Schlussbericht zum Verbundprojekt

Wasserstoff in Silizium für Solarzellen – Fluch und Segen

HYDRA

Teilprojekt
„Grundlegende Eigenschaften von Wasserstoff – Experimente und Modellierung“

Förderkennzeichen:
03EE1052B

Projektlaufzeit:
01.03.2020 – 30.11.2023

Das diesem Bericht zugrunde liegende Projekt wurde mit Mitteln des *Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie* unter dem Förderkennzeichen 03EE1052B gefördert.
Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Gefördert durch:

Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Inhaltsverzeichnis

I Kurze Darstellung 3

I.1 Aufgabenstellung 3

I.2 Voraussetzungen, unter denen das Projekt durchgeführt wurde 5

I.3 Planung und Ablauf des Projekts 5

I.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde 8

I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen 12

II Eingehende Darstellung 13

II.1 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse 13

AP 1.1 Validierung von Messtechniken (3) 13

AP 1.2 Diffusion von Wasserstoff (13) 13

AP 1.3: Wasserstoffkomplexe und Reaktionen (12) 13

AP 1.4 Modellbildung – Diffusion von H und seine Reaktionen (9) 31

AP 2.1 Kinetik in funktionalen Schichtsystemen (6) 42

AP 2.2 Wirkung am Interface (6) 42

AP 2.3 Modellbildung – Funktionale Schichtsysteme (3) 43

AP 3.1 Identifikation der optimalen Konzentration und Konfiguration von Wasserstoff (6,1) 43

AP 3.2 Optimierung der Prozessparameter für spezifische Hocheffizienzstrukturen (2) 43

AP 3.3 Integration von Konditionierungsprozessen (2) 46

II.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises 46

II.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit 47

II.4 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse 47

II.5 Bekannt gewordener Fortschritt bei anderen Stellen 47

II.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen 47

Dieser Projektbericht wurde verfasst von Dr. Wolfram Kwapil und Dr. Jonas Schön

I Kurze Darstellung

I.1 Aufgabenstellung

Gesamtziel des Verbundprojekts

Wasserstoff zeigt sowohl positive als auch negative Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften von Silizium. In diesem Projekt wurden die physikalischen Ursachen hierfür analysiert und Strategien entwickelt, Wasserstoff in einem für die Zellperformance förderlichen Zustand im Silizium vorliegen zu haben.

Zu Beginn des Vorhabens wusste man, dass eingebrachter H nachweislich in der Lage ist, extrinsische und intrinsische Defekte sowohl im Silizium-Volumen als auch an der Oberfläche zu passivieren. So konnte gezeigt werden, dass H eine entscheidende Rolle bei einigen der wichtigsten Materialverbesserungen spielt: (i) der Regeneration des Bor-Sauerstoff(BO) korrelierten Defekts, (ii) der Passivierung von schädlichen Korngrenzen und anderen Kristalldefekten in multikristallinem Si, (iii) der Verbesserung der Oberflächenpassivierung durch H-haltige dielektrische Schichten sowie (iv) bei passivierenden Kontaktsystemen wie z. B. TOPCon (tunnel oxide passivated contacts). Andererseits hatten aktuellere Untersuchungen darauf hingedeutet, dass H in bestimmten Konfigurationen selbst einen schädlichen Defekt bilden oder dessen Bildung unterstützen kann und für die LeTID(light and elevated temperature induced degradation)-Degradation verantwortlich ist. Dieses Projekt setzte sich daher zum Ziel, die bislang unbekannten Wirkmechanismen und die Kinetik von H in Si qualitativ und quantitativ zu verstehen, um darauf aufbauend Optimierungsstrategien und geeignete, industriell einsetzbare Schichtsysteme zum Umgang mit H für unterschiedlichste Fragestellungen im Bereich der kristallinen Si-Photovoltaik zu entwickeln. Der Fokus lag auf der Erarbeitung und Bereitstellung von notwendigem Wissen zum Einfluss von H auf auftretende Degradationsphänomene für weitere Projekte mit dem Ziel, unter Arbeitsbedingungen langzeitstabile Hocheffizienz-Solarzellen und -module zu erhalten. Gegebenenfalls sollten Anpassungen der existierenden Anlagen für die industrielle Massenfertigung hinsichtlich einer optimalen Prozessführung durchgeführt werden, wobei darauf geachtet werden musste, dass bei der Optimierung des H-Haushalts nicht parallel andere gewünschte Eigenschaften der dielektrischen Schichtsysteme negativ beeinflusst wurden. Die Ergebnisse waren daher für alle laufenden und zukünftigen Zellentwicklungsprojekte für aktuell in der Industrie implementierte und insbesondere für zukünftige Hocheffizienz-Solarzellkonzepte auf Si-Basis von zentraler Bedeutung. Da es sich um teilweise sehr grundlegende Fragestellungen und Experimente handelte, konnten diese Punkte nicht im erforderlichen Umfang in den Zellentwicklungsprojekten durchgeführt werden, obwohl sie für die weitere erfolgreiche Entwicklung der Hocheffizienz-Solarzellenkonzepte von entscheidender Bedeutung sind.
Im Rahmen des Projekts HYDRA sollte das benötigte Grundlagenverständnis von H in Si geschaffen werden, um daraus abgeleitet Optimierungsstrategien und industriell umsetzbare dielektrische Schichtsysteme für Si-Solarzellen (weiter)entwickeln zu können (siehe Abbildung 1). Insbesondere sollte dabei untersucht werden, wie die Bildung von H-korrelierten Defekten, wie beispielsweise LeTID, vermieden, der BO-Defekt trotzdem passiviert und die langzeitstabile Passivierung sowohl von Materialdefekten im Volumen als auch von Oberflächen verbessert werden können. Voraussetzung hierfür ist die Kenntnis der Antworten zu folgenden Fragen:

