotierung von $2,2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ verwendet. Das hier untersuchte p-dotierte EFG-Silizium hat eine Dotierung von ca. $7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. In [Dre05] wurde jedoch gezeigt, dass die geringere Basisdotierung keinen nennenswerten Einfluss auf den simulierten IQE(L_e)-Verlauf hat.

L_0 ist die Hintergrunddiffusionslänge, sie beschreibt die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger ohne den Einfluss von Versetzungen.

Folgende Randbedingungen werden für die Lösung der Differentialgleichung genutzt:

$$\begin{aligned}\varphi(r, 0) &= 1 & (3.24) \\ \left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right)_{r=a} &= 0 \\ \lim_{r \rightarrow 0} \left(2\pi r D \frac{\partial\varphi}{\partial r}\right) &= \gamma \varphi(0, z).\end{aligned}$$

Die Linienrekombinationsgeschwindigkeit γ der Versetzungslinie hängt folgendermaßen mit der dimensionslosen normalisierten Rekombinationsstärke der Versetzungen, Γ , zusammen:

$$\Gamma = \frac{\gamma}{D}. \quad (3.25)$$

Als Lösungsansatz nutzt Donolato folgende Gleichung:

$$\varphi(r, z) = \exp\left(-\frac{z}{L_0}\right) - u(r, z). \quad (3.26)$$

In Gl. 3.26 ist der Exponentialterm bereits die Lösung des Problems ohne Versetzungen. Der Term $u(r, z)$ beschreibt die durch die Versetzungen hervorgerufene Erniedrigung von φ .

Die Differentialgleichung wird nun durch den Übergang in die Fouriertransformierte gelöst:

$$\tilde{u}(r, k) = \int_0^{\infty} u(r, z) \sin(kz) dz. \quad (3.27)$$

Bei Annahme einer unendlich dünnen Versetzungslinie konvergiert die allgemeine Lösung von $\tilde{u}(r, k)$ für $r \rightarrow 0$. Aus diesem Grund wird $\tilde{u}(0, k)$ durch den Mittelwert von $\tilde{u}(r, k)$ über einen kleinen Radius ε ersetzt,

$$\tilde{u}(0, k) \rightarrow \frac{1}{\pi\varepsilon^2} \int_0^{\varepsilon} \tilde{u}(r, k) 2\pi r dr. \quad (3.28)$$

Der Einfluss von ε , dem Radius der Versetzung, auf die berechnete effektive Diffusionslänge wird gering, wenn er ausreichend klein gewählt wird [Don98]. Durch Integration von $\varphi(r)$ über das Volumen C der Einheitszelle erhält man die Diffusionslänge:

$$L = \frac{1}{\pi a^2} \int_C \varphi(\vec{r}) dV. \quad (3.29)$$

Nach weiteren Rechenschritten ergibt sich schließlich die Abhängigkeit der effektiven Diffusionslänge L_e von der Versetzungsdichte [Don98],

$$L_e(\rho) = L_0 - \left(\frac{2}{\pi}\right) \rho \Gamma \int_0^{\infty} \frac{1}{\mu^4} \frac{1}{1 + \frac{\Gamma}{\pi} \left(\frac{1 - \mu \varepsilon K_1(\mu \varepsilon)}{\mu^2 \varepsilon^2} + \frac{I_1(\mu \varepsilon) K_1(\mu a)}{\mu \varepsilon I_1(\mu a)} \right)} dk \quad (3.30)$$

mit

$$\mu = \sqrt{k^2 + \frac{1}{L_0^2}}. \quad (3.31)$$

Wie bereits erwähnt, wäre die Hintergrunddiffusionslänge L_0 die gemessene Diffusionslänge, wenn im untersuchten Bereich keine Rekombination an Versetzungen stattfinden würde. K_1 und I_1 sind die modifizierten Besselfunktionen nullter Ordnung, a ist durch $\sqrt{1/\rho\pi}$ gegeben.

Gl. 3.30 hat drei freie Parameter, ε , L_0 und Γ . Der Radius der Versetzungen hat einen vernachlässigbaren Einfluss auf die theoretischen Donolato-Kurven. Bei festgelegtem Radius der Versetzungen¹² kann die Gleichung durch Variation der beiden übrigen freien Parameter an die experimentellen Daten angefitet werden. Die theoretischen Kurven für verschiedene Γ - und L_0 -Werte sind in Abb. 3.13 gezeigt. Dabei bestimmt Γ das „Abknicken“ der Kurve und L_0 ist der Schnittpunkt mit der y-Achse.

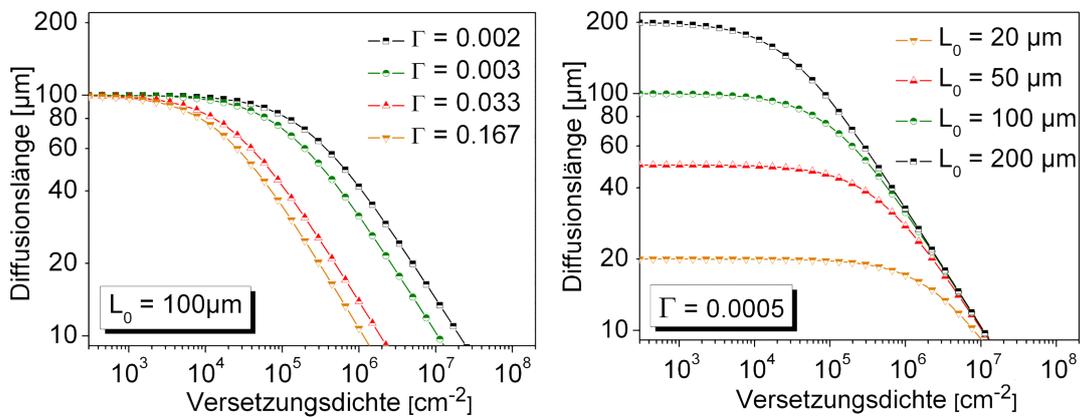


Abbildung 3.13: Berechnete Donolato Kurven nach Gl. 3.30, links: variierte Rekombinationsaktivität Γ der Versetzungen, rechts: variierte Hintergrunddiffusionslänge L_0 .

3.4 HRXRD - Untersuchung der Mikrostruktur von EFG-Silizium

Da das SIRM-Verfahren nur geeignet ist, Ausscheidungen größer als 60 nm zu detektieren, wurde nach Methoden gesucht, um kleinere Ausscheidungen zu finden. Eine Möglichkeit

¹²In der Arbeit wurde ein Versetzungsradius von 100 nm verwendet.

hierfür bietet die *High Resolution X-Ray Diffraction* (HRXRD).

Röntgenstrahlen werden elastisch am Kristall gebeugt¹³, da das Gitter eines Festkörpers mit seiner Periodizität für Röntgenstrahlung wie ein Beugungsgitter wirkt. Durch Auswertung der beobachteten Beugungserscheinungen lassen sich Rückschlüsse auf den atomaren Aufbau des Kristalls ziehen. Zur Untersuchung von Beugungserscheinungen am Kristall betrachtet man das reziproke Gitter, dessen Vorteil in der Abbildung von Netzebenen auf *Punkte* im reziproken Raum beruht [Kit99].

3.4.1 Die Beugung von Röntgenstrahlen am Kristall

Wenn \vec{k}_0 der Wellenvektor eines perfekt monochromatischen Primärstrahls ist, kann die Intensität des gebeugten Strahls (Wellenvektor \vec{k}) als eine Funktion des Beugungsvektors \vec{q} beschrieben werden [PHB04]:

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0. \quad (3.32)$$

Beugung am Gitter tritt auf, wenn die *Laue*-Bedingung erfüllt und der Beugungsvektor ein 2π -faches des reziproken Gittervektors \vec{G} ist:

$$\vec{q} = 2\pi \vec{G}. \quad (3.33)$$

Für \vec{G} gilt:

$$|\vec{G}| = \frac{1}{d_{hkl}}. \quad (3.34)$$

Hier steht d_{hkl} für den Netzebenenabstand des kubischen Kristallgitters von Silizium. Liegt der Normalenvektor n der Oberfläche der Probe in der gleichen Ebene wie k_0 und k , d.h. sind die untersuchten Netzebenen parallel zur Oberfläche, nennt man diese Anordnung koplanar. Zur Darstellung legt man die q_z -Achse parallel zu n und q_x parallel zur Oberfläche der Probe. Dann beschreibt q_x, q_z die Beugungsebene, siehe Abb. 3.14.

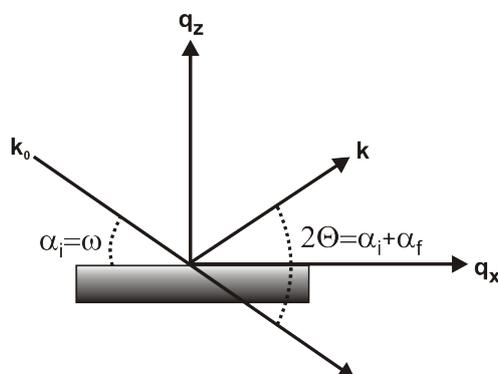


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der Beugung an einer Netzebene.

¹³Die Wellenlänge der für Röntgenbeugungsexperimente genutzten Strahlung beträgt ca. 0,5 - 2 Å.

In der koplanaren Anordnung ist $\omega = \Theta$, für die Länge der Vektoren \vec{k}_0 und \vec{k} gilt:

$$|\vec{k}_0| = |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (3.35)$$

Sind die Netzebenen nicht parallel zur Oberfläche, muss die Probe um den Winkel Ψ verkippt werden, um einen Beugungsreflex zu finden. Die Richtung der Vektoren \vec{k}_0 und \vec{k} ändert sich durch die Verkipfung nicht, die Länge der Vektoren bei nicht koplanarer Anordnung lässt sich mit folgenden Gleichungen berechnen:

$$\vec{k}_0 = \frac{2\pi}{\lambda}(-\cos \Theta, -\sin \Theta \sin \Psi, -\sin \Theta \cos \Psi) \quad (3.36)$$

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}(\cos \Theta, \sin \Theta \sin \Psi, \sin \Theta \cos \Psi).$$

Somit ergibt sich für den Beugungsvektor \vec{q} :

$$\vec{q} = \frac{2\pi}{\lambda}(0, 2 \sin \Theta \sin \Psi, 2 \sin \Theta \cos \Psi). \quad (3.37)$$

Für den Betrag des Vektors \vec{q} gilt:

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} |\sin \Theta|. \quad (3.38)$$

Setzt man obige Gleichung und Gl. 3.34 in Gl. 3.33 ein, so erhält man die *Braggsche* Gleichung:

$$2 \cdot \lambda = d_{hkl} \cdot \sin \Theta \quad (3.39)$$

Die *Braggsche* Gleichung gilt jedoch nur für die Beträge der Vektoren, die Intensität der gebeugten Strahlung wird nicht berücksichtigt.

Für die Berechnung der Intensität der gebeugten Strahlung wurden zwei Theorien entwickelt. Zur vereinfachten Beschreibung von Beugungsvorgängen von Röntgenstrahlung am Kristall dient die *kinematische Beugungstheorie*. Hier wird davon ausgegangen, dass der Primärstrahl, außer durch Absorptionvorgänge, keinen Intensitätsverlust erleidet und es nach einmaliger Streuung eines Röntgenphotons an einem Elektron zu keiner weiteren Streuung kommt. Diese Theorie gilt für polykristalline Kristalle, die aus vielen kleinen kohärent streuenden Bereichen bestehen.

Bei nahezu perfekten Kristallen sind die gebeugten Intensitäten schwächer, als mit der kinematischen Theorie vorausgesagt. Dieser Intensitätsverlust tritt durch die negative Interferenz der Strahlung, die sogenannte *Extinktion*, auf. Für diese Kristalle muss mit der *dynamischen Beugungstheorie* gearbeitet werden. Hier wird die Mehrfachstreuung der bereits gebeugten Wellen mit berücksichtigt. Für eine umfassende Beschreibung der beiden Theorien sei auf [PHB04; SSBT04] verwiesen.

Allgemein gilt für die integrale Intensität eines Reflexes¹⁴ bei kinematischer Betrachtung der Beugung [SSBT04; Sch01b; Woe87]:

¹⁴Damit ist die integrierte Streuleistung eines Kristalls über den gesamten Bereich um einen reziproken Gitterpunkt gemeint.

$$I_{Kr} = \left(\frac{e^2}{mc^2} \right) \cdot \lambda^3 \cdot \left(\frac{1 + \cos^2 2\Theta}{2} \right) \cdot \frac{1}{\sin 2\Theta} \cdot |F(hkl)|^2 \cdot \frac{V_{Kr}}{V_{EZ}^2} \cdot I_0, \quad (3.40)$$

mit:

- I_{Kr} - Intensität der gebeugten Welle
- e - Elementarladung des Elektrons ($1,602 \cdot 10^{-19}$ As)
- m - Ruhemasse des Elektrons ($9,109 \cdot 10^{-31}$ kg)
- c - Lichtgeschwindigkeit ($\sim 3 \cdot 10^8$ ms $^{-1}$)
- $F(hkl)$ - Strukturamplitude
- V_{Kr} - Volumen der beugenden Kristallite
- V_{EZ} - Volumen der Elementarzelle
- I_0 - Intensität der einfallenden Strahlung.

Obige Gleichung zeigt den vereinfachten Fall einer Messung ohne Primärmonochromator. In der kinematischen Theorie ist die integrale Intensität proportional zum Strukturfaktor $|F(hkl)|^2$, welcher die Fouriertransformierte der Elektronendichteverteilung $\rho(xyz)$ darstellt.

3.4.2 Aufbau der HRXRD-Messapparatur

Für die Messungen wurde ein Dreikristall-Diffraktometer verwendet. Dazu befinden sich im Strahlengang zwei Silizium-Einkristalle¹⁵ als Monochromator und Analysator. Der dritte Kristall in dieser Anordnung ist die untersuchte Probe. Der schematische Aufbau der verwendeten Anlage ist in Abb. 3.15 gezeigt. Die Röntgenröhre mit Kupferkathode ar-

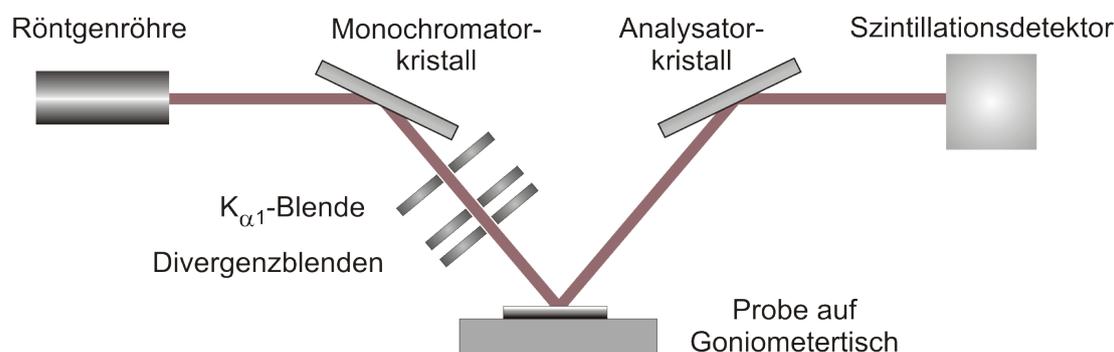


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung des Dreikristall-Diffraktometers.

beitet mit einer Spannung von 40 kV und einem Strom von 30 mA. Als Nutzstrahlung wird die Kupfer- K_{α} -Linie verwendet. Nach dem Passieren des Monochromators ist der Röntgenstrahl sowohl kollimiert als auch monochromatisiert. Nach dem Durchlaufen einer Blende, welche die $K_{\alpha 2}$ -Linie herausfiltert, und dem Passieren einer Horizontaldivergenzblende (0,13 mm) und einer Vertikaldivergenzblende (1,0 mm) erreicht der Strahl die Probe.

¹⁵Dabei handelt es sich um zwei FZ-Siliziumproben mit der Oberflächenorientierung (111).

Die Probe ist auf einem 4-Kreis-Goniometer mit Eulerwiege gelagert, welcher vier unabhängig voneinander bewegbare Achsen besitzt. Die 2Θ -Achse dient der Winkelveränderung zwischen Primärstrahl und Detektor. Mit der ω -Achse kann die Orientierung zwischen Kristall und Röntgenstrahl verändert werden. Die beiden Winkel sind in Abb. 3.14 dargestellt¹⁶. Die Probenkipfung Ψ und Probenrotation Φ können ebenfalls am Goniometer variiert werden.

Nach der Probe erreicht der gebeugte Röntgenstrahl den Analysator, der den Winkelbereich der zum Detektor gelangenden Strahlung eingrenzt. Durch den Analysator wird die Richtung von k auf wenige Winkelsekunden beschränkt. Der Detektor ist ein Szintillationszähler¹⁷.

3.4.3 Die Untersuchung der Intensitätsverteilung im reziproken Raum

EFG-Silizium besteht aus langezogenen Körnern, die vorrangig durch Zwillingskorngrenzen getrennt sind, siehe Kapitel 2.2. Da im EFG-Material hauptsächlich Zwillingskorngrenzen vorliegen, kann man die Proben als nahezu einkristallin betrachten. Die Vorzugsorientierung der Oberfläche ist nahe (110) [Rav77]. Sucht man den Beugungsreflex der (110)-Netzebene, wird die Probe schrittweise um den Betrag $\pm\Delta\Psi$ verkippt und der Detektor auf der Position des doppelten *Bragg*-Winkels der Netzebene fixiert. Die so detektierte Intensitätsverteilung wird *Rocking-Kurve* genannt. Da die Orientierung der Oberfläche um einige Grad von der (110)-Orientierung abweichen kann, d.h. dass die Netzebenen, welche die *Bragg*-Bedingung erfüllen, verkippt sind, wird die Probe außerdem rotiert. Dabei spricht man von einem Φ -Scan.

Wenn der *Bragg*-Reflex der Oberfläche gefunden wurde, kann man durch gezielte Variation von ω und 2Θ die Intensitätsverteilung im reziproken Raum mit hoher Auflösung abrastern. Das entstehende Beugungsbild entspricht dem reziproken Gitterpunkt in zwei Dimensionen. Diese Vorgehensweise bezeichnet man als *Reciprocal Space Mapping* (RSM).

Dabei werden zwei im reziproken Raum senkrecht aufeinander stehende Scanrichtungen kombiniert:

- *axialer* Scan: Aufnahme einer *Rocking-Kurve*. Der Winkel zwischen k und k_0 ändert sich hierbei nicht, nur die Orientierung der Vektoren im reziproken Raum wird variiert.
- *radialer* Scan: Bei einer 1:2 Kopplung zwischen ω und 2Θ werden die beiden Vektoren variiert. Dreht man die Probe also um den Betrag $\Delta\omega$, so wird der Detektor um $2\cdot\Delta\omega$ bewegt. Dieses Verfahren wird $(\omega - 2\Theta)$ -Scan genannt. Dabei wird die Länge des

¹⁶Die Bezeichnungen ω und 2Θ wurden gewählt, da im Allgemeinen $\omega \neq \Theta$ ist. Diese Bedingung von gleichem Einfallswinkel und Ausfallswinkel ist nur erfüllt, wenn die Netzebenen im untersuchten Material parallel zur Probenoberfläche liegen.

¹⁷In einem Szintillationsdetektor wird ein Teil der auftreffenden Röntgenquanten in sichtbares Licht umgewandelt. Dieses Licht wird mit einem Photodetektor gemessen.

Beugungsvektors k geändert, während seine Richtung im reziproken Raum konstant bleibt.

Vergleicht man die gemessenen *Reciprocal Space Maps* mit dem RSM einer nahezu defektfreien monokristallinen Siliziumprobe, können aus der Verbreiterung der Reflexe folgende Aussagen getroffen werden¹⁸ [SSBT04]:

Eine *Verbreiterung in q_x -Richtung* tritt durch die Verkippung des Gitters, z.B. auf Grund von Versetzungen, Korngrenzen oder durch die Fehlanpassung des Gitters um Ausscheidungen, auf.

Eine *Verbreiterung in q_z -Richtung* entsteht durch Schwankungen der Netzebenenabstände d_{hkl} , ausgelöst durch Verspannungen im Gitter, z.B. durch das Spannungsfeld von Versetzungen oder durch eine lokal veränderte stoffliche Zusammensetzung des Materials.

Versetzungen haben also einen deutlichen Einfluss auf die *Rocking-Kurven* und damit auf die *Reciprocal Space Maps*. Neben der lokalen Verzerrung des Gitters und der damit verbundenen Variation des Gitterabstandes erzeugen Versetzungen eine Drehung der Netzebenen und damit eine Verkippung des Gitters. Außerdem können Versetzungen zur Bildung von Kleinwinkelkorngrenzen führen.

Nicht nur Versetzungen und Korngrenzen verzerren das Gitter lokal, sondern auch Ausscheidungen. Ausscheidungen verändern, sowohl kohärent wie auch inkohärent eingebaut, lokal die Netzebenenabstände und Bindungslängen.

Die räumliche Wirkung von Defekten auf das Beugungsbild kann stark variieren. Wenn r der Abstand von einem bestimmten Defekt ist, lassen sich die im Gitter erzeugten Spannungsfelder folgendermaßen beschreiben [Wil70; Ung01]:

- Das Spannungsfeld von *Punktdefekten* nimmt mit $1/r^2$ ab. Mit Punktdefekten sind neben Leerstellen und interstitiellen Atomen auch kleine Einschlüsse und kohärente Ausscheidungen gemeint [LYT⁺06].
- Das Spannungsfeld von *eindimensionalen Defekten*, z.B. Versetzungen, ist proportional zu $1/r$.
- Das Spannungsfeld von *planaren Defekten* ist nahezu homogen.

Nach [Aye94] ist die Breite der *Rocking-Kurve* invers proportional zur Größe der kohärent streuenden Bereiche. Aufgrund der inversen Abhängigkeit vom realen und reziproken Gitter ist die Beugung durch Punktdefekte weit entfernt vom eigentlichen *Bragg-Peak*. Dies bezeichnet man als *Huang-Beugung* [Tri72]. Das Spannungsfeld von linearen Defekten hat weitreichenderen Charakter, die Beugungsphänomene treten in unmittelbarer Umgebung des *Bragg-Peaks* auf. Da die Spannungsfelder planarer Defekte homogen sind, erzeugen sie neben einer Verschiebung und Asymmetrie des ursprünglichen *Bragg-Peaks* auch eine Linienverbreiterung [Ung01].

¹⁸Die Achsen des RSM sind in Abb. 3.14 gezeigt.

Die drei oben aufgeführten Klassen lassen sich jedoch nicht strikt voneinander trennen. So erzeugen z.B. Partikel einer zweiten Phase im Wirtsgitter Spannungen. Das Gitter gleicht diese Spannungen außerdem durch die Bildung von Versetzungen aus.

Im Gitter eingebaute Versetzungen kontrahieren und expandieren den Netzebenenabstand d_{hkl} im Mittel gleichermaßen, siehe Abb. 3.16. Dies führt zu einer symmetrischen Peakverbreiterung im $\omega/2\Theta$ -Scan.

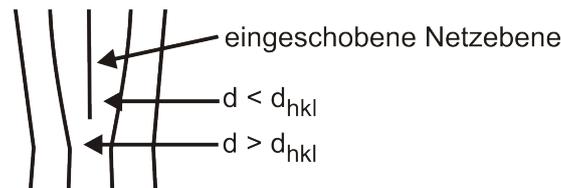


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung der Gitterstörung durch die zusätzlich eingeschobene Netzebene einer Versetzung.

Eine kohärent eingebaute Ausscheidung im Siliziumgitter mit einem kleineren Gitterabstand führt ebenfalls zu kontrahierten und expandierten Bereichen¹⁹ [LYT⁺06]. Liegen im untersuchten Material Defekte unterschiedlicher Größe vor, wird die Peakverbreiterung von den größeren Defekten dominiert und überdeckt den Effekt kleinerer Defekte [LZW85].

Die Variation des Netzebenenabstandes und damit die Linienverbreiterung kann mit der Größe der dimensionslosen Mikrospannung $\sqrt{\epsilon_{hkl}^2}$ beschrieben werden. Die Mikrospannung ist proportional zur Versetzungsdichte ρ und dem Burgers-Vektor b der Versetzungen [Ung01]:

$$\sqrt{\epsilon_{hkl}^2} = \sqrt{2 \pi b^2 M^2 \rho C_{hkl}} \quad (3.41)$$

Der Faktor M beschreibt den effektiven Abschneideradius der Versetzungen. C_{hkl} ist der Kontrastfaktor der Versetzungen, der von der kristallographischen Richtung abhängt [Wil70]. Gl. 3.41 gilt jedoch nur für homogene Versetzungsdichten. Fluktuation der Versetzungsdichte oder allgemein eine heterogene Defektstruktur im untersuchten Material führt zu einer asymmetrischen Peakverbreiterung [Gaá75; UMRW84; Gro98]. Die zur Verfügung stehenden Theorien sind deshalb auf Proben mit gleichmäßig verteilten Defekten beschränkt [Wie94].

¹⁹Das Gitter ist im Kern der Ausscheidung kontrahiert, in der direkten Umgebung der Ausscheidung werden die Spannungen durch größere Netzebenenabstände ausgeglichen.

3.5 Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes der EFG-Proben

Im Folgenden sollen zwei Verfahren vorgestellt werden, mit denen der Gesamtkohlenstoffgehalt von Siliziumproben im ppm-Bereich untersucht werden kann. Dies ist kein triviales Problem, da bei der Bestimmung von Kohlenstoff sehr auf die Oberflächenreinheit der Proben geachtet werden muss. Bei der Gesamtverbrennungsanalyse wird die Probe z.B. im Vorfeld pulverisiert. Wird das entstehende Pulver vor der Analyse keinem entsprechenden Reinigungsschritt unterzogen, ist mit sehr unrealistisch bestimmten Kohlenstoffgehalten zu rechnen [MSH72]. Frische Siliziumbruchflächen haben ein besonders starkes Adsorptionsvermögen, dies begünstigt das Anhaften feinsten Staubpartikel, die die Analyse verfälschen können.

Auch bei der Photonenaktivierungsanalyse, die in diesem Kapitel beschrieben wird, ist die Oberflächenreinheit der Proben essentiell. Deshalb wurden die Proben hier nach der Bestrahlung noch einmal mit einem HF-Dip behandelt.

3.5.1 Verbrennungsanalyse mit IR-Detektion

Mit dieser Analysemethode kann innerhalb weniger Minuten der Gesamtkohlenstoffgehalt in Silizium bestimmt werden. Bei Verwendung von Kalibrierstandards liegt die Reproduzierbarkeit der Analyse bei 1-3 %, bei einer Messzeit von wenigen Minuten.

Die Probe wird zerkleinert, anschließend werden ca. 50 mg mittels einer Hochfrequenzheizung unter Zugabe von hochreinem Eisen und hochreinem Wolfram als Verbrennungshilfen im Sauerstoffstrom verbrannt²⁰. Der Sauerstoff dient als Oxidationsmittel und als Trägergas. Das entstehende CO wird in CO₂ umgewandelt und nach dem Durchlaufen des Gases von Reinigungsfiltern und Feuchtigkeitsabsorbern wird die CO₂-Konzentration mittels IR-Absorption bestimmt. Hieraus kann die in der Probe vorliegende Kohlenstoffkonzentration ermittelt werden [JW06].

Die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Gesamtverbrennungsanalysen wurden von M. Michulitz am Forschungszentrum Jülich realisiert. Die ersten Untersuchungen erfolgten an der Multiphasen-Anlage *Leco CS-344*, später wurde die Gesamtverbrennungsanlage *Leco CS-600* mit höherer Nachweisempfindlichkeit für Kohlenstoff angeschafft [Mic06].

3.5.2 Photonenaktivierungsanalyse

Die Untersuchungen wurden am Elektronen-Linear-Beschleuniger (LINAC) der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin durchgeführt.

²⁰Typische Temperaturen liegen bei 2300 °C.

Die Maximalenergie des Beschleunigers beträgt 35 MeV. Eine Glühkathode, die mit 300 Hz betrieben wird, erzeugt einen gepulsten Elektronenstrahl. Die Elektronen werden in einem Mikrowellenfeld beschleunigt. Mit Hilfe zweier Dipolmagneten kann die Bewegung des Strahls in x- und y-Richtung unabhängig voneinander realisiert werden. Das Elektronenaustrittsfenster besteht aus mit Druckluft gekühltem Aluminium. Hiernach trifft der Elektronenstrahl auf ein System von 6×1 mm dicken wassergekühlten Tantalscheiben. Die Elektronen werden abgebremst und erzeugen charakteristische Röntgenbremsstrahlung, die für die Aktivierung genutzt wird [OH06].

Mit Hilfe der steuerbaren Dipolmagneten kann der Elektronenstrahlverlauf und damit die Röntgenbremsstrahlung für jede Probe spezifisch angepasst werden.

Durch die Aktivierung entsteht aus dem in der Siliziumprobe enthaltenen Kohlenstoff (C^{12}) das um ein Neutron ärmere Isotop (C^{11}), welches unter Aussendung von Positronen zerfällt. Dies bezeichnet man als (γn)-Reaktion.

Die so entstehenden Positronen rekombinieren mit Elektronen, wobei jeweils zwei γ -Quanten mit der Energie 511 keV frei werden²¹:



Dabei entsteht B^{11} [SF79]. Die Halbwertszeit dieses Zerfalls beträgt ~ 20 min. Auch Silizium wird durch die Röntgenbremsstrahlung aktiviert, allerdings mit einer Halbwertszeit im Sekundenbereich, so dass die Kohlenstoffanalyse nicht gestört wird.

Die Proben werden zwischen Präparationslabor und Bestrahlposition mit einer Luftpost befördert. Der 200 m lange Weg wird in ca. 25 s zurückgelegt. Durch ein Mikrofon am Linearbeschleuniger lässt sich das Eintreffen der Probe kontrollieren. Neben der Probe wird ebenfalls eine Referenzprobe aus reinem Kohlenstoff (Glaskohlenstoff) bestrahlt. Eine Bestrahlzeit von ca. 6 min hat sich als ausreichend erwiesen.

Die Detektion der γ -Quanten erfolgt mit zwei Szintillationsdetektoren (Doppeldetektor)²² im Präparationslabor, zwischen denen die aktivierte Probe platziert wird. So wird das Abklingen der Aussendung von γ -Quanten als Funktion der Zeit, sowohl für die EFG-Probe als auch die simultan bestrahlte Referenzprobe, aufgenommen. Im Präparationslabor befinden sich zwei adäquate Detektionseinheiten für jeweils eine Probe und Referenzmaterial, so dass gleichzeitig zwei Untersuchungen durchgeführt werden können.

Die Bestimmung des Kohlenstoffes in den EFG-Proben wurde auf zwei Arten realisiert. Zum Einen wurden Probenstücke aktiviert und direkt die Abklingkurve gemessen, zum Anderen wurde das aktivierte EFG-Material einer Heißextraktion unterzogen.

Bei der direkten Detektion der Abklingkurve, auch *instrumentelle* Bestimmung genannt, wird die Probe nach der Aktivierung direkt im Doppeldetektor platziert. So werden jedoch nicht allein die γ -Quanten des Kohlenstoffzerfalls aufgezeichnet, sondern jede im Material

²¹Diese Energie entspricht der Ruhemasse eines Elektrons.

²²Dabei handelt es sich um mit Stickstoff gekühlte Ge-Detektoren.

aktivierte Substanz trägt zum Signal bei. Die halblogarithmische Auftragung der Abklingkurve zeigt für die Referenzprobe aus reinem Kohlenstoff einen linearen Verlauf, die Kurve des EFG-Siliziums ist jedoch gekrümmt. Hier muss unter Einbeziehung der Halbwertszeiten weiterer, in der Probe vermuteter aktivierter Verunreinigungen²³, eine nichtlineare Kurvenanpassung durchgeführt werden. Darauf wird im experimentellen Teil der Arbeit noch genauer eingegangen.

Die Kohlenstoffdetektion mittels *Heißextraktion* wird folgendermaßen realisiert. Die Probenstückchen werden nach der Aktivierung auf ein Aluminiumoxid-Schiffchen gegeben und im Ofen bei ca. 1200 °C verbrannt. Zur Schmelzpunktniedrigung wird ein Eisen-Bismut-Pulver zugesetzt. Der Ofen wird mit Sauerstoff gespült. Das so entstehende Kohlenmonoxid-Gas wird durch ein U-Rohr mit *Schütze*-Reagenz (Di-Iod-Peroxid) geleitet, hier wird das Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid oxidiert. Das entstandene CO₂-Gas gelangt in ein zweites U-Rohr, das sich zwischen den zwei Szintillationsdetektoren befindet. Hier wird das CO₂ an *Askarit* (mit NaOH beschichtete Rußpartikel) gebunden und die Abklingkurve aufgenommen. Mit dieser Methode wird nur die Aktivität von C¹¹ detektiert. Auch hier wird wieder eine Referenzprobe aus reinem Kohlenstoff mitbestrahlt und vermessen, allerdings zerstörungsfrei.

Aus dem Verhältnis der Abklingkurve der Probe und der Referenz kann nun unter Einbeziehung der Massen und eines Geometriefaktors der Gehalt der Probe an Kohlenstoff ermittelt werden. Er ergibt sich als Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden der halblinearen Auftragung der Abklingkurve mit der y-Achse.

3.6 Raman - Untersuchung der inneren Spannungen

Da die Raman-Spektroskopie nur einen kleinen Teil der vorliegenden Arbeit ausmacht, werden ausschließlich die grundlegenden Mechanismen vorgestellt. Für weiterführende Informationen sei auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen.

Bei der Raman-Spektroskopie wird das Licht inelastisch am Kristallgitter gestreut. Dabei werden im Gitter Phononen erzeugt oder vernichtet und die Frequenz bzw. Energie der gestreuten Welle ändert sich. Bei der mikro-Raman Spektroskopie (μ RS) wird das Licht eines Lasers (λ im sichtbaren bis infraroten Bereich) mit Hilfe eines optischen Mikroskopes auf die Probe gelenkt und die gebeugte Intensität mit einem CCD-Detektor spektral analysiert.

Ähnlich wie bei der FTIR-Spektroskopie regt die einfallende Strahlung Atome im Gitter zu Schwingungen an. Zur Anregung einer Raman-Schwingung muss sich die Polarisierbarkeit der Atome ändern, welche abhängig von der Elektronendichte des untersuchten Materials ist. Bei Kristallen mit mehr als einem Atom pro Einheitszelle können die Atome in Phase schwingen (akustischer Phononenzweig) oder sie schwingen gegeneinander (optischer Pho-

²³Ebenfalls zur Abklingkurve beitragen können z.B. Sauerstoff und Stickstoff.

nonenzweig). Da der beim Streuprozess übertragene Wellenvektor klein ist, können nur Phononen nahe dem Zentrum der 1. *Brillouin*-Zone übertragen werden. Deshalb sind im Raman-Spektrum nur die optischen Phononen detektierbar.

Wird im Kristallgitter ein Streuzentrum zu Schwingungen angeregt, d.h. ein Phonon mit einer für das Material charakteristischen Frequenz erzeugt, verliert die einfallende Welle entsprechend an Energie, man spricht von einem *Stokes*-Prozess. Bei endlicher Temperatur befinden sich jedoch nicht alle Streuzentren im Grundzustand. Durch die anregende Welle kann auch eine Abgabe der vorhandenen Energie des Streuers, d.h. die Vernichtung eines Phonons im Gitter, erfolgen. In diesem Fall hat das gestreute Licht eine höhere Energie und man bezeichnet den Prozess als *Anti-Stokes*-Prozess²⁴. Im aufgenommenen Spektrum beobachtet man auf Grund dieser beiden Prozesse eine Verschiebung der Frequenz, den sog. *Raman-Shift* $\Delta\omega$, der charakteristisch für die möglichen Phononenenergien des jeweiligen Materials ist [Dip06].

Die Effizienz der Beugung am untersuchten Material hängt vom Polarisationsvektor des anregenden (e_i) und gestreuten Strahles (e_s) ab:

$$I = C \sum_j |e_i R_j e_s|^2. \quad (3.42)$$

C ist eine Konstante und R_j ist der Ramantensor des j-ten Phonons. Die Ramantensoren für die unterschiedlichen Kristallorientierungen unterscheiden sich [CG82].

Wenn in einem Kristallgitter mit Diamantstruktur keine Spannungen vorliegen, liefert das aufgezeichnete Raman-Spektrum einen einzigen Peak für die optischen Phononen (*Stokes-Linie*)²⁵.

Spannungen im Kristall beeinflussen die Bindungslängen zwischen den Atomen. Dadurch ändert sich die Frequenz der Phononen und damit auch die Lage des Raman-Shiftes. Beobachtet man orts aufgelöst den Raman-Peak, kann ein Spannungs-Topogramm des untersuchten Materials mit einer Ortsauflösung von wenigen μm aufgenommen werden [dW03]. Der exakte Zusammenhang zwischen Frequenzverschiebung und Spannung ist komplex, da alle von 0 verschiedenen Komponenten des Spannungstensors die Lage der Linie beeinflussen [dWMJ95]. Für uniaxiale oder biaxiale Spannungen besteht jedoch ein linearer Zusammenhang zwischen Spannung und Raman-Shift [dW96]. In Silizium berechnet sich die Spannung σ dann nach folgender Gleichung [dW99]:

$$\sigma(\text{MPa}) \approx -434 \cdot \Delta\omega(\text{cm}^{-1}). \quad (3.43)$$

Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass eine Erhöhung der Raman-Frequenz eine Kompression im Kristall anzeigt, wohingegen verringerte Frequenzen durch eine Zugspannung erzeugt werden.

²⁴Die *Stokes-Linie* ist dabei deutlich intensiver, da dieser Prozess bei Raumtemperatur wesentlich wahrscheinlicher ist.

²⁵Bei Verwendung eines Lasers mit einer Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ liegt für monokristallines Silizium der Ramanshift bei $520,6 \text{ cm}^{-1}$ (*Stokes-Linie*) [Irm06], bei multikristallinem Silizium ist der Peak aufgeweitet und auf der Frequenzachse in Abhängigkeit von der Korngröße verschoben.

4 Ergebnisse

4.1 Untersuchte Proben

Für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen stand folgendes Material zur Verfügung:

- *Kommerzielle EFG-Proben:*
Dabei handelte es sich um EFG-Material, das der laufenden Produktion bei Schott Solar entnommen wurde. Die Wafer wurden industriell geätzt (Abtrag ca. $7 \mu\text{m}$ pro Seite), um die SiC-Dendritschicht von der Oberfläche zu entfernen.
- *Ungeätzte EFG-Proben:*
Diese EFG-Proben wurden nicht von Schott Solar geätzt, d.h. die Dendritschicht auf der Oberfläche war noch vorhanden. Diese Proben wurden verwendet, um die Dendriten genauer zu untersuchen.
- *„Dicke“ EFG-Proben:*
Für die Herstellung dieser Wafer wurde die Ziehgeschwindigkeit verringert. Die Wafer hatten eine mittlere Dicke von $500 \mu\text{m}$. Die Proben wurden verwendet, um den Einfluss der Ziehgeschwindigkeit auf die Verteilung des gelösten Kohlenstoffes zu untersuchen.
- *Hoch-dotierte EFG-Proben:*
Bei diesen Proben wurde die Borkonzentration auf ca. $1 \cdot 10^{18} \text{ At/cm}^3$ erhöht. Mit diesem speziellen EFG-Material konnte die Form der Phasengrenze bestimmt werden.
- *Oxidierete EFG-Proben:*
Hier wurde dem Argon-Spülgas CO oder CO_2 zugegeben. Durch die oxidierende Atmosphäre bildet sich auf einer Seite der Wafer eine deutliche Oxidschicht. Außerdem wird die Konzentration des gelösten Sauerstoffs in den Wafern erhöht. Dieses EFG-Material wurde auf Ausscheidungen im Volumen untersucht. Die Proben wurden weiterhin verwendet, um den Einfluss des Sauerstoffes auf die Konzentration und Schwankung des gelösten Kohlenstoffes zu untersuchen. Außerdem wurde an diesem Material, analog zu den kommerziellen EFG-Proben, die Rekombinationsstärke der Versetzungen untersucht.

4.2 FTIR-Untersuchungen

In diesem Kapitel werden die anhand von FTIR-Messungen an EFG-Silizium gewonnenen Erkenntnisse vorgestellt. Im ersten Teil wird auf die messtechnischen Besonderheiten bei der Konzentrationsbestimmung von Verunreinigungen, vorrangig Kohlenstoff, im EFG-Material eingegangen. Es werden die an den EFG-Proben bestimmten maximalen und minimalen Konzentrationen an gelöstem Kohlenstoff diskutiert. Im Anschluss werden anhand von orts aufgelösten FTIR-Messungen Ergebnisse zur so genannten „Mikroschwankung“ des gelösten Kohlenstoffes gezeigt.

Des Weiteren werden in diesem Kapitel Resultate von Untersuchungen vorgestellt, bei denen orts aufgelöst die Konzentration des gelösten Kohlenstoffes, die Kristalldefektstruktur und die Dickenschwankung der Wafer korreliert wurden.

4.2.1 Bestimmung der Kohlenstoffkonzentration in EFG-Silizium

Substitutionell eingebauter Kohlenstoff in Silizium erzeugt im Infra-Rot Bereich eine Vibrationsmode, die bei Raumtemperatur bei 605 cm^{-1} lokalisiert ist und sich bei Tieftemperaturmessungen (80 K) zu $607,5\text{ cm}^{-1}$ verschiebt. Die IR-Absorptionslinie wird vom starken Zwei-Phononenband des Siliziumgitters bei 610 cm^{-1} überlagert¹. Die Detektionsgrenze für substitutionellen Kohlenstoff beträgt ca. $5 \cdot 10^{16}\text{ At/cm}^3$ bei Raumtemperatur [KM82]. Interstitiell gelöster Sauerstoff erzeugt bei Raumtemperatur einen IR-Absorptionspeak bei 1107 cm^{-1} , der bei Tieftemperaturmessungen in zwei benachbarte Banden aufspaltet und sich zu höheren Frequenzen verschiebt.

Die FTIR-Messungen an den EFG-Proben wurden alle mit einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} durchgeführt. Laut der DIN-Norm zur Konzentrationsbestimmung von Kohlenstoff in Silizium [DIN82] sollte mit einer spektralen Auflösung von 2 cm^{-1} , besser 1 cm^{-1} , gemessen werden, da die Halbwertsbreite des C_s -Peaks nur ca. 6 cm^{-1} beträgt und man bei Erniedrigung der spektralen Auflösung Gefahr läuft, die Konzentration zu unterschätzen. Im Gegensatz dazu beträgt die Halbwertsbreite der O_i -Bande 34 cm^{-1} , so dass hier eine spektrale Auflösung von 7 cm^{-1} ausreichend ist [DIN95]. Auf Grund der geringen Dicke des untersuchten EFG-Materials nach dem Polieren (100-280 μm) traten jedoch bei über 90 % der Proben bei einer spektralen Auflösung von 2 cm^{-1} starke Interferenzen im Spektrum auf. Diese Interferenzen werden durch Mehrfachreflexion an den planparallelen Probenoberflächen erzeugt [AST94]. Selbst bei den mit einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} vermessenen EFG-Proben traten bei ca. 30 % der Proben Interferenzen auf, so dass diese Spektren nicht auswertbar waren.

Auch die unpolierten Proben wurden mit einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} gemessen, da trotz der Welligkeit Interferenzen auftraten. Der Einfluss der spektralen Auflösung auf

¹Hierbei handelt es sich um eine kombinierte Schwingung der transversal optischen Phononen und transversal akustischen Phononen von Silizium.

das Spektrum einer beidseitig polierten EFG-Probe ist in Abb. 4.1 gezeigt. Bei dieser Probe traten bei einer spektralen Auflösung von 1 cm^{-1} deutliche Interferenzen im Spektrum auf, bei 2 cm^{-1} sind die Interferenzen reduziert und bei 4 cm^{-1} erhält man ein Interferenz-freies Spektrum.