- Wieviel Wasserstoff wird im kristallinen Silizium(c-Si) Volumen benötigt, ab wann ist es zu viel?
- Wie liegt der Wasserstoff im c-Si Volumen vor?
- Wie homogen verteilt sich Wasserstoff im c-Si Volumen?
- Wie gelangt der Wasserstoff aus den Schichtsystemen ins c-Si Volumen?
- Wie bewegt sich der Wasserstoff im Schichtsystem und im c-Si Volumen?
- Welche Rolle spielen dabei Grenzflächen?

- Wie kann eine Schicht mit ausreichend Wasserstoff präpariert werden?
- Können Barriere-Schichten ggfs. die Ein- und Ausdiffusion von Wasserstoff steuern?
- Welchen Einfluss spielt die Anwesenheit von (Überschuss-)Ladungsträgern, bzw. wie lassen sich die Ladungszustände von Defekten und Wasserstoff damit manipulieren?
- Gibt es zeitliche Veränderungen?

Auf Basis der Beantwortung dieser Fragen sollte geklärt werden:

- Lassen sich die aus den Antworten auf die oben formulierten Fragen abgeleiteten Optimierungsstrategien im industriellen Maßstab umsetzen?
- Welche Restriktionen ergeben sich bei einer industriellen Umsetzung unter Berücksichtigung der Multifunktionalität des dielektrischen Schichtsystems und der Einzelprozessschritte sowie der Wirtschaftlichkeit?

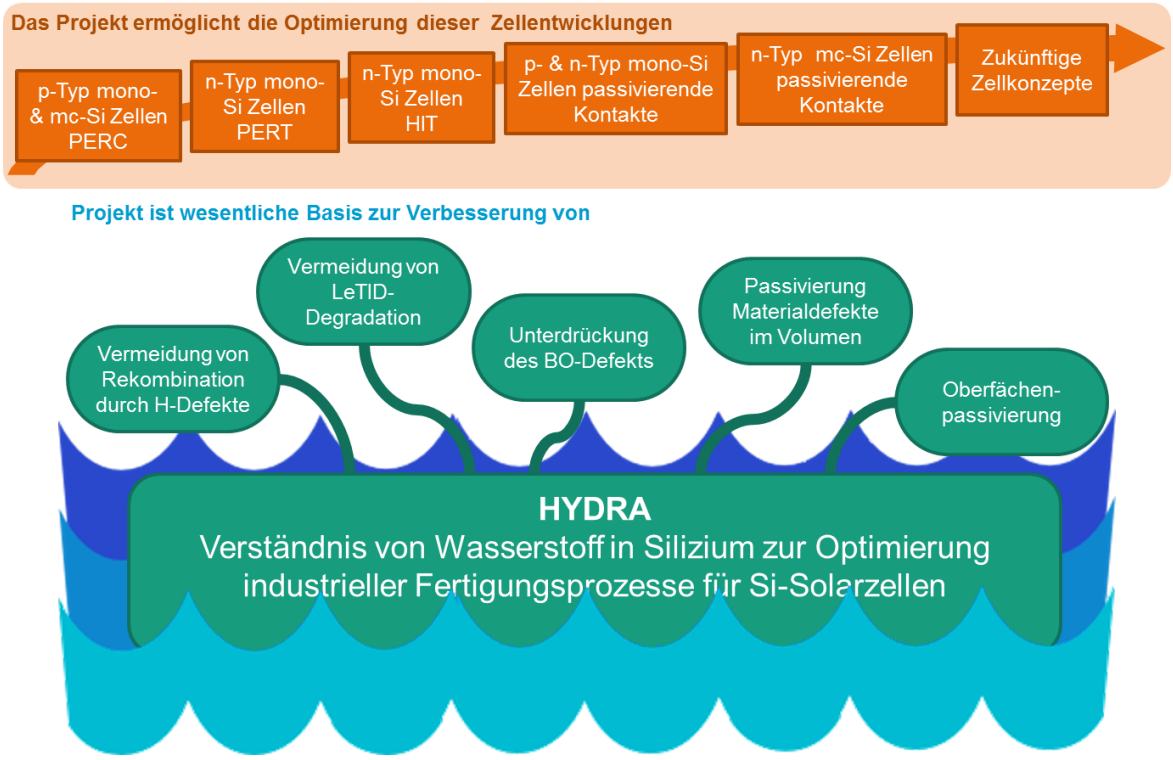


Abbildung 1: Schematische Beschreibung des Projekts HYDRA

Gesamtziel des Teilprojekts

Die Arbeiten der Universität Freiburg fokussierten sich hauptsächlich auf die grundlegenden Aspekte der genannten Fragestellungen: Die in experimentellen Untersuchungen zur Wasserstoffdynamik bestimmten Größen sollten in ein Modell überführt werden, welches anschließend zur Eingrenzung interessanter Parameterräume bei der Optimierung eingesetzt werden sollte.

Wissenschaftliche/technische Arbeitsziele des Verbundprojekts

Aus den oben genannten Fragestellungen ergaben sich die folgenden wissenschaftlichen Arbeitsziele:

- Bestimmung der Diffusivität in Abhängigkeit von Beleuchtung und Temperatur zur Bestimmung der Kinetik von Wasserstoff in c-Si und Passivierungsschichten
- Experimente mit Deuterium für den quantitativen Nachweis eindiffundierten (schweren) Wasserstoffs
- Untersuchung der Wasserstoffdiffusion und -anlagerung in Schichtsystemen und passivierenden Kontakten (u. a. TOPCon, amorphes Silizium (a-Si))

- Modellbildung und quantitative numerische Analyse der Wasserstoffdiffusion und Reaktionskinetik
- Quantitative Bestimmung des Wasserstoffeinflusses auf die Materialdegradation und -regeneration unter Arbeitsbedingungen bzw. Vermeidungsstrategien
- Aufzeigen des Verbesserungspotentials und Entwicklung von Optimierungsstrategien für unterschiedliche Si-Materialien und Solarzellkonzepte
- Anpassung der existierenden Abscheide- und Prozesstechnologien und -anlagen, um die aufgezeigten Optimierungsstrategien unter industriellen Einsatzbedingungen und Aspekten der Wirtschaftlichkeit umsetzen zu können

Wissenschaftliche/technische Arbeitsziele des Teilprojekts

Im Teilprojekt der Universität Freiburg sollten davon folgende wissenschaftliche Arbeitsziele erreicht werden:

- Bestimmung der Wasserstoffkomplexe, die in Solarzellenmaterialien während der üblichen Solarzellenprozessen relevant sind
- Bestimmung der Übergangsraten zwischen diesen Wasserstoffkomplexen in Abhängigkeit von Temperatur und Ladungsträgerinjektion
- Bestimmung der effektiven Diffusivität von Wasserstoff unter Berücksichtigung der verschiedenen Wasserstoffkomplexe und der in Solarzellenmaterial üblichen Trapdichten (insbesondere Dotierstoff- und Verunreinigungskonzentrationen) und der in Solarzellenprozessen üblichen Bedingungen (Diffusivität bei Prozessen bei niederen bis mittleren Temperaturen beispielsweise Trap-limitiert)
- Somit zum ersten Mal die Erstellung eines Gesamtbildes des Wasserstoffverhaltens in Solarzellen
- Erstellung eines physikalischen Modells, welches alle relevanten Parameter (Löslichkeit, Diffusivität, Bildung von Wasserstoffkomplexen) berücksichtigt, und Implementierung in numerische Simulationsumgebung

I.2 Voraussetzungen, unter denen das Projekt durchgeführt wurde

Die gesamte Bandbreite der für das Forschungsprojekt notwendigen Kompetenzen und Forschungsinhalte wurde durch die an diesem Verbundprojekt beteiligten Partner abgedeckt. Jede Einrichtung hatte ihre eigenen Schwerpunkte und brachte die Expertise auf diesen Arbeitsgebieten in das Forschungsprojekt mit ein. Die dadurch entstehenden inhaltlichen Schnittmengen ermöglichten es, dass mehrere Projektpartner eine spezielle Fragestellung gemeinsam bearbeiten und aufgrund der Synergieeffekte schneller zu erfolgreichen Ansätzen und Ergebnissen gelangen konnten.