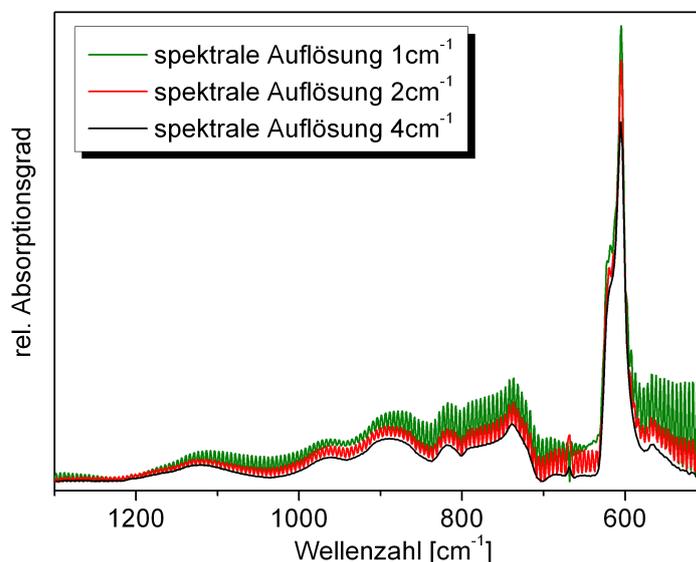


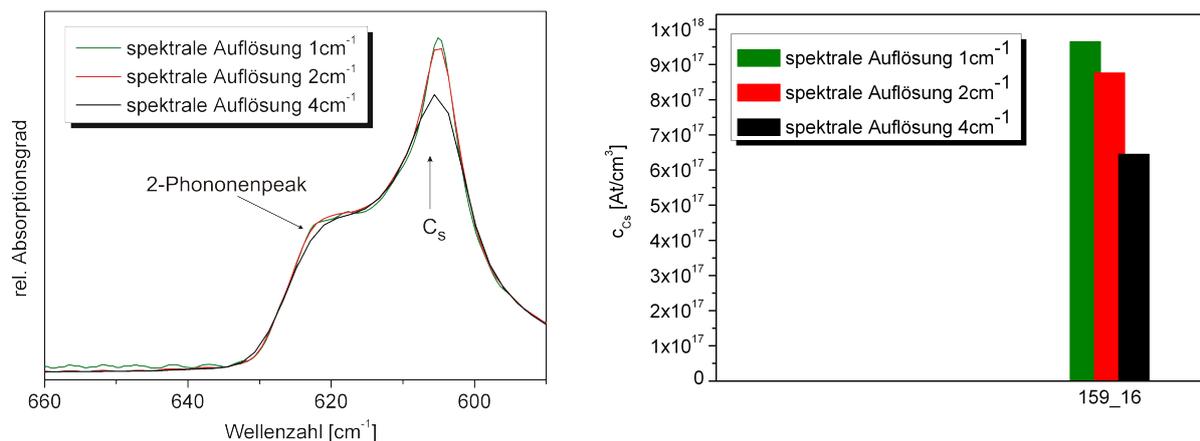
Abbildung 4.1: Einfluss der spektralen Auflösung auf die Spektren bei dünnen Proben, Blende 1 cm .

Wie schon erwähnt, wird durch die Erniedrigung der spektralen Auflösung das Maximum des C_s -Peaks möglicherweise „überfahren“. Die Unterschätzung der C_s -Peakhöhe ist in Abb. 4.2 (a) am Spektrum einer polierten EFG-Probe gezeigt, die bei 1 cm^{-1} keine spektralen Interferenzen zeigte². Die aus den Peakhöhen bestimmten Konzentrationen sind in Abb. 4.2 (b) dargestellt. Man erkennt, dass mit einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} die Konzentration des gelösten Kohlenstoffes um ca. 30 % unterschätzt wird. Dies ist ein systematischer Fehler bei der Ermittlung der Kohlenstoffkonzentration in EFG-Silizium. Daher müssen die mit einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} ermittelten C_s -Konzentrationen an den EFG-Proben mit einem Faktor von 1,3 korrigiert werden.

Von Hirschfeld und Mantz wurde eine Methode vorgeschlagen, um die Interferenzen im Spektrum zu entfernen [HM76]. Die Interferenzen erzeugen im Interferogramm charakteristische Seitenmodulationen. Werden diese Modulationen vor der diskreten Fourier-Transformation (DFT) im Interferogramm ersetzt, treten im Spektrum keine Interferenzen mehr auf. Da diese Methode jedoch sehr aufwendig ist, wurde hier darauf verzichtet.

Die Konzentrationsbestimmungen von Kohlenstoff wurden in der Probenkammer des FTIR-Spektrometers Tensor 27 durchgeführt, siehe Kapitel 3.1.1. Dabei wurde meist mit einem Blendendurchmesser von 8 mm gemessen, wenn andere Blenden verwendet wurden,

²Bei einer spektralen Auflösung von 1 cm^{-1} zeigten ca. 99% der EFG-Proben deutliche Interferenzerscheinungen im Infrarotspektrum.



(a) Einfluss der spektralen Auflösung auf die Peakhöhe des substitutionell gelösten Kohlenstoffes.

(b) Einfluss unterschiedlicher spektraler Auflösungen auf die ermittelte Konzentration des substitutionell gelösten Kohlenstoffes.

Abbildung 4.2: Fehlerabschätzung bei der Konzentrationsbestimmung von gelöstem Kohlenstoff durch die verwendete spektrale Auflösung von 4 cm^{-1} , Blende 1 cm .

ist dies nachfolgend vermerkt. Für die Berechnung der Kohlenstoffkonzentration wurde Gleichung 3.9 zur Ermittlung des Absorptionskoeffizienten verwendet. Bei der Ermittlung des Absorptionskoeffizienten einer Verunreinigung hat die Dicke einen großen Einfluss (Gleichung 3.9). Deshalb ist es sehr wichtig, die Dicke am vermessenen Punkt genau zu ermitteln. Je dünner die Proben sind, umso mehr haben schon kleine Fehler bei der Dickenbestimmung einen Einfluss auf die errechnete Konzentration. Eine Veränderung der Dicke um $10 \mu\text{m}$ bei der Bestimmung des Absorptionskoeffizienten führt zu einer um ca. 5 % falsch bestimmten Kohlenstoffkonzentration (bei einer Probendicke von ca. $180 \mu\text{m}$).

Als Referenzproben kamen monokristalline FZ-Proben zum Einsatz, bei denen sowohl die Kohlenstoff- als auch die Sauerstoffkonzentration unter der IR-Nachweisgrenze lagen. Dabei wurden Referenzproben unterschiedlicher Dicke verwendet, die für die jeweilige Messung so ausgewählt wurden, dass Referenzprobe und EFG-Probe möglichst gleich dick waren.

Auf Grund der starken Silizium-Gitterabsorption im Bereich des C_s-Peaks hat die verwendete Korrektur der multiplen Reflexion nur einen Einfluss von ca. 1 %. Bestimmt man jedoch die Sauerstoffkonzentration ohne Korrektur, werden bei dünnen Proben bis zu 20 % zu viel berechnet³ [SH83]. Zur Bestimmung der Kohlenstoffkonzentration (Gleichung 3.10) wurde ein Kalibrierungsfaktor von $1 \cdot 10^{17} \text{ At/cm}^2$ verwendet [DIN82]. Analog wurde die Sauerstoffkonzentration mit einem Kalibrierungsfaktor von $3,14 \cdot 10^{17} \text{ At/cm}^2$ berechnet [DIN95].

In Abb. 4.3 sind typische IR-Absorptionsspektren von „as grown“ EFG-Proben gezeigt.

³Diese Fehlerangaben gelten für ca. 2 mm dicke Siliziumproben und können für die dünnen EFG-Proben abweichen.

Unter dem Peak für gelösten Kohlenstoff bei 605 cm^{-1} befindet sich der starke Si-Phononenpeak. In dieser Abbildung erkennt man schon, dass bei annähernd gleich bleibender Höhe des Phononenpeaks (EFG-Probe 1 und EFG-Probe 3), was nahezu gleicher Dicke am vermessenen Punkt entspricht, die C_s -Peakhöhe schwankt. Es tritt kein Peak für in-

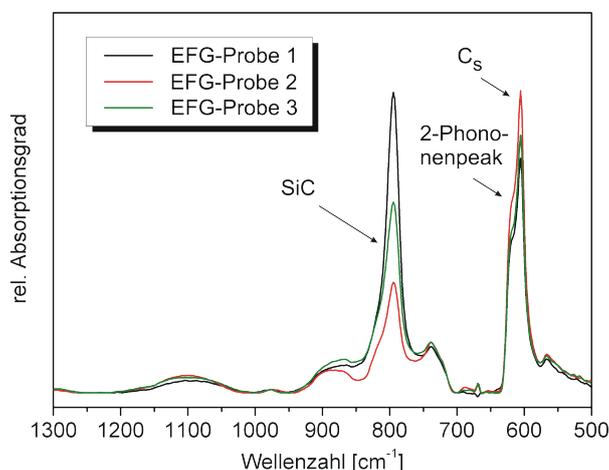
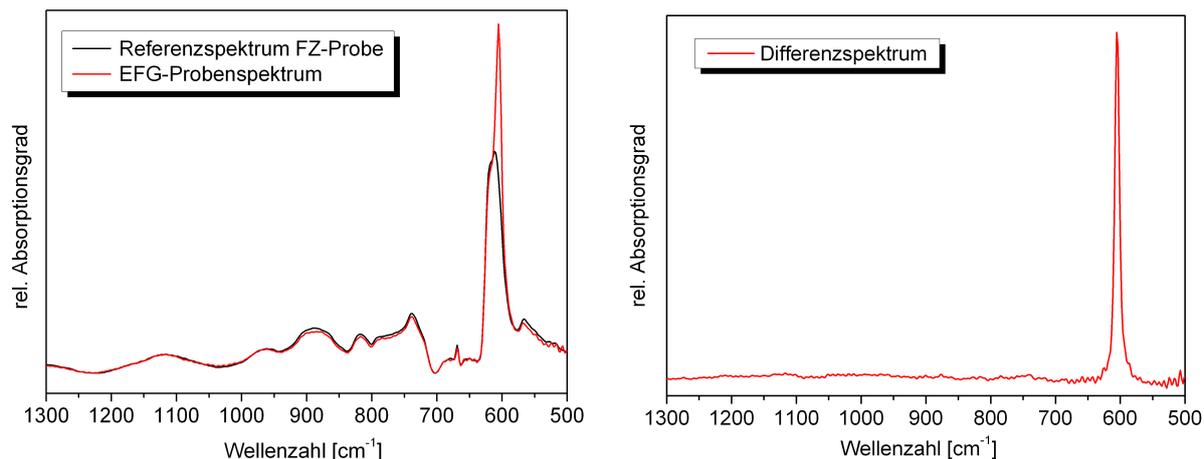


Abbildung 4.3: IR-Absorptionsspektren ungeätzter EFG-Proben mit schwankender C_s - und SiC-Peakhöhe, Durchmesser beleuchtete Fläche 8 mm , spektrale Auflösung 4 cm^{-1} .

terstitiell gelösten Sauerstoff auf, dass heißt die Sauerstoffkonzentration liegt unter der Nachweisgrenze der Methode (ca. $5 \cdot 10^{16}\text{ At/cm}^3$ bei Raumtemperatur). Des Weiteren tritt bei diesen „as grown“-Proben ein Peak bei ca. 800 cm^{-1} auf. Dieser Peak entsteht durch SiC-Dendriten auf der Oberfläche der EFG-Wafer [Kal93; TBPB00]. Die Höhe des Peaks schwankt stark, da die Dendriten nicht die gesamte Oberfläche bedecken. Unter dem SiC-Peak befindet sich außerdem ein breiter Peak zwischen 830 cm^{-1} und 890 cm^{-1} , der durch SiO_x -Präzipitate entsteht. Bei kommerziell erhältlichen EFG-Wafern wird in einem Ätzschritt vor der Prozessierung die SiC- und SiO_x enthaltende Schicht auf der Oberfläche entfernt, da die Dendriten die elektrischen Eigenschaften des Materiales verschlechtern [SCYK78]. Bei den hier untersuchten Proben handelt es sich jedoch um nicht geätzte Wafer.

In Abb. 4.4 (a) ist das Spektrum einer polierten EFG-Probe im Vergleich mit dem Spektrum einer FZ-Referenzprobe dargestellt. Abb. 4.4 (b) zeigt das gebildete Differenzspektrum. In EFG-Silizium treten keine zusätzlichen Peaks, die auf das Vorhandensein von Ausscheidungen hindeuten könnten, im Spektrum auf. Der Peak für die SiC-Dendriten ist nach der Politur, bei der je nach Welligkeit ca. $30 - 50\text{ }\mu\text{m}$ der Oberfläche entfernt werden, verschwunden.

Von Lu [Lu04] wurden die theoretisch zu erwartenden Spektren für eine Siliziummatrix mit SiC-Ausscheidungen berechnet. Die Rechnungen zeigen, dass die Partikelgröße eine entscheidende Rolle für die Absorptionsintensität spielt. SiC-Ausscheidungen mit einer durchschnittlichen Größe von 3 nm^3 haben einen sehr geringen theoretischen Absorptionskoeffizienten und sind deshalb kaum im IR-Spektrum sichtbar. Bei einer Ausschei-



(a) Spektrum einer polierten EFG-Probe mit FZ-Referenzspektrum.

(b) Differenzspektrum zur Bestimmung der Kohlenstoffkonzentration.

Abbildung 4.4: Ermittlung des Differenzspektrums zur Bestimmung der Kohlenstoffkonzentration, Durchmesser beleuchtete Fläche 8 mm, spektrale Auflösung 4 cm^{-1} .

dungsgröße von 30 nm^3 und genügender Konzentration ist dagegen mit einem deutlichen Peak im Spektrum zu rechnen. Liegen also die von verschiedenen Autoren vermuteten sehr kleinen SiC-Cluster im EFG-Material vor, würde man sie mit dieser Methode nicht detektieren.

Im Rahmen der Arbeit wurde aus ca. 200 Spektren von polierten EFG-Proben die mittlere Konzentration des gelösten Kohlenstoffes berechnet⁴. Die aus den Spektren errechneten Konzentrationen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die Werte wurden mit dem Faktor von 1,3 korrigiert, da die Konzentration auf Grund der spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} unterschätzt wird.

Konzentration des gelösten Kohlenstoffes [10^{17} At/cm^3]			
Mittelwert	Minimum	Maximum	Schwankung
$9,4 \pm 1,9$	6,1	16,6	63 %

Tabelle 4.1: Mittelwert, Minimum, Maximum und Makroschwankung des gelösten Kohlenstoffes in den EFG-Proben.

Die mittlere Kohlenstoffkonzentration in EFG-Silizium beträgt ca. $9 \cdot 10^{17} \text{ At/cm}^3$. Dieser Wert übersteigt die Gleichgewichtslöslichkeit am Schmelzpunkt um mehr als das Doppelte. Selbst die geringsten in den EFG-Proben gemessenen Kohlenstoffkonzentration von ca. $6 \cdot 10^{17} \text{ At/cm}^3$ sind ca. 50 % höher als die Gleichgewichtslöslichkeit von Kohlenstoff in Silizium. Maximal bestimmte Werte lagen über $1,5 \cdot 10^{18} \text{ At/cm}^3$. Die, hier als *Makroschwankung* bezeichnete, maximale Variation der Konzentration an gelöstem Kohlenstoff

⁴Die Proben wurden dabei willkürlich verschiedensten Positionen der gewachsenen EFG-Rohre entnommen.

in den EFG-Bändern beträgt 63 %. Mit der Mikroschwankung des gelösten Kohlenstoffes über kleinere Probenbereiche wird sich das nächste Kapitel beschäftigen.

4.2.2 Örtliche Schwankung des substitutionell gelösten Kohlenstoffes

Die Untersuchungen der orts aufgelösten Verteilung des gelösten Kohlenstoffes erfolgten am FTIR-Mikroskop mit rechnergesteuertem Kreuztisch. Hier wurde, wenn nicht anders angegeben, mit einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} , einer beleuchteten Fläche mit einem Durchmesser von $200\text{ }\mu\text{m}$ und einem Punktabstand von $200\text{ }\mu\text{m}$ gemessen. Es hat sich gezeigt, dass eine Erhöhung der Ortsauflösung auf z.B. $50\text{ }\mu\text{m}$ keine zusätzlichen Informationen zur Variation des gelösten Kohlenstoffes liefert.

Um auszuschließen, dass nicht der Kohlenstoff selbst, sondern der Untergrund des Spektrums schwankt, wurden zusätzlich bei allen Messungen weitere Peakhöhen im Spektrum beobachtet und aufgezeichnet⁵. An jedem Messpunkt des Topogramms wurde ein Spektrum gemessen und die in Abb. 4.5 gezeigten Peakhöhen gespeichert. Da die EFG-Proben interstitiellen Sauerstoff unter der Nachweisgrenze enthalten, entspricht die beobachtete Peakhöhe ebenfalls dem Untergrund. Bei den Peakhöhen C_s 1 und C_s 3 wurde versucht, die Grundlinie an der Spitze des Phononenpeaks anzusetzen (siehe Abb. 4.5 a). Dabei wurde die Grundlinie zur C_s -Peakhöhenbestimmung einmal zwischen die Oberkante des Phononenpeaks und das Untergrundspektrum (C_s 1) und einmal von der Spitze des Phononenpeaks bis ca. zur Hälfte der rechten Flanke des Peaks gelegt. C_s 2 beobachtet die Höhe des substitutionellen Kohlenstoffpeaks zusammen mit dem Phononenpeak.

Für die orts aufgelösten FTIR-Untersuchungen wurden die EFG-Wafer in $2 \times 2\text{ cm}$ große Proben gesägt und beidseitig poliert. Die Proben wurden unter dem Mikroskop ausgerichtet und es wurden Topogramme von ca. $2 \times 0,2\text{ cm}^2$ vermessen. Dabei wurde jeweils über den rechten und linken Rand hinaus gemessen, um die Maps später besser mit der Defektstruktur und SPV-Topogrammen korrelieren zu können. Eine solche FTIR-Messung mit allen beobachteten Peakhöhen ist in Abb. 4.6 dargestellt. Die Messung erfolgte senkrecht zur Wachstumsrichtung der Bänder.

Die ersten drei Topogramme zeigen die mit unterschiedlichen Grundlinien bestimmten C_s -Peakhöhen. Man erkennt, dass der substitutionell eingebaute Kohlenstoff nicht homogen verteilt ist. Er schwankt in einer streifenförmigen Struktur, die sich in Wachstumsrichtung fortsetzt. Die laterale Ausdehnung dieser Bereiche beträgt $1 - 2\text{ mm}$. Die drei beobachteten C_s -Peakhöhen geben die gleiche Struktur wieder. Dagegen zeigen die Topogramme der Phononenpeaks keine oder eine nicht mit der Kohlenstoffschwankung korrelierende Struktur. Die Variation der Kohlenstoffkonzentration hat bei jeder Probe ein anderes Aussehen. Daher ist nicht davon auszugehen, dass eine Korrelation mit den Schmelzkanälen, die die Kapillare mit Siliziumschmelze versorgen, besteht.

⁵Spannungen im Material können z.B. das Untergrundspektrum beeinflussen, da lokal der Brechungsindex verändert wird.

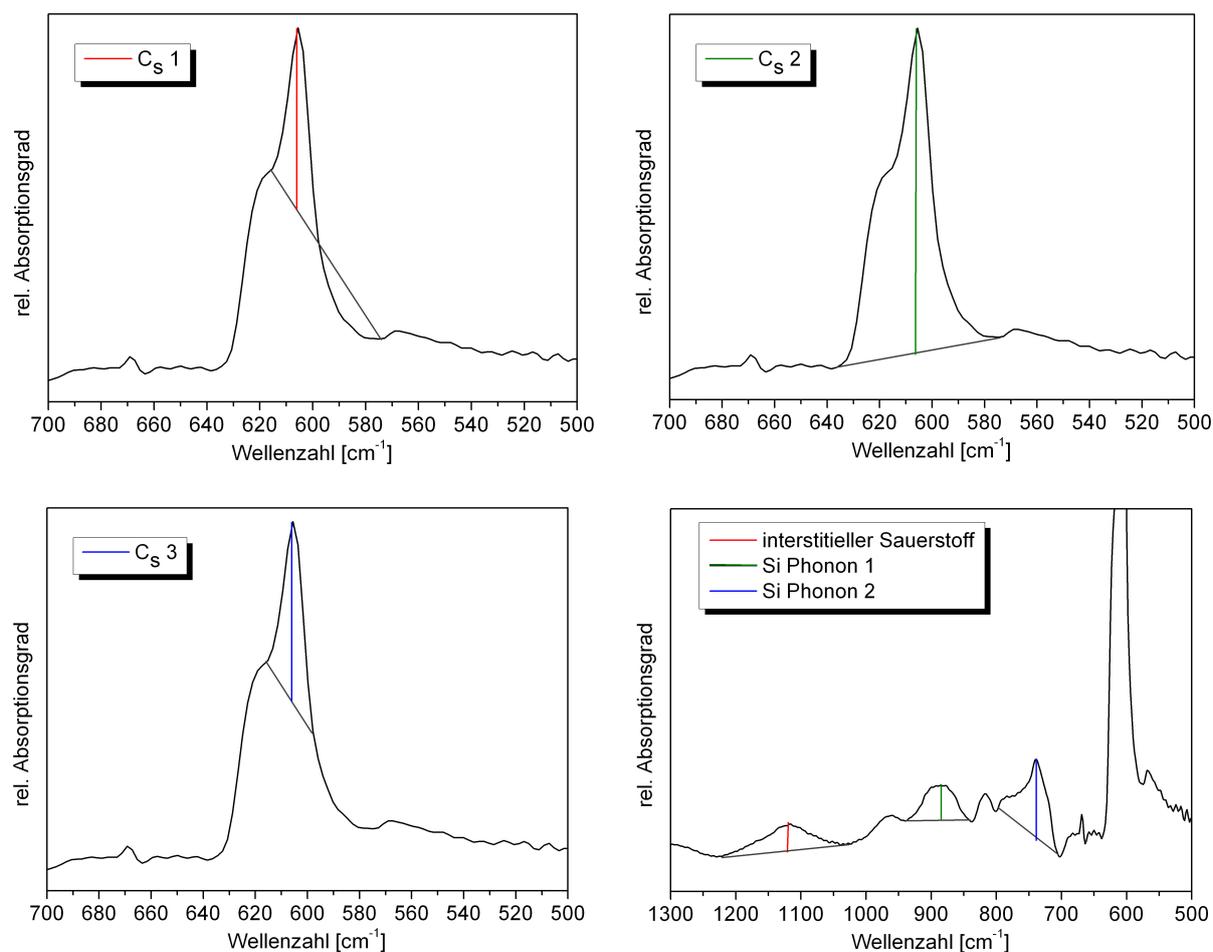


Abbildung 4.5: Beobachtete Peakhöhen bei der Bestimmung der Schwankung des gelösten Kohlenstoffes.

Die Konzentrationsermittlung aus den Topogrammen ist nicht trivial, da hierfür an jedem Punkt die Dicke der Probe bekannt sein müsste. Durch das Polieren der Proben entstehen jedoch Dickenschwankungen. Die Proben können in x- und y-Richtung keilförmig sein, außerdem tritt oft eine Verringerung der Dicke an den Rändern auf. Trotzdem ist es möglich, im vorher gemessenen Topogramm Punkte hoher und niedriger C_s -Konzentration anzufahren und an diesen Punkten die Konzentration zu bestimmen. Dafür werden die Spektren abgespeichert und nachfolgend wird an den entsprechenden Punkten die Dicke gemessen. Mit Hilfe eines Referenzspektrums, das ebenfalls am Mikroskop aufgenommen wurde, kann nun die Konzentration des gelösten Kohlenstoffes angegeben werden⁶.

Wird aus den am Mikroskop aufgenommenen Spektren die Konzentration von Kohlenstoff bestimmt, ist zu beachten, dass der IR-Strahl auf Grund der Mikroskopoptik nicht im 90° -Winkel auf die Probe trifft. Bei schrägem Einfall wird eine größere Probendicke durchleuchtet, als mit dem Dickenmessgerät an dem entsprechenden Punkt bestimmt wur-

⁶Die Konzentrationsbestimmung erfolgte analog zur Messung in der Probenkammer mit Gleichung 3.10.

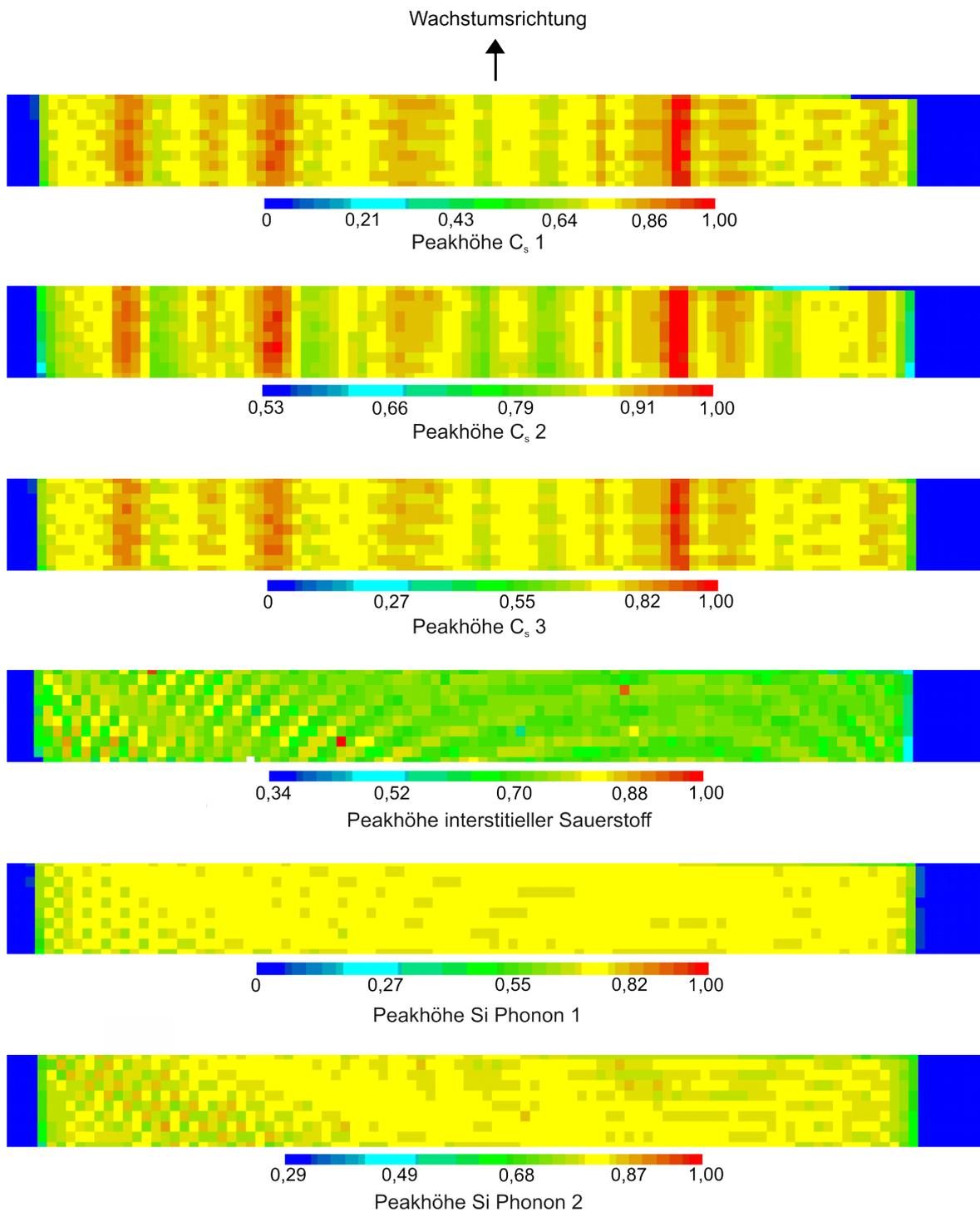


Abbildung 4.6: FTIR-Topogramm einer EFG-Probe Die in Abb. 4.5 gezeigten Peakhöhen wurden aufgezeichnet und auf 1 normiert, die kurze Seite der dargestellten Peakhöhen entspricht der Wachstumsrichtung, Topogrammgröße: $2,1 \times 0,2 \text{ cm}^2$, Durchmesser beleuchtete Fläche $200 \mu\text{m}$, Messpunktabstand $200 \mu\text{m}$, spektrale Auflösung 4 cm^{-1} .

de⁷. Da der Absorptionskoeffizient invers von der Dicke abhängt, siehe Gleichung 3.9, wird er als zu hoch bestimmt. Bei den Konzentrationsbestimmungen am Mikroskop wird also möglicherweise ein systematischer Fehler bei der C_s -Konzentrationsbestimmung gemacht. Deshalb wurden Vergleichsuntersuchungen an EFG-Proben durchgeführt, die sowohl im Gerät (Blende 2 mm) als auch im Mikroskop punktuell vermessen wurden. Aus den Peakhöhen wurde die Konzentration ermittelt. Dabei zeigte sich eine gute Übereinstimmung zwischen den bestimmten Konzentrationen (max. Abweichung ca. 10 %). Außerdem würde ein leicht schräger Einfall und der damit verbundene systematische Fehler keinen Einfluss auf die beobachtete Schwankung der Kohlenstoffkonzentration haben, nur die Absolutwerte der Kohlenstoffkonzentration wären verändert.

Wurden an Punkten hoher und niedriger C_s -Peakhöhe im Topogramm die entsprechenden Spektren aufgenommen und die Konzentrationen bestimmt, kann die maximale Schwankung über die Probe, hier *Mikroschwankung* genannt, bestimmt werden. Dies ist anhand des C_s -Peakhöhen-Topogramms einer EFG-Probe (Abb. 4.7) in Abb. 4.8 gezeigt. Die Mikroschwankung in diesem Beispiel beträgt, wie auch bei allen anderen untersuchten EFG-Proben, ca. 30%.

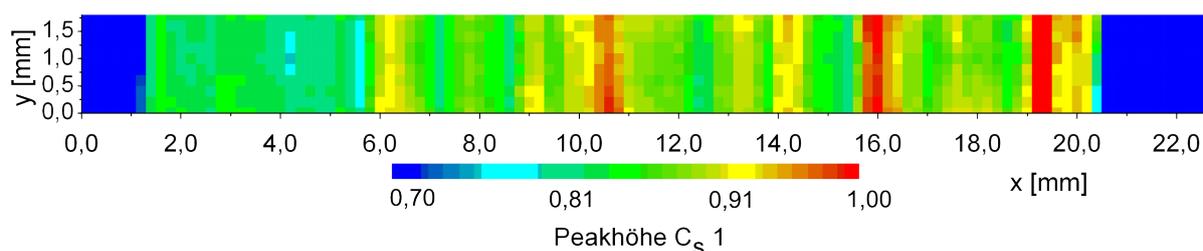


Abbildung 4.7: FTIR-Topogramm einer EFG-Probe senkrecht zur Wachstumsrichtung. Die Peakhöhe $C_s 1$ wurde aufgezeichnet (siehe Abb. 4.5), Topogrammgröße: $1,93 \times 0,18 \text{ cm}^2$, Durchmesser beleuchtete Fläche $200 \mu\text{m}$, Messpunktabstand $200 \mu\text{m}$, spektrale Auflösung 4 cm^{-1} .

Um die Ursache der Schwankung des gelösten Kohlenstoffes herauszufinden wurden Korrelationsanalysen durchgeführt. Zuerst wurde untersucht, ob ein Zusammenhang mit der Gefügestruktur besteht. Dafür wurden die Proben nach der Vermessung am FTIR-Mikroskop defektgeätzt. Der Vergleich der Defektstruktur mit dem Topogramm des gelösten Kohlenstoffes ist in Abb. 4.9 dargestellt⁸. Die Konzentration des gelösten Kohlenstoffes variiert jedoch nicht mit der Defektstruktur der EFG-Bänder. Die C_s -Schwankung korreliert weder mit der Zwillingsstruktur noch mit der Verteilung der Versetzungen. Auch höher aufgelöste Scans (Ortsauflösung $50 \mu\text{m}$) über stark verzwilligte Bereiche zeigten keine

⁷Hier würde jedoch auch bei der Referenzprobe eine größere Probendicke durchleuchtet.

⁸Vor Aufnahme des FTIR-Topogramms wurde mit farbigem Lack ein Strich auf der Probe aufgebracht. Dieser Strich erlaubte sowohl bei der FTIR-Messung als auch bei der nachfolgenden mikroskopischen Untersuchung eine genaue Ausrichtung der Probe, da dieser Bereich während des Ätzzvorganges geschützt war und nicht angegriffen wurde.

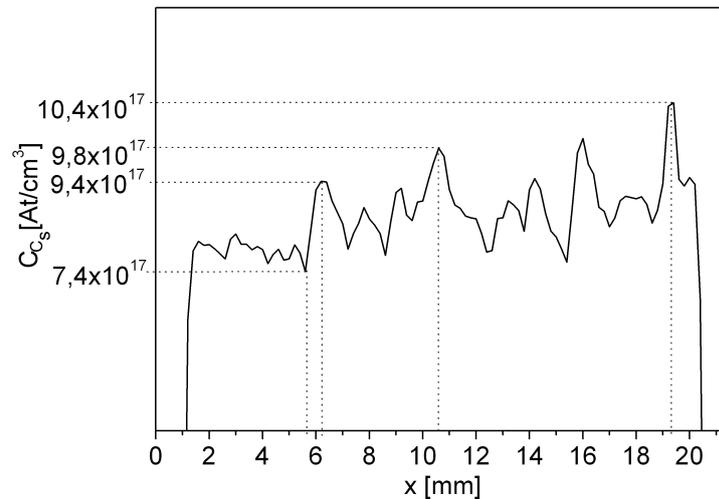


Abbildung 4.8: Linescan obigen Topogramms mit errechneten Konzentrationen (mit Korrekturfaktor 1,3 auf Grund der verwendeten spektralen Auflösung von 4 cm^{-1}).

Veränderung der C_s -Konzentration. Hiermit kann gezeigt werden, dass die Variation der C_s -Peakhöhe kein Effekt von inneren Spannungen im Material ist.

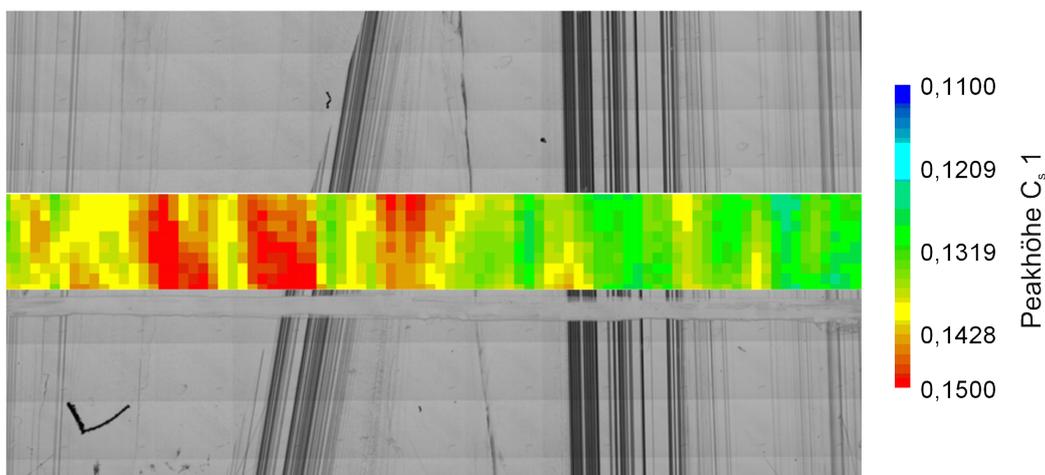


Abbildung 4.9: Vergleich der Schwankung des gelösten Kohlenstoffes mit der Defektstruktur der EFG-Proben.

In verspannten Bereichen kann sich die Bandenlage leicht verschieben, dadurch würden die beobachteten C_s -Peakhöhen nicht mehr das Maximum des C_s -Peaks detektieren. Da im EFG-Silizium die höchsten mechanischen Spannungen in stark verzwilligten Bereichen vorliegen (siehe Kapitel 4.7), müsste zwischen der Zwillingsstruktur und der Peakhöhe des gelösten Kohlenstoffes eine Korrelation bestehen. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Weiterhin wurde versucht, einen Zusammenhang zwischen der Dickenschwankung der Wafer und der Variation des gelösten Kohlenstoffes herzustellen [SGK⁺05]. Die Dickenschwan-

kung wurde bestimmt, indem vor dem Polieren Oberflächenprofile beider Seiten der Probe aufgenommen wurden.

Die Messungen erfolgten mit dem Laserprofilometer UBM Microfocus Expert® senkrecht zur Wachstumsrichtung der EFG-Bänder. Dabei wird das Prinzip der dynamischen Fokussierung genutzt. Das Licht eines Halbleiterlasers ($\lambda = 789 \text{ nm}$) gelangt über eine bewegliche Linse auf die Oberfläche der Probe. Dort wird das Licht reflektiert und über einen Strahlteiler auf eine Photodiode gelenkt. Nun wird die Linsenposition so verändert, dass das Signal an der Photodiode maximal ist. Dabei korreliert die Position der beweglichen Linse mit der Höhe der Probe. Die Oberflächenprofile wurden mit einer Ortsauflösung von $50 \mu\text{m}$ aufgenommen. Aus dem Oberflächenprofil der Vorder- und Rückseite der Probe lässt sich die Dickenvariation bestimmen. Das Dickenprofil wurde nachfolgend auf die Auflösung der FTIR-Messung der C_s -Peakhöhe interpoliert. Hier ist zu beachten, dass eine eventuell vorhandene Keilförmigkeit der Probe mit dieser Methode nicht erfasst wird.

Für die Korrelationsanalyse wurden jeweils Linescans der Dicke der Probe mit Linescans der Peakhöhe des gelösten Kohlenstoffes korreliert. Eine solche Korrelation ist in Abb. 4.10 gezeigt. Die C_s -Variation zeigt senkrecht zur Wachstumsrichtung eine eindeutige Korrelation mit der Dickenschwankung der EFG-Proben. In dünnen Bereichen der Probe ist mehr gelöster Kohlenstoff eingebaut.

Außerdem wurden EFG-Proben hinsichtlich der Korrelation des gelösten Kohlenstoffes mit der SiC-Konzentration auf der Oberfläche untersucht. Auch die Dendritdichte weist teilweise eine streifenförmige Struktur senkrecht zu Wachstumsrichtung auf. Damit wird sich Kapitel 4.3.1 beschäftigen. In Bereichen mit hoher Dendritdichte auf der Oberfläche muss der Festkörper möglicherweise auf Grund des hohen Oberfläche/Volumen-Verhältnisses weniger gelösten Kohlenstoff einbauen.

Für die Untersuchung wurden ungeätzte EFG-Wafer verwendet. Die Welligkeit der Proben spielt hier keine Rolle, da im identischen Spektrum an einem Punkt sowohl die Peakhöhe des gelösten Kohlenstoffes als auch die SiC-Peakhöhe aufgezeichnet werden. Es zeigte sich, dass die Verteilung der Dendriten nicht mit der Schwankung des gelösten Kohlenstoffes korreliert.

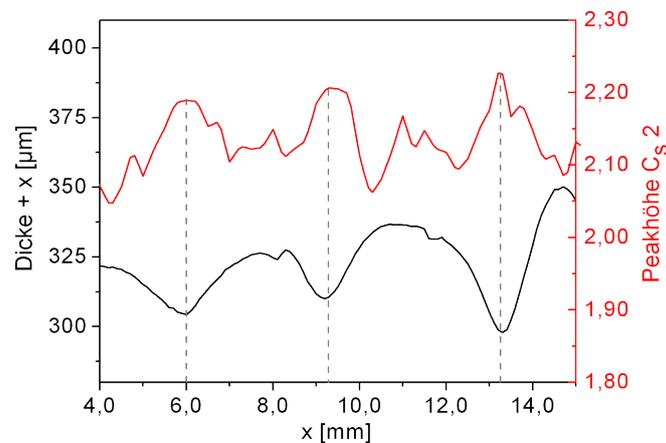
Um herauszufinden, ob die örtliche Schwankung des gelösten Kohlenstoffes die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger beeinflusst, wurden C_s -Topogramme mit SPV-Topogrammen korreliert. Diese Untersuchungen werden in Kapitel 4.4.2 vorgestellt.

Der Einfluss der Ziehgeschwindigkeit auf die Verteilung des gelösten Kohlenstoffes

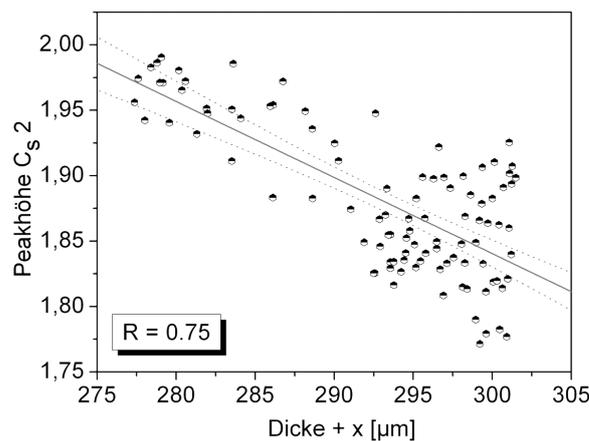
Für diese Untersuchung wurden von Schott-Solar EFG-Wafer zur Verfügung gestellt, bei denen die Ziehgeschwindigkeit verringert wurde. Durch die Absenkung der Ziehgeschwindigkeit waren die Proben im Mittel ca. $500 \mu\text{m}$ dick. An den Proben wurde, analog zu den kommerziell hergestellten Wafern, die minimale und maximale Kohlenstoffkonzentration bestimmt und es wurden Topogramme der Peakhöhe des gelösten Kohlenstoffes gemessen.

Bei den Proben zeigten sich jedoch keine Unterschiede zu den kommerziellen Proben. Auch hier lag die Makroschwankung des gelösten Kohlenstoffes bei ca. 60 % mit mittleren Konzentrationen von ca. $9 \cdot 10^{17}$ At/cm³ (Wert korrigiert wegen spektraler Auflösung von 4 cm^{-1}). Die C_s-Peakhöhentopogramme zeigten die gleiche streifenförmige Struktur, die sich in Wachstumsrichtung fortsetzt. Auch die Mikroschwankung lag, ebenso wie bei den der laufenden Produktion entnommenen Wafern, bei ca. 30 %.

Die Ziehgeschwindigkeit scheint also nicht der Faktor zu sein, der die Schwankung des gelösten Kohlenstoffes verursacht.



(a) Gegenüberstellung der Dickenvariation einer EFG-Probe vor der Politur und der Peakhöhe des gelösten Kohlenstoffes nach dem Polieren der Probe.



(b) Korrelation der Peakhöhe des gelösten Kohlenstoffes mit der Dickenschwankung der Wafer.

Abbildung 4.10: Korrelation zwischen der Peakhöhe des gelösten Kohlenstoffes und der Dicke der Wafer senkrecht zur Wachstumsrichtung, die beiden Abbildungen entsprechen Untersuchungen an zwei verschiedenen EFG-Proben. Die Bezeichnung Dicke+x wurde gewählt, da eine eventuell vorhandene Keilförmigkeit der Probe nicht erfasst wird.

4.2.3 Diskussion

Auf Grund der hohen Abkühlgeschwindigkeit wird gelöster Kohlenstoff im EFG-Material weit über der Gleichgewichtslöslichkeit am Schmelzpunkt eingebaut. Die mittlere Konzentration des gelösten Kohlenstoffes liegt bei ca. $9 \cdot 10^{17}$ At/cm³, mit minimalen Werten von ca. $6 \cdot 10^{17}$ At/cm³ und maximalen Konzentrationen von ca. $1,7 \cdot 10^{18}$ At/cm³. Das entspricht einer maximalen Schwankung der C_s-Konzentration von über 60 %.

Die Spektren der unpolierten Proben zeigen einen deutlichen Peak, der den SiC-Dendriten auf der Oberfläche zugeordnet werden kann. Die Peakhöhe schwankt stark, da die Dendriten nicht die gesamte Oberfläche bedecken.

Die orts aufgelösten Messungen zeigen, dass die Inhomogenität der Kohlenstoffverteilung eine streifenförmige Struktur ausbildet. Die Streifen hoher und niedriger Kohlenstoffkonzentration haben eine Ausdehnung von ca. 1 - 2 mm und setzen sich in Wachstumsrichtung fort. Eine direkte Beziehung zwischen der Kohlenstoffschwankung und der Position der Schmelzkapillaren, die die Düse mit Silizium versorgen, kann ausgeschlossen werden, da die Streifenstruktur keine regelmäßige Anordnung über den Wafer aufweist.