I.3 Planung und Ablauf des Projekts

Das Verbundprojekt HYDRA war ein Zusammenschluss von drei deutschen Forschungsinstituten und zwei deutschen Industriepartnern, deren gemeinsames Ziel in der Erforschung der Wasserstoffeigenschaften, seiner Komplexe und Reaktionen in Silizium für Solarzellen bestand. Die Mitglieder des Forschungsverbunds HYDRA hatten schon in mehreren früheren Projekten zusammengearbeitet. Die Besonderheit des HYDRA-Konsortiums machte daher aus, dass die Forschungspartner in der Vergangenheit eine sehr effiziente Zusammenarbeit entwickelt haben, die vielfältige Synergien freisetzt und auf die im Projekt HYDRA aufgebaut werden konnte.

Der Forschungscluster umfasste die folgenden vier Teilprojekte:

03EE1052A
„Kinetik und Defektreaktionen von Wasserstoff in kristallinem Silizium und funktionalen Schichten“
Universität Konstanz - Mathematisch- Naturwissenschaftliche Sektion - Fachbereich Physik - Abt. Photovoltaik
Teilprojektleiter: Prof. Dr. Giso Hahn

03EE1052B
„Grundlegende Eigenschaften von Wasserstoff - Experimente und Modellierung“
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg - Technische Fakultät - Institut für Nachhaltige Technische Systeme (INATECH) - Professur für Photovoltaische Energiekonversion
Teilprojektleiter: Prof. Dr. Stefan Glunz

03EE1052C
„Wasserstoff in Silizium für Solarzellen“
centrotherm international AG
Teilprojektleiter: Dr. Thomas Pernau

03EE1052D
„Einfluss von Wasserstoff auf Volumen- und Schichteigenschaften bei der Solarzellenprozessierung“
Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ISE)
Teilprojektleiter: Dr. Martin Schubert

Eine Übersicht über die vier Arbeitsschwerpunkte ist in Abbildung 2 zu sehen.