Die C_s-Verteilung steht in keinem Zusammenhang zur Defektstruktur der Wafer. Weder ist ein Einfluss verzwilligter Bereiche auf die Kohlenstoffkonzentration zu beobachten, noch besteht eine Korrelation mit der Versetzungsdichte. Höher aufgelöste FTIR-Scans (Ortsauflösung 50 μm) über stark verzwilligte Bereiche zeigen keine Veränderung der C_s-Konzentration. Auch die SiC-Dendriten auf der Oberfläche haben keinen Einfluss auf die C_s-Verteilung.

Die Mikroschwankung des gelösten Kohlenstoffes steht jedoch in direktem Zusammenhang mit der Dickenschwankung der EFG-Bänder. Die vorgestellten Messungen zeigen, dass in dünneren Bereichen der Wafer mehr gelöster Kohlenstoff inkooperiert wird. Die Dickenschwankungen der Wafer entstehen hauptsächlich durch an der Düse gebildete größere SiC-Ausscheidungen, die die Kapillare lokal verengen.

Eine Erklärung könnte sein, dass in diesen dünneren Bereichen weniger Erstarrungswärme frei wird und diese auf Grund eines höheren horizontalen Temperaturgradientens schneller abgeführt werden kann. Da der Kohlenstoff so noch weniger Zeit hat, sich in Form von SiC-Dendriten auf der Oberfläche oder möglicherweise in Form von Mikropräzipitaten im Volumen auszuschcheiden, wird er in diesen Gebieten in höheren Konzentrationen im Gitter eingebaut.

Ebenso scheinen aber auch Schwankungen der Schmelzgeschwindigkeiten vor der Phasengrenze eine Rolle für die Inkooperation von Kohlenstoff in die Bänder zu spielen. In [Bel07] wurde anhand von Simulationsrechnungen gezeigt, dass Kohlenstoff sich in Gebieten niedriger Schmelzgeschwindigkeiten vor der Phasengrenze anreichert.

Die gewonnenen Erkenntnisse stehen im Widerspruch mit einigen älteren Veröffentlichungen. Engelbrecht untersuchte die Verteilung des gelösten Kohlenstoffes entlang einer Seite

des Oktagons senkrecht zur Wachstumsrichtung [Eng86]. Er stellte fest, dass die Kohlenstoffkonzentration am höchsten an den Rändern der Wafer, also an den Kanten des Oktagons, ist und ihr Minimum in der Mitte der Wafer hat. Ähnliches wurde in den hier durchgeführten Messungen nicht festgestellt. Es wurde kein Zusammenhang zwischen der Waferposition und der C_s -Konzentration gefunden.

In einer Arbeit von Pivac et al. wurde ebenfalls mit Hilfe eines IR-Mikroskopes mit gekoppeltem FTIR-Spektrometer die Verteilung des gelösten Kohlenstoffes untersucht [PBAS93]. In dieser Arbeit wurde keine Schwankung des gelösten Kohlenstoffes senkrecht zur Wachstumsrichtung detektiert. Parallel zur Wachstumsrichtung wurde eine leichte Schwankung von ca. 10 % festgestellt.

Dies widerspricht den im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmten Konzentrationsprofilen senkrecht zur Wachstumsrichtung, wo Schwankungen von über 30 % bestimmt wurden.

In der Arbeit von Pivac wurden die EFG-Proben jedoch nur geätzt und nicht poliert. Die Konzentrationsbestimmung aus der Peakhöhe hängt sensibel von der Dicke der Probe am vermessenen Punkt ab. Wenn die Autoren von einer konstanten Dicke der Probe bei allen Konzentrationsbestimmungen ausgegangen sind, wäre dies eine mögliche Erklärung für die abweichenden Ergebnisse. In dickeren Bereichen absorbiert die Probe mehr IR-Strahlung als in dünneren Bereichen. Wird nun z.B. in den dickeren Bereichen mit einer falschen, zu niedrigen, Dicke der Absorptionskoeffizient bestimmt, wird dieser überschätzt. Damit wird die Konzentration als zu hoch bestimmt. Analog wird in dünnen Gebieten die Konzentration unterschätzt. In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass in dicken Bereichen der EFG-Proben weniger gelöster Kohlenstoff eingebaut wird und in dünnen Gebieten mehr. Da der Einfluss einer über die unpolierte Probe als konstant angenommenen Dicke die Konzentration in dünnen Bereichen unterschätzt und in dicken Gebieten überschätzt, könnte dies die Konzentrationsschwankungen „ausgleichen“ und suggerieren, dass die Kohlenstoffkonzentration nahezu konstant ist.

Eine andere Möglichkeit wäre, dass sich im Oberflächenbereich der Bänder mehr gelöster Kohlenstoff befindet, dass also ein Konzentrationsgradient ins Innere der Proben vorhanden ist. Werden nun die in der Dicke variierenden EFG-Proben poliert, wird in den dickeren Bereichen mehr Material abgetragen als in dünneren Gebieten. In den vor der Politur dünneren Gebieten wäre noch mehr von der Oberflächenschicht erhalten, als in den dickeren Bereichen. Hier würde die, integral über die Dicke der Probe gemessene, Absorption im Bereich des C_s -Peaks höher ausfallen. Dabei würde die C_s -Variation sozusagen erst durch das Polieren erzeugt. Dagegen spricht jedoch, dass auch in Wachstumsrichtung die Dicke variiert. Parallel zur Wachstumsrichtung wurde jedoch, wie in den C_s -Topogrammen erkennbar, keine Schwankung der Kohlenstoffkonzentration festgestellt.

Eine weitere Möglichkeit wäre, dass die Fest-Flüssig-Phasengrenze im Querschnitt der Wafer am Rand stark aufgebogen ist. Dadurch könnte das in der Mitte bereits erstarrte Silizium den überschüssigen Kohlenstoff in den noch flüssigen Randbereich ausstoßen. In

Abschnitt 4.3.4 dieser Arbeit werden jedoch Untersuchungen zur Form der Phasengrenze vorgestellt. Hier zeigte sich, dass die Phasengrenze im Querschnitt nahezu planar ist und keine Aufbiegung am Rand vorliegt.

4.3 Mikroskopische Untersuchungen

In diesem Abschnitt werden zuerst Untersuchungen zu den SiC-Dendriten auf der Oberfläche der EFG-Bänder vorgestellt. Dabei wurde die Dicke der Dendritschicht bestimmt.

Die Zwillingskorngrenzen wurden hinsichtlich eines Spannungs- und Absorptionskontrastes im IR-Durchlichtmodus analysiert.

Weiterhin wurde mit Hilfe einer speziellen Polierpaste versucht, Defekte im EFG-Material mit Kupfer zu dekorieren und hiernach die aus der Literatur bekannten und Ausscheidungen zugeordneten flachen Ätzgrübchen zu untersuchen.

Von Schott Solar wurde EFG-Material zur Verfügung gestellt, bei dem die Borkonzentration um einen Faktor 100 erhöht wurde (N_B ca. $1 \cdot 10^{18}$ At/cm³). An diesen Proben konnte die Form der Phasengrenze sowohl über die Seite des Oktagons als auch im Querschnitt bestimmt werden.

Mit der SIRM-Apparatur, die die Detektion von Ausscheidungen in Silizium bis zu einer Größe von 60 nm erlaubt⁹, wurde EFG-Material auf möglicherweise vorhandene Präzipitate untersucht.

4.3.1 SiC-Dendriten auf der Oberfläche

In Abb. 4.11 sind SiC-Dendriten auf der Oberfläche der ungeätzten EFG-Wafer, welche der Produktion bei Schott Solar vor dem kommerziellen Ätzschritt entnommen wurden, gezeigt. In Abb. 4.11 (a) erkennt man, dass sich die Dendriten nicht willkürlich auf der Oberfläche anlagern, sondern dass die Dendritdichte mit der Defektstruktur zusammenhängt. Dabei grenzen Gebiete mit einer nahezu vollständigen Bedeckung der Oberfläche mit Dendriten an Gebiete, die vollständig frei von Dendriten sind.

Die für diese Untersuchung verwendeten EFG-Proben wurden mit Argongas ohne Zugabe von CO oder CO₂ gespült. In einer Arbeit von Kalejs wird angegeben [KCWC80], dass sich die Dendriten nur bei Zugabe von CO oder CO₂ zum Spülgas bilden und bei mit reinem Argon gespülten EFG-Material nicht auftreten. Gelangen sauerstoffhaltige Gase an den Meniskus, bildet sich auf der Oberfläche eine Oxidschicht aus, die interstitielles Silizium bereitstellt und damit die Kohlenstoffausscheidung ermöglicht, siehe Abschnitt 2.3.2. Dies deutet darauf hin, dass im EFG-Prozess der Firma Schott Solar entweder Luft an den Meniskus gelangt oder die heißen Ofenteile aus Graphit durch die Gegenwart von Gasen,

⁹Die minimal detektierbare Ausscheidungsgröße wurde an SiO₂-Präzipitaten bestimmt.

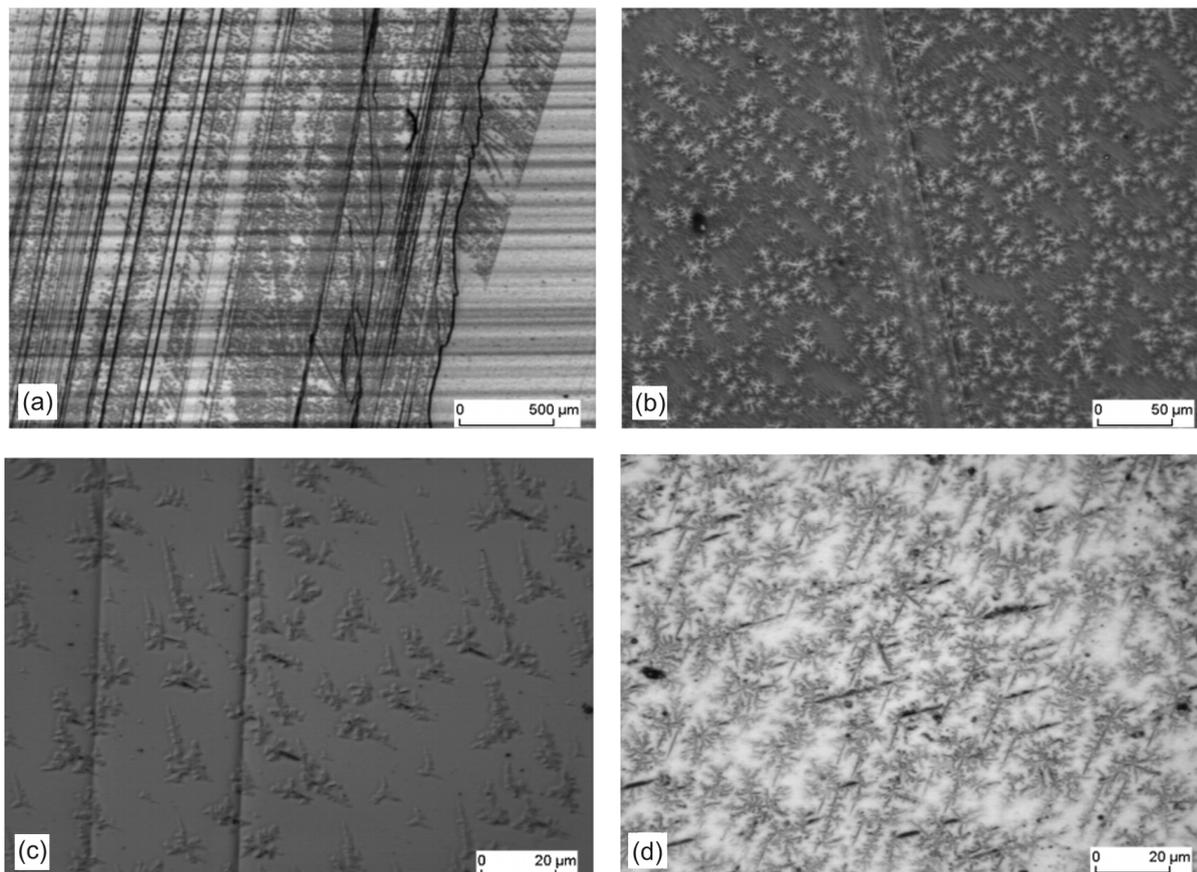
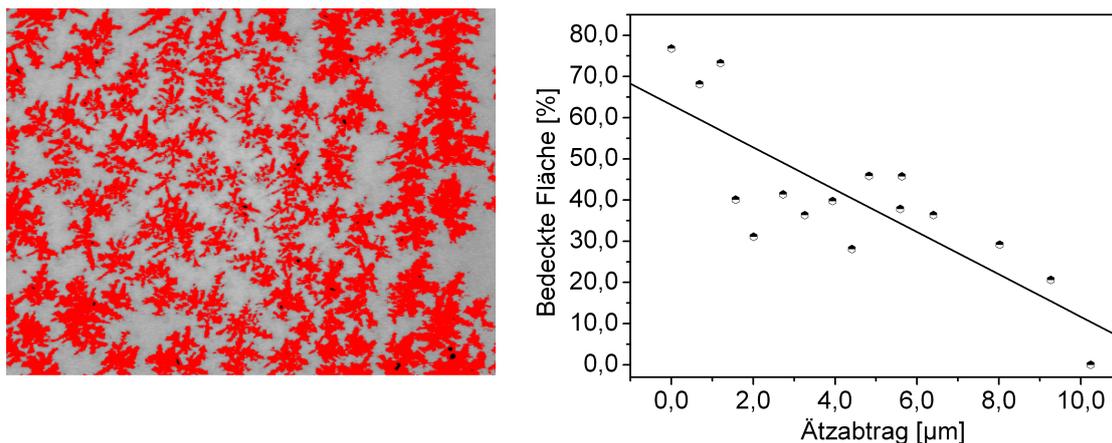


Abbildung 4.11: SiC-Dendriten auf der Oberfläche von „as grown“ EFG Wafern (Innenseite des Rohres), (a) und (d): Hellfeldmodus, (b): Dunkelfeldmodus, (c): DIC-(Differential Interference Contrast) Modus.

z.B. Wasser, oxidieren und CO gebildet wird, welches dann wiederum die Phasengrenze erreicht.

Um herauszufinden, wie dick die SiC-verunreinigte Schicht ist, wurde die Oberfläche schrittweise abgeätzt und nach jedem Ätzschritt die mit Dendriten bedeckte Fläche bestimmt. Als Ätze kam eine Mischung aus 65 %iger HNO_3 und 48 %iger HF in einem Massenverhältnis von 15,2 g : 1,2 g zum Einsatz. Der Ätzabtrag wurde über den Gewichtsverlust der Proben errechnet. Die mit Dendriten bedeckte Fläche wurde mit der automatischen Objekterkennung des Mikroskops bestimmt. Dies ist anhand eines Beispiels in Abb. 4.12 (a) gezeigt. In Abb. 4.12 (b) ist die Dendritdichte als Funktion des Ätzabtrages dargestellt. Dies ist hier für die Rückseite der Wafer, also die Innenseite des Oktagons, gezeigt. Man sieht, dass der Dendritfilm bis zu $10 \mu\text{m}$ dick ist. Auf der Vorderseite des Rohres ist dagegen die Dendritdichte schon nach einem Ätzabtrag von ca. $1 \mu\text{m}$ vernachlässigbar. In [KCWC80] wurde eine Dicke des SiC-Films von $1 - 2 \mu\text{m}$ bestimmt.

Dass sich die Dendritschicht nahezu ausschließlich auf der Innenseite des wachsenden Oktagons ausbildet, deutet darauf hin, dass hier keine optimale Spülung gewährleistet ist.



(a) Von der automatischen Objekterkennung bestimmte bedeckte Fläche (ungeätzte Probe).

(b) Dendritdichte als Funktion des Ätzabtrages auf der Rückseite der EFG Wafer (Innenseite des gezüchteten Rohres).

Abbildung 4.12: Ermittlung der Dicke des SiC-Films auf der Oberfläche.

Von Kalejs wurde gezeigt, dass bei Verwendung einer asymmetrischen Düse auf der kurzen Seite des Meniskus vermehrt Dendriten gebildet werden, verglichen mit der langen Seite [Kal83]. Ob bei Schott Solar eine asymmetrische Düse verwendet wird, ist nicht bekannt.

Im industriellen Ätzprozess der Firma Schott Solar werden ca. $7 \mu\text{m}$ der Oberfläche entfernt. In Abb. 4.13 ist gezeigt, dass nach diesem Ätzprozess noch Dendriten auf der Oberfläche vorhanden sind.

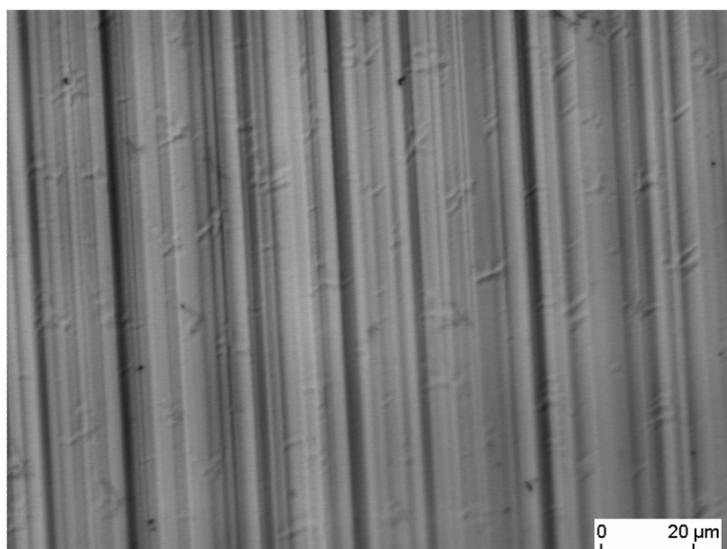


Abbildung 4.13: Dendriten auf der Innenseite des Rohres nach dem industriellen Ätzprozess (ca. $7 \mu\text{m}$ entfernt), Aufnahme im DIC-Modus.

Um zu überprüfen, ob die Ätze die Si-Matrix und die Dendriten möglicherweise unterschiedlich stark angreift und die Dendriten während des Ätzens auf der Oberfläche „ste-

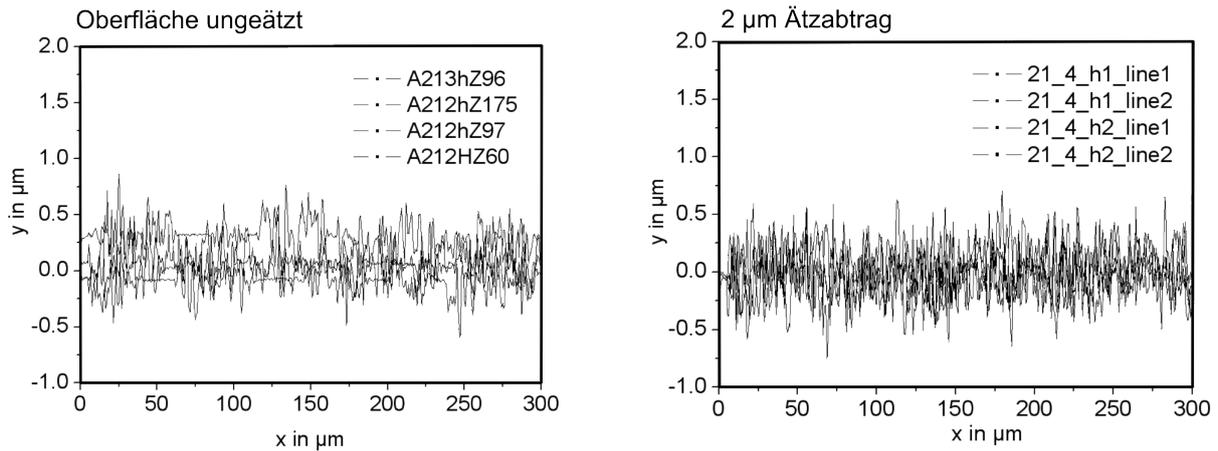


Abbildung 4.14: Mit dem Laserprofilometer bestimmte Dendrithöhe, Vergleich eines ungeätzten Wafers mit einem geätzten Wafer ($2\ \mu\text{m}$ Ätzabtrag).

hen bleiben“, wurden Oberflächenprofile der „as grown“-Wafer mit Profilen von Proben verglichen, bei denen $2\ \mu\text{m}$ der Oberfläche abgeätzt wurden. Dies ist in Abb. 4.14 gezeigt. Würden die Dendriten von der Ätze nicht angegriffen, müsste sich die maximale Höhe vergrößern. Bei den ungeätzten Wafers beträgt die maximale Höhe ca. $1\ \mu\text{m}$. Auch die Profile der Probe mit $2\ \mu\text{m}$ Ätzabtrag haben ein Höhenprofil von ca. $1\ \mu\text{m}$. Dies zeigt, dass es sich hier um keinen Ätzartefakt handelt. In der Abbildung sind jeweils verschiedene Probenbereiche gezeigt, daher weisen die Profile eine unterschiedliche Struktur auf.

4.3.2 Die Defektstruktur des EFG-Materiales

In Abb. 4.15 ist die typische Defektstruktur des EFG-Materiales gezeigt. Die Proben wurden jeweils für 1 min Secco-geätzt. Teilweise findet man auf den Wafers stark verzwilligte Bereiche mit einer Ausdehnung von mehreren Millimetern, siehe Abb. 4.15 (b). Da die Zwillinge als Barrieren für gleitende Versetzungen wirken können, trennen sie teilweise Bereiche hoher und niedriger Versetzungsdichte, siehe Abb. 4.15 (a) und (d). In Abb. 4.15 (c) sind Zwillingskorngrenzen gezeigt, in deren Ebene sich Versetzungen befinden (mit Pfeil gekennzeichnet). Die Versetzungen sind regelmäßig mit einem mittleren Abstand von ca. $3\ \mu\text{m}$ direkt in der Zwillingssebene angeordnet.

Selektives Ätzen von Ausscheidungen

In verschiedenen Arbeiten wird vermutet, dass in EFG-Silizium Nanopräzipitate vorhanden sind, die direkt oder indirekt, durch das Gettern von metallischen Verunreinigungen, die elektrischen Eigenschaften des Materiales beeinflussen. Wie schon erwähnt, wurden diese Ausscheidungen nie direkt nachgewiesen.

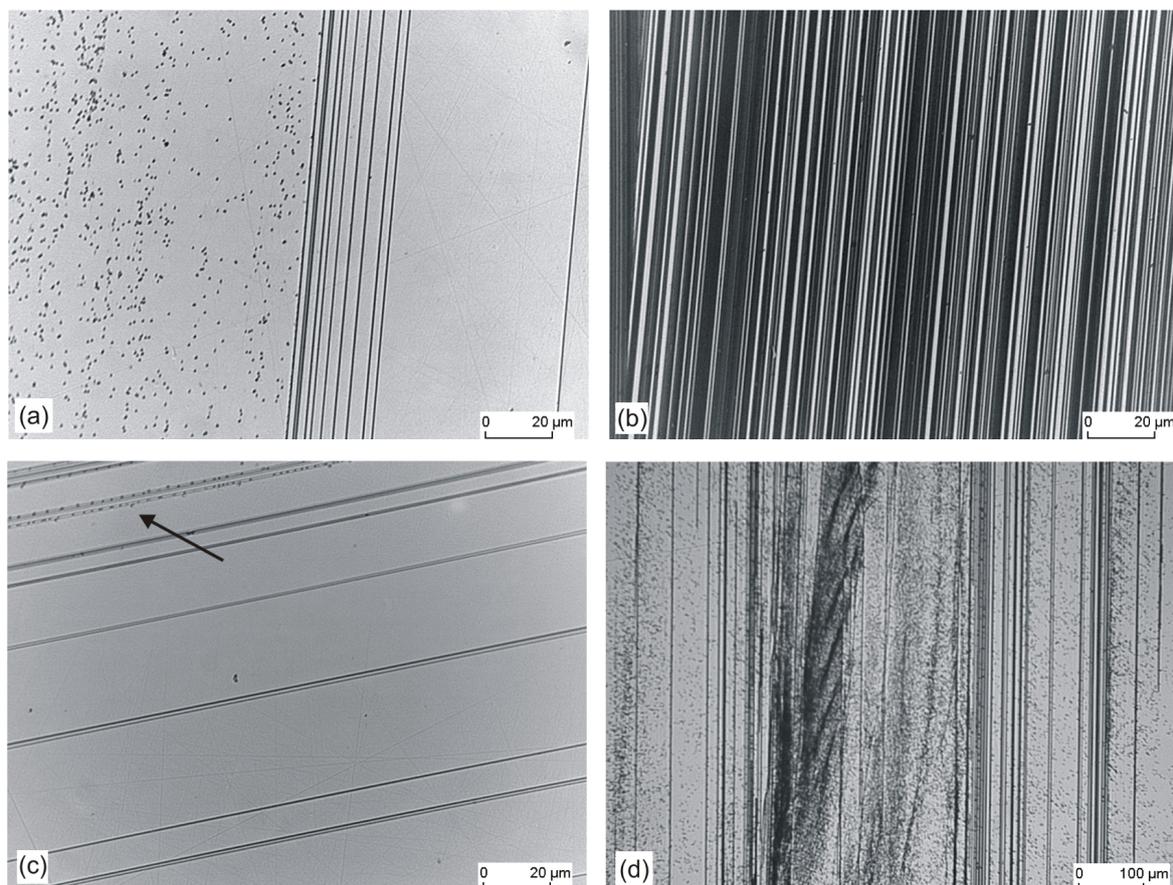


Abbildung 4.15: Gleichgewichtsdefektstruktur des EFG-Materiales.

Ein Indiz ist jedoch das Auftreten von flachen Ätzgrübchen, die sich von denen der Versetzungen durch ihre Form unterscheiden [KC86].

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, möglicherweise im EFG-Silizium vorhandene Präzipitate mit Kupfer zu dekorieren und hiernach die flachen Ätzgrübchen zu untersuchen.

Dafür wurden die Proben nach der mechanischen Politur für zwei Stunden chemomechanisch mit Levasil[®] poliert. Durch chemomechanisches Polieren können Ausscheidungen sichtbar gemacht werden, weil die Politur wahrscheinlich Mikrodefekte mit Kupfer dekoriert und diese so geätzt werden können [MS93]. Hiernach wurden die Proben für 1 min Secco-geätzt und unter dem Mikroskop untersucht. Die entstandenen Ätzgrübchen sind in Abb. 4.16 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass sich die Grübchen teilweise in ihrer Form und Größe voneinander unterscheiden. Neben den für Secco-geätzte Versetzungen typischen runden Etch Pits treten auch größere flachere Ätzgrübchen auf. Diese Grübchen sind jedoch nach der Secco-Ätze ebenso bei den nicht im Vorfeld chemisch polierten Proben vorhanden. Die Dichte der flachen Grübchen beträgt sowohl bei den chemisch polierten wie auch bei den nur mit Secco-geätzten Proben ca. $10^7/\text{cm}^2$. Dies ist in Übereinstimmung mit

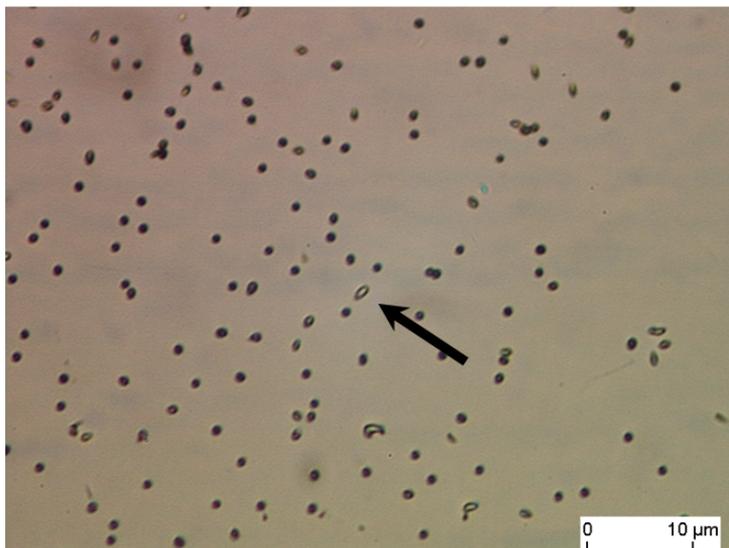


Abbildung 4.16: Secco-geätzte EFG Probe nach chemischer Politur.

den Abschätzungen von Kalejs und Chalmers, die eine Präzipitatdichte von $10^7 - 10^8 / \text{cm}^2$ angeben [KC86].

Hier ist jedoch nicht auszuschließen, dass es sich bei diesen breiteren Ätzgrübchen ebenso um schräg zur Oberfläche liegende Versetzungen handeln könnte. Es ist fraglich, ob diese Etch Pits wirklich durch Nanopräzipitate entstehen.

4.3.3 Zwillinge mit Absorptionskontrast im Infrarot-Transmissionsmikroskop

Im IR-Transmissionsmodus konnten keine Ausscheidungen im EFG-Material detektiert werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit hat sich jedoch gezeigt, dass einzelne Zwillingsgroßkorngrenzen existieren, die einen Absorptionskontrast in IR-Transmission erzeugen. Dies ist in Abb. 4.17 gezeigt. Die Proben sind im obigen Teil der Bilder Secco-geätzt, der untere Teil wurde, ebenso wie die Rückseite der Proben, mit einem Lack vor der Ätze geschützt, so dass diese Bereiche beidseitig poliert sind. Man erkennt in den Abbildungen, dass nicht alle Zwillinge einen Kontrast liefern. Teilweise erzeugt in stark verzwilligten Bereichen mit mehr als 1000 Zwillingsgroßkorngrenzen/mm nicht eine Einzige einen Kontrast (siehe Abb. 4.17 (b)). Auch in Abb. 4.17 (a) ist zu erkennen, dass in dem stark verzwilligten Bereich nur einzelne Zwillingsgroßkorngrenzen einen Kontrast hervorrufen. Der Absorptionskontrast dehnt sich entlang der gesamten Korngrenze aus, es wurde nie festgestellt, dass Zwillinge nur entlang einer bestimmten Länge einen Kontrast erzeugen.

Zwillingsgroßkorngrenzen sind, wie schon in Kapitel 2.2.2 diskutiert, besonders symmetrische Korngrenzen, bei denen sich der Bindungsabstand und die Bindungswinkel im Vergleich zum ungestörten Gitter nicht verändern. Deshalb sollten Zwillinge keinen Spannungskontrast erzeugen. In Abb. 4.17 ist zu beachten, dass der Kontrast in IR-Transmission entsteht,

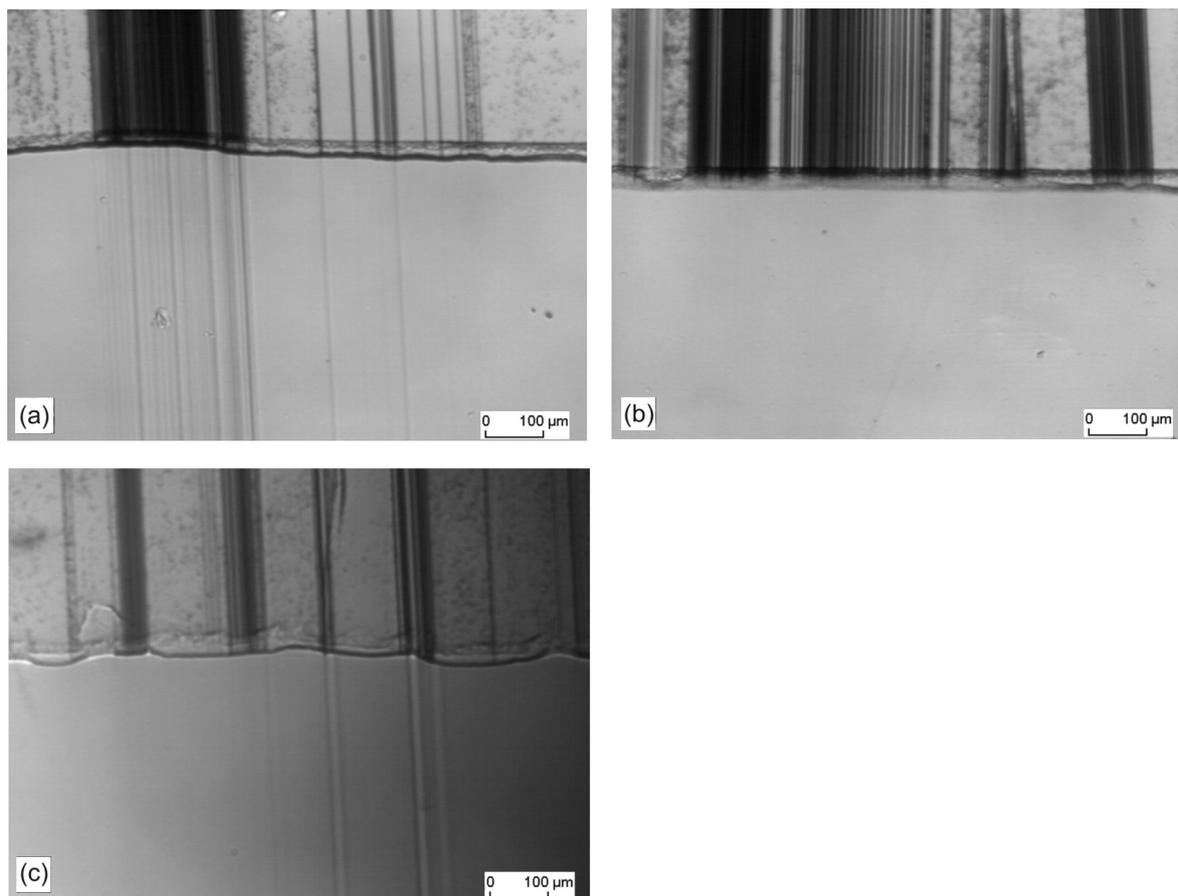


Abbildung 4.17: Zwillinguskorngrenzen mit Absorptionskontrast in IR-Transmission, im oberen Teil der jeweiligen Abbildung ist die Probe defektgeätzt.

obwohl kein Polarisator und Analysator im Strahlengang verwendet wurde. Spannungskontraste lassen sich in der Regel nur durch die Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes, also unter Verwendung eines gekreuzten Analysators und Polarisators, detektieren. Deshalb wird vermutet, dass der Kontrast dieser Zwillinguskorngrenzen durch Dekoration mit Verunreinigungen entsteht, die sich homogen verteilt in der gesamten Zwillingsebene befinden. Dabei könnte es sich, nach dem von Möller et al. vorgeschlagenen Modell, um Zwillinge handeln, in denen sich eine monoatomare Lage SiC befindet [Möl04]. Bei Verwendung eines gekreuzten Polarisators und Analysators im Strahlengang erzeugen wieder nicht alle, sondern nur einzelne Zwillinguskorngrenzen einen Kontrast. Dies bestätigt die Theorie der Dekoration einzelner Zwillinge mit SiC, da „saubere“ Zwillinguskorngrenzen kaum Spannungen im Gitter erzeugen.

In Zusammenarbeit mit M. Werner, MPI Halle, wurde versucht, die kontrasterzeugenden Zwillinge zu markieren und mittels HREM (*High Resolution Electron Microscopy*) zu untersuchen. Im IR-Mikroskop als einzelne Zwillinge erkannte Korngrenzen erwiesen sich jedoch im hochauflösenden Elektronenmikroskop als Ansammlung von Zwillingen mit teilweise über 100 Korngrenzen. So war es nicht möglich herauszufinden, welcher Zwilling den

Kontrast erzeugte. Exemplarisch durchgeführte Untersuchungen an einzelnen Zwillingen in diesen Gebieten zeigten keinen Hinweis auf Kohlenstoffeinbau in den Korngrenzen. Allerdings wurde in einer früheren Arbeit nachgewiesen [WSP⁺03], dass an einigen Zwillingen die Kohlenstoffkonzentration erhöht und der Gitterparameter in Richtung Gitterabstand SiC verschoben ist.

Im Folgenden soll abgeschätzt werden, wie viel Kohlenstoff durch den Einbau einer monoatomaren Lage SiC in einer Zwillingkorngrenze abgebaut werden kann.

Die Zwillinge befinden sich im EFG-Silizium auf (111)-Ebenen. β -SiC bildet eine Zinkblendestruktur aus, dabei befinden sich in der einfachen Einheitszelle zwei Atome Silizium und zwei Atome Kohlenstoff, siehe Abb. 4.18. Die in der Abbildung lila dargestellte Ele-

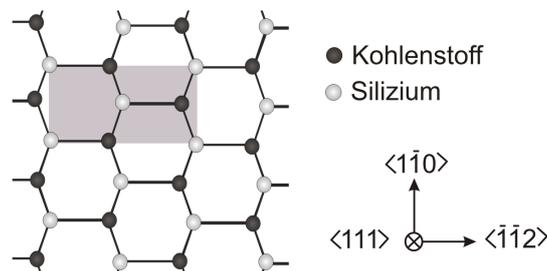


Abbildung 4.18: Schematische Darstellung des Zinkblendegitters von SiC mit hervorgehobener Einheitszelle.

mentarfläche auf der (111)-Ebene beträgt $\sqrt{12}a^2$, wobei der Gitterabstand a von Silizium $5,43 \text{ \AA}$ beträgt¹⁰. Dies ergibt eine Elementarfläche von $1,02 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$. Mit zwei C-Atomen pro Elementarfläche erhält man hieraus die Anzahl von Kohlenstoffatomen pro cm^2 Fläche der Zwillingkorngrenze: $N_c = 1,96 \cdot 10^{14} \text{ At/cm}^2$. Multipliziert man diese Konzentration mit der Anzahl an Zwillingen pro Zentimeter, kann man die durch die Bildung einer mono-Lage SiC in einzelnen Zwillingen abgebaute Kohlenstoffkonzentration abschätzen, siehe Tabelle 4.2.

Anzahl dekorierte Zwillinge/cm	C_{C_s} [At/cm ³]
10	$2 \cdot 10^{15}$
50	$1 \cdot 10^{16}$
100	$2 \cdot 10^{16}$
500	$1 \cdot 10^{17}$
1000	$2 \cdot 10^{17}$

Tabelle 4.2: Konzentration des abgebauten Kohlenstoffes durch Bildung einer monokristallinen Lage SiC in einzelnen Zwillingkorngrenzen.

¹⁰Da es sich um eine Monolage SiC handelt, wird angenommen, dass der Gitterabstand in Richtung Si-Gitterabstand „verzogen“ ist.

Vergleicht man diese Konzentrationen mit der Kohlenstoffmenge, die gelöst im Material vorliegt (ca. $9 \cdot 10^{17}$ At/cm³), erkennt man, dass erst ab einer Dekoration von ca. 1000 Zwillingen/cm ein merklicher Einfluss auf die Konzentration des substitutionell gelösten Kohlenstoffes eintreten würde. Da jedoch selbst in den stark verzwilligten Bereichen immer nur einzelne Zwillingskorngrenzen einen Kontrast in IR-Transmission erzeugen, ist die Annahme von 1000 dekorierten Zwillingen/cm unrealistisch. Weiterhin traten oft stark verzwilligte Bereiche auf, in denen pro cm kein Absorptionskontrast detektiert wurde. Werte von 10 - 100 dekorierte Zwillingen/cm scheinen die Verhältnisse realistischer zu beschreiben. Dies erklärt, warum FTIR-Linescans über stark verzwilligte Bereiche keine Abnahme der Konzentration des gelösten Kohlenstoffes zeigen. Eine abgebaute Kohlenstoffmenge von ca. $1 \cdot 10^{16}$ At/cm³ bei 50 dekorierten Zwillingen/cm entspräche einer Verminderung der C_s-Konzentration um ca. 1 %.

In Kapitel 4.6 werden die Untersuchungen zum Gesamtkohlenstoffgehalt des EFG-Materials vorgestellt. In diesem Abschnitt werden im Zusammenhang mit der Gesamtkohlenstoffkonzentration die hier gemachten Abschätzungen noch einmal genauer diskutiert.

4.3.4 Bestimmung der Form der fest-flüssig Phasengrenze

Die Form der fest-flüssig Phasengrenze kann den Einbau von Verunreinigungen wesentlich beeinflussen. Zum Einen können sich durch lokale Schwankungen die von Rao et al. für den EFG-Prozess postulierten Ausbuchtungen der Phasengrenze (Cusps) bilden [RCWR80], zum Anderen beeinflussen inhomogene Strömungsverhältnisse der Schmelze vor dem Meniskus die Phasengrenzform und somit die Verteilung von Verunreinigungen in den erstarrten Bändern.

Für die Untersuchung der Form der Phasengrenze wurde ein spezielles EFG-Rohr gezüchtet, bei dem die Borkonzentration 100fach erhöht wurde (N_B : ca. $1 \cdot 10^{18}$ At/cm³). Durch leichte Variationen des Temperaturgradienten an der Phasengrenze kommt es zu einer Schwankung der Wachstumsfront. Dadurch schwankt auch der Einbau von Fremdatomen, wie Bor, im Band, die einen Segregationskoeffizienten ungleich 1 haben¹¹. Diese Variation der Borkonzentration lässt sich durch eine spezielle Ätze sichtbar machen. Hier wurde die so genannte *Wright-Jenkins-Ätze* verwendet, ein Gemisch aus HF, HNO₃, CrO₃ (5-molar), CH₃COOH und Cu(NO₃)₂ (0,007-molar) in einem Verhältnis von 2 : 1 : 1 : 2 : 2. Die Proben wurden nach der beidseitigen Politur für 12 min bei Raumtemperatur geätzt. Neben den Streifen, die die Form der Phasengrenze widerspiegeln, werden auch Kristalldefekte angeätzt, so dass die Form der Phasengrenze nur in relativ defektarmen Bereichen sichtbar war. In Abb. 4.19 ist eine geätzte Probe und deren Entnahmeposition im Rohr gezeigt. Die Phasengrenze ist nahezu planar. Bei dem hier gezeigten Beispiel handelt es sich um eine Probe, die dem Rand eines Wafers entnommen wurde, d.h. die sich direkt an einer Ecke des Oktagon befand. Selbst an der Ecke ist die Phasengrenze nicht aufgebogen.

¹¹Der Segregationskoeffizient von Bor in Silizium beträgt 0,7 [SKL06].

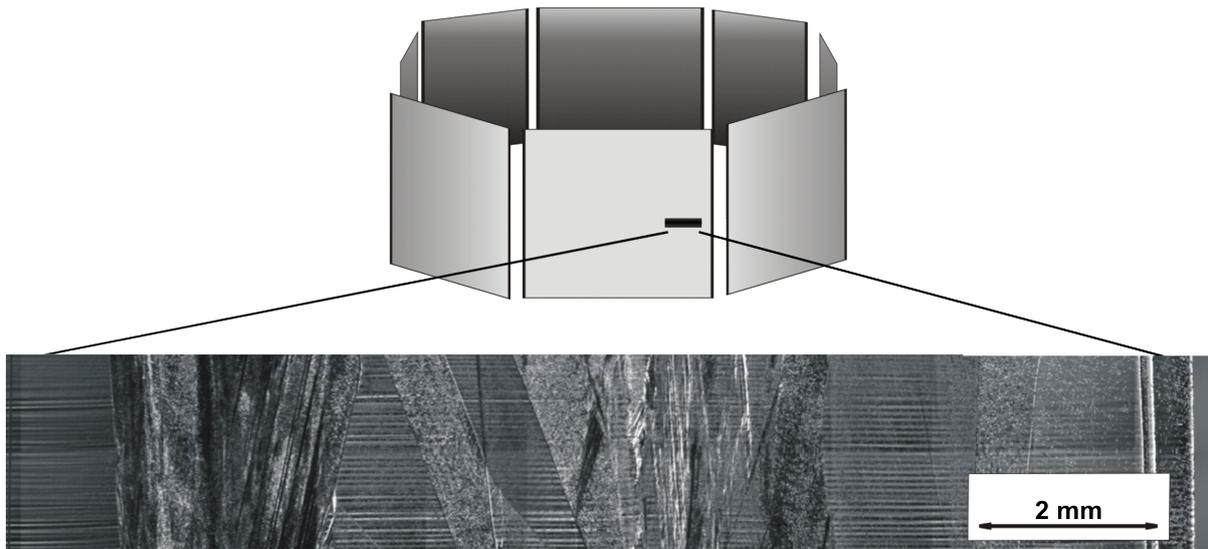


Abbildung 4.19: Form der Phasengrenze, im oberen Teil der Abbildung schematische Kennzeichnung des untersuchten Bereiches, unten defektgeätzter Probenausschnitt, Aufnahme im DIC-Modus.

Auch die anderen, entlang eines Wafers untersuchten Proben, zeigten eine nahezu planare Phasengrenze.

In Abb. 4.20 ist ein vergrößerter Probenbereich gezeigt, um die Mikroschwankung der Phasengrenze darzustellen. Hier sind leichte Variationen zu erkennen. Die von Rao postulierte Cusps [RCWR80], die ebenfalls in einer lokalen Aufbiegung der Phasengrenze und damit verbundenen Schwankung der Borkonzentration resultieren müssten, wurden nicht detektiert.



Abbildung 4.20: Mikroschwankungen der Phasengrenzform, Aufnahme im DIC-Modus.

Um die Form der Phasengrenze im Querschnitt untersuchen zu können, wurden ca. 2 mm dicke Probenstücke hochkant in Epoxidharz eingebettet und anschließend beidseitig poliert. Ein geätzter Querschnitt ist in Abb. 4.21 gezeigt. Auch hier ist die Phasengrenze nahezu planar. An der Oberfläche der Bänder ist keine Aufbiegung zu erkennen. Von Kalejs [KCC83] wurde im Querschnitt eine konkave Phasengrenze simuliert. Bei den Un-

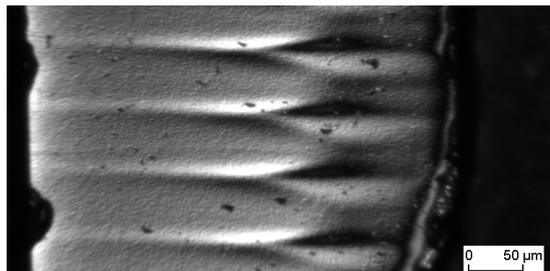


Abbildung 4.21: Defektgeätzter Querschliff einer hoch-bordotierten Probe mit sichtbarer Form der Phasengrenze.

tersuchungen an den hoch-bordotierten Proben zeigte sich jedoch, dass die Phasengrenze eine nahezu planare Form hat.

Durch die 100fach erhöhte Borkonzentration wird die Defektstruktur des EFG-Materials verändert. So zeigten sich im Querschnitt der Wafer teilweise hohe Dichten an Versetzungen und schräg im Wafer liegende Korngrenzen, siehe Abb. 4.22, wo hingegen bei den kommerziellen EFG-Proben kaum Korngrenzen im Querschnitt auftreten. Es ist jedoch

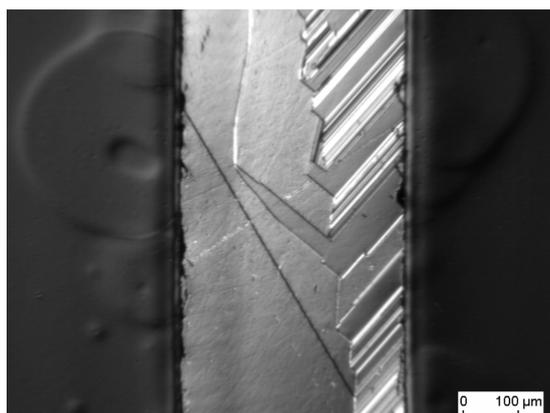


Abbildung 4.22: Defektstruktur im Querschnitt einer hoch bordotierten EFG-Probe, 1 min Secco-geätzt, DIC-Modus.

nicht anzunehmen, dass die hohe Borkonzentration die Form der Phasengrenze beeinflusst.

4.3.5 SIRM-Untersuchungen

Wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, können mit der SIRM-Apparatur Ausscheidungen bis zu einer Größe von 60 nm detektiert werden. Im Rahmen der Diplomarbeit von Beyer wurden umfangreiche Untersuchungen an EFG-Proben durchgeführt, um möglicherweise vorhandene Präzipitate im Volumen zu detektieren [Bey05].

In Abb. 4.23 ist die SIRM-Messung an einer „as grown“ EFG-Probe gezeigt. Im linken Teil

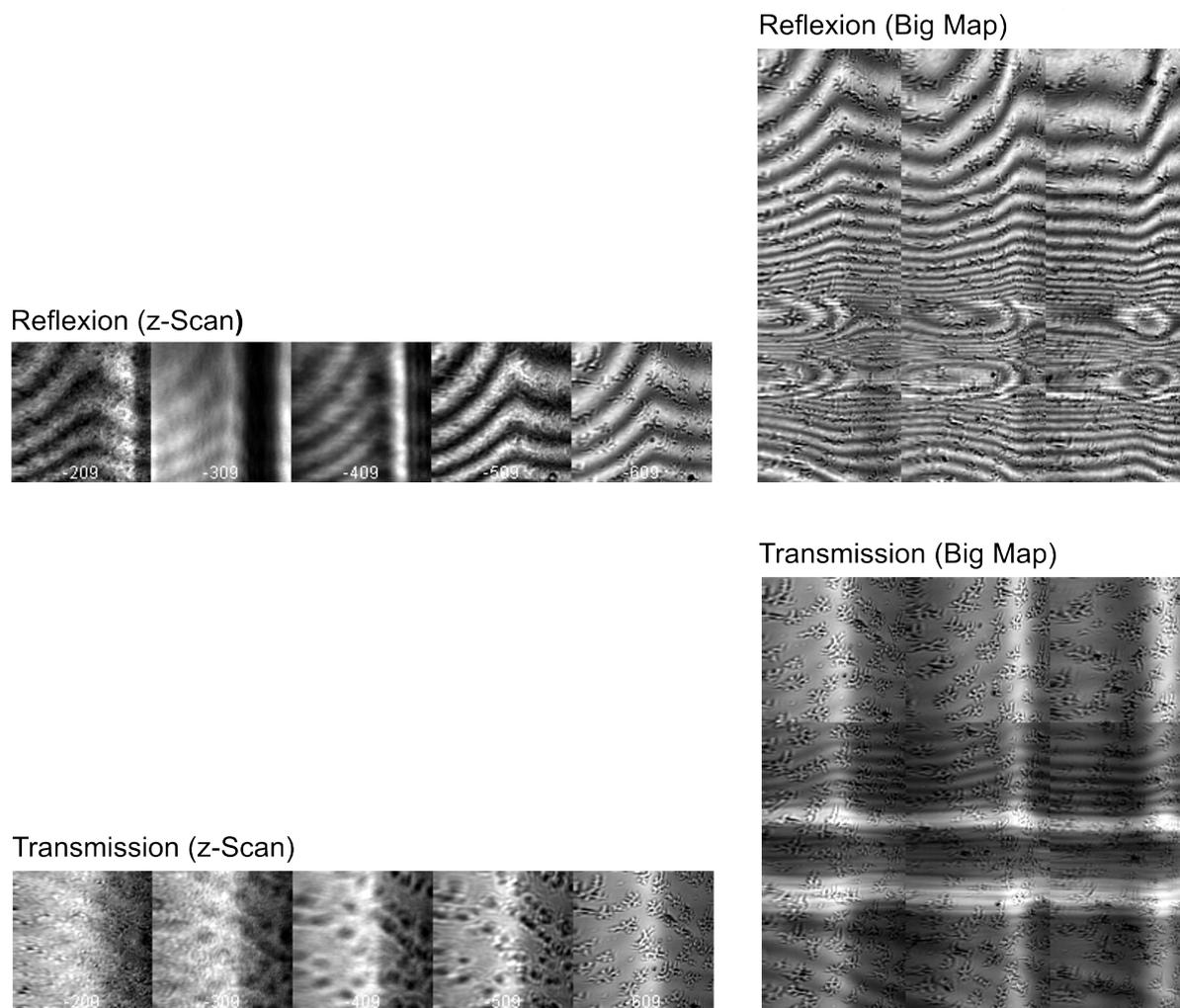


Abbildung 4.23: SIRM-Messung an einer ungeätzten EFG-Probe, links: z-Scan (Einzelbilder: $82 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$), rechts: Big Map ($246 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$) [Bey05].

der Abbildung sind die z-Scans der Transmissions- und Reflexionsmessung dargestellt¹². Die Einzelbilder ($82 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$) haben in z-Richtung einen Abstand von $17,5 \mu\text{m}$. Dabei entspricht das letzte Bild auf der rechten Seite der Probenrückseite (Innenseite Rohr). Auch hier erkennt man, dass sich die SiC-Dendriten hauptsächlich auf einer Seite ausbilden. Im rechten Teil der Abbildung ist ein sogenanntes *Big Map* der Oberfläche der Probe sowohl für die Reflexion wie auch für die Transmission gezeigt (Größe: $246 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$). Die z-Position der Big Maps entspricht dem rechten Bild in den z-Scans. Hier erkennt man, vor allem im Transmissionsbild, gut die Dendritstruktur. Die streifenförmigen Strukturen in den Bildern entstehen durch Interferenzen, auf Grund der Welligkeit und der geringen Dicke der EFG-Proben.

Da die Interferenzstreifen Kontraste aus dem Volumen der Probe, die möglicherweise durch

¹²Ein z-Scan entspricht einem Scan durch das Volumen der Probe. Dabei kann zwischen der Vorder- und Rückseite der Probe in jeder beliebigen Tiefe fokussiert werden.

Ausscheidungen entstehen, überdecken, wurden Querschliffe untersucht. Dafür wurden die Proben, wie schon in Abschnitt 4.3.4 beschrieben, in Epoxidharz eingebettet. Ein Beispiel der Messung des Querschliffes einer EFG-Probe ist in Abb. 4.24 gezeigt. In den Bildern

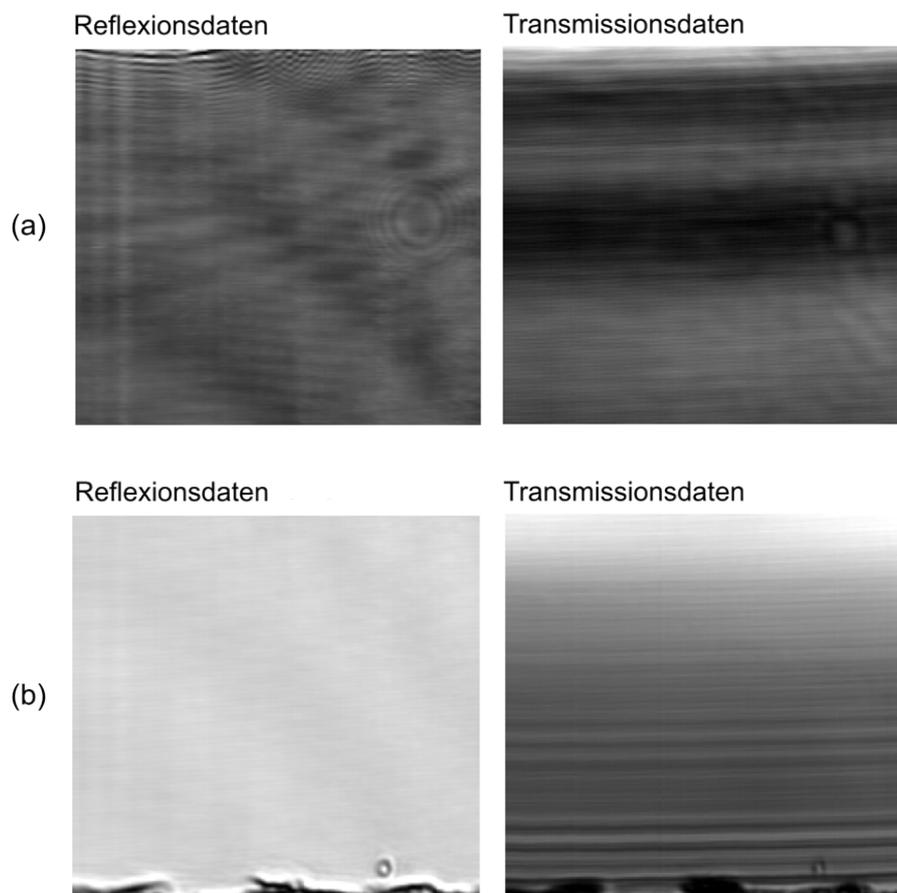


Abbildung 4.24: SIRM-Einzelbilder eines EFG-Querschliffes, (a) nahe der Probenoberkante, (b) nahe der Probenunterkante (Einzelbilder: $82 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$) [Bey05].

sind keine Ausscheidungen erkennbar. Die hier vorgestellten Ergebnisse stellen nur einen kleinen Teil der in [Bey05] durchgeführten Messungen dar, es wurden jedoch in keinem kommerziell hergestellten EFG-Wafer Ausscheidungen größer 60 nm detektiert¹³.

4.3.6 Diskussion

Während der Erstarrung bilden sich auf der Oberfläche des wachsenden Oktagons SiC-Dendriten. In den hier durchgeführten Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die Dendritschicht auf der Innenseite des Rohres eine Tiefe von bis zu $10 \mu\text{m}$ hat, während die Dendriten auf der Außenseite nur bis zu einer Tiefe von ca. $1 \mu\text{m}$ in den Wafer hin-

¹³Bei den Proben, die mit CO oder CO₂ enthaltenden Argon-Gas gespült wurden, konnten mit der SIRM-Methode Ausscheidungen detektiert werden, siehe Kapitel 4.8.2.

ein reichen. Dies steht im Widerspruch zu der in [KCWC80] bestimmten Tiefe der SiC-verunreinigten Schicht von 1-2 μm . Von Kalejs et al. wurde gezeigt, dass die Bildung der Dendritschicht sowohl von der Spülgaszusammensetzung als auch von der Düsengeometrie abhängt [KCWC80; KCC83]. Nach ihren Untersuchungen bilden sich die Dendriten nur, wenn der Meniskus mit Argongas gespült wird, welchem CO oder CO₂ zugesetzt wurde. Beim herkömmlichen EFG-Ziehprozess wird jedoch reines Argongas zur Spülung verwendet. Dies deutet darauf hin, dass vor allem im Inneren des Oktagons keine optimale Spülung gewährleistet ist und Luftbestandteile in den Ofen gelangen. Diese Luftbestandteile reagieren mit den heißen Ofenteilen aus Graphit und es entsteht Kohlenmonoxid, welches den Meniskus erreicht. Die SiC-Dendriten bilden keine homogene Schicht auf der Oberfläche. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Dendriten in Abhängigkeit von der Defektstruktur auf der Oberfläche anlagern. Die Ursache hierfür ist unklar. Auch nach dem industriellen Ätzschritt, bei dem ca. 7 μm der Oberfläche entfernt werden, sind auf der Waferseite, die sich im Inneren des wachsenden Oktagons befand, noch in geringer Dichte SiC-Dendriten vorhanden.

Im IR-Durchlichtmikroskop wurden Zwillingkorngrenzen detektiert, die entlang der gesamten Zwillingsebene einen homogenen Kontrast erzeugen. Hierbei handelt es sich um keinen Spannungskontrast, da kein Polarisator und Analysator verwendet wurde. Der Kontrast entsteht durch Dekoration entsprechender Korngrenzen. Hierfür könnte das von Möller entwickelte Modell [Möl04] des Einbaus einer monokristallinen Lage SiC in einer Zwillingsebene eine Erklärung sein. Anhand einer einfachen Rechnung zur Belegungsichte einer SiC-Lage auf einer (111)-Ebene wurde die durch diesen Prozess verbrauchte Kohlenstoffkonzentration abgeschätzt. Es zeigte sich, dass erst die Dekoration von über 1000 Zwillingen/cm einen merklichen Einfluss auf die Konzentration des gelösten Kohlenstoffes haben würde. Diese hohe Anzahl an dekorierten Zwillingkorngrenzen/cm wurde jedoch nie detektiert. Realistische Werte von 10 - 100 kontrasterzeugenden Zwillingen/cm würden die Konzentration des gelösten Kohlenstoffes nur um ca. 1 % verringern. Solch geringe Schwankungen liegen im Rauschen der FTIR-Messungen. Da die HREM-Untersuchungen jedoch zeigten, dass im Mikroskop als einzelne Zwillinge erkannte Korngrenzen teilweise Zwillingbündeln entsprechen, ist nicht auszuschließen, dass nicht ein einzelner Zwilling, sondern das ganze Bündel dekoriert ist. Dies würde eine Kohlenstoffmenge abbauen, die in der Größenordnung der gelösten Konzentration liegt. Da jedoch die FTIR-Scans über stark verzwilligte Bereiche keine Abnahme der gelösten C_s-Konzentration zeigten, wird davon ausgegangen, dass der Prozess tatsächlich nur an einzelnen Zwillingkorngrenzen stattfindet.

Die chemisch polierten EFG-Proben zeigen die aus der Literatur bekannten und Mikropräzipitaten zugeordneten flachen Ätzgrübchen. Die Dichte dieser Grübchen liegt sowohl bei den chemisch polierten wie auch bei den direkt Secco-geätzten Proben bei ca. 10⁷/cm². Da jedoch möglicherweise auch sehr schräg zur Oberfläche laufende Versetzungslinien solche Grübchen erzeugen, kann dieser Befund nicht als Indiz für vorhandene Mikropräzipitate gewertet werden.

Mit Hilfe speziell gezüchteter hoch-bordotierter EFG-Proben konnte die Form der Phasengrenze untersucht werden. Parallel zur Waferoberfläche wurde eine nahezu planare Wachstumsfront nachgewiesen. Es konnte weder eine Aufbiegung der Phasengrenze an den Rändern des Oktagons detektiert werden, noch konnten die von Rao et al. postulierten Ausbuchtungen der Wachstumsfront durch den Ausstoß von Verunreinigungen der bereits erstarrten Bereiche des Bandes nachgewiesen werden [RCWR80]. Somit kann ausgeschlossen werden, dass ein Zusammenhang zwischen der Schwankung des gelösten Kohlenstoffes und lokalen Variationen der Phasengrenzform besteht.

Die SIRM-Messungen bestätigen, dass sich die SiC-Schicht bevorzugt auf der Innenseite des wachsenden Oktagons bildet. Mittels SIRM-Messungen konnten im EFG-Material keine Ausscheidungen detektiert werden. In den EFG-Wafern sind also keine Ausscheidungen, die größer als 60 nm sind, vorhanden.

4.4 Die elektrischen Eigenschaften des EFG-Materiales

In diesem Abschnitt der Arbeit soll auf die elektrischen Eigenschaften des EFG-Materiales eingegangen werden.

Mit der SPV-Methode konnte die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger bestimmt werden. Es wurde versucht, ortsaufgelöst die Diffusionslänge der Minoritäten mit der Konzentration des gelösten Kohlenstoffes und mit der Defektstruktur der Wafer zu korrelieren.

Weiterhin wurde sowohl an den Ausgangswafern als auch an den EFG-Solarzellen die Rekombinationsstärke der Versetzungen bestimmt. Die so ermittelten Werte wurden mit den Rekombinationsstärken von Versetzungen in blockgegossenem Silizium verglichen.

Das Anfitten der Donolato-Kurven an die experimentell ermittelten Koordinatenpaare der Versetzungsdichte und der Diffusionslänge liefert neben der Rekombinationsstärke der Versetzungen weiterhin die Hintergrunddiffusionslänge im untersuchten Gebiet. Die Hintergrunddiffusionslänge kann man auch als Volumendiffusionslänge ohne den Einfluss der Versetzungen bezeichnen. Auch diese Größe wurde mit den an blockgegossenem Silizium ermittelten Werten verglichen.

4.4.1 SPV - Ortsaufgelöste Messung der Diffusionslänge

Für die Messung der Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger wurden die EFG-Wafer in $2 \times 2 \text{ cm}^2$ große Proben zersägt, beidseitig poliert und nach der in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Glanzätze in der SPV-Apparatur vermessen. Dabei wurde ein Messkopf mit einem Beleuchtungsdurchmesser von $300 \mu\text{m}$ verwendet. Der Messpunktabstand betrug $200 \mu\text{m}$. Auch bei der SPV-Messung wurde, analog zur FTIR-Messung, ein ca. $2 \times 0,2 \text{ cm}^2$ großer Bereich der Proben topographiert, wobei rechts und links über den Rand gemessen wurde, um die Topogramme später besser mit anderen Messungen korrelieren zu können.

In Abb. 4.25 ist ein typisches Topogramm der Diffusionslänge gezeigt. Die Messung erfolgte senkrecht zur Wachstumsrichtung, der Randbereich wurde in der Darstellung entfernt. Man erkennt, dass die Diffusionslänge ebenso wie der gelöste Kohlenstoff und die

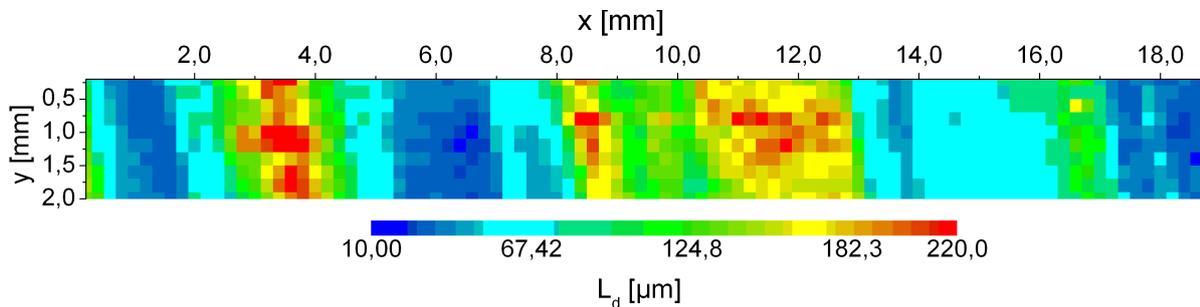


Abbildung 4.25: Topogramm der Diffusionslänge einer EFG-Probe, die kurze Seite ist parallel zur Wachstumsrichtung, Topogrammgröße: 19×2 mm, Durchmesser beleuchtete Fläche $300 \mu\text{m}$, Messpunktabstand $200 \mu\text{m}$.

Defektstruktur der Wafer in Streifen entlang der Wachstumsrichtung schwankt. Im EFG-Ausgangsmaterial existieren schlechte Bereiche mit Diffusionslängen unter $25 \mu\text{m}$. Ebenso gibt es aber, wie im obigen Beispiel erkennbar, sehr gute Bereiche mit Diffusionslängen über $150 \mu\text{m}$.

Bei den hohen gemessenen Diffusionslängen ist jedoch der Einfluss der Probendicke zu beachten, siehe Abschnitt 3.3.1. Die Diffusionslängenbestimmung mit der SPV-Methode ist nur anwendbar, wenn $L_e < d$ gilt. Bei Diffusionslängen im Bereich der Waferdicke kann der Einfluss der Rückseitenrekombination nicht mehr vernachlässigt werden. Die EFG-Proben sind nach dem Polieren noch ca. $150 - 250 \mu\text{m}$ dick, daher können Diffusionslängen über $150 \mu\text{m}$ nicht als reale absolute Werte angesehen werden.

Der Mittelwert der Diffusionslänge der EFG-Proben beträgt ca. $50 \mu\text{m}$. Dabei wurden für die Mittelwertsbestimmung nur die Messpunkte verwendet, bei denen $L_e < d$ galt.

4.4.2 Vergleich der Defektstruktur und des gelösten Kohlenstoffes mit der Diffusionslänge

Um den Einfluss der Defektstruktur auf die Diffusionslänge der Ladungsträger untersuchen zu können, wurden die Proben nach der SPV-Messung 1 min Secco-geätzt und anschließend in selbigem Gebiet die Versetzungsdichte bestimmt (siehe Kapitel 3.2.1).

Für die Korrelation und vor allem für die nachfolgend vorgestellte Bestimmung der Rekombinationsstärke der Versetzungen ist es wichtig, bei beiden Messungen exakt die gleichen Probenbereiche zu vermessen. Dafür wurden wieder $2 \times 0,2 \text{ cm}^2$ große Bereiche untersucht und die beiden Ränder der $2 \times 2 \text{ cm}^2$ großen Proben wurden zur Korrelation genutzt. Mit

bekanntem Abstand der Topogramme zur Unterkante der Probe kann nun die Diffusionslänge und die Versetzungsdichte genau im gleichen Bereich korreliert werden.

In Abb. 4.26 ist das SPV-Topogramm der Diffusionslänge, das Topogramm der Versetzungsdichte und die Defektstruktur einer EFG-Probe gezeigt. Die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger korreliert mit der Versetzungsdichte. Je höher die Versetzungsdichte,

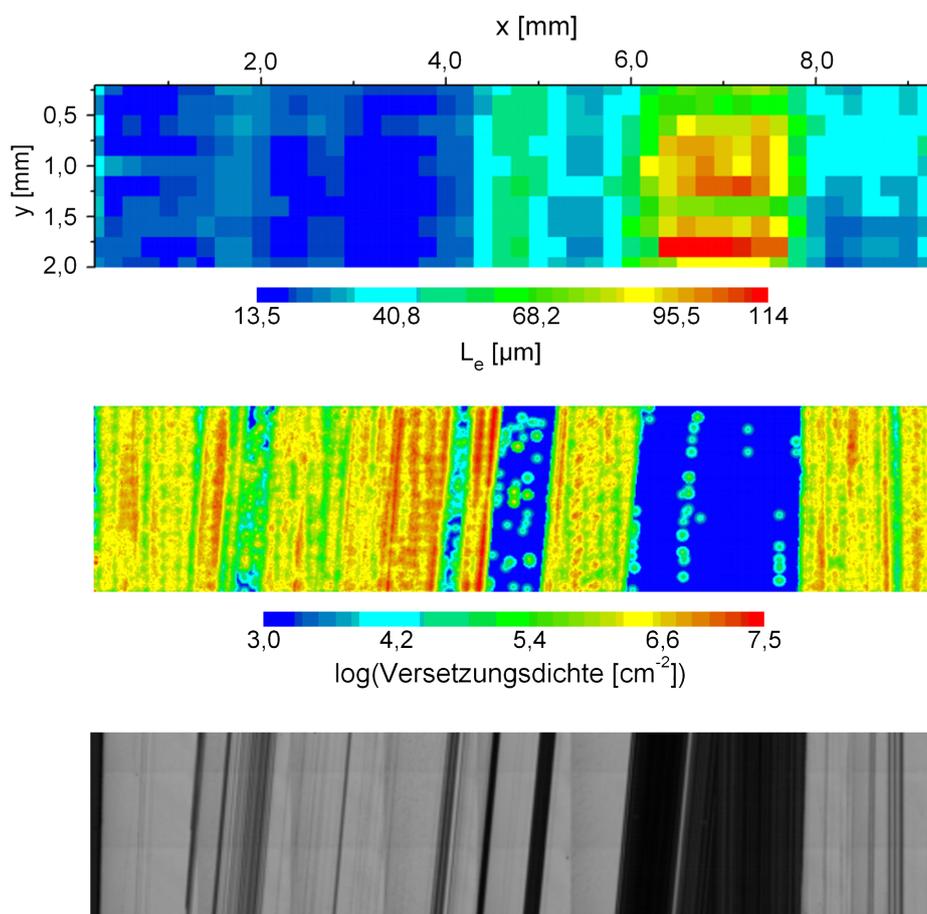


Abbildung 4.26: Vergleich der Diffusionslänge mit der Versetzungsdichte und der Defektstruktur einer EFG-Probe, die kurze Seite der Topogramme entspricht der Wachstumsrichtung, Topogrammgröße: $19,5 \times 2 \text{ mm}^2$, im Bereich von 6 - 8 cm beträgt die Zwillingsdichte ca. $1000/\text{mm}^2$.

umso geringer die Diffusionslänge. In Gebieten mit Versetzungsdichten von $10^7/\text{cm}^2$ beträgt die Diffusionslänge unter $20 \mu\text{m}$ (linker Teil der Topogramme). Zwischen $x = 6 \text{ cm}$ und 8 cm erkennt man einen Bereich mit Diffusionslängen über $100 \mu\text{m}$ und einer Versetzungsdichte von $< 10^3/\text{cm}^2$. Hier handelt es sich um einen stark verzwilligten Bereich mit Zwillingsdichten über $1000/\text{mm}^2$. Bereiche mit hohen Zwillingsdichten wurden im EFG-Material immer als Gebiete mit den höchsten Diffusionslängen der Minoritäten beobachtet.

Trotzdem besteht keine direkte Korrelation zwischen L_e und ρ . Dies deutet darauf hin, dass ein weiterer Defekt existiert, der die Diffusionslänge beeinflusst.

Der gelöste Kohlenstoff korreliert nicht mit der Diffusionslänge der Ladungsträger, siehe Abb. 4.27. Sowohl die Diffusionslänge als auch die Konzentration des gelösten Kohlenstoffes bilden zwar eine streifenförmige Struktur aus, der Einfluss der Versetzungen auf die Diffusionslänge ist jedoch zu stark. Dies könnte eine mögliche Korrelation überdecken.

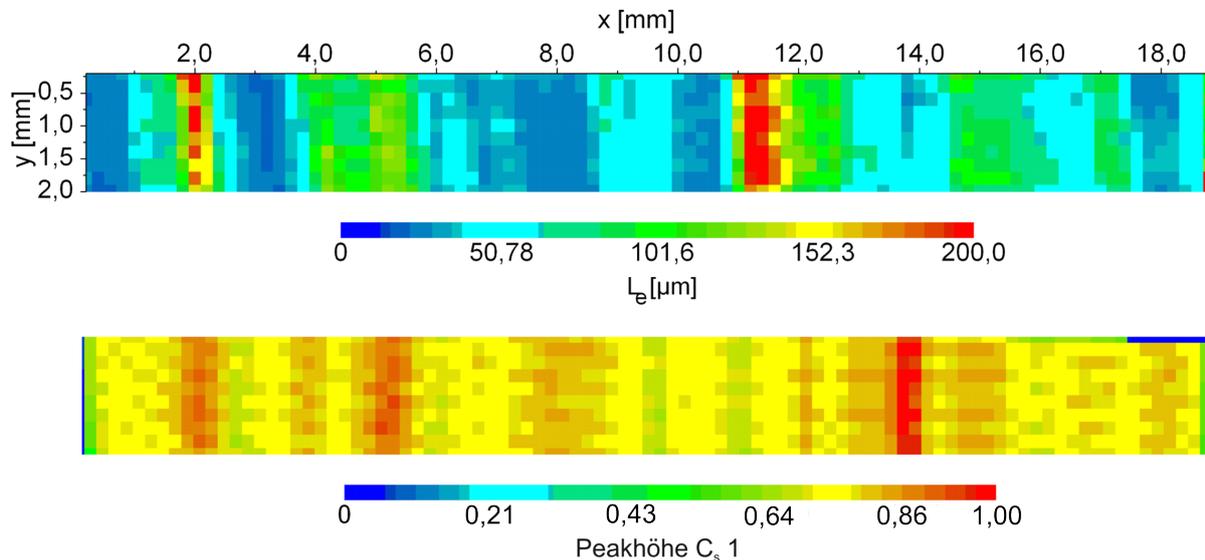


Abbildung 4.27: Vergleich der Diffusionslänge mit der Schwankung des gelösten Kohlenstoffes, Topogrammgröße: 19×2 mm, die kurze Seite entspricht der Wachstumsrichtung.

4.4.3 Bestimmung der Rekombinationsstärke von Versetzungen in EFG-Silizium

Die Ermittlung der Rekombinationsstärke Γ der Versetzungen erfolgte nach dem in Abschnitt 3.3.3 vorgestellten und von Donolato [Don98] entwickelten Modell. Dafür wurde im selben Gebiet orts aufgelöst die Versetzungsdichte und die Diffusionslänge der Ladungsträger bzw. die IQE der Solarzellen vermessen. An die experimentell ermittelten Daten wurden durch Variation der freien Parameter Γ und L_0 die theoretischen Donolato-Kurven angefitet.

So konnte die Rekombinationsstärke der Versetzungen im Ausgangs-EFG-Material und in den EFG-Zellen untersucht und der Einfluss der Solarzellenprozessierung auf die Versetzungen geprüft werden. Neben der Rekombinationsstärke wird durch Anpassung der Donolato-Kurven auch die Hintergrunddiffusionslänge im untersuchten Bereich ermittelt. Die Größe entspricht der Diffusionslänge im entsprechenden Gebiet, die gemessen würde, wenn keine Versetzungen vorhanden wären. Daher ist L_0 ein wichtiger Parameter für mögliche Volumendefekte.

Bestimmung der Rekombinationsstärke von Versetzungen in „as grown“ EFG-Wafern

Das für die Ermittlung der Versetzungs-Rekombinationsstärke untersuchte Gebiet sollte mindestens eine Diffusionslänge von Korngrenzen entfernt sein. So kann ausgeschlossen werden, dass entsprechende Korngrenzen die gemessene Diffusionslänge beeinflussen. Auf Grund der Ortsauflösung der SPV-Anlage und der hohen Zwillingsdichten war diese Forderung nicht immer erfüllbar. Da jedoch die Zwillingskorngrenzen, wie bereits gezeigt, nicht als Rekombinationszentren wirken, war auch in diesen Gebieten eine gute Kurvenanpassung möglich.

Nach Vermessung der Diffusionslänge und der Versetzungsdichte eines Probenbereiches wurde das Versetzungsdichte-Topogramm auf die Punktzahl des SPV-Topogramms interpoliert. Hiernach wurden an die interessierenden Bereiche von $L_e - \rho$ - Koordinatenpaaren die Donolato-Kurven angefitet. Dies ist anhand eines Beispiels in Abb. 4.28 dargestellt. Im hier untersuchten Bereich beträgt die normalisierte Rekombinationsstärke 0,003 und die Hintergrunddiffusionslänge $110 \mu\text{m}$. In Abb. 4.29 sind weitere Beispiele für an EFG-Wafern bestimmte Γ und L_0 -Werte gezeigt.

In Abb. 4.29 (a) beträgt die ermittelte Hintergrunddiffusionslänge, wie in Abb. 4.28, $110 \mu\text{m}$. Allerdings ist die Rekombinationsstärke dieser Versetzungen 0,001, sie sind weniger rekombinationsaktiv.

Die Rekombinationsaktivität der Versetzungen in unprozessiertem EFG-Silizium schwankt zwischen 0,003 und Werten kleiner 0,0001. Die Rekombinationsaktivität ist vergleichbar mit der von Versetzungen in blockgegossenem Material (Blockmitte). Darauf wird im Verlauf dieses Abschnitts noch genauer eingegangen.

In Bereichen mit Γ -Werten $< 0,0001$ sind die Versetzungen nicht oder nur in sehr geringem Maße rekombinationsaktiv. In solchen Gebieten kann die gemessene L_e trotz einer Versetzungsdichte von $10^6/\text{cm}^2$ über $70 \mu\text{m}$ betragen. Im Ausgangs-EFG-Material sind Versetzungen mit Γ -Werten $< 0,0001$ jedoch selten ($< 10\%$). Hauptsächlich liegt die Rekombinationsaktivität der Versetzungen vor der Prozessierung zwischen 0,001 und 0,003.

Dagegen schwankt die Hintergrunddiffusionslänge L_0 stark. Die ermittelten L_0 -Werte variieren zwischen $20 \mu\text{m}$ und $150 \mu\text{m}$. Gebiete mit gleicher Versetzungsdichte und gleichen Γ -Werten können sehr unterschiedliche Diffusionslängen haben.

Dies wird z.B. beim Vergleich von Abb. 4.29 (d) und Abb. 4.29 (f) deutlich. Bei gleicher Rekombinationsstärke ($\Gamma = 0,003$) unterscheidet sich die Hintergrunddiffusionslänge deutlich ($20 \mu\text{m}$ vs. $140 \mu\text{m}$). Im untersuchten Bereich von Abb. 4.29 (d) liegt die gemessene Diffusionslänge bei einer Versetzungsdichte von $10^5/\text{cm}^2$ bei ca. $20 \mu\text{m}$, wo hingegen im in Abb. 4.29 (f) dargestellten Gebiet L_e bei gleicher Versetzungsdichte über $100 \mu\text{m}$ beträgt.

Auch die Bereiche in Abb. 4.29 (b) und Abb. 4.29 (e) weisen die gleiche Rekombinationsaktivität der Versetzungen auf ($\Gamma = 0,002$). Die Hintergrunddiffusionslänge unterscheidet

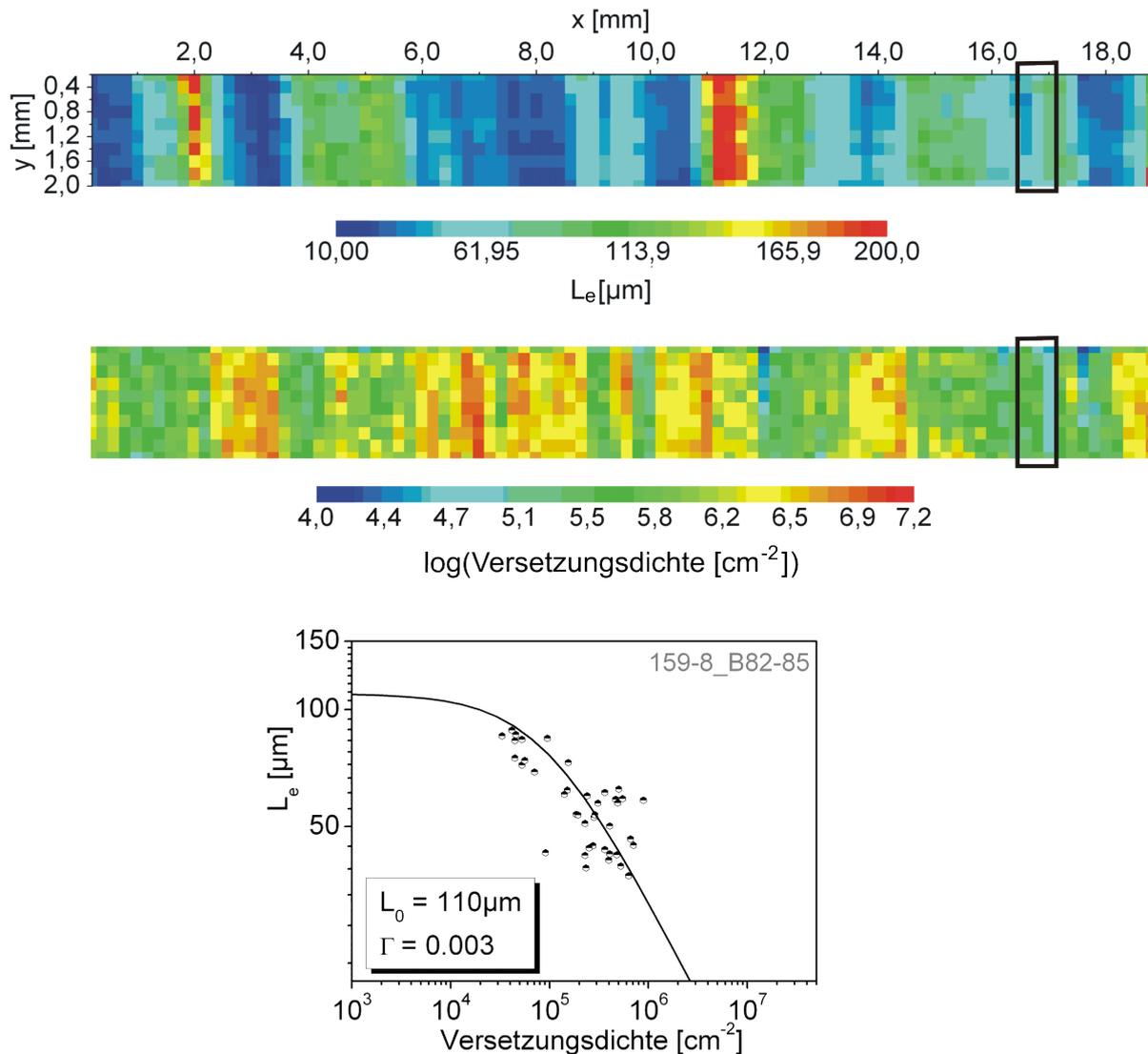


Abbildung 4.28: Topogramm der Diffusionslänge und interpoliertes Topogramm der Versetzungsdichte einer EFG-Probe, Schrittweite $200 \mu\text{m}$, die kurze Seite entspricht der Wachstumsrichtung, im markierten Bereich ($1,2 \text{ mm}^2$) wurde die Donolato-Kurve angefitet.

sich jedoch. In Abb. 4.29 (b) sind zwei verschiedene theoretische Donolato-Kurven an die experimentell ermittelten Werte angefitet. Im hier untersuchten Gebiet schwankt die Versetzungsdichte nicht stark genug, um auch im vorderen Teil der Kurve eine gute Anpassung zu ermöglichen. Die Hintergrunddiffusionslänge liegt jedoch über $150 \mu\text{m}$.

Die Schwankung der Hintergrunddiffusionslänge zeigt, dass in EFG-Silizium neben den rekombinationsaktiven Versetzungen weitere Volumendefekte existieren, die in keinem Zusammenhang zur Versetzungsdichte stehen.

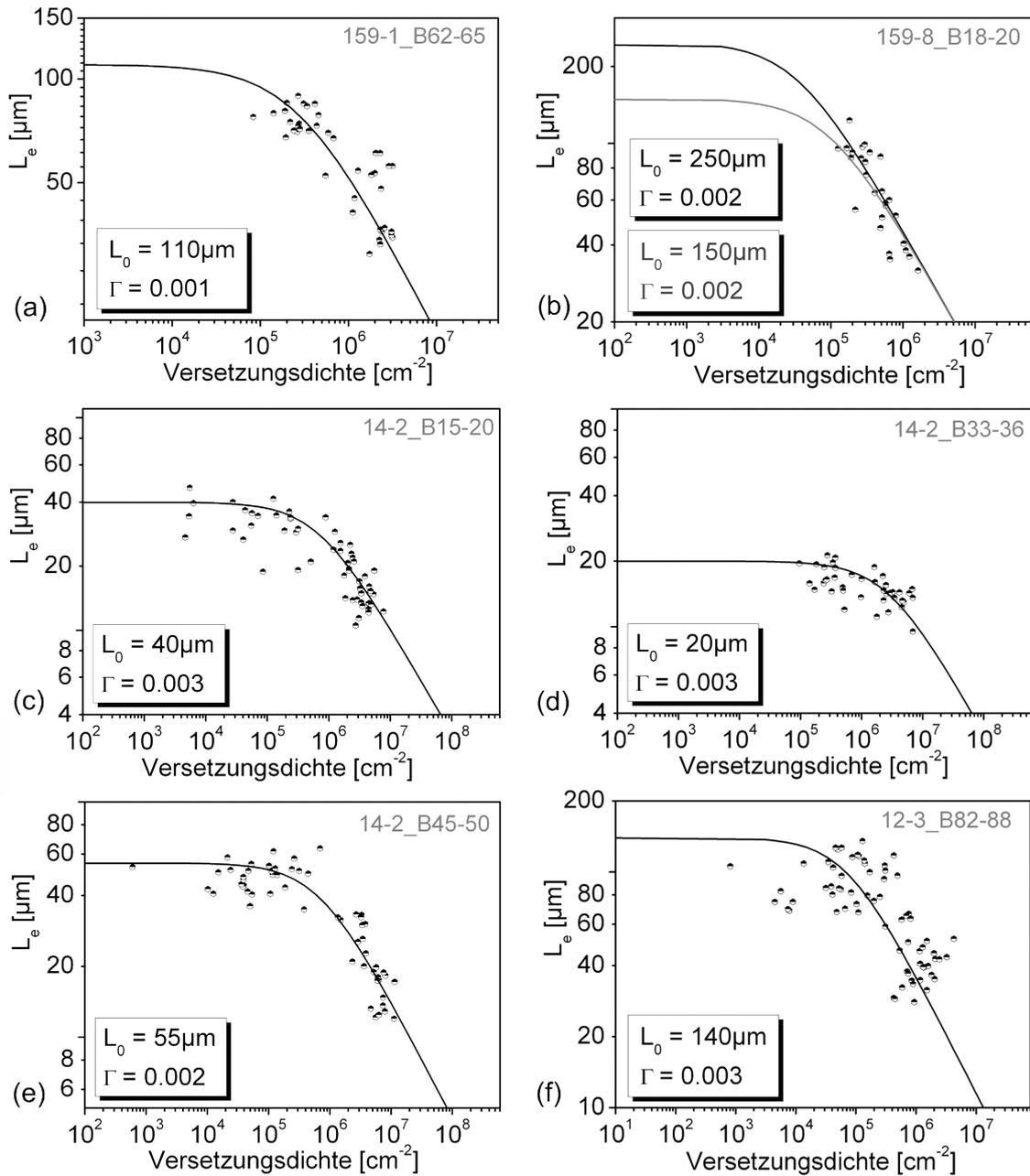


Abbildung 4.29: Bereiche von L_e - ρ - Koordinatenpaaren mit angefitzten Donolato-Kurven.