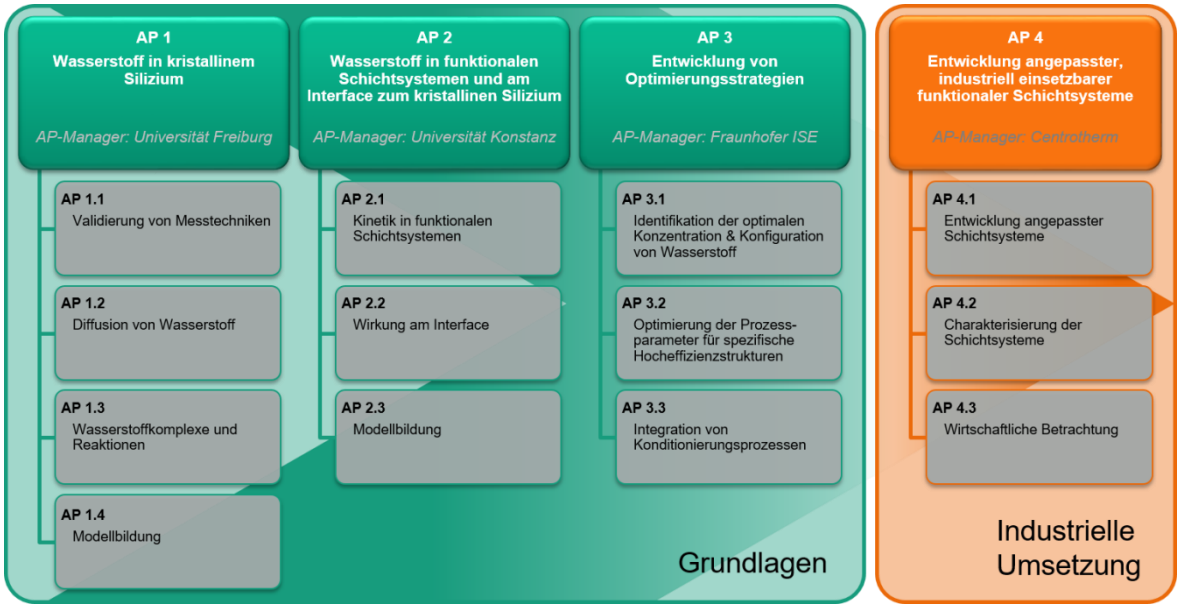


Abbildung 2: Schematische Beschreibung der Arbeitspakete

Die durchgeführten Arbeiten umfassten eine Vielzahl von Material- und Prozesskombinationen sowie umfangreiche Analysen zum Verhalten von H in c-Si bzw. in funktionalen Schichten sowie an der Grenzfläche zum c-Si. Dazu kamen Langzeitmessungen, zum Teil über Wochen und Monate, um den Einfluss von H auf Degradations- und Regenerationsphänomene zu untersuchen. All diese Untersuchungen konnten in der notwendigen Tiefe und Umfang nicht von einem einzelnen Institut oder Industriepartner allein geleistet werden können. Zur

effektiven Bearbeitung der Fragestellungen war daher eine Aufteilung der Arbeiten auf die Projektteilnehmer unerlässlich.

Um die erforderlichen Untersuchungen abzudecken und die für eine Modellbildung notwendigen Datensätze zeitnah zu erzeugen, erfolgte eine große Anzahl der zeitaufwendigen Charakterisierungs- und Degradationsuntersuchungen parallel in den Teilprojekten der Institutspartner. Zu Beginn des Projekts wurde in Absprache zwischen den Institutspartnern eine Versuchsmatrix der Material- und Prozesskombinationen erstellt, anhand der die zu priorisierenden Untersuchungen durch die Projektpartner festgelegt und auf die Kapazitäten der Institutspartner aufgeteilt wurden. Die Arbeiten wurden dabei so verteilt, dass die Spezialisierungen der einzelnen Institute hinsichtlich der Probenprozessierung und zur Verfügung stehenden Charakterisierungsmethoden ideal ausgenutzt wurden. Zwischen UKN, ISE und UFR wurden die durchgeführten Untersuchungen eng abgesprochen, um Doppelarbeit zu vermeiden und Synergieeffekte durch frühzeitige Zusammenführung der Einzelergebnisse bestmöglich zu nutzen.

Die Arbeiten in den APs 1-3 dienten u. a. zur Entwicklung industriell umsetzbarer Schichtsysteme bzw. Einzelprozessschritte, die in AP 4 untersucht werden sollten. Das vierte Arbeitspaket wurde maßgeblich durch die Firma centrotherm international AG übernommen. Indem centrotherm im HYDRA-Verbund in einem Teilprojekt eigene Arbeiten verfolgen konnte, war es möglich, die aus den an den Instituten erzielten Erkenntnissen gewonnenen Schlussfolgerungen in eine industrielle Umgebung zu transferieren. Bei der Entwicklung dieser Schichtsysteme bzw. Einzelprozessschritte konnte auf die gesamte Bandbreite der in AP 1-3 aufgebauten Expertise und experimentellen Ergebnisse der in diesen APs tätigen Projektpartner zurückgegriffen werden.

Die Firma Wacker Chemie AG war als assoziierter Partner aktiv in das Projektkonsortium eingebunden. Die Gespräche im Kreis wurden stets sehr offen geführt, wodurch ein reger Austausch entstanden ist.

Balkenplan und Meilensteine

Die folgende Tabelle zeigt den ursprünglichen Balkenplan mit den Meilensteinen des Verbundprojektes HYDRA.

			Projektjahr 1												Projektjahr 2												Projektjahr 3											
			Q1			Q2			Q3			Q4			Q5			Q6			Q7			Q8			Q9			Q10			Q11			Q12		
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
AP 1	**Wasserstoff in kristallinem Silizium**																																					
	UAP 1.1	Validierung der Messtechniken					MS1.1a																															
	UAP 1.2	Diffusion von Wasserstoff																	MS1.2a																			
	UAP 1.3	Wasserstoffkomplexe und Reaktionen																							MS1.3a						MS1.3b							
	UAP 1.4	Modellbildung											MS1.4a+b																								MS1.4c+d	
AP 2	**Wasserstoff in funktionalen Schichtsystemen und am Interface zum kristallinen Silizium**																																					
	UAP 2.1	Kinetik in funktionalen Schichtsystemen																																				
	UAP 2.2	Wirkung am Interface																																				
	UAP 2.3	Modellbildung											MS2.3a																								MS2.3b	
AP 3	**Entwicklung von Optimierungsstrategien**																																					
	UAP 3.1	Identifikation der optimalen Konzentration und Konfiguration von Wasserstoff																																				
	UAP 3.2	Optimierung der Prozessparameter für spezifische Hocheffizienzstrukturen																																				
	UAP 3.3	Integration von Konditionierungsprozessen																																				
AP 4	**Entwicklung angepasster, industriell einsetzbarer funktionaler Schichtsysteme**																																					
	UAP 4.1	Entwicklung angepasster Schichtsysteme																																				
	UAP 4.2	Charakterisierung der Schichtsysteme																																				
	UAP 4.3	Wirtschaftliche Betrachtung																																				