Bestimmung der Rekombinationsstärke von Versetzungen in EFG-Zellen

Bei der Bestimmung der Rekombinationsstärke der Versetzungen an den prozessierten Solarzellen konnten detaillierte Bereiche untersucht werden, da mit der LBIC-Anlage Ortsauflösungen von bis zu $6 \mu\text{m}$ möglich sind. Bei den hier durchgeführten Messungen wurde eine Ortsauflösung von $12,5 \mu\text{m}$ verwendet. Für die Anpassung der theoretischen Donolato-Kurven kam das von Rinio entwickelte Programm DisCorr zum Einsatz [Rin04].

In Abb. 4.30 ist ein Beispiel für eine, an die experimentell ermittelten IQE - ρ - Koordinatenpaare, angefittete theoretische Donolato-Kurve gezeigt. Im hier untersuchten Bereich ist $\Gamma = 0,0007$ und $L_0 = 268 \mu\text{m}$.

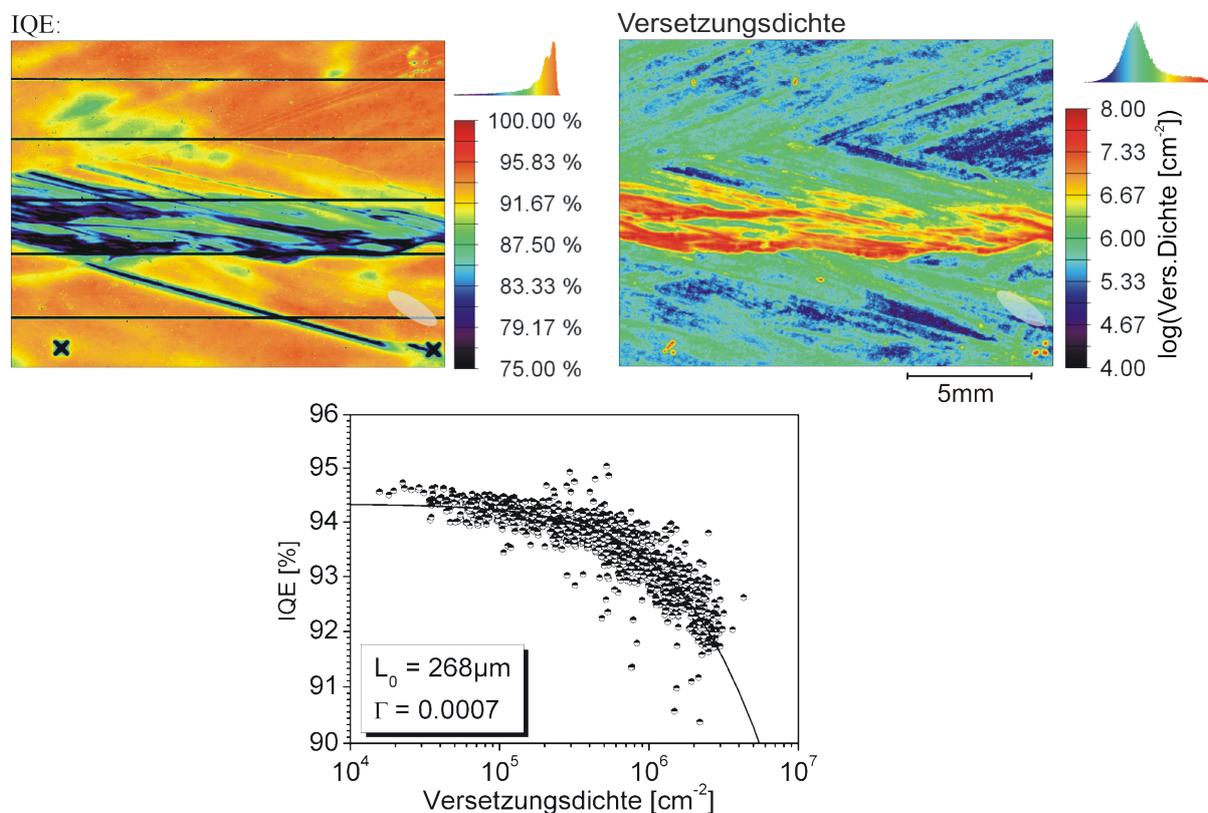


Abbildung 4.30: Topogramm der IQE und Topogramm der Versetzungsdichte einer EFG-Zelle, Ortsauflösung $12,5 \mu\text{m}$, im markierten Bereich (rechts unten) wurde die Donolato-Kurve angefittet. Im unteren linken und rechten Bereich beider Topogramme sind die Laser-Markierungen zu erkennen (Messung: F. Dreckschmidt, TU Freiberg).

Da bei der LBIC-Messung ganze Solarzellen untersucht werden und nicht, wie bei der SPV-Messung, kleine $2 \times 2 \text{ cm}^2$ Proben, konnten hier nicht die Ränder der Probe als Markierungen für die Überführung beider Topogramme in das gleiche Koordinatensystem verwendet werden. Vor der LBIC-Messung wurden die Proben daher Laser-markiert. Diese Markierungen waren sowohl im IQE-Topogramm als auch im Versetzungsdichte-

Topogramm sichtbar. Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden im Rahmen der Diplomarbeit und weiterführenden Untersuchungen von Dreckschmidt gewonnen [Dre05; SDK⁺06].

Die Rekombinationsaktivität der Versetzungen in EFG-Solarzellen variiert zwischen kleiner als 0,0001 und 0,003, genau wie im EFG-Ausgangsmaterial. Der Anteil von „sauberen“ Versetzungen ($\Gamma < 0,0001$), die kaum einen Einfluss auf die Rekombinationseigenschaften des Materials haben, liegt auch bei den EFG-Zellen unter 10 %. L_0 ist nach den Getter- und Passivierungsschritten der Prozessierung deutlich verbessert. Die Hintergrunddiffusionslänge variiert zwischen 100 μm und 300 μm . Geringe L_0 -Werte unter 50 μm treten bei den EFG-Zellen nicht mehr auf. Dies deutet darauf hin, dass der Defekt, welcher L_0 im EFG-Ausgangsmaterial beschränkt, gut getter- und passivierbar ist.

Hier ist allerdings die Verwendung unterschiedlicher Injektionsniveaus bei der SPV- und LBIC-Messung zu beachten. Darauf wird im Verlauf dieses Kapitels noch genauer eingegangen.

Vergleich mit blockgegossenem Silizium

In [Law02] und [Rin04] wurde die Rekombinationsaktivität der Versetzungen in blockgegossenem Baysix[®]-Silizium untersucht. Die in den Arbeiten ermittelten Werte sollen im Folgenden mit denen von EFG-Silizium verglichen werden. In Tabelle 4.3 sind die ermittelten Γ und L_0 -Werte gegenübergestellt. Die Rekombinationsstärke der Versetzungen

Solarmaterial	Γ	L_0 [μm]
EFG-Wafer	< 0,0001 - 0,003	20 - 150 μm
Baysix [®] -Wafer, Blockmitte [Law02]	< 0,0001 - 0,004	60 - 170 μm
Baysix [®] -Wafer, Blockboden [Law02]	0,03	11 μm
EFG-Solarzellen	< 0,0001 - 0,003	100 - 300 μm
Baysix [®] -Solarzellen, Blockmitte [Rin04]	0,003 - 0,015	/
Baysix [®] -Solarzellen, Blockrand [Rin04]	0,006 - 0,06	/

Tabelle 4.3: Vergleich der Rekombinationsstärke der Versetzungen von blockgegossenem Baysix[®]- und EFG-Material.

in EFG-Silizium ist vergleichbar mit an Baysix[®]-Material bestimmten Γ -Werten aus der Blockmitte. Im EFG-Material existieren keine Versetzungen, die hohe Γ -Werte wie die Versetzungen im Bodenbereich von Baysix[®]-Silizium zeigen. Im Bodenbereich des Blockes ist die Rekombinationsstärke ca. eine Größenordnung höher (0,03). Vergleicht man die Rekombinationsaktivität der Versetzungen in EFG-Zellen und Baysix[®]-Zellen aus der Blockmitte, erkennt man, dass Γ für EFG-Material deutlich geringer ist. Hohe Rekombinationsaktivitäten im Bereich von 10^{-2} wurden an EFG-Zellen nicht detektiert.

In Tabelle 4.3 sind außerdem, wenn die Informationen verfügbar waren, die ermittelten

Hintergrunddiffusionslängen gegenübergestellt. An EFG-Wafern bestimmte minimale Werte für die Hintergrunddiffusionslänge unter $50 \mu\text{m}$ wurden für Baysix[®]-Ausgangsmaterial (Blockmitte) nicht detektiert.

Um die mit der SPV-Methode bestimmten Γ und L_0 -Werte an den Wafern mit den mit dem LBIC-Verfahren bestimmten Γ -Werten an den Zellen vergleichen zu können, muss der Einfluss der Lichtleistung beachtet werden. Damit wird sich der folgende Abschnitt beschäftigen.

Injektionsabhängigkeit der Diffusionslänge

Bei der SPV- und der LBIC-Methode wird mit unterschiedlichen Lichtleistungen gearbeitet ($1,5 \cdot 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ vs. 1 W/cm^2). Um zu untersuchen, ob die ermittelten Rekombinationsaktivitäten und Hintergrunddiffusionslängen der Versetzungen für die Wafer und die Zellen vergleichbar sind, wurden von F. Dreckschmidt LBIC-Messungen mit SPV-Injektionsniveau durchgeführt [SDK⁺06]. Es wurden an identischen Punkten für beide Injektionsniveaus Γ und L_0 bestimmt.

Für multikristalline Siliziumsolarzellen ist bekannt, dass sich die Diffusionslänge mit steigendem Injektionsniveau erhöht. Dies ist auch bei geringen Intensitäten (kleiner AM1)¹⁴ beobachtbar. Bei Cz- oder FZ-Silizium tritt der Effekt nur bei hohen Intensitäten des Lichtes auf. In monokristallinem Silizium rekombinieren die Ladungsträger hauptsächlich über Punktdefekte. Der Effekt einer Diffusionslängensteigerung bei relativ niedrigen Injektionsniveaus in polykristallinem Silizium wird einem mit Versetzungen verbundenen Defektniveau zugeschrieben [MTMC84]. Von Ho et al. [HBW77] wurde für EFG-Silizium ein Modell postuliert, bei dem sich in der Bandlücke tiefe positiv geladene Trap-Zustände befinden. Durch die Ladung haben sie einen wesentlich größeren Einfangquerschnitt für Elektronen als für Löcher. Im Dunklen ist die Diffusionslänge komplett von diesen positiv geladenen tiefen Zentren bestimmt. Erhöht sich nun das Injektionsniveau werden die Zustände mehr und mehr mit Elektronen besetzt. Bei AM1-Beleuchtung sind diese Zustände gefüllt. Dadurch wird die Rekombinationsrate der Elektronen verringert und die Lebensdauer und Diffusionslänge erhöht sich. Weiterhin wird in der Arbeit vermutet, dass auf Grund der hohen Defektdichten in EFG-Material die tiefen Trap-Zustände „verschmiert“ sind und dadurch quasikontinuierlich mit einer Gausschen Verteilung in der Bandlücke liegen. In [RBCH78] konnte jedoch gezeigt werden, dass im EFG-Material die Injektionsabhängigkeit sowohl in defektreichen als auch in defektarmen Gebieten auftritt¹⁵. Dies deutet darauf hin, dass nicht die Kristalldefekte verantwortlich sind für die Injektionsabhängigkeit der Diffusionslänge, sondern eine annähernd homogene Verteilung von

¹⁴AM steht für *Air Mass* und bezeichnet die Abschwächung der Sonnenstrahlung durch die Erdatmosphäre. AM1 entspricht dabei der Strahlung auf der Erde, wenn die Sonne genau im Zenit steht (Injektionsniveau ca. 10 mW/cm^2).

¹⁵Bei blockgeossenem Silizium ist die Injektionsabhängigkeit der Diffusionslänge unterschiedlich für das Korninnere und für Korngrenzen, wahrscheinlich durch Segregation von chemischen Verunreinigungen zu den Korngrenzen hin.

Verunreinigungen. Die in der vorliegenden Dissertation gezeigte starke Variation der Hintergrunddiffusionslänge deutet jedoch darauf hin, dass die Verunreinigungen inhomogen in den EFG-Wafern verteilt sind.

In Abb. 4.31 ist der Quotient zwischen der IQE, die mit einer Lichtleistung von 1 W/cm^2 gemessen wurde und der IQE bei $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ in Abhängigkeit von der Versetzungsdichte gezeigt. Wie erwartet steigt die IQE (und damit die Diffusionslänge) mit steigendem

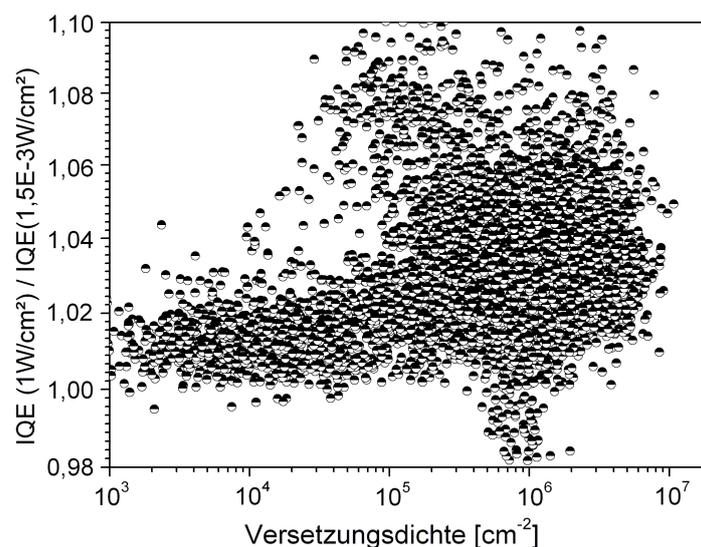


Abbildung 4.31: Änderung der IQE bei verändertem Injektionsniveau in Abhängigkeit von der Versetzungsdichte, ein Wert von 1 entspricht keiner Änderung (Messung: F. Dreckschmidt, TU Freiberg).

Injektionsniveau. Aus der Abbildung wird deutlich, dass die IQE auch in versetzungsarmen Gebieten steigt. Dies ist in Übereinstimmung mit der Arbeit von Rao et al. [RBCH78]. In EFG-Silizium sind also nicht allein Versetzungen und Korngrenzen oder Verunreinigungen an den Kristalldefekten verantwortlich für die Diffusionslängensteigerung bei erhöhtem Injektionsniveau, sondern weitere Defekte spielen eine Rolle.

Der Einfluss des veränderten Injektionsniveaus auf Γ und L_0 ist in Tabelle 4.4 gezeigt. Bei Erniedrigung des LBIC-Injektionsniveaus auf die SPV-Injektionsdichte erhöhen sich die ermittelten Γ -Werte im Mittel um 36 %. Eine maximale Steigerung von 70 % wurde detektiert. Die Hintergrunddiffusionslänge sinkt dagegen im Mittel um 20 % mit einer maximalen Erniedrigung von 34 %.

Will man also die mit der SPV- und der LBIC-Methode ermittelten Γ - und L_0 -Werte für EFG-Wafer und Zellen vergleichen, müssen die mit dem SPV-Verfahren bestimmten Rekombinationsstärken um ca. 40 % erniedrigt werden. Die Hintergrunddiffusionslänge muss für den Vergleich mit den an Solarzellen bestimmten L_0 -Werten ca. 20 % erhöht werden.

Betrachtet man nach diesen Ausführungen noch einmal Tabelle 4.3, wird deutlich, dass die Rekombinationsstärke der Versetzungen in den Zellen höher ist (ca. 40 %). Die Ver-

LBIC-Messung mit SPV-Injektionsniveau ($1,5 \cdot 10^{-3} \text{ W/cm}^2$)			
Γ		L_0	
mittlere Änderung	maximale Änderung	mittlere Änderung	maximale Änderung
+ 36 %	+ 70 %	- 20 %	- 34 %

Tabelle 4.4: Mittlere und maximale Änderung der Rekombinationsstärke der Versetzungen und der Hintergrunddiffusionslänge bei Verminderung des Injektionsniveaus von 1 W/cm^2 auf $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ W/cm}^2$.

setzungen im EFG-Material werden also durch die Prozessierung rekombinationsaktiver. Wie bereits in Kapitel 2.2.1 erläutert, können Versetzungen durch die veränderte Gitterstruktur und das sie umgebende Spannungsfeld als Senken für Verunreinigungen wirken. Während der Hochtemperaturschritte der Prozessierung diffundieren dadurch z.B. Übergangsmetalle zu den Versetzungen und erhöhen deren Rekombinationsaktivität. Allerdings ist die Erhöhung der Rekombinationsaktivität der Versetzungen in EFG-Silizium weniger stark als in blockgegossenem Material, die Größenordnung der Γ -Werte ändert sich durch den Solarzellenprozess nicht. Die Rekombinationsaktivität der Versetzungen in Baysix[®]-Silizium erhöht sich dagegen durch die Prozessierung um bis zu eine Größenordnung (Tabelle 4.3).

4.4.4 Diskussion

Die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger in den EFG-Wafern schwankt zwischen $< 20 \mu\text{m}$ und $150 \mu\text{m}$. Dabei grenzen in Wachstumsrichtung ausgedehnte Bereiche hoher und niedriger Diffusionslänge aneinander. Sowohl die Konzentration des gelösten Kohlenstoffes als auch die Diffusionslänge schwanken in einer streifenförmigen Struktur.

Versetzungen verschlechtern die elektrischen Eigenschaften des EFG-Materials. In Gebieten mit Versetzungsdichten von $10^7 / \text{cm}^2$ hat L_e Werte unter $20 \mu\text{m}$. Dabei besteht jedoch keine direkte Korrelation zwischen L_e und ρ , da in den EFG-Wafern teilweise auch in Gebieten mit geringen Versetzungsdichten Diffusionslängen unter $50 \mu\text{m}$ auftreten. Dies deutet auf weitere rekombinationsaktive Defekte hin.

Stark verzwilligte Bereiche in den EFG-Wafern zeigen die höchsten L_e -Werte von bis zu $150 \mu\text{m}$. Die Zwillinge haben also einen positiven Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften des Materials.

Es besteht keine Korrelation zwischen der Konzentration des gelösten Kohlenstoffes und der Diffusionslänge der Minoritäten. Bereiche hoher C_s -Konzentration und hoher bzw. niedriger L_e haben zwar annähernd die gleiche laterale Ausdehnung, der Einfluss der Versetzungsdichte auf die Diffusionslänge ist jedoch der bestimmende Faktor.

Die Rekombinationsaktivität der Versetzungen im EFG-Ausgangsmaterial schwankt zwi-

schen $< 0,0001$ und $0,003$. Diese Werte sind vergleichbar mit Rekombinationsstärken von Versetzungen in der Blockmitte von Baysix[®]-Silizium. Um eine Größenordnung höhere Γ -Werte, wie sie am Blockboden von Baysix[®]-Material ermittelt wurden, treten in EFG-Wafern nicht auf.

Durch die EFG-Solarzellenprozessierung und die damit verbundenen Hochtemperatur- und Passivierungsschritte werden die Versetzungen rekombinationsaktiver. Dabei erhöht sich Γ um ca. 40 %, bei blockgegossenem Solarsilizium steigt die Rekombinationsaktivität der Versetzungen um bis zu eine Größenordnung. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit einer Arbeit von Rinio et al. [RZB05], wo der Einfluss der Solarzellenprozessierung auf die Rekombinationsaktivität der Versetzungen an blockgegossenem Silizium untersucht wurde. Hier zeigte sich, dass während der Temperschritte die Rekombinationsaktivität auf Grund von Verunreinigungsgettern an den Versetzungen deutlich steigt. Durch die Wasserstoffpassivierung sinkt Γ wieder, die Versetzungen sind jedoch rekombinationsaktiver als im Ausgangsmaterial.

Die Versetzungen in EFG-Silizium werden also durch die Prozessierung verschlechtert, das Volumen des Materiales verbessert sich dagegen deutlich. Die in den EFG-Wafern ermittelten Hintergrunddiffusionslängen variieren zwischen ca. $20 \mu\text{m}$ und $150 \mu\text{m}$. Diese Inhomogenität von L_0 deutet auf eine nicht-homogene Verteilung eines oder mehrerer Defekte hin, welche die Diffusionslänge in den Ausgangswafern, zusätzlich zu den Versetzungen, beschränken. Durch die Getter- und Passivierungsschritte während der Prozessierung steigen die L_0 -Werte auf $100 - 300 \mu\text{m}$. Die im Ausgangsmaterial detektierten „schlechten“ Bereiche mit Hintergrunddiffusionslängen unter $20 \mu\text{m}$ werden also durch den Solarzellenprozess deutlich verbessert. Der vermutete Defekt scheint also gut getter- und passivierbar zu sein.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Diffusionslänge in den EFG-Ausgangswafern teilweise sehr gering ist. Da schlechte Bereiche den Wirkungsgrad von Solarzellen begrenzen, wären so niedrige L_e -Werte nicht ausreichend zur Herstellung wettbewerbsfähiger Solarzellen. Die Diffusionslänge verbessert sich jedoch deutlich während der Solarzellenprozessierung. Betrachtet man die erhöhte Rekombinationsaktivität der Versetzungen in den EFG-Solarzellen, kann die Erniedrigung des elektrischen Einflusses der Versetzungen als Ursache ausgeschlossen werden. Vielmehr verbessern sich die Volumen-Rekombinationseigenschaften des EFG-Materiales. Dies deutet, neben der starken Schwankung von L_0 sowohl in den Wafern als auch in den Zellen, darauf hin, dass Volumendefekte existieren, die die elektrischen Eigenschaften von EFG-Silizium beschränken. Auch die Injektionsabhängigkeit der Diffusionslänge von der Beleuchtungsstärke, die bei EFG-Silizium auch in versetzungsarmen Gebieten auftritt, zeigt die Existenz von Volumendefekten.

Auf Grund des weit über der Löslichkeit im EFG-Material eingebauten Kohlenstoffes wird vermutet, dass der Volumendefekt Kohlenstoff enthält.

4.5 HRXRD - Röntgenographische Untersuchung der Mikrostruktur

Mit dem SIRM-Verfahren konnten im EFG-Material keine Ausscheidungen größer 60 nm detektiert werden. Um herauszufinden, ob sich während des EFG-Ziehvorganges in den Bändern Präzipitate kleiner 60 nm bilden, wurden HRXRD-Messungen durchgeführt. Mit Hilfe dieses Verfahrens können sehr kleine Ausscheidungen nachgewiesen werden [PHB04], da diese, sowohl kohärent als auch inkohärent eingebaut, lokal das Siliziumgitter verzerren.

Einen deutlichen Einfluss auf die Beugungsbilder haben jedoch auch Versetzungen und Korngrenzen, da diese lokal das Gitter verkippen und ebenfalls die Netzebenenabstände verändern. Da EFG-Silizium jedoch, neben den Zwillingen, nur sehr wenige Korngrenzen aufweist und die Oberfläche nahezu homogen eine 110-Orientierung aufweist, kann man die HRXRD-Methode anwenden.

In diesem Kapitel werden die Beugungsbilder von EFG-Proben mit unterschiedlicher Defektstruktur gezeigt und diskutiert. Aus den Beugungsbildern wird die theoretische Versetzungsdichte abgeschätzt und mit der experimentell ermittelten verglichen.

4.5.1 Aufnahme und Auswertung der Beugungsbilder

Für die Aufnahme der Reciprocal Space Maps wurden die EFG-Proben beidseitig poliert und hiernach 1 min Secco-geätzt. Die angeätzte Oberfläche hat keinen Einfluss auf die Beugung der Röntgenstrahlung, da die Beugung an Netzebenen im Volumen der Probe erfolgt. Im Probenhalter wird die Probe mit einer Lochblende (Durchmesser ca. 1 cm) von oben fixiert. Dieser Bereich wurde für die nachfolgende Bestimmung der Versetzungsdichte markiert. Um den Reflex der (110)-Netzebenen zu finden, wurde der Analysatorkristall aus dem Strahlengang entfernt und der Detektor auf den doppelten Bragg-Winkel des (220)-Reflexes der nahezu (110)-orientierten Oberfläche eingestellt. Um die (110)-Netzebenen zu untersuchen, wird der (220)- oder (440)-Reflex verwendet, da der (110)-Reflex einen Strukturfaktor von null hat und ausgelöscht ist. Da die Oberfläche leicht von der (110)-Orientierung abweichen kann, wurde, bei gleichzeitiger Rotation der Probe, eine Rockingkurve aufgenommen, siehe Kap. 3.4.3. Nach gefundenem Bragg-Reflex wurde der Analysatorkristall wieder in den Strahlengang eingebracht und hiernach in einem kleinen Winkelbereich um den reziproken Gitterpunkt die horizontale und azimuthale Intensitätsverteilung (RSM) aufgenommen. Bei bekanntem Strahldurchmesser, der durch die Divergenzblenden im Strahlengang definiert ist und bekanntem Einfallswinkel des Röntgenstrahls kann die beleuchtete Fläche berechnet werden. In diesem Bereich wurde nachfolgend lichtmikroskopisch die Versetzungsdichte ermittelt. Die vermessene Fläche betrug, je nach Einfallswinkel des Röntgenstrahls, ca. 1 mm².

Um die RSM's beurteilen zu können, wurden sie mit dem RSM einer monokristallinen FZ-Probe verglichen, siehe Abb. 4.32. Das RSM zeigt eine schmale Intensitätsverteilung

im reziproken Raum. Die sternförmige Struktur ist ein instrumenteller, mit der Dispersion verbundener, Effekt, der durch die Verwendung des Monochromators und Analysators entsteht [SSBT04].

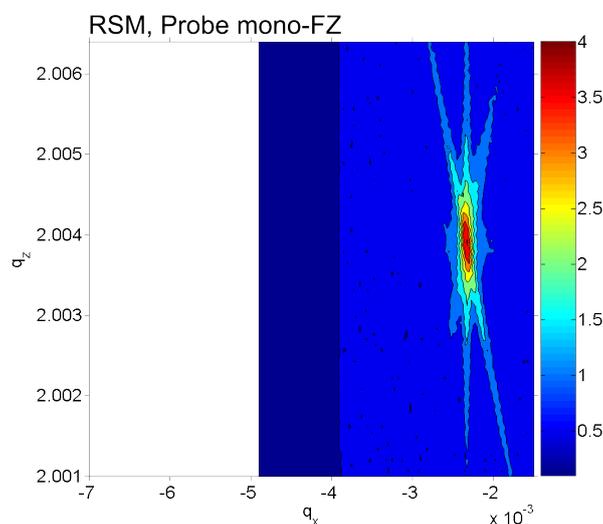


Abbildung 4.32: Reciprocal Space Map (RSM) einer monokristallinen FZ-Probe, Oberflächenorientierung (111).

Eine Auswahl an Reciprocal Space Maps von EFG-Proben mit zugehöriger Versetzungsdichte ist in Abb. 4.33 gezeigt. Um die RSM's vergleichen zu können, ist die Skalierung der q_x und q_z -Achse bei allen Abbildungen gleich der Skalierung der monokristallinen FZ-Probe in Abb. 4.32. Die hier gezeigten RSM's stellen einen kleinen Ausschnitt der durchgeführten Untersuchungen dar. Mit den vorgestellten Messungen sollen die verschiedenen Kornstrukturen des EFG-Siliziums diskutiert werden. Wie in Abb. 4.33 zu erkennen, weist jedes RSM eine andere Struktur auf. In Abb. 4.34 ist die typische Defektstruktur in den vermessenen Bereichen gezeigt.

Das RSM in Abb. 4.33 (a) ist innerhalb des vermessenen Winkelbereiches in q_x -Richtung stark aufgeweitet. Auch in q_z -Richtung besteht eine geringe Verbreiterung, verglichen mit der monokristallinen FZ-Probe. Die Versetzungsdichte im untersuchten Bereich ist gering (Mittelwert ca. $5 \cdot 10^4/\text{cm}^2$), allerdings liegen in dem Gebiet Zwillinge vor (Dichte ca. 300/mm). In den Zwillingskorn Grenzen befanden sich teilweise Versetzungen. Die starke Verbreiterung in q_x -Richtung spricht für eine Verkipfung der kristallinen Bereiche. Im RSM sind drei Maxima zu erkennen, die eine nur geringe Winkeldifferenz haben (Abstand ca. $0,02^\circ$). Diese drei Maxima entsprechen 3 Kornorientierungen. Zwillingskorn Grenzen als Ursache für die Verkipfung können ausgeschlossen werden, da bei Zwillingen der Winkel zwischen den beiden Kristalliten wesentlich größer ist. Ob die Versetzungen das Beugungsbild erklären können, wird weiter unten betrachtet.

Abb. 4.33 (b) zeigt das RSM eines Bereiches, der sich nahezu einkristallin verhält. Hier ist sowohl in q_x -Richtung als auch q_z -Richtung nur eine sehr leichte Verbreiterung zu erkennen

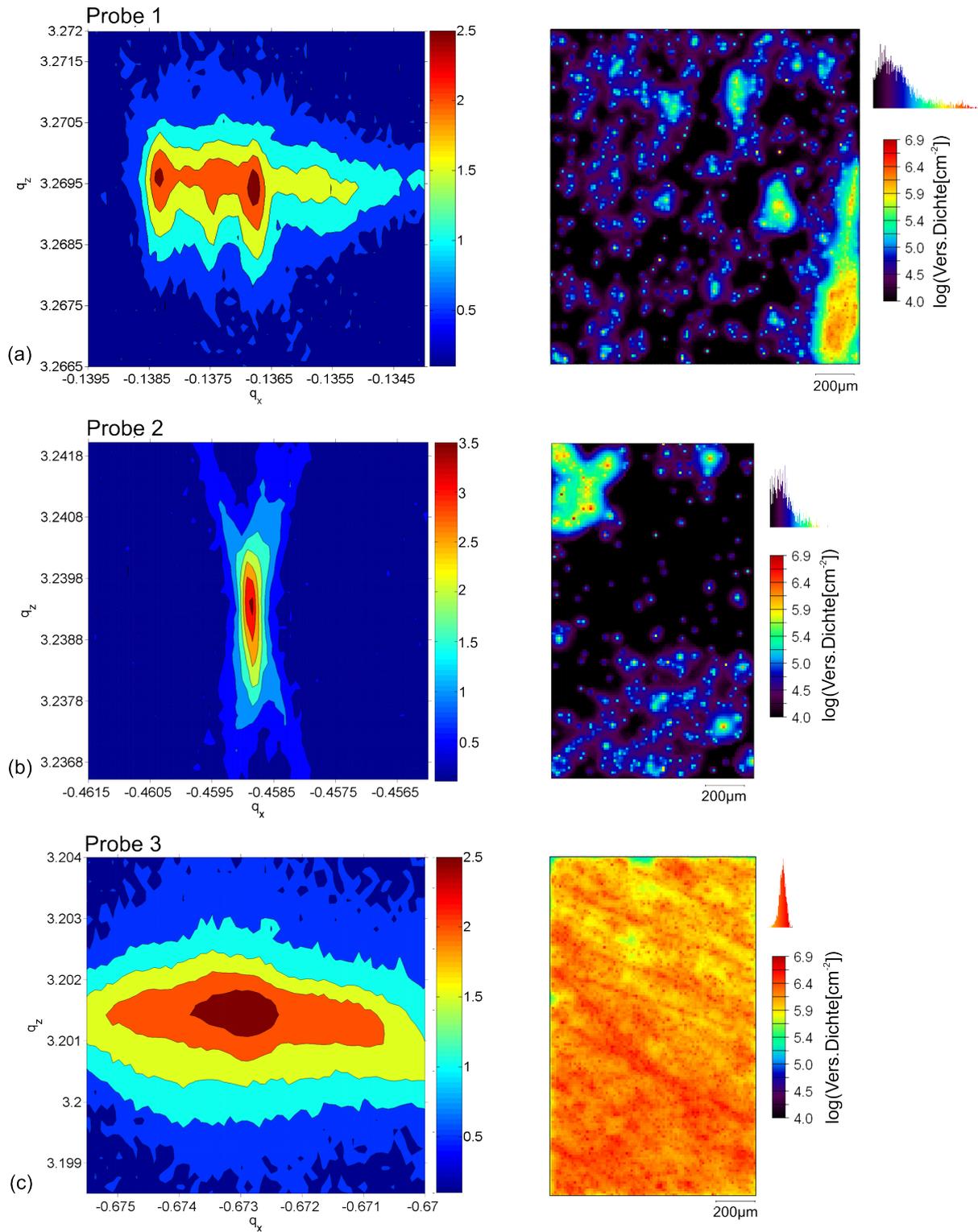


Abbildung 4.33: Reciprocal Space Maps von EFG-Proben. Im rechten Teil der Abbildung sind die in den untersuchten Bereichen bestimmten Versetzungsdichten gezeigt.

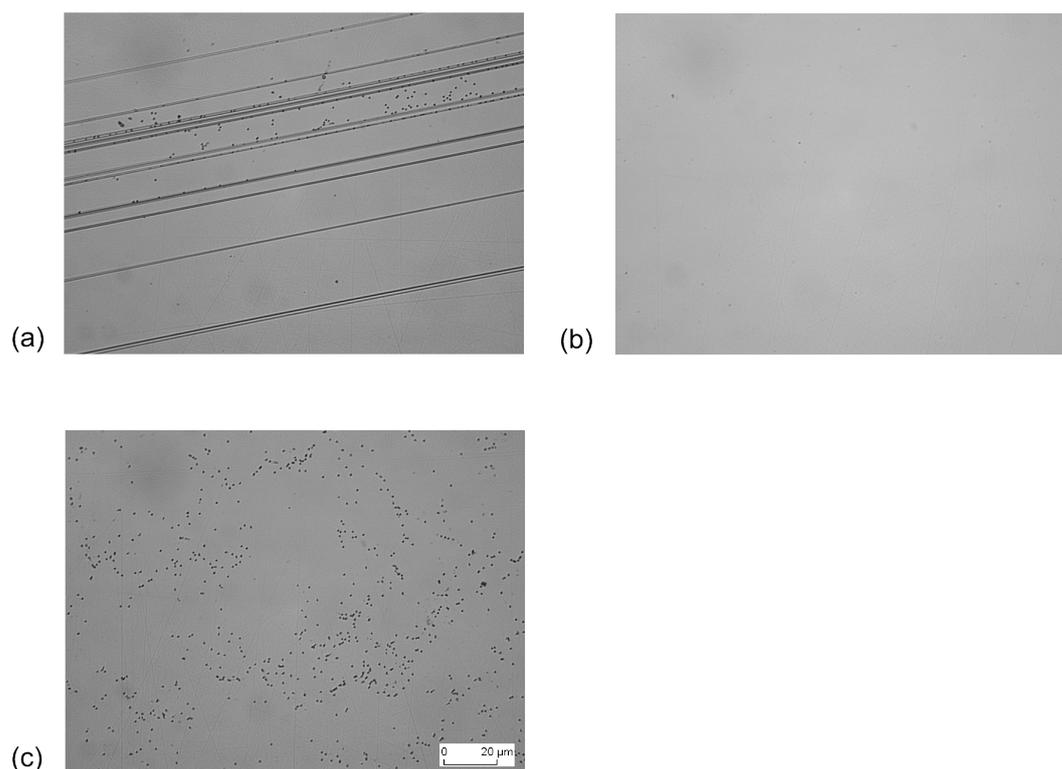


Abbildung 4.34: Typische Defektstruktur der Bereiche, in denen die in Abb. 4.33 dargestellten Reciprocal Space Maps und die Versetzungsdichte-Topogramme aufgenommen wurden.

(verglichen mit der mono-FZ-Probe in Abb. 4.32). Im untersuchten Bereich liegen keine Zwillingskorngrenzen und die Versetzungsdichte ist gering (Mittelwert ca. $1 \cdot 10^4/\text{cm}^2$).

In Abb. 4.33 (c) ist das RSM eines Bereiches gezeigt, der eine hohe Dichte von Versetzungen aufweist (Mittelwert ca. $2 \cdot 10^6/\text{cm}^2$), siehe Abb. 4.34 (c). Das RSM ist in q_x -Richtung stark verbreitert. Hier treten in q_x -Richtung weitere Maxima auf, die auf Grund der gewählten Skalierung nicht sichtbar sind (siehe ω -Scan in Abb. 4.35, Winkeldifferenz ca. $0,12^\circ$). In den Mikroskopbildern sind zwar keine Korngrenzen zu erkennen, die Anordnung der Versetzungen weist jedoch teilweise Strukturen auf, die als Vorstufen von Kleinwinkelkorngrenzen betrachtet werden können. Auch in dem hier untersuchten Gebiet befanden sich mit Versetzungen dekorierte Zwillingskorngrenzen (in Abb. 4.34 (c) nicht gezeigt).

Vergleich der Verkipfung der Kristallite mit der Versetzungsdichte

Um herauszufinden, ob sich die beobachtete Winkeldifferenz durch die Versetzungsdichte erklären lässt, soll nachfolgend die theoretische Versetzungsdichte in den untersuchten Bereichen abgeschätzt werden. Aus der Winkeldifferenz des RSM's in q_x -Richtung, also aus der Verkipfung der Kristallite, lässt sich mit Gleichung 4.1 der mittlere Abstand l der

Versetzungen im untersuchten Bereich abschätzen:

$$\tan \frac{\Delta\omega}{2} = \frac{|\vec{b}|}{2l} \quad (4.1)$$

Hier ist $\Delta\omega$ die Winkeldifferenz und \vec{b} der Burgers-Vektor der Versetzungen. In Abb. 4.35 ist der aus den RSM's von Abb. 4.33 (a) und Abb. 4.33 (c) extrahierte ω -Scan gezeigt. Für die Abschätzung wird davon ausgegangen, dass alle Versetzungen vom 60° -Typ sind¹⁶.

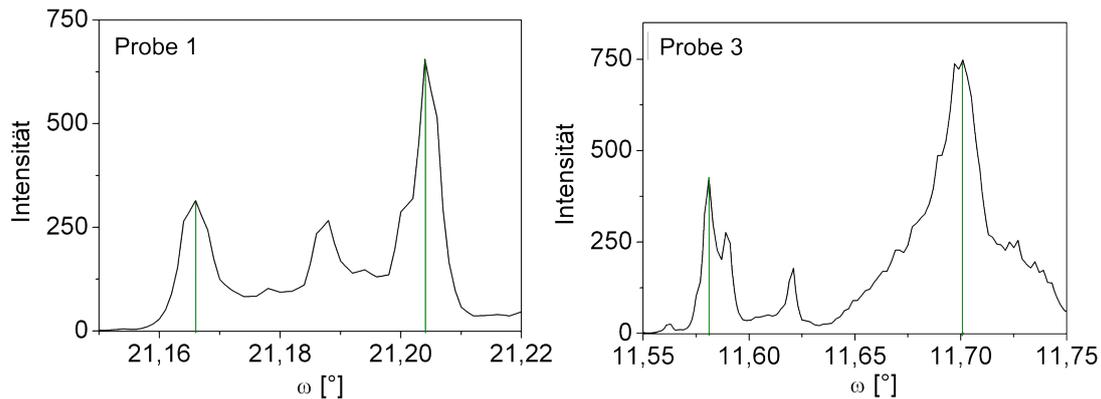


Abbildung 4.35: Aus den RSM's von Abb. 4.33 (a) und Abb. 4.33 (c) extrahierte ω -Scans.

Weiterhin wird für die Berechnung der theoretischen Versetzungsdichte die Winkeldifferenz der Hauptmaxima verwendet (siehe Abb. 4.35). Aus den den Diagrammen entnommenen Winkeldifferenzen lässt sich der mittlere Abstand der Versetzungen berechnen und hieraus die Versetzungsdichte abschätzen, siehe Tabelle 4.5. Die so ermittelte Versetzungsdichte

Probe	$ \vec{b} $ [nm]	$\Delta\omega$ [Grad]	l [nm]	ρ [cm ⁻²]	
				theoretisch (aus RSM)	experimentell
Probe 1	0,384	0,038	578,93	$3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^4$
Probe 3	0,384	0,129	170,54	$3 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^6$

Tabelle 4.5: Abschätzung des mittleren Abstandes der Versetzungen in den mit HRXRD untersuchten Gebieten und Vergleich der theoretisch abgeschätzten Versetzungsdichte mit der experimentell ermittelten mittleren Versetzungsdichte.

stimmt nicht mit den experimentell bestimmten Versetzungsdichten überein. Versetzungen mit Abständen im Nanometerbereich könnten im Mikroskopbild nicht mehr als getrennte Objekte identifiziert werden. Solch geringe Versetzungsabstände können in Kleinwinkelkorngrenzen auftreten. Kleinwinkelkorngrenzen wurden jedoch in den untersuchten Gebieten nicht detektiert. Allerdings sind bei Probe 3 Vorstufen von Kleinwinkelkorngrenzen zu

¹⁶ 60° -Versetzungen dissoziieren in eine 30° - und eine 90° -Versetzung. Rechnet man mit einer Hälfte 30° und einer Hälfte 90° -Versetzungen, ergeben sich analoge Werte für den mittleren Abstand der Versetzungen.

erkennen. Hier sind die Versetzungen linienartig, mit Abständen von ca. $5 \mu\text{m}$, angeordnet. Bezieht man bei Probe 1 das mittlere schwächere Maximum mit ein (siehe Abb. 4.35, $\Delta\omega=0,022$), ergibt sich ein mittlerer Abstand der Versetzungen von 1300 nm und eine Versetzungsdichte von ca. $6 \cdot 10^7/\text{cm}^2$. Auch dieser Wert stimmt nicht mit der experimentell bestimmten Versetzungsdichte überein ($5 \cdot 10^4/\text{cm}^2$).

Die lichtmikroskopisch ermittelten Versetzungsabstände bei den untersuchten Proben betragen ca. $10 \mu\text{m}$. Verwendet man Gleichung 4.1 und schätzt für diesen Abstand $\Delta\omega$ ab, ergibt sich ein Wert von $0,002^\circ$. Dieser Wert ist eine Größenordnung kleiner als die röntgenographisch ermittelten Winkeldifferenzen der Kristallite (siehe Tabelle 4.5). Der Effekt der experimentell ermittelten Versetzungsdichten ist also in den RSM's nur als Verbreiterung des Hauptmaxima zu erkennen.

Bei beiden hier betrachteten Proben gibt es Zwillingskorngrenzen, die mit Versetzungen dekoriert sind, siehe Abb. 4.34 (a). Die Versetzungen in den Korngrenzen haben einen Abstand von ca. $3 \mu\text{m}$. Durch Versetzungen in Zwillings Ebenen könnte die Verkipfung möglicherweise erklärt werden, da diese von der automatischen Objekterkennung der Mikroskopsoftware nicht gezählt werden und somit die wahre Versetzungsdichte unterschätzt wird. Allerdings wurden mit Versetzungen dekorierte Zwillingskorngrenzen in den untersuchten Bereichen nur selten beobachtet, so dass diese kaum eine Differenz von bis zu vier Größenordnungen zwischen der aus den ω -Scans abgeschätzten und experimentell ermittelten Versetzungsdichten erklären können.

Beim Vergleich der anhand von Durchstoßpunkten von Versetzungen durch die Oberfläche ermittelten experimentellen Versetzungsdichte und der aus den ω -Scans abgeschätzten Versetzungsdichte muss beachtet werden, dass möglicherweise nicht alle Versetzungslinien zur Oberfläche laufen. Die Versetzungslinien können, je nach Burgers-Vektor, teilweise sehr schräg oder parallel zur Oberfläche liegen. Außerdem können sich Versetzungen zu Ringen schließen. Diese werden lichtmikroskopisch nicht detektiert. Die mittels Auszählen am Mikroskop ermittelte Versetzungsdichte unterschätzt die „tatsächliche“ Versetzungsdichte aber maximal um einen Faktor 2 [Möl07]. Hiermit kann die Abweichung um mehrere Größenordnungen somit ebenfalls nicht erklärt werden.

Mit Hilfe von Gleichung 4.2 lässt sich die Eindringtiefe x_e abschätzen, bei dem die Röntgenstrahlung in der Probe auf den $1/e$ -ten Teil abgefallen ist [ITF62].

$$x_e = \frac{\sin \omega}{2\mu} \quad (4.2)$$

Die Gleichung gilt für eine symmetrische Anordnung, d.h. für $\omega=\Theta$. Da die Proben zum Finden des Reflexes der (110)-Netzebenen nur um kleine Winkel verkippt wurden, kann die Gleichung näherungsweise verwendet werden. Der lineare Schwächungskoeffizient μ beträgt für Silizium und Verwendung der Kupfer- $K_{\alpha 1}$ -Linie $148,5 \text{ cm}^{-1}$. Somit ergibt sich, in Abhängigkeit von ω , für Probe 1 eine Eindringtiefe des Röntgenstrahls von ca. $12 \mu\text{m}$ und für Probe 3 eine Eindringtiefe von ca. $6 \mu\text{m}$. In einem durchstrahlten Volumen von ca. $1 \text{ mm}^2 \times 0,01 \text{ mm}$ tragen also alle enthaltenen Versetzungen zum Beugungsbild bei.

4.5.2 Diskussion

Die HRXRD-Methode wurde eingesetzt, um möglicherweise im EFG-Material vorhandene Präzipitate zu detektieren. Das Verfahren lieferte jedoch keine Hinweise auf Ausscheidungen. Präzipitate würden, sowohl kohärent als auch inkohärent eingebaut, auf Grund des veränderten Gitterabstandes ein zweites Maxima im RSM erzeugen, das in q_z -Richtung verschoben wäre.

Das RSM eines zwillingsfreien Bereiches mit geringer Versetzungsdichte (Abb. 4.33 (b)) zeigt eine schwache Verbreiterung in q_z -Richtung. Dies kann aber mit der Veränderung des Netzebenenabstandes auf Grund von Versetzungen erklärt werden. Die anderen vorgestellten Beispiele zeigen eine Verkippung der Kristallite um einen sehr kleinen Winkelbetrag. Diese Verkippung wurde auch bei einem Großteil der anderen, hier nicht vorgestellten, aufgenommenen RSM's beobachtet. Die anhand der Verkippung abgeschätzte Versetzungsdichte stimmt nicht mit der experimentell ermittelten überein.

Die Ursache für diese Verkippung konnte im Rahmen der Arbeit nicht vollständig geklärt werden. Durch in den Zwillingskorngrenzen liegende und mit der automatischen Objekterkennung des Mikroskops nicht detektierte Versetzungen können die experimentell ermittelten Werte zu gering ausfallen. Der Effekt der Aufspaltung der RSM's trat allerdings auch auf, wenn im untersuchten Gebiet keine Zwillingskorngrenzen lagen. Weiterhin ist es möglich, dass, bei schräg oder parallel zur Oberfläche laufenden Versetzungslinien, die Versetzungsdichte lichtmikroskopisch teilweise unterschätzt wird. Beide Effekte können jedoch keine Abweichung um bis zu 4 Größenordnungen erklären.

Bei der HRXRD-Methode muss beachtet werden, dass die beobachteten und oben beschriebenen Effekte der Kornstruktur den Effekt von Ausscheidungen im Material überdecken könnten. Im untersuchten Bereich der Abb. 4.33 (b), in dem sich keine Zwillingskorngrenzen befanden und die Versetzungsdichte relativ gering war, liegen jedoch offensichtlich keine Präzipitate vor.

Geht man davon aus, dass sich der Kohlenstoff im EFG-Material in Form von atomaren Agglomeraten, vergleichbar mit den in monokristallinem Silizium bekannten Swirl-Defekten, ausscheidet, ist fraglich, ob man die Präzipitate mit HRXRD nachweisen könnte. Bei Agglomeraten aus 10 - 50 Kohlenstoffatomen kann man von einem kohärenten Einbau in die Siliziummatrix ausgehen. Aus energetischen Gründen wäre der Gitterabstand in Richtung Gitterabstand Si verschoben, so dass kaum eine Aufweitung in q_z -Richtung auftreten würde. Es ist bekannt, dass undekorierte Swirl-Defekte in monokristallinem FZ-Silizium keine Spannungen in der Matrix erzeugen [Kol83].

Der Einbau einer monokristallinen Ebene SiC in einigen Zwillingskorngrenzen wäre im Beugungsbild ebenfalls nicht zu sehen. Auch hier ist davon auszugehen, dass die Gitterkonstante der SiC-Schicht in Richtung der Silizium-Gitterkonstante verschoben ist, deshalb ist keine Aufweitung der RSM's in q_z -Richtung zu erwarten. Auch die Orientierungsbeziehung zwischen den Kristalliten ändert sich durch den Einbau nicht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Methode keinen Nachweis über Präzipitate im EFG-Material lieferte. Trotzdem können sich im Volumen des EFG-Siliziums Kohlenstoffausscheidungen befinden. Hierbei handelt es sich dann allerdings um atomare Agglomerate von wenigen Kohlenstoffatomen, die das Gitter kaum verspannen und die vergleichbar sind mit den aus FZ-Silizium bekannten Swirl-Defekten.

4.6 Gesamtkohlenstoffgehalt der EFG-Proben

Die Konzentration an gelöstem Kohlenstoff im EFG-Material ist bekannt. Mit einem Mittelwert von ca. $9 \cdot 10^{17}$ At/cm³ liegt sie über der Gleichgewichtslöslichkeit am Schmelzpunkt. Um herauszufinden, ob Kohlenstoffpräzipitate in EFG-Silizium existieren, wurde nach Verfahren gesucht, den Gesamtkohlenstoffgehalt der Proben zu bestimmen. Bestünde eine Differenz zwischen der Konzentration an gelöstem Kohlenstoff und der Gesamtkohlenstoffkonzentration, wäre dies ein Zeichen für Ausscheidungen im Material.

Zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes kamen zwei Verfahren zum Einsatz. Am Forschungszentrum Jülich (Zentrale Abteilung für Chemische Analysen) wurde das EFG-Silizium einer Gesamtverbrennungsanalyse unterzogen. Weiterhin wurde an der Bundesanstalt für Materialforschung (BAM) in Berlin versucht, den Gesamtkohlenstoffgehalt der EFG-Proben mit Photonenaktivierungsanalyse (PAA) zu bestimmen. Diese Methode ist weniger anfällig für Oberflächenverschmutzungen der Proben, da das Material nach der Aktivierung geätzt wird. Kohlenstoff enthaltender Staub, der nach der Ätze auf die Probe gelangt, hat keinen Einfluss auf die Abklingkurve, da dieser Kohlenstoff nicht aktiviert ist.

4.6.1 Verbrennungsanalyse

Die Gesamtverbrennungsanalysen wurden am Forschungszentrum Jülich (Zentrale Abteilung für chemische Analysen) durchgeführt. Im Laufe der Untersuchungen wurde am FZ Jülich eine neue Verbrennungsanlage angeschafft. Deshalb soll in diesem Abschnitt zwischen Untersuchungen mit der alten Gesamtverbrennungsanlage (Leco CS-344) und der neuen Anlage (Leco CS-600) unterschieden werden. In Tabelle 4.6 sind die ermittelten Gesamtkohlenstoffkonzentrationen gezeigt. Dabei wurde für jede Messung eine Einwaage von ca. 100 mg verwendet. An jeder Probe wurden mindestens fünf Bestimmungen durchgeführt.

Bei den älteren Untersuchungen, vor dem Wechsel des Leco-Systems, wurde bei den ungeätzten EFG-Wafern, mit Dendrutschicht auf der Oberfläche, eine mittlere Gesamtkohlenstoffkonzentration von $4,5 \cdot 10^{18}$ At/cm³ bestimmt. Bei den kommerziell geätzten Proben wurde eine mittlere Gesamt-C-Konzentration von $3 \cdot 10^{18}$ At/cm³ ermittelt, mit maximalen Werten von $5 \cdot 10^{18}$ At/cm³. Bei den industriell von Schott geätzten Proben ist nur noch eine minimale Bedeckung mit Dendriten vorhanden, deshalb wurde vermutet, dass auf Grund des Unterschiedes zwischen dem mit FTIR bestimmten gelösten Kohlenstoffes

EFG-Material	N_C [At/cm ³]		
	Minimum	Maximum	Mittelwert
Alte Anlage, Leco CS-344			
ungeätzte EFG-Proben	$(3,0 \pm 0,5) \cdot 10^{18}$	$(6,0 \pm 1,0) \cdot 10^{18}$	$(4,6 \pm 1,0) \cdot 10^{18}$
kommerzielle EFG-Proben	$(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{18}$	$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{18}$	$(3,8 \pm 0,5) \cdot 10^{18}$
Oberfläche abgeätzt (30 μm)	/	/	$(5,0 \pm 5,0) \cdot 10^{17}$
Neue Anlage, Leco CS-600			
ungeätzte EFG-Proben	$(5,0 \pm 5,0) \cdot 10^{17}$	$(3,0 \pm 1,0) \cdot 10^{18}$	$(7,8 \pm 10,0) \cdot 10^{17}$
kommerzielle EFG-Proben	$(2,0 \pm 1,5) \cdot 10^{17}$	$(1,3 \pm 0,6) \cdot 10^{18}$	$(5,7 \pm 6,0) \cdot 10^{17}$

Tabelle 4.6: Mittels Verbrennungsanalyse ermittelte Kohlenstoffkonzentrationen in den EFG-Wafern, Vergleich altes und neues Leco-System, (Messung: M. Michulitz, FZ Jülich), die kommerziellen EFG-Wafer wurden von Schott Solar geätzt (Abtrag ca. 7 μm pro Seite).

und des mit der Gesamtverbrennungsanalyse ermittelten Gesamtkohlenstoffes Ausscheidungen im EFG-Material vorhanden sind [SGK⁺05]. Um die reine Volumenkonzentration an Kohlenstoff zu ermitteln, wurden Proben geätzt, bei denen beidseitig ca. 30 μm der Oberfläche entfernt wurden. Bei diesen Proben wurde eine Gesamtkohlenstoffkonzentration von $5 \cdot 10^{17}$ At/cm³ gemessen.

Vor Beginn weiterer Messreihen wurde in Jülich ein neues Gerät zur Gesamtverbrennungsanalyse angeschafft (Leco CS-600). Dieses System hat eine höhere Nachweisempfindlichkeit für Kohlenstoff [Mic06]. Die später ermittelten Gesamtkohlenstoffkonzentrationen sind im unteren Teil von Tabelle 4.6 gezeigt. Bei den ungeätzten EFG-Proben wurde eine mittlere Gesamt-C-Konzentration von $9 \cdot 10^{17}$ At/cm³ gemessen. Die kommerziell geätzten Wafer lieferten mittlere Gesamtkohlenstoffkonzentrationen von $5 \cdot 10^{17}$ At/cm³ mit minimalen Werten von $2 \cdot 10^{17}$ At/cm³. Diese Werte liegen unter den mit FTIR bestimmten C_s -Konzentrationen. Niedrige Werte von $2 \cdot 10^{17}$ At/cm³ wurden mit Infrarot-Messungen nicht detektiert, diese Konzentration liegt unter der Gleichgewichtslöslichkeit von Kohlenstoff in Silizium am Schmelzpunkt. Bei der hohen Schmelzübersättigung des Siliziums an Kohlenstoff beim EFG-Verfahren wird davon ausgegangen, dass diese niedrigen Werte unrealistisch sind.

4.6.2 Photonenaktivierungsanalyse

Auf Grund der nicht erklärbaren Resultate der Gesamtverbrennungsanalyse wurden EFG-Proben weiterhin einer Photonenaktivierungsanalyse unterzogen, um den Gesamtkohlenstoffgehalt zu ermitteln. Dabei wird die Probe mit Röntgenbremsstrahlung aktiviert und aus der Abklingkurve von C^{11} die Kohlenstoffkonzentration bestimmt, siehe Kapitel 3.5.2.

Für die Aktivierung werden die Proben zerkleinert (Einwaage ca. 50-100 mg), bestrahlt

und hiernach geätzt. Da die Ätze nach der Aktivierung erfolgt, tragen im Anschluss aufgebrauchte Staubpartikel nicht zur Abklingkurve bei, da diese nicht aktiviert sind. Die ersten Bestimmungen erfolgten instrumentell, d.h. die Proben wurden nach der Bestrahlung HF-geätzt (RT, ca. 10 s) und direkt zwischen einem der Twin-Detektoren platziert. Der ebenfalls bestrahlte Glaskohlenstoff wurde in den zweiten Twin-Detektor gegeben und von beiden Proben wurde die Abklingkurve aufgenommen (ca. 20 min). Bei der instrumentellen Kohlenstoffbestimmung ist zu beachten, dass nicht nur die β -Strahlung von Kohlenstoff gemessen wird, sondern alle aktivierten Elemente im EFG-Silizium zum Signal beitragen.

Mit einer nichtlinearen Kurvenanpassung an die Abklingkurven kann nun die Kohlenstoffkonzentration ermittelt werden. Bei den EFG-Proben hat sich gezeigt, dass der beste Kurvenfit erreicht wird, wenn man die Abklingkurven von Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff überlagert. Aus dem Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden des Kohlenstoff-Kurvenfits mit der y-Achse, dem Gewicht von Probe und Referenz (Glaskohlenstoff) und einem Geometriefaktor¹⁷ kann nun die Konzentration ermittelt werden.

Bei der instrumentellen Detektion wurden die in Tabelle 4.7 gezeigten Kohlenstoffkonzentrationen ermittelt. Dabei handelte es sich um kommerzielle EFG-Proben, bei denen von Schott Solar standardmäßig ca. 7 μm der Oberfläche entfernt werden. Es wurde eine mitt-

	N_C [At/cm ³]		
	Minimum	Maximum	Mittelwert
kommerzielles EFG-Material	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{18}$	$(9,0 \pm 0,4) \cdot 10^{18}$	$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{18}$

Tabelle 4.7: Mittels instrumenteller Photonenaktivierungsanalyse ermittelte Kohlenstoffkonzentrationen in den EFG-Wafern, vor der Messung erfolgte ein HF-Dip für 10 s, (Messung: M. Ostermann, O. Haase, BAM Berlin).

lere Gesamtkohlenstoffkonzentration von $(5 \pm 0,5) \cdot 10^{18}$ At/cm³ bestimmt mit maximalen Werten von $(9 \pm 0,4) \cdot 10^{18}$ At/cm³. Die Werte sind vergleichbar mit den Konzentrationen, die mit der alten Leco-Gesamtverbrennungsanlage ermittelt wurden.

Da die bestimmten Kohlenstoffkonzentrationen sehr hoch sind, wurde vermutet, dass mit dem 10 s HF-Dip nicht alle Verschmutzungen auf der Oberfläche entfernt wurden. Deshalb wurden die Proben bei den weiteren Bestimmungen nach der Aktivierung in einer Mischung aus 50 % HF und 50 % HNO₃ geätzt (RT, 20 s), mit Aceton gespült und hiernach die Abklingkurven aufgenommen.

Alle weiteren Konzentrationsbestimmungen erfolgten mittels Heißeextraktion. Dabei werden die Proben nach der Bestrahlung im Sauerstoffstrom verdampft, siehe Kapitel 3.5.2. Das entstehende aktive CO₂ wird chemisch an einen Träger gebunden, der sich in einem Reagenzglas zwischen den Twindetektoren befindet und die Abklingkurve aufgenommen.

¹⁷Der Geometriefaktor berechnet sich aus dem Verhältnis von Referenzkammer zu Probenkammer in den Twin-Detektoren.

Simultan wird auch die Abklingkurve von Glaskohlenstoff detektiert. Die Auswertung erfolgt analog zur instrumentellen Methode, allerdings ist der Vorteil der Heißextraktion, dass über das aktive CO₂ nur die Abklingkurve von Kohlenstoff aufgenommen wird. Andere aktivierte Verunreinigungen im EFG-Material werden nicht mit gemessen.

Die ersten, mit Heißextraktion bestimmten, Kohlenstoffkonzentrationen lieferten Werte unter der Konzentration, die mit FTIR gelöst im EFG-Material gemessen wurde (ca. $2,5 \cdot 10^{17}$ At/cm³). Deshalb wurden Tests an reinem SiC durchgeführt, um zu untersuchen, ob der vermutete ausgeschiedene Kohlenstoff in den EFG-Proben bei der Heißextraktion herausgelöst wird. Dabei zeigte sich, dass SiC mit dem herkömmlich verwendeten Eisen-Bismut-Pulver zur Schmelzpunkterniedrigung bei der Kohlenstoffbestimmung in Silizium nur unvollständig verbrennt. Deshalb wurde nach weiteren Zusätzen gesucht, um das SiC vollständig zu verdampfen.

Verwendet wurde schließlich eine Mischung aus Bleioxid und Boroxid (2 PbO : 1 B₂O₃, 45 g : 7 g), *Borat* genannt. Die Mischung wird in einem Platintiegel bei 950 °C aufgeschmolzen, in Wasser abgeschreckt und anschließend zu einem Pulver zerstampft. Mit diesem Zusatz konnte das SiC vollständig aufgeschmolzen werden.

Die Ergebnisse der Heißextraktion, sowohl mit Eisen-Bismut-Zuschlag als auch mit Borat-Zuschlag sind in Tabelle 4.8 gezeigt. Dabei wurden neben den kommerziell geätzten Proben auch Proben untersucht, bei denen im Vorfeld ca. 30 µm der Oberfläche durch eine tze entfernt wurden, um nur die Volumenkonzentration ohne eventuelle Rückstände der Dendriten auf der Rückseite der Wafer zu bestimmen. Mit dem Eisen-Bismut-Zuschlag

EFG-Material	N _C [At/cm ³]		
	Minimum	Maximum	Mittelwert
Eisen-Bismut-Zuschlag			
kommerzielle EFG-Proben	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{17}$	$(2,6 \pm 0,2) \cdot 10^{17}$	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{17}$
Oberfläche abgeätzt (30 µm)	$(6,5 \pm 0,75) \cdot 10^{16}$	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{17}$	$(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{17}$
Borat-Zuschlag			
kommerzielle EFG-Proben	$(4,4 \pm 0,7) \cdot 10^{17}$	$(7,1 \pm 0,5) \cdot 10^{17}$	$(5,8 \pm 0,8) \cdot 10^{17}$
Oberfläche abgeätzt (30 µm)	$(4,6 \pm 0,7) \cdot 10^{17}$	$(6,5 \pm 0,6) \cdot 10^{17}$	$(5,6 \pm 0,8) \cdot 10^{17}$

Tabelle 4.8: Mittels PAA mit Heißextraktion ermittelte Kohlenstoffkonzentrationen in den EFG-Wafern, Vergleich Eisen-Bismut-Zuschlag und Borat-Zuschlag, vor der Messung erfolgte ein HF-HNO₃-Dip für 20 s (Messung: M. Ostermann, O. Haase, BAM Berlin).

beträgt die ermittelte mittlere Gesamtkohlenstoffkonzentration im Volumen im Mittel $1,5 \cdot 10^{17}$ At/cm³. Diese Konzentration liegt deutlich unter der mit FTIR-Messungen bestimmten Konzentration des gelösten Kohlenstoffes (ca. $9 \cdot 10^{17}$ At/cm³). Mit Borat-Zuschlag liegt die mittlere Konzentration bei den Proben mit abgetzter Oberfläche (30 µm), bei denen auf der Oberfläche also keine Dendritrckstnde mehr vorhanden sind, bei

$5,5 \cdot 10^{17} \text{ At/cm}^3$. Auch diese Konzentration ist geringfügig niedriger als die mittlere gelöste C_s -Konzentration.

Vergleicht man jedoch die Gesamtkonzentrationen an Kohlenstoff für die Proben mit den unterschiedlichen Zusätzen (bei $30 \mu\text{m}$ Ätzabtrag), ist eine Differenz von ca. $4 \cdot 10^{17} \text{ At/cm}^3$ vorhanden. Dies deutet auf das Vorhandensein von Kohlenstoffpräzipitaten hin.

4.6.3 Diskussion

Die Bestimmung der Gesamtkohlenstoffkonzentration ist kein triviales Problem, da Oberflächenverschmutzungen und Staub in der Umgebungsluft einen großen Einfluss auf die ermittelten Konzentrationen haben.

Weiterhin hat sich im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen gezeigt, dass eventuell im Material enthaltenes SiC mit den herkömmlichen Zusätzen nicht vollständig verbrannt wird. Deshalb wurde bei der PAA Borat als Schmelzpunktniedriger verwendet, um das SiC vollständig zu verdampfen.

Die anfänglich mittels Verbrennungsanalyse detektierten hohen Gesamtkohlenstoffkonzentrationen ($4,5 \cdot 10^{18} \text{ At/cm}^3$) sind unrealistisch. Bei den mittels instrumenteller PAA bestimmten ersten Messergebnissen ($5 \cdot 10^{18} \text{ At/cm}^3$) zeigte sich, dass hauptsächlich Oberflächenverunreinigungen die hohe Kohlenstoffkonzentration verursachen.

Die wesentlich genauere und störunanfälligere PAA mit Heißextraktion lieferte mit Boratzuschlag, bei dem eventuell enthaltenes SiC vollständig verdampft, mittlere Gesamtkohlenstoffkonzentrationen von $5,5 \cdot 10^{17} \text{ At/cm}^3$ (bei Proben mit $30 \mu\text{m}$ Ätzabtrag auf jeder Seite). Die Konzentrationsbestimmungen mit herkömmlichen Eisen-Bismut-Zuschlag lieferten Werte von $1,5 \cdot 10^{17} \text{ At/cm}^3$. Im Rahmen der PAA-Untersuchungen wurde jedoch gezeigt, dass mit Eisen-Bismut-Zuschlag möglicherweise vorhandenes SiC nicht verbrennt und somit nicht zur Abklingkurve beiträgt. Diese Differenz in der Konzentrationsbestimmung mit und ohne Borat-Zuschlag von $4 \cdot 10^{17} \text{ At/cm}^3$ sollte also im EFG-Material vorhandener ausgeschiedener Kohlenstoff sein. Dabei könnten entweder 2000 Zwillingsebenen/cm mit SiC dekoriert sein (siehe Tab. 4.2 in Kapitel 4.3.3), oder es könnten neben einer geringeren Konzentration an dekorierten Zwillingsgrenzungen noch Präzipitate im Material vorhanden sein. Da die IR-Durchlichtuntersuchungen zeigen, dass eine Dichte von 2000 dekorierten Zwillingen/cm unrealistisch ist (oft wurde pro cm keine einzige spannungserzeugende Korngrenze detektiert), deuten die hier vorgestellten Ergebnisse auf das Vorhandensein von Kohlenstoffagglomeraten im EFG-Material hin.

Die PAA ist kein Standardverfahren zur Kohlenstoffbestimmung in diesem niedrigen Konzentrationsbereich. Deshalb wird vermutet, dass die Absolutwerte der Kohlenstoffkonzentration einen systematischen Fehler enthalten und die reale Gesamtkohlenstoffkonzentration unterschätzt wird. Um die Abweichung zwischen den mittleren Absolutwerten des mit FTIR bestimmten gelösten Kohlenstoffes und mit PAA und Heißextraktion ermittelten

Gesamtkohlenstoffgehaltes zu klären, müssten weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Dafür werden Proben mit definierter Kohlenstoffkonzentration benötigt. Möglichst sollten für die Kalibrierung der Methode Siliziumproben zur Verfügung stehen, bei denen SiC-Präzipitate in bekannter Konzentration vorliegen. Diese Untersuchungen konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

Es wird angenommen, dass auch bei den mittels Gesamtverbrennungsanalyse bestimmten Gesamtkohlenstoffkonzentrationen der ausgeschiedene Kohlenstoff nicht vollständig verbrannt und detektiert wird.

4.7 Raman-Untersuchungen an Zwillingskorngrenzen

Mit Raman-Messungen konnte ebenfalls gezeigt werden, dass im EFG-Silizium spezielle Zwillingskorngrenzen existieren, die Spannungen in der Siliziummatrix erzeugen. Da gewöhnliche Zwillinge auf Grund der geringen Fehlanpassung das Gitter nicht verspannen, bestätigt dies die Theorie, dass einige Zwillinge dekoriert sind.

Die Raman-Messungen erfolgten am Institut für Theoretische Physik, TU Freiberg. Die Proben wurden, analog zu den IR-Transmissionsuntersuchungen, teilweise defektgeätzt, um die Messungen mit der Defektstruktur korrelieren zu können. In Abb. 4.36 sind Raman-Messungen an EFG-Silizium gezeigt. Der Punktabstand bei den Messungen betrug $2\ \mu\text{m}$.

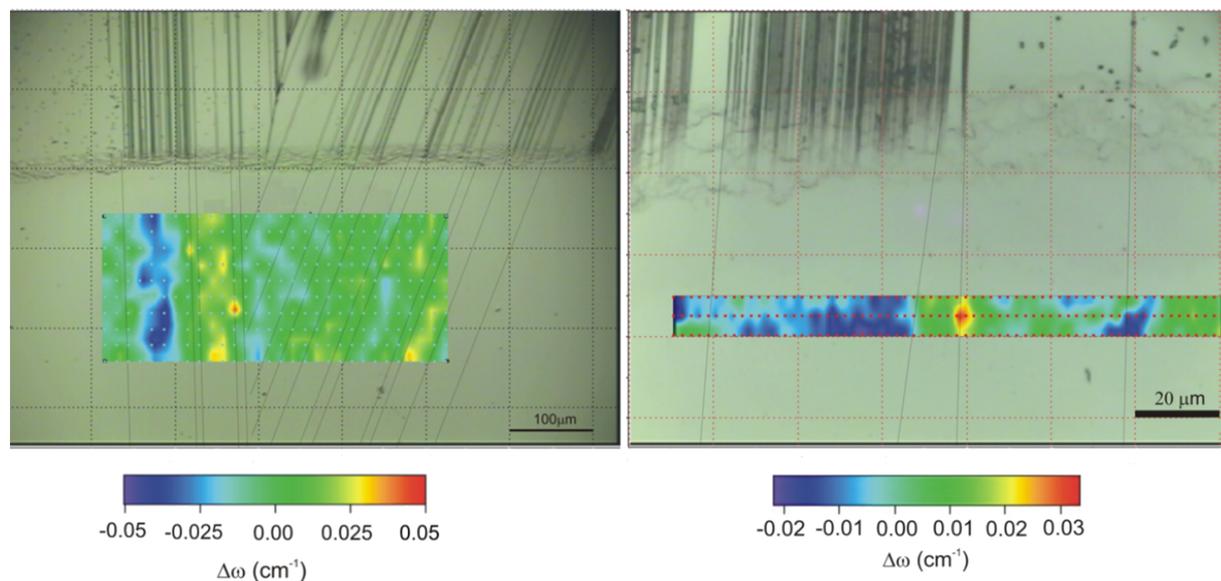


Abbildung 4.36: Ramanshift im Vergleich mit der Defektstruktur der EFG-Proben, Messpunktabstand $2\ \mu\text{m}$. Ein Ramanshift von $0,01\ \text{cm}^{-1}$ entspricht ca. $4\ \text{MPa}$, (Messung: J. Pawlowski, Institut für Experimentelle Physik und G. Irmer, Institut für Theoretische Physik, TU Freiberg).

Im oberen Teil der Abbildungen sind die EFG-Proben Secco-geätzt. Ein Raman-Shift von

0.01 cm^{-1} entspricht ca. 4 MPa, siehe Kapitel 3.6 (Gleichung 3.43).

Teilweise erzeugen die Zwillinge lokale Spannungen im Material (ca. 20 MPa). Negative Werte deuten auf Zugspannungen im Material hin. In Abb. 4.36 scheinen die Zwillingskorngrenzen das Gitter zu dehnen. SiC hat jedoch einen geringeren Gitterabstand als Silizium. Hier ist allerdings zu beachten, dass, wenn das Gitter in einem Bereich kontrahiert wird, diese Kontraktion in einem benachbarten Bereich des Gitters durch Expansion ausgeglichen werden muss.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es im EFG-Silizium spezielle Zwillingskorngrenzen gibt, die das Gitter lokal verspannen. Da bei gewöhnlichen Zwillingen die Gitterabstände kaum verändert werden, handelt es sich bei diesen spannungserzeugenden Korngrenzen wahrscheinlich um die mittels IR-Transmissionsmikroskopie detektierten absorbierenden Zwillinge. Bei diesen Zwillingen wird vermutet, dass während der Erstarrung eine kontinuierliche monoatomare Lage SiC eingebaut wird.

4.8 Änderung der Materialeigenschaften durch Sauerstoff

Im Rahmen der Arbeit wurden von Schott Solar Proben zur Verfügung gestellt, bei denen eine Seite des Oktagons mit CO oder CO₂ enthaltendem Argon-Gas gespült wurde. Aus der Literatur ist bekannt, dass der dadurch in das Volumen der EFG-Wafer eingebrachte gelöste Sauerstoff einen positiven Einfluss auf den Wirkungsgrad der gefertigten Solarzellen hat [Wal84; HW81; WK82]. Durch den Zusatz von sauerstoffhaltigem Gas bildet sich auf den Wafern eine Oxidschicht¹⁸.

An diesen Proben wurde mittels FTIR die Konzentration an gelöstem Kohlenstoff und Sauerstoff untersucht.

Weiterhin wurden diese Proben, analog zu den herkömmlichen EFG-Wafern, mit der SIRM-Methode vermessen, um möglicherweise vorhandene Ausscheidungen zu detektieren.

Abschließend wurde auch an den oxidierten Proben, sowohl an den Wafern als auch an den gefertigten Solarzellen, die Rekombinationsstärke der Versetzungen bestimmt.

4.8.1 FTIR-Untersuchungen an oxidierten EFG-Proben

In Abb. 4.37 sind die Absorptions-Differenzspektren von unpolierten kommerziellen und oxidierten EFG-Proben verglichen. Deutlich zu erkennen ist der durch die Oxidation erzeugte zusätzliche Peak zwischen 970 und 1280 cm^{-1} , der durch SiO_x entsteht [PD88]. Der SiO_x-Peak ist nach der Politur verschwunden, allerdings tritt bei den Spektren der oxidierten Proben ein Peak für interstitiell gelösten Sauerstoff bei 1030 cm^{-1} auf. Mittels

¹⁸Deshalb werden die Proben im Folgenden als *oxidierte Proben* bezeichnet.

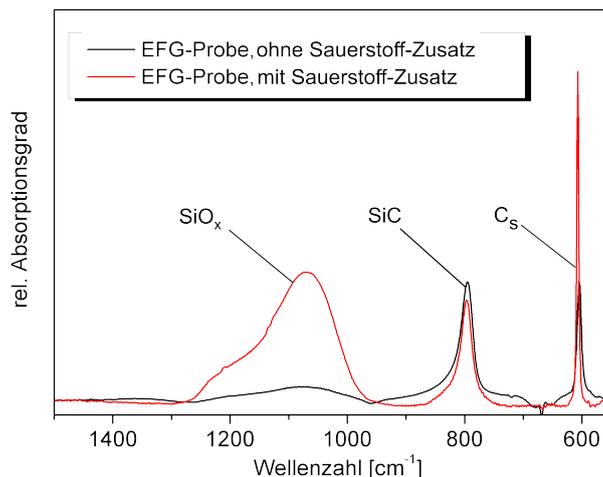


Abbildung 4.37: Vergleich der Absorptions-Differenzspektren von unpolierten EFG-Proben, eine Probe entstammt einem Rohr, das mit Ar gespült wurde, die andere Probe wurde einem mit sauerstoffversetzten Ar-Gas gespülten Rohr entnommen, beleuchtete Fläche: 5 mm, spektrale Auflösung: 4 cm^{-1} .

Tief-Temperatur-Messungen wurde an oxidierten polierten EFG-Proben eine Sauerstoffkonzentration von $3,0 \cdot 10^{16} \text{ At/cm}^3$ ermittelt.

Die mittlere C_s -Konzentration der oxidierten Proben beträgt $8,84 \cdot 10^{17} \text{ At/cm}^3$. Vergleicht man diesen Wert mit der mittleren C_s -Konzentration der kommerziellen Wafer ($9,4 \cdot 10^{17} \text{ At/cm}^3$), besteht eine Differenz von $5,6 \cdot 10^{16} \text{ At/cm}^3$. Dies könnte darauf hindeuten, dass sich durch das Einbringen von Sauerstoff ins EFG-Material zusätzlich Kohlenstoff ausscheidet. Der Einfluss von Sauerstoff auf das Ausscheidungsverhalten von Kohlenstoff durch die Bereitstellung von Si_i wurde in Kapitel 2.4 diskutiert. Hier ist allerdings zu beachten, dass für die Untersuchungen nur wenige Wafer zur Verfügung standen und für eine exakte statistische Auswertung der ermittelten Konzentrationen zu wenig Spektren an den oxidierten Proben aufgenommen wurden. Außerdem muss noch ein weiterer Prozess mit in Betracht gezogen werden. Durch die sauerstoffenthaltende Atmosphäre könnte über eine chemische Reaktion von CO zu CO_2 über die Gasphase am Meniskus Kohlenstoff abgeführt werden. Dadurch könnte sich die Konzentration an substitutionell gelöstem Kohlenstoff verringern.

Die Aufnahme von C_s -Topogrammen zeigt die gleiche, sich in Wachstumsrichtung fortsetzende, streifenförmige Struktur des gelösten Kohlenstoffes. Die Mikroschwankung des gelösten Kohlenstoffes beträgt analog zu den kommerziellen Wafern ca. 30 %.

4.8.2 SIRM-Untersuchungen an oxidierten EFG-Proben

Der positive Einfluss einer Spülung des EFG-Oktagons mit sauerstoffhaltigem Gas auf die elektrischen Eigenschaften der Zellen ist bekannt. Die Ursache dieser Verbesserung konnte jedoch bis heute nicht geklärt werden. Die im Rahmen der Arbeit durchgeführten

SIRM-Messungen zeigen erstmals, dass in den oxidierten Wafern Präzipitate größer 60 nm existieren.

Eine SIRM-Messung an oxidiertem EFG-Material ist in Abb. 4.38 gezeigt. Die Proben wurden vor der Untersuchung beidseitig poliert. Vor der eigentlichen Aufnahme der Bilder wurde ein z-Scan durchgeführt. Dabei treten zwei Maxima auf, die der Probenvorder- und -rückseite entsprechen. Nun wurden Bilder zwischen den beiden Probenoberflächen ($z_1 = -2590 \mu\text{m}$, $z_2 = -2850 \mu\text{m}$) aufgenommen. Im Volumen der Probe betrug der Bildabstand in z-Richtung ca. $20 \mu\text{m}$ ¹⁹. Die Interferenzstreifen im Bild entstehen durch die geringe Probendicke (ca. $180 \mu\text{m}$). Deutlich zu erkennen sind die mit Pfeil markierten dunklen Objekte, die im Inneren der Probe bei $z = -2692 \mu\text{m}$ und $z = -2723 \mu\text{m}$ fokussiert sind. An den Oberflächen sind diese Objekte unscharf, d.h. sie liegen eindeutig im Volumen der Probe. Im EFG-Material mit oxidiertem EFG-Material existieren also, im Gegensatz zu den kommerziellen EFG-Proben, Ausscheidungen größer 60 nm.

Auf die Abschätzung einer Ausscheidungsichte soll hier verzichtet werden, da zum Einen zu wenig Probenmaterial zur Verfügung stand, zum Anderen werden durch die Interferenzstreifen möglicherweise Präzipitate überdeckt.

Um die chemische Zusammensetzung dieser Ausscheidungen herauszufinden, wurden am Institut für Keramik, Glas und Baustofftechnik, TU Freiberg, SEM-Untersuchungen mit EDX-Detektion durchgeführt²⁰. Hier wurden jedoch nur sehr vereinzelt Ausscheidungen detektiert. Dies deutet darauf hin, dass die Größe der Ausscheidungen nur geringfügig über der Nachweisgrenze der SIRM-Methode liegt (60 nm). Solch kleine Ausscheidungen sind mit SEM nur schwer zu finden, hier sollten eher HREM-Untersuchungen²¹ durchgeführt werden. Die EDX-Analyse zeigte eine erhöhte Kohlenstoffkonzentration in den Präzipitaten, jedoch keinen Sauerstoff.

Weiterhin wurden die polierten oxidierten Proben im IR-Transmissionsmodus des Mikroskops durchleuchtet. Es wurden keine Ausscheidungen detektiert. Die Detektionsgrenze des Mikroskopes im Durchlichtmodus liegt bei ca. 5 - 10 μm .

Nachfolgend soll beurteilt werden, ob allein die sich bildende Oxidschicht auf der Oberfläche der Bänder und die damit verbundene Bereitstellung von interstitiellem Silizium für die Bildung dieser, mit SIRM detektierbaren, Ausscheidungen verantwortlich sein kann. Dafür wird der Diffusionsweg interstitieller Siliziumatome nach der Erstarrung des Oktaeders abgeschätzt.

Experimentell wurde gezeigt, dass der Diffusionskoeffizient $D(T)$ von Si_i über einen breiten Temperaturbereich annähernd Arrhenius-Verhalten zeigt:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_m}{k_b \cdot T}\right). \quad (4.3)$$

¹⁹Die Differenz der z-Positionen, welche über den Bildern angegeben ist, entspricht dem reellen Abstand der Bilder in μm .

²⁰SEM steht für *Scanning Electron Microscope*, EDX für *Energy dispersive X-ray spectroscopy*.

²¹HREM steht für *High Resolution Electron Microscope*.

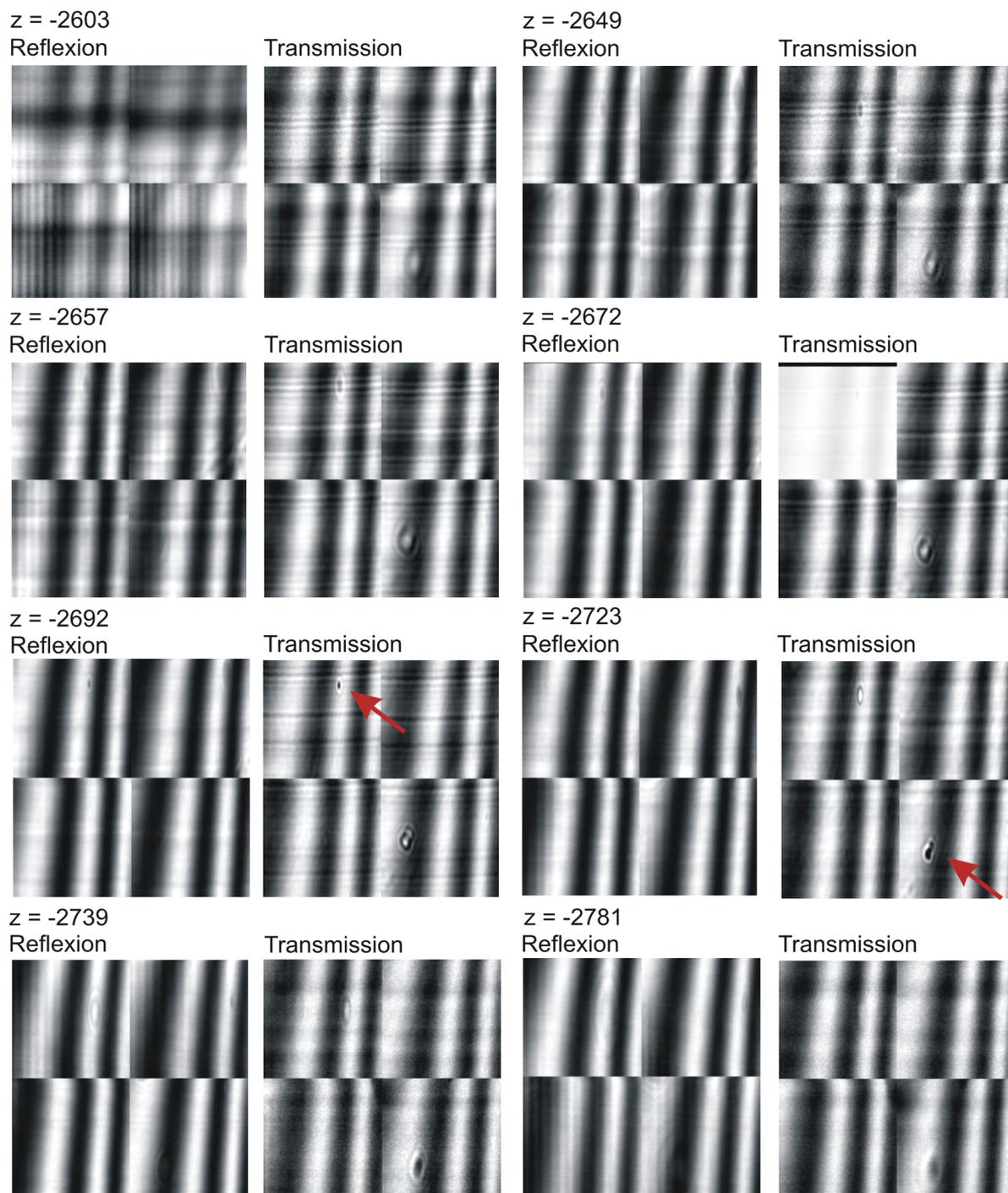


Abbildung 4.38: SIRM-Untersuchung an einer oxidierten Probe, jeweils links Reflexionsbild, rechts Transmissionsbild, Bildgröße: $164 \times 200 \mu\text{m}^2$, Bildabstand in z-Richtung im interessierenden Bereich: $30 \mu\text{m}$.

Dabei ist D_0 ein Vorfaktor, E_m die Migrationsenergie und T die Temperatur. Für D_0 und E_m werden in der Literatur unterschiedliche Werte angegeben [Mor88; FGP89; Möl93; GPT96; TCZDdlR97; GJV04]. Für die nachfolgende Abschätzung werden die Simulationsergebnisse von Tan et al. [TCZDdlR97] und Griebel et al. [GJV04] verwendet²². In Abb. 4.39 sind die temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten für die verschiedenen Werte von D_0 und E_m gezeigt. Damit lässt sich abschätzen, wie tief interstitielles Silizium

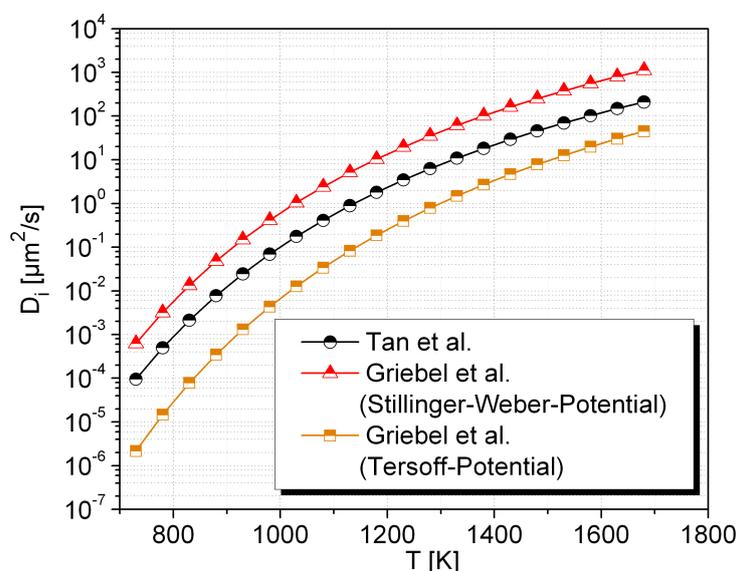


Abbildung 4.39: Logarithmische Auftragung des temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten für die von Tan et al. und Griebel et al. angegebenen D_0 - und E_m -Werte.

in das Volumen der Bänder eindiffundieren kann. Dafür wird die Lösung des 2. Fickschen Gesetzes für ein halbunendliches Medium verwendet:

$$x = \sqrt{D \cdot t}. \quad (4.4)$$

Hierbei ist x der gesuchte Diffusionsweg der interstitiellen Si-Atome und t die Zeit. Bei einem Temperaturgradienten von 500 - 1000 K/cm [Kal04] und einer Wachstumsgeschwindigkeit von 100 - 150 cm/h [BB07] kühlt das Oktagon kurz nach der Erstarrung ca. 10 - 40 K/s ab. Damit lassen sich für die verschiedenen Werte von D_0 und E_m die in Abb. 4.40 gezeigten Diffusionswege in Abhängigkeit von der Temperatur abschätzen.

Abb. 4.40 macht deutlich, dass die interstitiellen Si-Atome während der Erstarrung weit in das Volumen der Bänder eindiffundieren können. Die Abschätzung zeigt, dass allein durch die Si_i -Bereitstellung der durch Spülung mit sauerstoffhaltigem Gas entstehenden Oxidschicht größere Agglomerate aus Kohlenstoff und Si_i wachsen können, siehe Abschnitt 2.4.

²²Die von Tan et al. ermittelten Werte betragen: D_0 : 0,158 cm²/s und E_m : 1,37 eV, Griebel et. al erhalten bei Verwendung des Stillinger-Weber-Potentials für die Simulation D_0 : 0,72 cm²/s und E_m : 1,35 eV, bei Einsatz des Tersoff-Potentials ergibt sich: D_0 : 0,19 cm²/s und E_m : 1,55 eV.