Eine optimale und zielführende Bearbeitung der aufgelisteten Fragestellungen im Forschungsverbund wurde durch einen zuvor erarbeiteten Ablaufplan und die Festlegung von Meilensteinen gewährleistet und durch die Teilprojektleiter und die Koordination laufend überprüft.

Der ursprüngliche Ablaufplan wurde anfangs wegen der Lock-Downs und der nachfolgenden Einschränkungen im Zuge der Covid-19-Pandemie stark verzögert. Da die Planungen der Arbeiten zwischen den Partnern, und für die Universität Freiburg insbesondere die

Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer ISE, fein aufeinander abgestimmt waren (Probenbereitstellung bis zur Messung), litten die Arbeiten an der Universität Freiburg nicht nur durch die Beschränkungen in den eigenen Büros, sondern indirekt auch unter den starken Einschränkungen im Laborbetrieb am ISE (z.B. Beschränkung der Mitarbeiterzahl in Laboren, Verzögerungen durch Quarantäneregelungen). Der Zeitplan konnte daher nicht eingehalten werden und nicht alle Meilensteine wurden innerhalb der vorgesehenen Zeit erreicht. Die Projektlaufzeit wurde daher in Rücksprache mit dem Projektträger kostenneutral um neun Monate, bis November 2023, verlängert.

Im Folgenden findet sich eine Liste der Meilensteine, an denen die Universität Freiburg beteiligt war, mit den ursprünglich angepeilten Zeitpunkten des Erreichens.

MS1.1a (M6) Die unterschiedlichen Methoden zum indirekten oder direkten Nachweis von Wasserstoff in kristallinem Silizium bzw. funktionalen Schichten wurden evaluiert und auf ihre Eignung für die geplanten Untersuchungen hin validiert. (UKN/ISE/UFR)

MS1.2a (M18) Die effektive Diffusivität von Wasserstoff, die die Solarzellprozessierung prägt, ist evaluiert. (UFR)

MS1.3a (M24) Die dominierenden Komplexe bzw. Zustände von H in Si-Solarzellenvorläufern und Solarzellen sind identifiziert. (UKN/ISE/UFR)

MS1.3b (M30) Die für Si-Solarzellenvorläufer und Solarzellen wichtigsten Reaktionspfade und ihre Dynamik (Kinetik) sind experimentell bestimmt. (UKN/ISE/UFR)

MS1.4a (M12) Ein vorläufiges Modell zur Bewegung von H in Si liegt vor. (UKN/ UFR)

MS1.4b (M12) Ein vorläufiges Modell zur Reaktionsdynamik von Wasserstoff liegt vor. (UKN/ UFR)

MS1.4c (M36) Ein detailliertes Modell zur Bewegung von H in Si liegt vor. (UKN/ UFR)

MS1.4d (M36) Ein detailliertes Modell zur Reaktionsdynamik von Wasserstoff liegt vor. (UKN/ UFR)

MS2.3a (M12) Ein vorläufiges Modell zur Dynamik von Wasserstoff in funktionalen Schichten und an der Grenzschicht zu kristallinem Silizium liegt vor. (UKN/ISE/UFR)

MS2.3b (M36) Ein detailliertes Modell zur Dynamik von Wasserstoff in funktionalen Schichten und an der Grenzschicht zu kristallinem Silizium liegt vor. (UKN/ISE/UFR)

Alle Meilensteine des Teilprojektes wurden trotz Verzögerungen final erreicht.