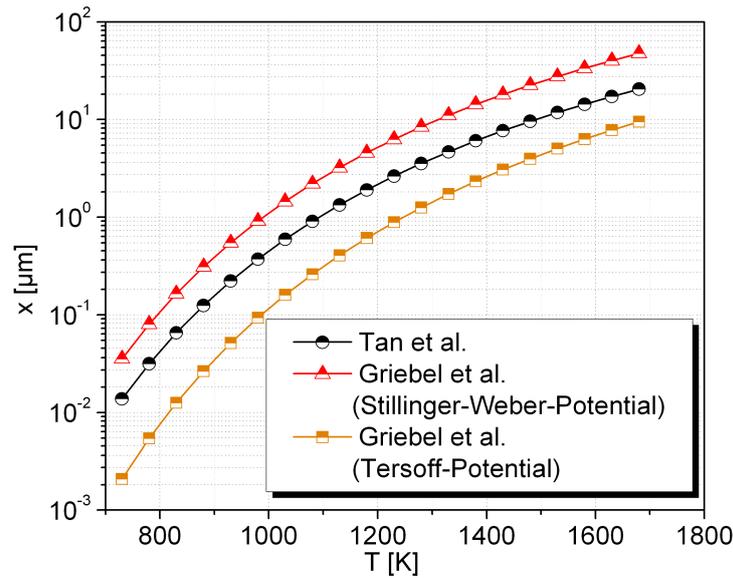


Abbildung 4.40: Logarithmische Auftragung der abgeschätzten Diffusionslänge von S_i für die von Tan et al. und Griebel et al. angegebenen D_0 - und E_m -Werte.

4.8.3 Die Rekombinationsstärke der Versetzungen in oxidierten EFG-Proben

Die Vorgehensweise zur Ermittlung der Rekombinationsaktivität der Versetzungen wurde in Kapitel 4.4.3 beschrieben. In Abb. 4.41 sind zwei Diagramme mit $L_e - \rho$ - Koordinatenpaaren gezeigt, an denen Γ und L_0 bestimmt wurden. In der Patentschrift zur EFG-Materialverbesserung durch Sauerstoffspülung wird angegeben, dass sich die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger in den Wafern erhöht [WK82]. Selbiges wurde im Rahmen der Arbeit nicht festgestellt. Die Diffusionslängen der untersuchten oxidierten Proben waren geringer als die der mit Argon gespülten Wafer.

Dies wird auch in den in Abb. 4.41 gezeigten Beispielen an der Hintergrunddiffusionslänge L_0 deutlich. Auf Grund des geringen Probenumfangs soll darauf jedoch nicht genauer eingegangen werden. Für einen Vergleich der durchschnittlichen Diffusionslängen der kommerziellen und oxidierten Proben hätten mehr oxidierte Wafer untersucht werden müssen.

Eindeutig gezeigt werden konnte jedoch, dass die Versetzungen in den oxidierten EFG-Wafern teilweise 10-fach erhöhte Γ -Werte aufweisen (siehe Abb. 4.41 (a)). Diese Werte sind vergleichbar mit Versetzungen im Bodenbereich von blockgegossenem Baysix[®]-Material (siehe Tabelle 4.3 auf Seite 106). Auch Werte der Hintergrunddiffusionslänge größer $100 \mu\text{m}$, wie sie bei den kommerziellen EFG-Wafern auftreten, wurden nicht gefunden.

Dagegen werden in den aus oxidierten EFG-Wafern hergestellten Zellen keine höheren Γ -Werte ermittelt, als in den kommerziellen EFG-Solarzellen [Dre06]. Die im oxidierten Ausgangsmaterial detektierten stark rekombinationsaktiven Versetzungen scheinen also

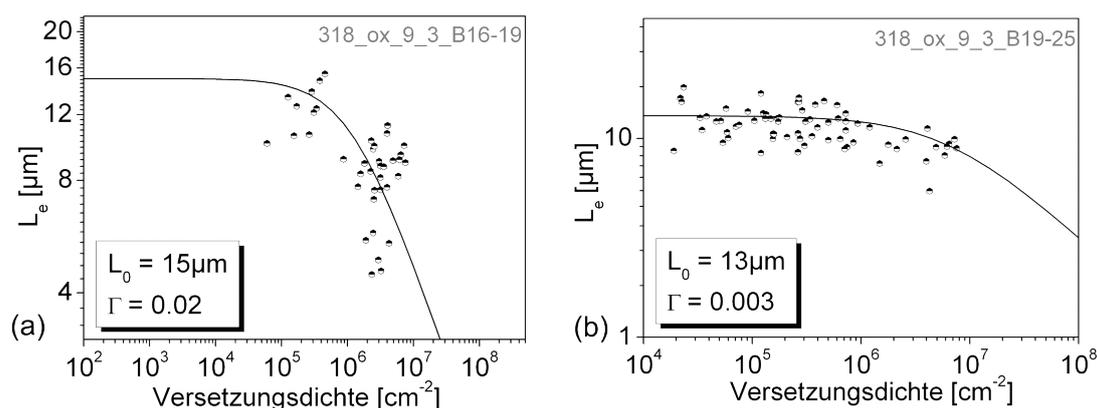


Abbildung 4.41: Ermittelte Γ - und L_0 -Werte an EFG-Proben, die mit Sauerstoff-enthaltendem Spülgas gezüchtet wurden.

gut auf die Getter- und Passivierungsprozesse während der Solarzellenprozessierung anzusprechen. Die mittlere IQE der oxidierten Zellen ist, verglichen mit den kommerziellen Zellen, um ca. 2 % erhöht (89,8 % vs. 88,1 %).

4.8.4 Diskussion

Durch Zugabe von CO oder CO₂ zum Argon-Spülgas kann eine Wirkungsgradsteigerung der EFG-Solarzellen erreicht werden. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit festgestellten Effekte dieses Verfahrens lassen sich wie folgt zusammenfassen.

Durch sauerstoffhaltiges Spülgas bildet sich auf einer Seite der Wafer eine SiO_x-Schicht aus. Die FTIR-Untersuchungen haben gezeigt, dass in den Wafern interstitieller Sauerstoff in Konzentrationen von $3,0 \cdot 10^{16}$ At/cm³ eingebracht ist. Die Konzentration des gelösten Kohlenstoffes liegt deutlich über der Gleichgewichtslöslichkeit am Schmelzpunkt, scheint jedoch etwas geringer zu sein, als in den kommerziellen EFG-Wafern. Für eine statistische Auswertung hätte jedoch mehr Probenmaterial zur Verfügung stehen müssen.

Durch die Zugabe von sauerstoffhaltigen Verbindungen zum Spülgas erhöht sich die Rekombinationsaktivität der Versetzungen im Ausgangsmaterial, sie werden teilweise um eine Größenordnung rekombinationsaktiver, vergleichbar mit dem Bodenmaterial von blockgegossenem Silizium. Hier könnte, vergleichbar mit Versetzungen in blockgegossenem Material, Sauerstoff die Versetzungen dekorieren. Die Konzentration an gelöstem Sauerstoff liegt jedoch im blockgegossenen Material ca. eine Größenordnung über der an den oxidierten Proben bestimmten Konzentration von $3,0 \cdot 10^{16}$ At/cm³. Daher ist es eher unwahrscheinlich, dass die erhöhte Rekombinationsaktivität der Versetzungen der oxidierten Proben durch Sauerstoffdekorierung entsteht. Wahrscheinlicher erscheint, dass die durch die Oxidschicht bereitgestellten interstitiellen Siliziumatome eine Kohlenstoffagglomeration an den Versetzungen ermöglichen.

Auch die Hintergrunddiffusionslänge ist geringer als die L_0 -Werte des kommerziell ge-

züchteten EFG-Materialies. Trotzdem haben die aus den oxidierten Wafern gefertigten Solarzellen letztlich höhere Wirkungsgrade als die kommerziellen Zellen. Hohe Rekombinationsaktivitäten der Versetzungen, die bei den Wafern bestimmt wurden, treten in den Solarzellen nicht mehr auf, die IQE der Zellen aus oxidiertem Material ist im Mittel 2 % höher. Dies deutet darauf hin, dass der Effekt des Sauerstoffes auf der Erzeugung eines zusätzlichen oder „besseren“ Getterzentrums für metallische Verunreinigungen im EFG-Material beruht.

Möglicherweise wirkt die Si/SiO_x-Grenzfläche der sich bildenden Oxidschicht während der Züchtung selbst als Getterzentrum. In [DBBF⁺91] wurde die Kupferverteilung in mono- und polykristallinem Silizium nach einer Oberflächenoxidation (1 h, 1000 °C) untersucht. Es zeigte sich, dass Kupfer sich bevorzugt an der Si - SiO₂ - Grenzfläche anlagert. Dagegen spricht jedoch die niedrige Diffusionslänge der hier untersuchten oxidierten Ausgangswafer.

In den oxidierten Wafern konnten mit SIRM Ausscheidungen größer 60 nm nachgewiesen werden. Durch die sich bildende Oxidschicht werden interstitielle Siliziumatome erzeugt, die weit in das Volumen der EFG-Bänder diffundieren können und die zur Bildung von Kohlenstoffausscheidungen benötigt werden (siehe Kapitel 2.3.2). Durch die Oxidation können sich einerseits größere Kohlenstoffausscheidungen (> 60 nm) im Material bilden, andererseits kann es sich bei den Präzipitaten um Co-Agglomerate von Kohlenstoff und Sauerstoff handeln. Die EDX-Analysen deuten jedoch darauf hin, dass es sich um reine Kohlenstoffausscheidungen handelt.

Vermutlich erzeugen diese Präzipitate auf Grund der veränderten Größe und möglicherweise auch veränderten Zusammensetzung an C und Si_i (siehe Abschnitt 2.4) höhere lokale Spannungen im Material. Somit stellen sie während der Hochtemperaturschritte der Prozessierung effektivere Getterzentren für metallische Verunreinigungen dar [GA83]. Damit hätte Sauerstoff nur einen indirekten Effekt, als Initiator der Bildung von Kohlenstoffpräzipitaten.

Die chemische Zusammensetzung der gebildeten Präzipitate konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht vollständig geklärt werden. Sie sind jedoch verantwortlich für die Wirkungsgradsteigerung durch den Zusatz von CO oder CO₂ zum Spülgas. Dadurch werden im EFG-Material zusätzliche oder „bessere“ Getterzentren zur Verfügung gestellt, an denen sich während der Prozessierung vor allem metallische Verunreinigungen anlagern. Daher sind die Metalle elektrisch weniger schädlich als gelöst im Material. Dies wird durch eine Arbeit von Bailey et al. bestätigt, in der gezeigt wurde, dass bei oxidierten EFG-Proben die Eisenausscheidungsrate weniger von der Versetzungsdichte abhängt [BW93]. Höhere Sauerstoffkonzentrationen scheinen die Effektivität der Versetzungen als Nukleationszentren für Eisen zu verringern.

5 Zusammenfassung

5.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Da beim EFG-Züchtungsprozess ein Graphittiegel und eine Graphitdüse zum Einsatz kommen und die Schmelze schnell abkühlt und erstarrt, wird Kohlenstoff in den EFG-Bändern weit über der Gleichgewichtslöslichkeit substitutionell im Gitter eingebaut (C_s -Konzentration ca. $9 \cdot 10^{17}$ At/cm³).

Der gelöste Kohlenstoff ist nicht homogen in den Bändern inkorporiert, die Konzentration schwankt um ca. 60 %. Es bildet sich eine streifenförmige Struktur aus, wobei Bereiche niedriger und hoher Kohlenstoffkonzentration aneinander grenzen. Diese Gebiete setzen sich in Wachstumsrichtung fort. Die orts aufgelösten FTIR-Topogramme des gelösten Kohlenstoffes zeigen, dass die eingebaute C_s -Konzentration direkt mit der Dickenschwankung der Wafer senkrecht zur Wachstumsrichtung korreliert. In dünneren Bereichen der Wafer wird mehr substitutionell gelöster Kohlenstoff eingebaut. Die Dickenschwankung entsteht zum Einen durch an der Düse gebildete SiC-Partikel, zum Anderen scheinen hierfür auch unterschiedliche Schmelzgeschwindigkeiten vor der Phasengrenze eine Rolle zu spielen [Bel07]. Die Dickenvariation der Bänder, die sich parallel zur Wachstumsrichtung ausbildet und die durch Schwankungen der Phasengrenzposition während der Erstarrung entsteht, hat keinen Einfluss auf die Inkorporation von substitutionellem Kohlenstoff. Die Untersuchungen zeigen, dass ein Zusammenhang der C_s -Konzentration mit der Position der Schmelzkanäle, die die Düse mit Silizium versorgen, ausgeschlossen werden kann. Weiterhin besteht keine Korrelation der gelösten Kohlenstoffkonzentration mit Strukturdefekten, wie Zwillingskorngrenzen und Versetzungen. Auch eine Korrelation mit der Diffusionslänge wurde nicht festgestellt. Hier könnte jedoch der dominierende Einfluss der Versetzungen auf die Rekombinationseigenschaften des EFG-Materials eine mögliche Korrelation überdecken.

Auf der Oberfläche der Bänder bilden sich SiC-Dendriten aus. Die Dendritschicht hat auf der Innenseite des gewachsenen Rohres eine Tiefe von ca. 10 μm , während die Dendriten auf der Außenseite des Bandes nur ca. 1 μm in die Oberfläche hineinreichen. Dabei ist die Dendritbedeckung der Oberfläche nicht homogen, sondern es besteht ein Zusammenhang mit der Defektstruktur. Die Ursache hierfür ist unklar. Von Kalejs [KCWC80] wurde gezeigt, dass sich die Dendritschicht nur ausbildet, wenn sauerstoffhaltige Verbindungen (CO, CO₂) den Meniskus erreichen. Dies deutet darauf hin, dass im Inneren des wachsenden Rohres keine optimale Spülung gewährleistet ist. Da die Dendriten effektive Rekombina-

tionszentren darstellen [SCYK78], werden sie in einem kommerziellen Ätzschritt vor der Prozessierung entfernt. Vereinzelt wurden im Rahmen der Arbeit auf der Oberfläche der geätzten Wafer jedoch noch Dendriten detektiert.

Die IR-Durchlichtuntersuchungen an EFG-Silizium zeigen, dass einzelne Zwillingskorn-grenzen einen Absorptionskontrast erzeugen. Diese Zwillingskorn-grenzen scheinen, analog zu dem von Möller entwickelten Modell [Möl04], homogen über die gesamte Länge mit einer monoatomaren Lage SiC dekoriert zu sein. Die Raman-Untersuchungen an EFG-Silizium zeigen, dass in Bereichen mit hoher Zwillingsdichte das Gitter lokal verspannt sein kann. Eine Abschätzung der durch diesen Prozess abgebauten Kohlenstoffkonzentration zeigt, dass erst eine Dekoration von 1000 Zwillingen/cm einen merklichen Einfluss auf die Konzentration des gelösten Kohlenstoffes hätte. Teilweise war jedoch auch innerhalb einiger cm^2 nicht ein einziger Zwilling dekoriert.

Mit Hilfe von speziell gezüchteten hoch bordotierten EFG-Proben konnte gezeigt werden, dass die Phasengrenze sowohl über die Länge einer Seite des Oktagon als auch im Querschnitt nahezu planar ist. Die von Rao et al. [RCWR80] postulierten Ausbuchtungen der Phasengrenze, in die bereits erstarrte Bereiche des Bandes überschüssigen Kohlenstoff ausstoßen sollen, wurden nicht bestätigt.

Die Diffusionslänge der Ladungsträger schwankt zwischen ca. 20 μm und 150 μm . Die ortsaufgelösten Untersuchungen der Ladungsträger-Diffusionslänge an den EFG-Wafern zeigen, dass Bereiche mit hohen Versetzungsdichten das Material deutlich verschlechtern. Teilweise liegt die Diffusionslänge allerdings auch in Bereichen mit geringen Versetzungsdichten unter 50 μm . Gebiete mit hohen Zwillingsdichten weisen dagegen stets maximale Diffusionslängen auf. Die Zwillingskorn-grenzen haben einen äußerst positiven Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften des EFG-Materials.

Die Rekombinationsaktivität der Versetzungen ist sowohl in den Ausgangswafern als auch in den Zellen mit blockgegossenem Baysix[®]-Material aus der Blockmitte vergleichbar. Dabei ist die Rekombinationsaktivität der Versetzungen in den EFG-Zellen verglichen mit den unprozessierten Wafern leicht erhöht, wahrscheinlich durch die Getterwirkung der Versetzungen für metallische Verunreinigungen während der Hochtemperaturschritte der Prozessierung. Die Hintergrunddiffusionslänge schwankt jedoch sowohl in den Ausgangswafern als auch in den Zellen stark. Sie wird durch den Zellprozess deutlich verbessert. Dies zeigt, dass nicht nur die Versetzungen selbst, sondern ein oder mehrere inhomogen verteilte Volumendefekte die Diffusionslänge in den Ausgangswafern beschränken.

In den an EFG-Silizium durchgeführten SIRM-Untersuchungen konnten keine Ausscheidungen detektiert werden. Die Nachweisgrenze der Methode für Präzipitate wurde an Sauerstoffausscheidungen in Silizium zu 60 nm bestimmt. Auch die HRXRD-Untersuchungen lieferten keine Anhaltspunkte für Ausscheidungen im EFG-Material. Hierbei ist zu beachten, dass Ausscheidungen nur detektiert werden können, wenn der Gitterabstand im Vergleich zum Wirtsgitter verändert ist oder durch Verspannung die Netzebenen leicht verkippt werden. Sehr kleine, relativ spannungsfrei eingebaute atomare Agglomerate können

mit der Methode nicht nachgewiesen werden.

Die PAA an EFG-Proben mit anschließender Heißextraktion zeigt, dass im Material ausgeschiedener Kohlenstoff vorhanden ist. Mit dem herkömmlichen Verbrennungszusatz zur Kohlenstoffkonzentrationsermittlung in Silizium konnte gezeigt werden, dass SiC nur unvollständig verbrennt. Beim Vergleich von Analysen an aktivierten EFG-Proben mit herkömmlichem Verbrennungszusatz und spezieller Verbrennungshilfe ergibt sich eine Differenz in der ermittelten Kohlenstoffkonzentration von $4 \cdot 10^{17}$ At/cm³. Diese Differenz ist in den EFG-Proben ausgeschiedener Kohlenstoff. Die mit der Methode ermittelten Absolutkonzentrationen stimmen jedoch nicht mit der gelösten Kohlenstoffkonzentration überein. Es wird vermutet, dass hier noch ein systematischer Fehler bei der Konzentrationsbestimmung auftritt. Hierfür sind weitere Untersuchungen zur Kalibrierung der Methode nötig. Dafür sollte Material zur Verfügung stehen, bei dem Kohlenstoffausscheidungen in definierter Konzentration vorliegen. Auch die Gesamtverbrennungsanalysen lieferten zu geringe Kohlenstoffkonzentrationen, geringer als die mit FTIR ermittelte Konzentration an gelöstem Kohlenstoff. Es wird vermutet, dass auch bei der Gesamtverbrennungsanalyse der ausgeschiedene Kohlenstoff nur unvollständig verbrannt und damit nicht detektiert wird.

Durch CO- oder CO₂-Zusatz zum Argon-Spülgas während der Züchtung wird der Wirkungsgrad der EFG-Zellen verbessert. Durch die Spülung wurde in das untersuchte Material eine gelöste Sauerstoffkonzentration von $3 \cdot 10^{16}$ At/cm³ eingebracht. Auf einer Seite des Oktagons bildet sich durch die Spülung eine deutliche SiO_x-Schicht aus.

Im Rahmen der Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich durch die erhöhte Sauerstoffkonzentration Ausscheidungen größer 60 nm im EFG-Material bilden. Es wird vermutet, dass es sich hierbei um Kohlenstoffpräzipitate handelt, da durch die SiO_x-Schicht interstitielle Siliziumatome bereitgestellt werden, die bei hohen Temperaturen weit in das Volumen der Bänder diffundieren können.

Die Diffusionslänge der Ladungsträger in den oxidierten Wafern ist geringer als die Diffusionslänge der herkömmlichen Wafer. Dies widerspricht der diesbezüglichen Patentschrift [WK82], laut der die Diffusionslänge der Ladungsträger im Vergleich zu den herkömmlichen Wafern verbessert sein soll. Die IQE der prozessierten Zellen liegt jedoch absolut im Mittel ca. 2 % höher als die IQE der herkömmlichen EFG-Zellen.

Die Rekombinationsaktivität der Versetzungen in den oxidierten Wafern verschlechtert sich teilweise um bis zu eine Größenordnung verglichen mit den kommerziellen Wafern. Diese hohen Γ -Werte entsprechen Versetzungen im Bodenbereich von blockgegossem Silizium. Auch die Hintergrunddiffusionslänge ist im Mittel geringer als die der kommerziellen Wafer, da Werte über 100 μ m nicht auftreten. Die Rekombinationsaktivität der Versetzungen in den Zellen ist jedoch vergleichbar mit den EFG-Zellen, die mit reinem Argon-Gas gespült wurden. Gleichfalls wird die Hintergrunddiffusionslänge durch die Prozessierung deutlich verbessert. Die rekombinationsaktiven Versetzungen sind also, ebenso wie der oder die Volumendefekte, welche L₀ beschränken, gut getter- und passivierbar.

5.2 Modell der Kohlenstoffverteilung in EFG-Silizium

Anhand der durchgeführten Untersuchungen zum Kohlenstoffeinbau in EFG-Silizium und dessen Einfluss auf die Rekombinationseigenschaften lässt sich folgendes Modell entwickeln.

Die Kohlenstoffkonzentration in der Schmelze liegt bei ca. $9 \cdot 10^{18}$ At/cm³ [YAT⁺97]. Dieser Wert übersteigt die mittlere gelöste Kohlenstoffkonzentration im Festkörper (ca. $9 \cdot 10^{17}$ At/cm³) um eine Größenordnung. Um die überschüssige Kohlenstoffmenge abzubauen, bilden sich an der Grenzfläche Siliziumschmelze, Siliziumfestkörper und Düse größere SiC-Ausscheidungen mit einem Durchmesser von ca. 500 μm [RBR76], welche die Düse lokal verengen. Weiterhin bilden sich auf der Oberfläche der Bänder SiC-Dendriten. Die Ausscheidung von SiC auf der Oberfläche wird begünstigt durch die gestörte Kristallstruktur an der Grenzfläche. Hier ist, vor allem wenn zusätzlich sauerstoffhaltige Verbindungen zur Verfügung stehen, genügend Si_i vorhanden. Die größeren SiC-Ausscheidungen an der Düse, die teilweise in das Band inkooperiert werden, ebenso wie die Dendriten, sind durch deren Getterwirkung für metallische Verunreinigungen elektrisch aktiv [RBR76; SCYK78]. Da die Wafer jedoch vor der Prozessierung bei Schott geätzt werden (Ätzabtrag ca. 7 μm pro Seite), sollten sie für die elektrischen Eigenschaften der EFG-Zellen keine Rolle spielen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch gezeigt, dass auf der Innenseite des gewachsenen Rohres nach einem Ätzabtrag von ca. 7 μm noch vereinzelt Dendriten vorhanden sind.

Die lokalen Verengungen der Kapillare durch die SiC-Ausscheidungen führen zu einer Dickenschwankung der Wafer. Dabei entsteht eine wellige Struktur, in der dickere und dünnere Bereiche aneinander grenzen. Dünnere Gebiete kühlen dabei schneller ab, da weniger Erstarrungswärme entsteht und der Temperaturgradient höher ist. In diesen dünnen Bereichen hat der Feststoff weniger Zeit, den überschüssigen Kohlenstoff in Form von Ausscheidungen abzubauen und inkooperiert deshalb eine höhere Konzentration an substitutionell gelöstem Kohlenstoff. Auf Grund dieses Prozesses schwankt die C_s-Konzentration um ca. 60 %. Von Rao et al. [RCWR80] wurde postuliert, dass sich an der Phasengrenze Ausbuchtungen bilden, die durch den Kohlenstoffausstoß bereits erstarrter Bereiche stabilisiert werden. Die postulierten Ausbuchtungen wären als lokale Schwankungen der Phasengrenze nachweisbar. Auch dies könnte die inhomogene Kohlenstoffverteilung in den Bändern erklären. Allerdings wurde im Rahmen der Arbeit keine Inhomogenität in der Phasengrenzform gefunden und somit dieser Prozess widerlegt. Einen Einfluss auf die inhomogene C_s-Konzentration in den Bändern könnten auch schwankende Schmelzgeschwindigkeiten vor der Phasengrenze haben, da an Hand von Simulationsrechnungen gezeigt wurde, dass sich Kohlenstoff in Gebieten niedriger Schmelzgeschwindigkeiten vor der Phasengrenze anreichert [Bel07].

Eine Möglichkeit die überschüssige Kohlenstoffmenge, die an der Phasengrenze angeboten wird, abzubauen, besteht in der Inkooperation von Kohlenstoff in Zwillingskorngrenzen. Der Einbau einer monoatomaren Lage SiC wurde in einer Arbeit von Möller [Möl04] pos-

tuliert. In der vorliegenden Dissertation konnten Indizien gewonnen werden, die darauf hinweisen, dass einige spezielle Zwillingskorngrenzen dekoriert sind, da sie einen Kontrast im IR-Durchlicht erzeugen. Vermutlich wird die Zwillingsbildung erst durch die Bildung einer lamellaren Schicht SiC ausgelöst [Rav77; KCWC80; Möl04]. Dies wird bestätigt durch Untersuchungen von Voltmer und Padovani [VP73]. In der Arbeit wurde gezeigt, dass in Cz-Silizium ab einer Kohlenstoffkonzentration von $9 \cdot 10^{17} \text{ At/cm}^3$ die Bildung von Zwillingskorngrenzen einsetzt. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführte Abschätzung der abgebauten Kohlenstoffmenge durch diesen Prozess zeigt, dass realistische Werte von 10 - 100 dekorierten Zwillingen/cm nur ca. $(0,2 - 2) \cdot 10^{16} \text{ At/cm}^3$ Kohlenstoff entsprechen. Dies erklärt, weshalb mit orts aufgelösten FTIR-Linescans über stark verzwilligte Gebiete keine Abnahme der C_s -Konzentration nachgewiesen werden konnte. Wie die Korrelationsanalysen der Kornstruktur mit der Diffusionslänge zeigen, scheinen die mit Kohlenstoff dekorierten Zwillinge nicht oder nur in sehr geringem Maße elektrisch aktiv zu sein.

Weiterhin wurde in der vorliegenden Dissertation nachgewiesen, dass im Volumen der EFG-Wafer keine Präzipitate mit einem Durchmesser größer als 60 nm existieren. Es konnte jedoch mittels PAA gezeigt werden, dass ca. $4 \cdot 10^{17} \text{ At/cm}^3$ Kohlenstoff in unterschiedlicher Form vorliegen. Die entsprechenden Untersuchungen wurden an Proben durchgeführt, bei denen beidseitig ca. $30 \mu\text{m}$ der Oberfläche abgeätzt wurden, so dass hier die Dendritschicht vollständig entfernt war. Auch die abgeschätzte maximale Dekoration von 100 Zwillingen/cm kann nur ca. 10 % des mittels PAA nachgewiesenen ausgeschiedenen Kohlenstoffs erklären. Dies zeigt, dass Kohlenstoffpräzipitate im Volumen der EFG-Wafer existieren, die in ihrer Größe 60 nm nicht überschreiten. Weiterhin zeigen die schwankenden Hintergrunddiffusionslängen deutlich, dass ein Volumendefekt existieren muss. Es wird vermutet, dass die Ausscheidungen in Form von atomaren Agglomeraten, entsprechend den aus der Halbleiterindustrie bekannten Swirl-Defekten, vorliegen. Der für die Swirl-Bildung entscheidende Faktor q , der den Quotienten aus Wachstumsgeschwindigkeit und Temperaturgradient an der Phasengrenze beschreibt, liegt in der gleichen Größenordnung wie für FZ- und Cz-Silizium.

Das Vorhandensein von Swirl-ähnlichen Defekten bestätigen die HRXRD-Untersuchungen, die keine Hinweise auf Ausscheidungen lieferten. Präzipitate können mit dieser Methode nur detektiert werden, wenn sich der Gitterabstand lokal ändert oder die Netzebenen lokal verzerrt sind. Auch in monokristallinem FZ-Material wurde gezeigt, dass Swirl-Defekte, die aus wenigen Atomen C und Si_i bestehen, kaum Spannungen im Gitter erzeugen. Sie wurden einzig durch das Auftreten von flachen Ätzgrübchen nachgewiesen. Diese charakteristischen Ätzgrübchen finden sich nach der Defektätze auch auf der Oberfläche der EFG-Wafer, allerdings ist hier schwer zu unterscheiden zwischen schräg zur Oberfläche laufenden Versetzungen und Präzipitaten. Es wird vermutet, dass sich die kleinen Präzipitate ebenso wie die monoatomare Schicht SiC in Zwillingsebenen, in einem heterogenen Keimbildungsprozess an der Phasengrenze bilden.

Die Swirl-Defekte sind inhomogen im Material verteilt, dies zeigen die Untersuchungen zur Rekombinationsaktivität der Versetzungen. Hier wurde nachgewiesen, dass in Gebieten

mit ungefähr gleicher Versetzungsdichte und gleicher Rekombinationsaktivität der Versetzungen die Hintergrunddiffusionslänge stark schwankt. Die hohen Diffusionslängen in den Bereichen mit hoher Zwillingdichte decken sich mit dem von Kalejs vorgeschlagenen Modell [KCWC80; Kal93], dass bei Bildung der lamellar eutektischen Struktur (monoatomare Lage SiC in Zwillingen) die Bildung der Swirl-Defekte unterdrückt wird.

Durch den hohen Temperaturgradienten an der Phasengrenze und der damit verbundenen raschen Abnahme der Konzentration von interstitiellen Si-Atomen können die atomaren Agglomerate trotz der Übersättigung an Kohlenstoff nicht weiter wachsen. Diese Swirl-ähnlichen Defekte beschränken die Diffusionslänge der Ladungsträger in den EFG-Wafern. Da jedoch die in den Wafern schlechten Bereiche durch die Prozessierung deutlich verbessert werden, scheinen die Swirl-ähnlichen Defekte gut getter- und passivierbar zu sein.

Durch Zusatz von CO oder CO₂ zum Argon-Spülgas wird Sauerstoff in die Bänder eingebracht. Durch die Oxidschicht auf der Oberfläche der Bänder steht mehr interstitielles Silizium zur Verfügung und die Swirl-Defekte können zu größeren Präzipitaten wachsen. Möglicherweise erhöht sich auch die Anzahl entsprechender Präzipitate. Anhand der SIRM-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass im Volumen der Wafer Ausscheidungen größer 60 nm existieren. Die EDX-Analysen deuten darauf hin, dass es sich hierbei um reine Kohlenstoffagglomerate und keine Co-Präzipitate von Kohlenstoff und Sauerstoff handelt. Die Gettereffizienz dieser größeren Ausscheidungen scheint, verglichen mit den in den kommerziellen Wafern vorkommenden kleinen Swirl-ähnlichen Präzipitaten, höher zu sein, da die Zellen bessere Wirkungsgrade aufweisen.

Um die Bildung der Swirl-Defekte zu unterdrücken, muss der Quotient aus Wachstumsgeschwindigkeit und Temperaturgradienten an der Phasengrenze verändert werden. Durch eine Verringerung des Temperaturgradienten sollte sich die Generation der Swirl-Defekte beeinflussen und letztendlich verhindern lassen.

Die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Untersuchungen an oxidiertem EFG-Material zeigen jedoch, dass das Material verbessert werden kann, in dem genügend Si_i zur Verfügung gestellt wird, um größere SiC-Präzipitate zu generieren.

Möglicherweise würde sich die Materialqualität des EFG-Siliziums eher verschlechtern wenn die Swirl-Bildung verhindert wird, da so weniger Getterzentren für metallische Verunreinigungen zur Verfügung stehen.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung des EFG-Verfahrens, durch Kapillarkräfte steigt die Siliziumschmelze im Formteil auf.	10
2.2	Darstellung einer reinen Stufenversetzung, links: Bauklotzmodell [Hul76], rechts: Gittermodell [WH89].	12
2.3	Darstellung einer reinen Schraubenversetzung, links: Bauklotzmodell [Hul76], rechts: Gittermodell [Boh95].	12
2.4	Schema der Konstruktion einer 60°-Versetzung in Silizium (Projektion der Diamantstruktur auf die (1 $\bar{1}$ 0)-Ebene).	13
2.5	Dreidimensionale Abbildung von 60°-Versetzen im kubisch-flächenzentrierten Silizium, (a) Glide-Versetzung, (b) Shuffle-Versetzung [Föl07].	14
2.6	Gittermodell einer Zwillingskorngrenze, die beiden Körner sind gespiegelt [Föl07].	16
2.7	Schematische Darstellung der Bildung von Zwillingen höherer Ordnung.	16
2.8	Schematische Darstellung des eutektischen Phasendiagramms von Kohlenstoff in Silizium, angelehnt an [NYA70].	18
2.9	Schematische Darstellung der von Rao et al. [RCWR80] vorgeschlagenen Bildung von Ausbuchtungen der Phasengrenze und der damit verbundenen Generation von Zwillingskorngrenzen.	29
2.10	Projektion auf die (011)-Ebene der kubisch flächenzentrierten Gitterstruktur, die Hälfte einer (111)-Ebene ist mit Kohlenstoff besetzt [Möl04].	34
3.1	Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers.	38
3.2	Das Interferogramm einer polychromatischen Strahlungsquelle	39
3.3	Schematische Darstellung des Strahlenganges im FTIR-Spektrometer Tensor 27.	41
3.4	Von der Software Image C detektierte Objekte	44
3.5	Schema zur Berechnung der Versetzungsdichte	44
3.6	Schematischer Aufbau der SIRM-Anlage.	45
3.7	Fokussierung eines <i>Gauss</i> schen Strahlenbündels.	46
3.8	Schematische Darstellung des <i>Goodman</i> Plots.	50
3.9	Schematischer Aufbau der SPV-Anlage.	51
3.10	Schematische Darstellung des in [Law02] entwickelten Messkopfes.	51
3.11	Schematische Darstellung der LBIC-Anlage.	54
3.12	Schematische Darstellung der gleichmäßigen Anordnung von Versetzungen im Donolato-Modell.	55

3.13	Berechnete Donolato-Kurven nach Gl. 3.30.	57
3.14	Schematische Darstellung der Beugung an einer Netzebene.	58
3.15	Schematische Darstellung des Dreikristall-Diffraktometers.	60
3.16	Schematische Darstellung der Gitterstörung durch die zusätzlich eingeschobene Netzebene einer Versetzung.	63
4.1	Einfluss der spektralen Auflösung auf die Spektren bei dünnen Proben, Blende 1cm.	71
4.2	Fehlerabschätzung bei der Konzentrationsbestimmung von gelöstem Kohlenstoff durch die verwendete spektrale Auflösung von 4 cm^{-1}	72
4.3	IR-Absorptionsspektren ungeätzter EFG-Proben mit schwankender C_s - und SiC-Peakhöhe.	73
4.4	Ermittlung des Differenzspektrums zur Bestimmung der Kohlenstoffkonzentration.	74
4.5	Beobachtete Peakhöhen bei der Bestimmung der Schwankung des gelösten Kohlenstoffes.	76
4.6	FTIR-Topogramm einer EFG-Probe. Die in Abb. 4.5 gezeigten Peakhöhen wurden aufgezeichnet und auf 1 normiert.	77
4.7	FTIR-Topogramm einer EFG-Probe senkrecht zur Wachstumsrichtung. Die Peakhöhe C_s 1 wurde aufgezeichnet.	78
4.8	Linescan obigen Topogramms mit errechneten Konzentrationen.	79
4.9	Vergleich der Schwankung des gelösten Kohlenstoffes mit der Defektstruktur der EFG-Proben.	79
4.10	Korrelation zwischen der Peakhöhe des gelösten Kohlenstoffes und der Dicke der Wafer senkrecht zur Wachstumsrichtung.	81
4.11	SiC-Dendriten auf der Oberfläche von „as grown“ EFG Wafern.	85
4.12	Ermittlung der Dicke des SiC-Films auf der Oberfläche.	86
4.13	Dendriten auf der Innenseite des Rohres nach dem industriellen Ätzprozess (ca. $7 \mu\text{m}$ entfernt), Aufnahme im DIC-Modus.	86
4.14	Dendrithöhe, Vergleich geätzte-ungeätzte Oberfläche.	87
4.15	Gleichgewichtsdefektstruktur des EFG-Materialies.	88
4.16	Secco-geätzte EFG Probe nach chemischer Politur.	89
4.17	Zwillinge mit Absorptionskontrast im IR -Transmissionsmikroskop.	90
4.18	Schematische Darstellung des Zinkblendegitters von SiC mit hervorgehobener Einheitszelle.	91
4.19	Form der Phasengrenze.	93
4.20	Mikroschwankungen der Phasengrenzform.	93
4.21	Phasengrenzform des Querschliffes.	94
4.22	Defektstruktur im Querschnitt einer hoch bordotierten EFG-Probe.	94
4.23	SIRM-Messung an einer ungeätzten EFG-Probe.	95
4.24	SIRM-Einzelbilder eines EFG-Querschliffes.	96
4.25	Topogramm der Diffusionslänge einer EFG-Probe.	99
4.26	Vergleich der Diffusionslänge mit der Defektstruktur einer EFG-Probe.	100

4.27	Vergleich der Diffusionslänge mit der Schwankung des gelösten Kohlenstoffes.	101
4.28	Topogramm der Diffusionslänge und interpoliertes Topogramm der Versetzungsdichte mit Donolato-Kurve.	103
4.29	Bereiche von $L_e - \rho$ - Koordinatenpaaren mit angefitteten Donolato-Kurven.	104
4.30	Topogramm der IQE und der Versetzungsdichte mit Donolato-Kurve.	105
4.31	Änderung der IQE bei verändertem Injektionsniveau in Abhängigkeit von der Versetzungsdichte.	108
4.32	Reciprocal Space Map (RSM) einer monokristallinen FZ-Probe, Oberflächenorientierung (111).	112
4.33	Reciprocal Space Maps von EFG-Proben. Im rechten Teil der Abbildung sind die in den untersuchten Bereichen bestimmten Versetzungsdichten gezeigt.	113
4.34	Typische Defektstruktur der Bereiche, in denen die in Abb. 4.33 dargestellten Reciprocal Space Maps und die Versetzungsdichte-Topogramme aufgenommen wurden.	114
4.35	Aus den RSM's von Abb. 4.33 (a) und Abb. 4.33 (c) extrahierte ω -Scans.	115
4.36	Ramanshift im Vergleich mit der Defektstruktur der EFG-Proben.	123
4.37	Vergleich der Absorptions-Differenzspektren von unpolierten EFG-Proben, eine Probe entstammt einem Rohr, das mit Ar gespült wurde, die andere Probe wurde einem mit sauerstoffversetzten Ar-Gas gespülten Rohr entnommen.	125
4.38	SIRM-Untersuchung an einer oxidierten Probe, jeweils links Reflexionsbild, rechts Transmissionsbild.	127
4.39	Logarithmische Auftragung des temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten für die von Tan et al. und Griebel et al. angegebenen D_0 - und E_m -Werte.	128
4.40	Logarithmische Auftragung der abgeschätzten Diffusionslänge von Si_i für die von Tan et al. und Griebel et al. angegebenen D_0 - und E_m -Werte.	129
4.41	Ermittelte Γ - und L_0 -Werte an EFG-Proben, die mit Sauerstoff-enthaltendem Spülgas gezüchtet wurden.	130

Tabellenverzeichnis

2.1	Vergleich der Wachstumsgeschwindigkeiten und Temperaturgradienten des Cz-, FZ- und EFG-Prozesses und des daraus resultierenden relevanten Faktors für die Swirlbildung q	28
4.1	Mittelwert, Minimum, Maximum und Makroschwankung des gelösten Kohlenstoffes in den EFG-Proben.	74
4.2	Konzentration des abgebauten Kohlenstoffes durch Bildung einer monokristallinen Lage SiC in einzelnen Zwillingskorngrenzen.	91
4.3	Vergleich der Rekombinationsstärke der Versetzungen von blockgegossenem Baysix [®] - und EFG-Material.	106
4.4	Mittlere und maximale Änderung der Rekombinationsstärke der Versetzungen und der Hintergrunddiffusionslänge bei Verminderung des Injektionsniveaus von 1 W/cm^2 auf $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ W/cm}^2$	109
4.5	Abschätzung des mittleren Abstandes der Versetzungen in den mit HRXRD untersuchten Gebieten und Vergleich der theoretisch abgeschätzten Versetzungsdichte mit der experimentell ermittelten mittleren Versetzungsdichte.	115
4.6	Mittels Verbrennungsanalyse ermittelte Kohlenstoffkonzentrationen in den EFG-Wafern.	119
4.7	Mittels instrumenteller Photonenaktivierungsanalyse ermittelte Kohlenstoffkonzentrationen in den EFG-Wafern.	120
4.8	Mittels PAA mit Heißextraktion ermittelte Kohlenstoffkonzentrationen in den EFG-Wafern, Vergleich Eisen-Bismut-Zuschlag und Borat-Zuschlag.	121

Literaturverzeichnis

- [AAC73] T. Abe, Y. Abe und J. I. Chikawa. The structure and origin of growth striations in dislocation-free Si crystals. *Semiconductor Silicon*, edited by H.R. Huff, R.R. Burgess, *Electrochem. Soc.*, Seite 95, 1973.
- [AC85] D. G. Ast und B. Cunningham. *Structural characterization of defects in solar silicon*. Silicon Processing for Photovoltaics I, edited by C. P. Khattak and K. V. Ravi, 1985.
- [AH93] O.J. Anttila und S.K. Hahn. Study on surface photovoltage measurement of long diffusion length silicon: Simulation results. *J. Appl. Phys.*, 74(1):558, 1993.
- [Ale86] H. Alexander. *Dislocations in covalent crystals*. Dislocations in Solids, edited by F. R. N. Nabarro, 1986.
- [Ale91] H. Alexander. Dislocations in semiconductors. *Springer Proceedings in Physics, Polycrystalline Semiconductors II*, 54:3, 1991.
- [AM82] D. A. Antoniadis und I. Moskowitz. Diffusion of substitutional impurities in silicon at short oxidation times: An inside into point defect kinetics. *J. Appl. Phys.*, 53:6788, 1982.
- [AST94] Standard test method for substitutional atomic carbon content of silicon by infrared absorption. *Annual Book of ASTM Standards*, F 1391-93, 1994.
- [AST03] Standard test methods for minority carrier diffusion length in extrinsic semiconductors by measurement of steady-state surface photovoltage. *Annual Book of ASTM Standards*, F391-02, 2003.
- [AYE⁺73] N. Akiyama, Y. Yatsurugi, Y. Endo, Z. Imayoshi und T. Nozaki. Lowering of breakdown voltage of semiconductor silicon due to the precipitation or impurity carbon. *Appl. Phys. Lett.*, 22:630, 1973.
- [Aye94] J. Ayers. Measurement of threading dislocation densities in semiconductor crystals by XRD. *J. Cryst. Growth*, 135:71, 1994.
- [Bar88] K. G. Barraclough. *Solubility of C in Si, in: Properties of Crystalline Silicon*. INSPEC, London, New York, 1988.

- [BB07] T. Bähr und H. Behnken. *Crystallization of silicon for photovoltaic purposes - an overview + examples from process simulation*. Symposium of Mechanical Issues in Manufacturing & Applications of Solar Cells and Modules, Halle (Saale), 5th - 6th November 2007.
- [BBK⁺92] B. R. Bathey, R. O. Bell, J. P. Kalejs, M. Prince, M. D. Rosenblum, R. W. Stomont und Wald F. V. On the use of oxygen as an upgrading element in high efficiency EFG solar cells. *Proc. 11th PVSEC, Montreux, Switzerland*, Seite 462, 1992.
- [Bel07] M. Bellmann. *Optimierung des Wärme- und Stofftransports bei der Kristallisation von Halbleiterschmelzen*. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 2007.
- [Bey04] J. Beyer. *Bestimmung der Detektionsgrenze des Scanning Infra-Red Microscope (SIRM) für Sauerstoffausscheidungen in Silizium*. Studienarbeit, TU Bergakademie Freiberg, 2004.
- [Bey05] J. Beyer. *Untersuchung von Ausscheidungsverteilungen in polykristallinem Silizium mit dem Scanning Infra-Red Microscope*. Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg, 2005.
- [BHHW96] J. Bailey, S. A. Mc Hugo, H. Hieslmair und E. R. Weber. Efficiency-limiting defects in silicon solar cell material. *J. Electron. Mater.*, 25:1417, 1996.
- [BIH⁺05a] T. Buonassisi, A. A. Istratov, M. Heuer, M. A. Marcus, R. Jonczyk, J. Isenberg, B. Lai, Z. Cai, S. Heald, W. Warta, R. Schindler und E. R. Weber. Synchrotron-based investigations of the nature and impact of iron contamination in multicrystalline silicon solar cell materials. *J. Appl. Phys.*, 97:74901, 2005.
- [BIH⁺05b] T. Buonassisi, A. A. Istratov, M. Heuer, M. D. Pickett und E. R. Weber. Distinguishing the impacts of individual metal species on multicrystalline silicon performance in a multiple-metal environment. *Proc. 20th PVSEC, Barcelona, Spain*, Seite 569, 2005.
- [BKSP00] V. Borjanović, I. Kovačević, B. Santic und B. Pivac. Oxygen-related deep levels in oxygen doped EFG poly-Si. *Mater. Sci. Eng. B*, 71:292, 2000.
- [BMW94] J. Bailey, S. McHugo und E. R. Weber. Lifetime-limiting defects in silicon solar cell material revealed by iron precipitation kinetics. *Photovoltaic Energy Conversion, 24th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2:1607, 1994.
- [BN71] A. R. Bean und R. C. Newman. The solubility of carbon in pulled silicon crystals. *J. Phys. Chem. Solids*, 32:1211, 1971.