I.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Die Interaktion von H mit Kristalldefekten in Si spielt eine Schlüsselrolle in allen Solarzelltechnologien auf Basis von c-Si. Die positiven Effekte, nämlich die Passivierung von Volumen- und Oberflächendefekten, sind grundsätzlich phänomenologisch bekannt und führten mithilfe eines besonders effektiven Passivierungsverfahrens kürzlich zu Rekordwerten der Offenklemmspannung [1]. Zusätzlich wurde eine wesentliche Rolle von H beim Regenerationsprozess des BO-Defekts nachgewiesen [2–5]. Auf der anderen Seite steht eine zu hohe H-Konzentration im Verdacht, einen weiteren schwerwiegenden Degradationsmechanismus (LeTID, light and elevated temperature induced degradation) zu verursachen [6–11].

Um sowohl den positiven Einfluss von H auf die Materialqualität zu garantieren und gleichzeitig Degradationseffekte im Feld zu vermeiden, ist die genaue Kontrolle, und damit ein präzises Verständnis des Verhaltens von H in c-Si entscheidend. Je nach Ladungszustand scheint sich sowohl die Diffusionskinetik von H als auch dessen Fähigkeit (geladene) Defekte zu passivieren erheblich zu ändern [12,13], wobei die zu Grunde liegenden physikalischen Effekte noch zu großen Teilen unverstanden sind. Zur Kinetik von (geladenem) H in c-Si gibt es eine Vielzahl von Arbeiten (z. B. [14–18]), die jedoch zu keinem einheitlichen Ergebnis kommen, da die experimentellen Bedingungen teils erheblich variieren, aber einen entscheidenden Einfluss auf die beobachtete Kinetik haben. Dies liegt höchstwahrscheinlich darin begründet, dass einerseits die Lage des Fermi-Niveaus (beeinflussbar z. B. durch Dotierung, Temperatur und Beleuchtung) entscheidenden Einfluss auf den Ladungszustand des Wasserstoffs hat, andererseits die im c-Si vorhandene Defektstruktur sowie die Bindungsart, in der H im Si vorliegt, die freie Diffusion von H in Abhängigkeit des Ladungszustandes verlangsamt („Trapping“). Abbildung 3 zeigt eine Zusammenstellung der in unterschiedlichen Experimenten bestimmten effektiven Diffusionskoeffizienten (d. h. in Überlagerung der verschiedenen Ladungszustände und unter dem Einfluss von Trapping) von H in c-Si, die um viele Größenordnungen differieren. Eine möglichst genaue Kenntnis des effektiven Diffusionskoeffizienten, genauer des Diffusionsverhaltens in unterschiedlichen Ladungszuständen, ist jedoch notwendig, um die Kinetik der auftretenden Degradations- bzw. Regenerationsphänomene besser verstehen und optimieren zu können.

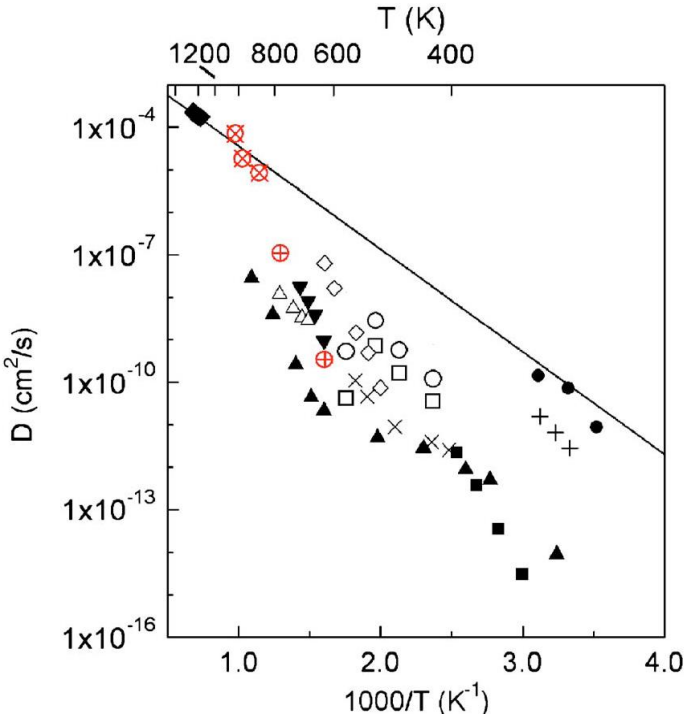


Abbildung 3: Aus unterschiedlichen Experimenten bestimmte Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in c-Si (aus [16]).