- [BN72] A. R. Bean und R. C. Newman. The effect of carbon on thermal donor formation in heat treated pulled silicon crystals. *J. Phys. Chem. Solids*, 33:255, 1972.
- [Bog67] A. F. Bogenschütz. *Ätzpraxis für Halbleiter*. Carl Hanser Verlag, München, 1967.
- [Boh95] J. Bohm. *Realstruktur von Kristallen*. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1995.
- [BRK⁺91] A. Buczkowski, Z. J. Radzinski, Y. Kirino, F. Shimura und G. A. Rozgonyi. Temperature dependent recombination lifetime in silicon: Influence on trap level. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 209:567, 1991.
- [BSBK95] S. G. Balster, D. K. Schroder, J. Bailey und J. P. Kalejs. In situ gettering of Edge-Defined Film-Fed growth silicon in CO ambient. *J. Appl. Phys.*, 77:371, 1995.
- [BSK93] S. G. Balster, D. K. Schroder und J. P. Kalejs. The effect of a CO growth ambient on the defect structure of EFG silicon. *Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record Of The Twenty Third IEEE*, Seite 88, 1993.
- [Bun07] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. *Entwicklung der erneuerbaren Energien im Jahr 2006 in Deutschland*. Aktuelle Daten des Bundesumweltministeriums zur Entwicklung der erneuerbaren Energien im Jahr 2006 auf der Grundlage der Angaben der Arbeitsgruppe Erneuerbare Energien-Statistik (AGEE-STAT), Februar 2007.
- [BW93] J. Bailey und E. R. Weber. Precipitation of iron in polycrystalline silicon. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 137:515, 1993.
- [CDB89] L. T. Canham, M. R. Dyball und K. G. Barraclough. A study of carbon-implanted silicon for light-emitting diode fabrication. *Mat. Sci. Eng.*, B4:95, 1989.
- [CG82] M. Cardona und G. Güntherodt. *Light Scattering in Solids II: Topics in Applied Physics*. Springer Verlag, New York, 50. Auflage, 1982.
- [CSA82] B. Cunningham, H. Strunk und D. G. Ast. First and second order twin boundaries in Edge Defined Film growth silicon ribbon. *Appl. Phys. Lett.*, 40:237, 1982.
- [DBBF⁺91] I. Delidais, D. Ballutaut, A. Boutry-Forveille, J. L. Maurice, A. Zzime und M. Aucouturier. Effect of surface oxidation on polycrystalline silicon for photovoltaic application. *Polycrystalline Semiconductors II, Springer Proc. in Physics, Editors: J. H. Werner, H. P. Strunk*, 54:217, 1991.

- [DIN82] Bestimmung des Verunreinigungsgehaltes in Silizium mittels Infrarotabsorption, Teil 2: Kohlenstoff. DIN 50438-2, 1982.
- [DIN95] Bestimmung des Verunreinigungsgehaltes in Silizium mittels Infrarotabsorption, Teil 1: Sauerstoff. DIN 50438-1, 1995.
- [Dip06] B. Dippel. Grundlagen, Techniken und Anwendungen zur Raman-Spektroskopie. <http://www.raman.de>, Dezember 2006.
- [DKvdW80] A. J. R. De Kock und W. M. van de Wijert. The effect of doping on the formation of swirl defects in dislocation-free Czochralski-grown silicon crystals. *J. Cryst. Growth* 49, 718-734, 1980.
- [DN94] G. Davies und R. C. Newman. Carbon in monocrystalline silicon. *Handbook of Semiconductors 2nd Edition*, 3:1557, 1994.
- [Don98] C. Donolato. Modeling the effect of dislocations on the minority carrier diffusion length of a semiconductor. *Jour. Appl. Phys.*, 84(5):2656, 1998.
- [Dre05] F. Dreckschmidt. *Untersuchung der Rekombinationsstärke von Versetzungen in EFG-Silizium-Solarzellen mit der LBIC-Methode*. Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg, 2005.
- [Dre06] F. Dreckschmidt. Persönliche Mitteilung. TU Freiberg, Institut für Experimentelle Physik, März 2006.
- [DS95] R. Deike und K. Scherdtfeger. Reactions between liquid silicon and different refractory materials. *J. Electrochem. Soc.*, 142:609, 1995.
- [dW96] I. de Wolf. Micro-Raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits. *Semiconductor Sci. Technol.*, 11:139, 1996.
- [dW99] I. de Wolf. Stress measurements in Si microelectronics devices using Raman spectroscopy. *J. Raman spectrosc.*, 30:877, 1999.
- [dW03] I. de Wolf. Raman spectroscopy: About chips and stress. *Spectroscopy Europe*, 15:6, 2003.
- [dWJM95] I. de Wolf, H. E. Maes und S. K. Jones. Stress measurements in silicon devices through Raman spectroscopy: Bridging the gap between theory and experiment. *J. Appl. Phys.*, 79:7148, 1995.
- [Eng86] J. A. A. Engelbrecht. Carbon distribution in silicon ribbons grown by EFG and Cast. *Infrared Phys.*, 26:243, 1986.
- [FG77] H. Föll und U. Gösele. The formation of swirl defects in silicon by agglomeration of self-interstitials. *J. Cryst. Growth*, 40:90, 1977.

- [FGP89] P. M. Fahey, P. B. Griffin und J. D. Plummer. Point defects and dopant diffusion in silicon. *Rev. Mod. Phys.*, 61(2):289, 1989.
- [FHK⁺92] H. Freyhardt, F. U. Hillebrecht, E. Kisker, H. Kronmüller, M. Lambeck, P. Luger, H. Nelkowski, U. Scherz, W. Schilling, L. Thomas, H.-G. Wagemann und R. Würdenweber. *Bergmann, Schaefer: Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6, Festkörper*. Walter de Gruyter, Berlin, 1992.
- [Föll07] H. Föll. Hyperskript: Defekte in Kristallen. http://www.tf.uni-kiel.de/mat-wis/amat/def_ge/makeindex.html, Februar 2007.
- [FP03] N. A. E. Forhan und I. Pereyra. Silicon carbide clusters in silicon formed by carbon ions implantations. *Proc. Electrochem. Soc.*, 9:275, 2003.
- [Gaá75] I. Gaál. Scattering of X-rays by correlated defect distributions. *J. Appl. Cryst.*, 8:127, 1975.
- [GA83] U. Gösele und D. G. Ast. Carbon, oxygen and their interaction with intrinsic point defects in solar silicon ribbon material: A speculative approach. *Annual Report, Sep. 1982 - Sep. 1983 Cornell Univ., Ithaca, NY. Dept. of Materials Science And Engineering*, 1983.
- [GA84] R. Gleichmann und D. G. Ast. Interactions of twin boundaries and dislocations in solar silicon. *NASA STI/Recon Technical Report*, 84:34032, 1984.
- [GdH86] P. R. Griffiths und J. A. de Haseth. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. A Wiley-Interscience Publication, 1986.
- [Gei03] P. K. Geiger. *Vertikal Gezogene Multikristalline Si-Folien für die Photovoltaik, Charakterisierung und Solarzellenprozessierung*. Dissertation, Universität Konstanz, 2003.
- [GHRM⁺76] L. C. Garone, C. V. Hari Rao, A. D. Morrison, T. Surek und K. V. Ravi. Orientation dependence of defect structure in EFG silicon ribbons. *Appl. Phys. Lett.*, 29:511, 1976.
- [GJV04] M. Griebel, L. Jager und A. Voigt. *Computing diffusion coefficients of intrinsic point defects in crystalline silicon*. Proc. 10th Internat. Conf. Composites Eng., edited by D. Hui, International Community for Composites Engineering, New Orleans, 2004.
- [GKA85] R. Gleichmann, J. P. Kalejs und D. G. Ast. EBIC evidence for carbon-based gettering in EFG silicon. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 36:181, 1985.
- [GKH⁺01a] P. Geiger, G. Kragler, G. Hahn, P. Fath und E. Bucher. Lifetime enhancement in string ribbon silicon - A study based on spatially resolved measurements. *Proc. 17th PVSEC, Munich, Germany*, Seite 1715, 2001.

- [GKH⁺01b] P. Geiger, G. Kragler, G. Hahn, P. Fath und E. Bucher. Spatially resolved lifetime investigations of Al- and P-gettering in combination with remote hydrogen plasma passivation in EFG ribbon silicon. *Proc. 17th PVSEC, Munich, Germany*, Seite 1754, 2001.
- [GKHF05] P. Geiger, G. Kragler, G. Hahn und P. Fath. Spatially resolved investigations of lifetime enhancement in vertically grown, multicrystalline silicon ribbons. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 85:559, 2005.
- [Gmb06] Carl Zeiss MicroImaging GmbH. Auflicht - Differentialinterferenzkontrast (DIC). <http://www.zeiss.de/C1256B5E00496AB1?Open>, Dezember 2006.
- [Goo61] A. M. Goodman. A method for the measurement of short minority carrier diffusion lengths in semiconductors. *J. Appl. Phys.*, 32(12):2550, 1961.
- [Gös86] U. Gösele. The role of carbon and point defects in silicon. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 59:419, 1986.
- [GPT96] U. Gösele, A. Plössl und T. Y. Tan. Process Physics and Modeling in Semiconductor Technology, edited by G. R. Srinivasan, C. S. Murthy and S. T. Dunham, Electrochemical Society, Pennington, New York, 1996.
- [Gro98] I. Groma. X-ray line broadening due to an inhomogeneous dislocation distribution. *Phys. Rev. B*, 57:7535, 1998.
- [HAR⁺88] S. Hahn, M. Arst, K. N. Ritz, S. Shatas, H. J. Stein, Z. U. Rek und W. A. Tiller. Effects of high carbon concentration upon oxygen precipitation and related phenomena in Cz-Si. *J. Appl. Phys.*, 64:849, 1988.
- [HBB80] J. I. Hanoka, R. O. Bell und B. R. Bathey. *Temperature Dependent EBIC Studies on EFG Silicon Solar Cells*, Band 80. Proceedings of the symposia on electronic and optical properties of polycrystalline or impure semiconductors and novel silicon growth methods, edited by K. V. Ravi, B. O'Mara, Electrochem. Soc., Inc., Pennington, New Jersey, 1980.
- [HBW77] C. T. Ho, R. O. Bell und F. V. Wald. Enhancement of diffusion length in EFG ribbon solar cells under illumination. *Appl. Phys. Lett.*, 31:463, 1977.
- [HM76] T. Hirschfeld und A. W. Mantz. Elimination of thin film infrared channel spectra in Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 30:552, 1976.
- [HS86] J. M. Hwang und D. K. Schroter. Recombination lifetime in oxygen-precipitated silicon. *Electron Device Letters IEEE*, 3:172, 1986.
- [HS04] G. Hahn und A. Schönecker. New crystalline silicon ribbon materials for photovoltaics. *J. Phys.: Condens. Matter*, 16:R1615, 2004.

- [Hul76] D. Hull. *Introduction to dislocations*. Pergamon Press Ltd., Oxford, 1976.
- [HW81] C. T. Ho und F. V. Wald. Some aspects of the effect of heat treatment on the minority carrier diffusion length in low resistivity p-type silicon. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 67:103, 1981.
- [IBM⁺04] A. A. Istratov, T. Buonassisi, R. J. McDonald, A. R. Smith, R. Schindler, J. Rand, J. P. Kalejs und E. R. Weber. Metal content of multicrystalline silicon for solar cells and its impact of minority carrier diffusion. *Solid State Phenomena*, 95:175, 2004.
- [IIAT93] S. Isomae, T. Ishiba, T. Ando und M. Tamura. Annealing behavior of MeV implanted carbon in silicon. *J. Appl. Phys.*, 74:3815, 1993.
- [IRD96] A. Ihlal, R. Rizk und O. B. M. Hardouin Duparc. Correlation between the gettering efficiencies and the energies of interfaces in silicon bicrystals. *J. Appl. Phys.*, 80:2665, 1996.
- [Irm06] G. Irmer. Persönliche Mitteilung. TU Freiberg, Institut für Experimentelle Physik, Dezember 2006.
- [ITF62] *International tables for X-ray crystallography, Volume III, Physical and chemical tables*. The International Union of Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, England, 1962.
- [JBP⁺01] M. Jakšić, V. Borjanović, Z. Pastuović, I. Bogdanović Radović, N. Skukan und B. Pivac. IBICC characterisation of defect structures in polycrystalline silicon. *Nucl. Instrum. & Methods Phys. Res. Sect. B*, Seite 298, 2001.
- [JPB⁺81] A. E. Jaworowski, C. B. Pierce, S. Burdick, J. W. Corbett und J. I. Hanoka. Deep levels in electron irradiated Edge-Defined Film-Fed growth ribbon silicon. *J. Appl. Phys.*, 52:3337, 1981.
- [JW06] A. Jungnickel und B. Wittenburg. Kohlenstoff- und Schwefelbestimmung in bleihaltigen Proben durch Verbrennungsanalyse. http://www.analytik-jena.de/frontend/index.php?itid=388&st_id=388&&KAT=68, Dezember 2006.
- [Kad05] T. Kaden. *Elektrische Charakterisierung von n-dotiertem EFG-Silizium*. Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg, 2005.
- [Kal78] J. P. Kalejs. Impurity redistribution in EFG silicon. *J. Cryst. Growth*, 44:329, 1978.
- [Kal83] J. P. Kalejs. Interface shape studies for silicon ribbon growth by EFG technique, 2. Effect of asymmetry. *J. Cryst. Growth*, 61:485, 1983.

- [Kal87] J. P. Kalejs. Progress in development of EFG process control in silicon ribbon production for photovoltaic applications. *Silicon Processing for Photovoltaics II*, ed. by C. P. Khattak, K.V. Ravi (North Holland, Amsterdam), Seite 185, 1987.
- [Kal93] J. P. Kalejs. Point defect, carbon and oxygen complexing in polycrystalline silicon. *J. Cryst. Growth*, 128:298, 1993.
- [Kal04] J. P. Kalejs. Silicon ribbons for solar cells. *Solid State Phenomena*, 95:159, 2004.
- [Kat87] J. Katcki. A review of structural defect generation mechanisms in EFG ribbons. *J. Cryst. Growth*, 82:197, 1987.
- [KC86] J. P. Kalejs und B. Chalmers. Melt-interface mechanism for generation of silicon carbide microdefects in silicon. *J. Cryst. Growth*, 79:487, 1986.
- [KCC83] J. P. Kalejs, L. Y. Chin und F. M. Charlson. Interface shape studies for silicon ribbon growth by EFG technique, 1. Transport phenomena modeling. *J. Cryst. Growth*, 61:473, 1983.
- [KCWC80] J. P. Kalejs, M. C. Cretella, F. V. Wald und B. Chalmers. Effects of ambient gas changes during growth on the properties of EFG silicon ribbon. *Proceedings of the symposia on electronic and optical properties of polycrystalline or impure semiconductors and novel growth methods*, edited by R.V. Ravi and B. O'Mara, *Electrochem. Soc., Inc., Pennington, New Jersey*, 80:242, 1980.
- [KFW80] J. P. Kalejs, G. M. Freedman und F. V. Wald. Aluminium redistribution in EFG silicon ribbon. *J. Cryst. Growth.*, 48:74, 1980.
- [Kit99] Ch. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*, Band 12. R. Oldenbourg Verlag München Wien, 1999.
- [KKS99] M. Kittler, V. V. Kveder und W. Schröter. Temperature dependence of the recombination activity at contaminated dislocations in Si: A model describing the different EBIC contrast behaviour. *Solid State Phenomena*, 69:417, 1999.
- [KKY⁺79] S. Kishino, M. Kanamori, N. Yoshihiro, M. Tajima und T. Iizuka. Heat treatment behaviour of microdefects and residual impurities in Cz silicon crystals. *J. Appl. Phys.*, 50:8240, 1979.
- [KL84a] J. P. Kalejs und L. A. Ladd. Influence of high-temperature annealing on performance or Edge-Defined Film-Fed growth silicon ribbon solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 45:540, 1984.

- [KL84b] J. P. Kalejs und L. A. Ladd. Self-interstitial enhanced carbon diffusion in silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 45:268, 1984.
- [KM82] B. O. Kolbesen und A. Mühlbauer. Carbon in silicon: Properties and impact on devices. *Solid State Electronics Vol. 25, No. 8, Pp. 759-775*, 1982.
- [KMK79] S. Kishino, Y. Matsushita und M. Kanamori. Carbon and oxygen role for thermally induced microdefect formation in silicon crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 35:213, 1979.
- [KMS80] J. P. Kalejs, B. H. Mackintosh und T. Surek. High speed EFG of wide silicon ribbon. *Journal of Crystal Growth*, 50:175, 1980.
- [KMSW02] J. P. Kalejs, B. H. Mackintosh, W. Schmidt und B. Woesten. Advances in high throughput wafer and solar cell technology for EFG ribbon. *Proc. 29th IEEE PVSC, New Orleans, USA*, Seite 74, 2002.
- [Koh55] J. A. Kohn. Twinning in diamond-type structures: High-order twinning in silicon. *13th Annual Pittsburgh Diffraction Conference, Pittsburgh, Pa.*, Seite 778, 1955.
- [Kol83] B. O. Kolbesen. Carbon in silicon. *Aggregation phenomena of point defects in silicon, edited by E. Sirtl and J. Goorissen, Electrochem. Soc., Weinheim*, Seite 155, 1983.
- [KOT⁺99] Y. Koshka, S. Ostapenko, I. Tarasov, S. McHugo und J. P. Kalejs. Scanning room-temperature photoluminescence in polycrystalline silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 74:1555, 1999.
- [KS99] L. Kronik und Y. Shapira. Surface photovoltage phenomena: Theory, experiment and applications. *Surface Science Reports*, 37:1, 1999.
- [KW49] M. L. Kronberg und F. H. Wilson. Secondary recrystallization in copper. *Trans. A. I. M. E.*, 185:501, 1949.
- [Lau00] T. Launiger. EFG-Silizium: Material, Technologie und zukünftige Entwicklung. http://www.fvsonnenenergie.de/publikationen/th00/th2000_10lauinger.pdf, 2000.
- [Law02] A. Lawrenz. *Untersuchung der Wechselwirkung von Sauerstoff und Versetzungen und deren Einfluß auf die Rekombination in multikristallinem Solar-Silicium*. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 2002.
- [LCG⁺77] Y. H. Lee, L. J. Cheng, J. D. Gerson, P. M. Mooney und J. W. Corbett. Carbon interstitials in electron irradiated silicon. *Sol. State Communications*, 21:109, 1977.

- [LEDH92] J. Lagowski, P. Edelman, M. Dexter und W. Henley. Non-contact mapping of heavy metal contamination for silicon-IC fabrication. *Semicond. Sci. Technol.*, 7:A185, 1992.
- [Ler81] J. Lerouelle. Influence of carbon on oxygen behavior in silicon. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 67:177, 1981.
- [LHRM⁺76] Garone L.C., C. V. Hari Rao, A. D. Morrison, T. Surek und K. V. Ravi. Orientation dependence of defect structure in EFG silicon ribbons. *Appl. Phys. Letters*, 29:511, 1976.
- [LK86] L. A. Ladd und J. P. Kalejs. Self-interstitial injection effects on carbon diffusion in silicon at high temperatures. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 59:445, 1986.
- [LKJE93] J. Lagowski, A. M. Kontkiewicz, L. Jastrzebski und P. Edelman. Method for the measurement of long minority carrier diffusion lengths exceeding wafer thickness. *Appl. Phys. Lett.*, 63(21):2902, 1993.
- [Lu04] J. Lu. *Light element impurities and related defects in polycrystalline silicon for photovoltaic application*. Dissertation, North Carolina State University, 2004.
- [LYT⁺06] B. C. Larson, M. Yoon, J. Z. Tischler, G. E. Ice und T. E. Haynes. Micro-beam X-ray diffuse scattering study of ion-implantation induced defects in silicon, 2006.
- [LZW85] A. A. Lomov, P. Zaumseil und U. Winter. Characterization of process-induced defects in silicon with triple-crystal diffractometry. *Acta Cryst.*, A41:223, 1985.
- [Mau91] J. L. Maurice. Microstructure and electrical properties of grain boundaries in elemental semiconductors. *Polycrystalline Semiconductors II, Springer Proc. in Physics, Editors: J. H. Werner, H. P. Strunk*, 54:166, 1991.
- [MCS⁺77] P. M. Mooney, L. J. Cheng, M. Süli, J. D. Gerson und J. W. Corbett. Defect energy levels in boron-doped silicon irradiated with 1 MeV electrons. *Physical Review B*, 15:3836, 1977.
- [MFL⁺02] H. J. Möller, C. Funke, A. Lawerenz, S. Riedel und M. Werner. Oxygen and lattice distortion in multicrystalline silicon. *Solar Energy and Mat. and Solar Cells*, 72:403, 2002.
- [Mic06] M. Michulitz. Persönliche Mitteilung. Forschungszentrum Jülich, ZCH, Juli 2006.
- [Möl93] H. J. Möller. *Semiconductors for solar cells*. Arctech House Publisher, Boston, USA, 1993.

- [Möl04] H. J. Möller. Carbon-induced twinning in multicrystalline silicon. *Diffusion and Defect Data Part B, Solid State Phenomena*, 95:181, 2004.
- [Möl07] H. J. Möller. Persönliche Mitteilung. TU Freiberg, Institut für Experimentelle Physik, Oktober 2007.
- [Mor88] F. Morehead. Defects in electronic materials. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 104:99, 1988.
- [MS93] S. A. McHugo und W. D. Sawyer. Impurity decoration of defects in Float Zone and polycrystalline silicon via chemomechanical polishing. *Appl. Phys. Lett.*, 62:2519, 1993.
- [MSH72] J. Martin, M. Schnöller und E. Haas. Kohlenstoffbestimmung in Silizium - Ein Beispiel für die Problematik analytischer Untersuchungen im ppm-Bereich. *Z. Anal. Chem.*, 259:105, 1972.
- [MTMC84] D. J. Mbewe, D. J. Thomson, R. D. McLeod und H. C. Card. High-injection conditions at dislocations in silicon: A mechanism for dependence of lifetime on photogeneration rate. *IEEE Transactions on Electron Devices*, Seite 523, 1984.
- [MWH97] S. A. McHugo, E. R. Weber und H. Hieslmair. Gettering of metallic impurities in photovoltaic silicon. *Appl. Phys. A*, 64:127, 1997.
- [NTI01] A. Natsume, K. Tanahashi und N. Inoue. Relation between temperature gradient at growth interface and growth rate in Czochralski silicon examined by heat balance equation. *Microelectronic Engineering*, 56:129, 2001.
- [NTY92] S. Nishikawa, A. Tanaka und T. Yamaji. Reduction of transient boron diffusion in preamorphized Si by carbon implantation. *Appl. Phys. Lett.*, 60:2270, 1992.
- [NW61] R. C. Newmann und J. Wakefield. The diffusivity of carbon in silicon. *J. Phys. Chem. Sol.*, 19:230, 1961.
- [NYA70] T. Nozaki, Y. Yatsurugi und N. Akiyama. Concentration and behaviour of carbon in semiconductor silicon. *J. Electrochem. Soc.*, 117:1566, 1970.
- [OH06] M. Ostermann und O. Haase. Persönliche Mitteilung. Bundesanstalt für Materialforschung und -Prüfung (BAM), Berlin, Dezember 2006.
- [OR04] S. Ostapenko und M. Romero. Defect mapping in full-size multi-crystalline Si wafers. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 27:55, 2004.
- [OTK⁺00] S. Ostapenko, I. Tarasov, J. P. Kalejs, C. Haessler und E. U. Reisner. Defect monitoring using scanning photoluminescence spectroscopy in multicrystalline silicon wafers. *Semicond. Sci. Technol.*, 15:840, 2000.

- [PAB⁺92] B. Pivac, M. Amiotti, A. Borghesi, A. Sassella und J. Kalejs. Effect of annealing on carbon concentration in Edge-Defined Film-Fed grown polycrystalline silicon. *J. Appl. Phys.*, 71:3785, 1992.
- [PBAA93] S. Pizzini, S. Binetti, M. Acciarri und S. Acerboni. Interactions of oxygen, carbon and extended defects in silicon. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 138:451, 1993.
- [PBAS93] B. Pivac, A. Borghesi, M. Amiotti und A. Sassella. Homogeneity of carbon microdistribution in Edge-Defined Film-Fed grown polycrystalline silicon. *Mater. Sci. Eng. B*, 18:122, 1993.
- [PBK⁺02] B. Pivac, V. Borjanović, I. Kovačević, B. N. Evtody und E. A. Katz. Comparative studies of EFG poly-Si grown by different procedures. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 72:165, 2002.
- [PBKZ00] B. Pivac, V. Borjanović, I. Kovačević und I. Zulim. Deep level defects in oxygen doped EFG poly-Si. *28th IEEE, Conference Record*, Seite 276, 2000.
- [PBS⁺89] S. Pizzini, F. Borsani, A. Sandrinelli, D. Narducci, M. Anderle und R. Canteri. On the influence of the cottrell atmosphere on the recombination losses at grain boundaries in polycrystalline silicon. *Springer Proceedings in Physics, Polycrystalline Semiconductors*, 35:115, 1989.
- [PBS⁺93] B. Pivac, A. Borghesi, A. Sassella, J. P. Kalejs und B. R. Bathey. In situ Cr gettering in polycrystalline silicon sheets obtained by Edge-Defined Film-Fed growth. *Appl. Phys. Lett.*, 62:2664, 1993.
- [PCJ⁺02] R. Pinacho, P. Castrillo, M. Jaraiz, I. Martin-Bragado, J. Barbolla, H. J. Gossmann, G. H. Gilmer und J. L. Benton. Carbon in silicon: Modeling of diffusion and clustering mechanism. *J. Appl. Phys.*, 92:1582, 2002.
- [PD88] B. Pivac und U. V. Desnica. Oxygen- and carbon-related defects in Edge-Defined Film-Fed growth silicon ribbon. *J. Appl. Phys.*, 64:2208, 1988.
- [PHB04] U. Pietsch, V. Holý und T. Baumbach. *High resolution X-ray scattering: From thin films to nanostructures*, Band 2. Springer Verlag, New York, 2004.
- [Pic04] P. Pichler. *Intrinsic point defects, impurities and their diffusion in silicon*. Computational Microelectronics, Springer Verlag, S. Selberherr, 2004.
- [PSB⁺88] S. Pizzini, A. Sandrinelli, M. Beghi, D. Narducci, F. Allegretti und S. Torchio. Influence of extended defects and native impurities on the electrical properties of directionally solidified polycrystalline silicon. *J. Electrochem. Soc.: Solid State Science And Technology*, 135:155, 1988.

- [RATH⁺83] O. Rallon, M. Aucouturier, C. Texier-Hervo, M. Mautref und C. Belouet. Influence of carbon and hydrogen segregation on the electrical properties of grain boundaries in polycrystalline silicon sheets. *Solar Cells*, 9:149, 1983.
- [Rav77] K. V. Ravi. The growth of EFG silicon ribbons. *J. Cryst. Growth*, 39:1, 1977.
- [RBB76] P. J. Roksnoer, W. J. Barthels und C. W. Bulle. Effect of low cooling rates on swirls and striations in dislocation-free Si crystals. *J. Cryst. Growth*, 35:245, 1976.
- [RBCH78] C. V. Hari Rao, R. O. Bell, M. C. Cretella und J. C. Ho. Response of defects to illumination in silicon solar cells. *13th Photovoltaic Specialists Conference*, Seite 1213, 1978.
- [RBR76] C. V. Hari Rao, H. E. Bates und K. V. Ravi. Electrical effects of SiC inclusions in EFG silicon ribbon solar cells. *J. Appl. Phys.*, 47:2614, 1976.
- [RCWR80] C. V. Hari Rao, M. C. Cretella, F. V. Wald und K. V. Ravi. Imperfections and impurities in EFG silicon ribbons. *J. Cryst. Growth*, 50:311, 1980.
- [RHR⁺98] H. Rücker, B. Heinemann, W. Röpke, D. Krüger, G. Lippert und H. J. Osten. Suppressed diffusion of boron and carbon in carbon-rich silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 73:1682, 1998.
- [Rin96] M. Rinio. *Messung der lokalen Ladungsträgerrekombination in multikristallinen Siliziumsolarzellen mit der Methode der Kurzschlussstromtopografie*. Diplomarbeit, TU Hamburg-Harburg, 1996.
- [Rin04] M. Rinio. *Untersuchung der Prozessabhängigen Ladungsträgerrekombination an Versetzungen in Siliziumsolarzellen*. Dissertation, Technische Universität Freiberg, 2004.
- [ROB⁺80] A. Rocher, M. Oberlin, C. Burggraf, M. Aucouturier, C. Fontaine, J. Goma, J. P. Deville und A. Chari. Physical and chemical characterisation of R.A.D. silicon films. *14th Photovoltaic Specialists Conference, San Diego, California*, Seite 1192, 1980.
- [RPW⁺02] M. Rinio, S. Peters, M. Werner, A. Lawrenz und H. J. Möller. Measurement of the normalized recombination strength of dislocations in multicrystalline silicon solar cells. *Solid State Phenomena*, 82-84:701, 2002.
- [RZB05] M. Rinio, E. Zippel und D. Borchert. Spatial redistribution of recombination centres by the solar cell process. *Proc. 20th PVSEC, Barcelona, Spain*, Seite 706, 2005.
- [Sch76] D. G. Schimmel. A comparison of chemical etches for revealing (100) silicon crystal defects. *J. Electrochem. Soc.*, 123:734, 1976.

- [Sch97] D. K. Schroder. Carrier lifetime in silicon. *IEEE Transactions On Electron Devices*, 44:160, 1997.
- [Sch98] D. K. Schroder. *Semiconductor Material and Device Characterization*. Wiley-Interscience, 2nd edn., New York, 1998.
- [Sch99] René F. Scholz. *Untersuchungen zur Diffusion von Eigenpunktdefekten in Silizium und Galliumarsenid*. Dissertation, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, 1999.
- [Sch01a] D. K. Schroder. Surface voltage and surface photovoltage: History, theory and applications. *Meas. Sci. Technol.*, 12:R16–R31, 2001.
- [Sch01b] D. Schwarzenbach. *Kristallographie*, Band 1. Springer Verlag, Berlin, 2001.
- [SCYK78] G. H. Schwuttke, T. F. Cizek, K. H. Yang und A. Kran. Low cost silicon for solar energy conversion applications. *IBM J. Res. Develop.*, 22:335, 1978.
- [SD82] R. T. Swimm und K. A. Dumas. Optical absorption coefficient and minority carrier diffusion length measurements in low-cost silicon solar cell material. *J. Appl. Phys.*, 53(11):7502, 1982.
- [SDK⁺06] S. Scholz, F. Dreckschmidt, T. Kaden, H. J. Möller und A. Seidl. The recombination strength of dislocations in p-type EFG-silicon. *Proc. 21st PVSEC, Dresden, Germany*, Seite 354, 2006.
- [SES87] E. M. Sachs, D. Ely und J. Serdy. Edge stabilized ribbon (ESR) growth of silicon for low cost photovoltaics. *J. Cryst. Growth*, 82:117, 1987.
- [SF79] B. F. Schmitt und H. U. Fusban. Analyse von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff in Refraktärmetallen mit Hilfe der Photonenaktivierung. *Metal, Internationale Zeitschrift für Technik und Wirtschaft*, 12:Sonderdruck, 1979.
- [SGE⁺97] P. A. Stolk, H. J. Gossmann, D. J. Eaglesham, D. C. Jacobson, C. S. Rafferty, G. H. Gilmer, M. Jaraiz, J. M. Poate, H. S. Luftmann und T. E. Haynes. Physical mechanisms of transient enhanced dopant diffusion in ion-implanted silicon. *J. Appl. Phys.*, 81:6031, 1997.
- [SGHT98] R. Scholz, U. Gösele, J. Y. Huh und T. Y. Tan. Carbon-induced undersaturation of silicon self-interstitials. *Appl. Phys. Lett.*, 72:200, 1998.
- [SGK79] H. Strunk, U. Gösele und B. O. Kolbesen. Interstitial supersaturation and climb of misfit dislocations in phosphorus diffused silicon. *Journal of Microscopy*, 118:35, 1979.

- [SGK⁺05] S. Scholz, G. Gärtner, T. Kaden, C. Funke, H. J. Möller, M. Michulitz, W. Erfurt und A. Seidl. Incorporation and implications of carbon in EFG silicon. *20th European Solar Energy Conference, Barcelona, Spain*, Seite 950, 2005.
- [SH83] P. Stallhofer und D. Huber. Oxygen and carbon measurements on silicon slices by the IR method. *Solid State Technol.*, 26:233, 1983.
- [SHH88] F. Shimura, T. Higuchi und R. S. Hockett. Outdiffusion of oxygen and carbon in Czochralski silicon. *Appl. Phys. Letters*, 53:69, 1988.
- [Shi86] F. Shimura. Carbon enhancement effect on oxygen precipitation in Czochralski silicon. *J. Appl. Phys.*, 59:3251, 1986.
- [SHRW85] F. Shimura, R. S. Hockett, D. A. Reed und D. H. Wayne. Direct evidence for co-aggregation of carbon and oxygen in Czochralski silicon. *Appl. Phys. Letters*, 47:794, 1985.
- [SKL06] B.-C. Sim, K.-H. Kim und H.-W. Lee. Boron segregation control in silicon crystal ingots grown in Czochralski process. *Journal of Crystal Growth*, 290:665, 2006.
- [SKSB] O. V. Smirnova, V. V. Kalaev, A. Seidl und B. Birkmann. 3D unsteady analysis of melt flow and segregation during EFG Si crystal growth. *in press*.
- [SS59] R. I. Scace und G. A. Slack. Solubility of carbon in silicon and germanium. *J. Of Chem. Phys.*, 30:1551, 1959.
- [SSBT04] L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken und G. Teichert. *Moderne Röntgenbeugung*. B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, 2004.
- [SY96] W. Skorupa und R. A. Yankov. Carbon-mediated effects in silicon and silicon-related materials. *Mater. Chem. Phys.*, 44:101, 1996.
- [SYLG90] Q. Sun, K. H. Yao, J. Lagowski und H. C. Gatos. Effects of carbon on oxygen precipitation in silicon. *J. Appl. Phys.*, 67:4313, 1990.
- [TBPB00] E. Theodossiu, H. Baumann, E. K. Polychroniadis und K. Bethge. Ion beam synthesis and characterization of thin SiC surface layers. *Nuclear Instruments And Methods in Physics Research B*, 161:941, 2000.
- [TCZDdlR97] M. Tang, L. Colombo, J. Zhu und T. Diaz de la Rubia. Intrinsic point defects in crystalline silicon: Tight-binding molecular dynamics studies of self-diffusion, interstitial-vacancy recombination and formation volumes. *Phys. Rev. B*, 55(21):14279, 1997.

- [TGT77] T. Y. Tan, E. Gardner und W. Tice. Intrinsic gettering by oxide precipitate induced dislocations in Czochralski Si. *Appl. Phys. Letters*, 30:175, 1977.
- [TN87] A. K. Tipping und R. C. Newman. The diffusion coefficient of interstitial carbon in silicon. *Semicond. Sci. Technol.*, 2:315, 1987.
- [Tri72] H. Trinkhaus. Determination of the double-force tensor of point defects in cubic crystals by diffuse X-ray scattering. *Phys. Stat. Solidi. B: Basic Research*, 51:307, 1972.
- [TYCG93] Q. T. Tong, H. M. You, G. Cha und U. Gösele. Denuded zone formation in carbon-implanted silicon and its application to device quality silicon-on-insulator preparation. *Appl. Phys. Lett.*, 62:970, 1993.
- [UB06] Fortgeschrittenen-Praktikum in Physikalischer Chemie Universität Bonn. Infrarotspektroskopie. http://www.thch.uni-bonn.de/wandelt/pcf_praktikum/versuchsanleitungen/IR.pdf, Dezember 2006.
- [UMRW84] T. Ungár, H. Mughrabi, D. Rönnpagel und M. Wilkens. Scattering of X-rays by correlated defect distributions. *Acta Metall.*, 32:333, 1984.
- [Ung01] T. Ungár. Dislocation densities, arrangements and character from X-ray diffraction experiments. *Material Science and Engineering*, Seite 14, 2001.
- [VP73] F. W. Voltmer und F. A. Padovani. *The carbon-silicon phase diagram for dilute carbon concentration and the influence of carbon on Czochralski growth of silicon*. 1973.
- [Wal84] F. V. Wald. Defects in silicon grown by the EFG technique. *Poly-Microcrystalline and Amorphous Semiconductors*, edited By P. Pinard, S. Kalbitzer, Strasbourg, Seite 31, 1984.
- [WB88] D. Windisch und P. Becker. Lattice distortions induced by carbon in silicon. *Philosophical Magazine A*, 58:435, 1988.
- [WCC88a] H. Wong, N. W. Cheung und P. K. Chu. Gettering of gold and copper with implanted carbon in silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 52:889, 1988.
- [WCC⁺88b] H. Wong, N. W. Cheung, P. K. Chu, J. Liu und J. W. Mayer. Proximity gettering with mega-electron-volt carbon and oxygen implantations. *Appl. Phys. Lett.*, 52:1023, 1988.
- [WCY⁺89] H. Wong, N. W. Cheung, K. M. Yu, P. K. Chu und J. Liu. Impurity gettering by implanted carbon in silicon. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 147:97, 1989.
- [WF91] P. R. Wilshaw und T. S. Fell. The electrical activity of dislocations in the presence of transition metal contaminants. *Springer Proceedings in Physics, Polycrystalline Semiconductors II*, 54:77, 1991.

- [WGJG98] P. Werner, H. J. Gossmann, D. C. Jacobson und U. Gösele. Carbon diffusion in silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 73:2465, 1998.
- [WH89] J. Weißmantel und C. Hamann. *Grundlagen der Festkörperphysik*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, dritte Auflage, 1989.
- [Wie94] C. R. Wie. Scattering of X-rays by correlated defect distributions. *Material Science and Engineering*, Seite 1, 1994.
- [Wil70] M. Wilkens. The determination of density and distribution of dislocations in deformed single crystals from broadened X-ray diffraction profiles. *phys. stat. sol. (a)*, 359:2, 1970.
- [WK82] F. Wald und J. P. Kalejs. Verfahren zum Ziehen eines Kristallkörpers aus Silicium aus einer Siliciumschmelze, *Patent DE 3109051*, 1982.
- [WLC+90] H. Wong, J. Lou, N. W. Cheung, E. P. Kvam, K. M. Yu, D. A. Olson und J. Washburn. Cross-section transmission electron microscopy study of carbon-implanted layers in silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 57:798, 1990.
- [Woe87] E. R. Woelfel. *Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse: Eine Einführung für Naturwissenschaftler*, Band 1. Vieweg-Verlag, Braunschweig, 1987.
- [WSP+03] M. Werner, K. Scheerschmidt, E. Pippel, C. Funke und H. J. Möller. Carbon in multicrystalline ribbon-silicon for solar cell application. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 340:232, 2003.
- [YAT+97] K. Yanaba, M. Akasaka, M. Takeuchi, M. Watanabe, T. Narushima und Y. Iguchi. Solubility of carbon in liquid silicon equilibrated with silicon carbide. *Mater. Trans. JIM*, 38:990, 1997.
- [YKSK96] H. Yamada-Kaneta, Y. Shirakawa und C. Kaneta. Atomic composition, structure and vibrational excitation of substitutional carbon-oxygen complexes in silicon. *NATO ASI Series 3, Early Stages Of Oxygen Precipitation in Silicon*, edited by R Jones, Kluwer Academic Publishers, Seite 389, 1996.
- [Yoz02] Hakan Peter Yozgatli. *Unsicherheitsbilanzen in der quantitativen FT-IR-Spektroskopie*. Dissertation, Humboldt Universität Berlin, 2002.
- [YSC80] K. Yang, G. H. Schwuttke und T. F. Cizek. Structural and electrical characterisation of crystallographic defects in silicon ribbons. *J. Cryst. Growth*, 50:301, 1980.
- [YTMG91] W. S. Yang, W. J. Tayler, B. P. R. Marioton und U. Gösele. The efficiency of dislocations as sinks for silicon self-interstitials in ribbon-grown polycrystalline silicon. *Polycrystalline Semiconductors II, Springer Proc. in Physics*, edited by J. H. Werner, H. P. Strunk, 54:236, 1991.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des vom BMU geförderten Projekts *„F&E zu innovativen Technologien, Prozessen und Verfahren für eine zukünftige wirtschaftliche und umweltfreundliche Produktion von Solarmodulen auf der Basis von (EFG-) Siliziumfolien (FZS)“*, Förderkennzeichen 0329717C.

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke Herrn Prof. Möller für die Bereitstellung des Themas, die stete Unterstützung, die tollen und fruchtbaren Klausurtagungen und die leckeren Weihnachtsessen. Einen besseren Doktorvater hätte ich nicht haben können.

Ich danke Frau Dr. Claudia Funke für Ihre engagierte Hilfe, die viel zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen hat. Ich danke für die endlosen Diskussionen über Kristallstrukturen, das Korrekturlesen der Arbeit und viele tolle Gespräche bei Grünem Tee.

Herrn Dr. Seidl von der Firma Schott Solar danke ich für die fachliche Unterstützung.

An dieser Stelle möchte ich auch Herrn Prof. Niklas danken, der mich nach der Physikprüfung im Grundstudium „Geoökologie“ überzeugte, zu „Angewandte Naturwissenschaften“ zu wechseln. Ohne ihn wäre alles anders gelaufen.

Mein besonderer Dank gilt meinem ersten Diplomanden und späterem Kollegen und guten Freund Thomas Kaden. Ich danke für die fachlichen Diskussionen, für das Korrekturlesen der Arbeit und viel Action an der Kletterwand.

Herrn Dr. Gärtner, dem FTIR-Experten des Institutes für Experimentelle Physik, danke ich für die immer gewährte Hilfe und Unterstützung.

Herrn Prof. Rafaja danke ich für das Näherbringen der Röntgenbeugungstheorie und für die Übernahme des Zweit-Gutachtens.

Weiterhin möchte ich danken:

- Frau Kubsch und Tetyana Bogdanova für das Sägen und Polieren tausender Proben.
- Herrn M. Ostermann und O. Haase für die Unterstützung bei den PAA-Messungen und viel Spaß an der BAM.
- Frank Martin, dem IT-Experten des Institutes, für die Hilfe bei allen kleinen und großen Computerproblemen.

- Felix Dreckschmidt, Diplomand und späterer Kollege Nr. 2, für die Bestimmung der Rekombinationsstärke der Versetzungen an den EFG-Zellen und viel Spaß im Büro.
- Sindy Würzner für die tollen Kickerspiele gegen die Jungs und das Korrekturlesen der Arbeit.
- Wolfgang Fütterer für die Überführung meiner Excel-Literaturtabelle in ein LaTeX-kompatibles Format.

Ich danke auch allen anderen Kollegen, wie Frau Renate Ebert, Martin Bellmann, Rajko Buchwald und Thomas Wagner für eine wunderschöne Zeit in einem tollen Team.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern Rainer und Renate Scholz, die mir das Studium ermöglicht und immer an mich geglaubt haben.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre, dass ich keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel zur Erstellung meiner Dissertation verwendet habe. Den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommene Stellen sind als solche gekennzeichnet.

Sandra Scholz

Freiberg, 04.04.2008