Als Quelle für H dienen in der Regel H-haltige dielektrische Schichten bzw. Schichtsysteme, die H bei hohen Temperaturen freisetzen können (z. B. in einem Feuerschritt). Daher ist auch die Kenntnis der Kinetik von H in diesen Schichtsystemen bei unterschiedlichen Temperaturen von entscheidender Bedeutung, um einerseits die in einem (Hochtemperatur-)Prozessschritt freigesetzte Menge an H und andererseits auch den Verlust durch Wiedereinlagerung in die Schicht bzw. eine Ausdiffusion durch die Schicht bei niedriger Temperatur (nach Versiegen der Freisetzung) dosieren zu können. H soll hierbei nicht nur in das Si-Volumen abgegeben werden, sondern gleichzeitig an der Grenzfläche zwischen c-Si und dielektrischer Schicht für eine möglichst gute Passivierung der c-Si Oberfläche sorgen. Es hat sich dabei gezeigt, dass die Kinetik sogar innerhalb eines Schichtsystems (z. B. SiN_x:H) je nach Abscheideparameter

und -art stark variieren kann und die Dichte der dielektrischen Schicht dabei eventuell eine entscheidende Rolle spielt [19–21]. Quantitative Messungen oder Ergebnisse zur Kinetik von H in der Schicht selbst bezüglich der Abgabe in das c-Si liegen jedoch nicht vor.

Ein Beispiel für die essentielle Rolle, die H für die Passivierung der Oberfläche spielt, ist die Qualität des TOPCon-Schichtsystems [22], das aus einem Grenzflächenoxid und einer dotierten poly-Si-Schicht besteht. Aufgrund der Analogie zur Mikroelektronik wird vermutet, dass atomarer H zur Si/SiO_2 Grenzfläche diffundiert, dort „Dangling Bonds“ absättigt und somit die Grenzflächenzustandsdichte erheblich reduziert [23]. Allerdings ist bisher nicht bekannt, wie diese Hydrogenierung der Grenzfläche im Detail funktioniert und wie stabil sie ist. Zudem ist noch nicht bekannt, wie der H-Eintrag durch eine hochdotierte poly-Si Schicht in das Si-Volumen abläuft und ob er mit klassischen Regenerationsprozessen vereinbar ist.

Im abgelaufenen BMWi-geförderten Projekt SolarLIFE (FKZ 0325763) konnte gezeigt werden, dass auch die Oberflächenpassivierung unter Arbeitsbedingungen der Solarzelle degradieren (und wieder regenerieren) kann [24]. Auch für dieses erst kürzlich beobachtete Phänomen scheint H eine entscheidende Rolle zu spielen, wobei hierzu noch keine weiterführenden Kenntnisse vorliegen.

Darüber hinaus konnten in SolarLIFE wichtige phänomenologische Ergebnisse zur Klärung der Ursache des LeTID-Phänomens erzielt werden, das zuerst in multikristallinem Material beobachtet wurde [25]. Insbesondere wurde als Bedingung für das Auftreten der Degradation das Vorhandensein von H-haltigen Schichten während des Feuerschritts festgestellt [10]. Desweitern konnte gefolgert werden, dass für das Auftreten von LeTID die Anwesenheit von H im c-Si notwendig scheint, wobei nach dieser Deutung mehr H zu einer verstärkten Degradation führt. Die Dosierung der in c-Si vorhandenen Menge an H am Ende des Herstellungsprozesses der Solarzelle ist daher ein äußerst kritischer Parameter, der für die einzelnen Zellkonzepte getrennt optimiert werden muss. Hierfür ist jedoch nicht nur die möglichst genaue Kenntnis des H-Gehalts am Ende des Prozesses notwendig, sondern auch die Kenntnis darüber, in welcher Bindungsform H schädlich ist und vorliegt. Hierzu sind noch keine Erkenntnisse vorhanden.

Alternativ zur Verwendung von H für die Reduzierung der Rekombinationsaktivität von Kristalldefekten könnten Si-Materialien verwendet werden, die sehr defektarm sind und eine äußerst geringe Defektdichte aufweisen. Ein Beispiel für eine solche Materialklasse sind einkristalline Wafer, die nach dem Floatzone (FZ) Verfahren hergestellt werden. Dieses Kristallisationsverfahren ist jedoch deutlich teurer als die momentan für die PV zum Einsatz kommenden Techniken (einkristalline Czochralski(Cz)-Kristallzucht bzw. multikristallines(mc) Blockgussverfahren). Daher wird FZ-Si momentan aus wirtschaftlichen Gründen für die Massenanwendung in der PV nicht eingesetzt. Zudem konnte kürzlich gezeigt werden, dass auch p-Typ FZ-Si nach der Anwendung von Solarzellenschritten, wie sie typischerweise im Solarzellprozess eingesetzt werden (beispielsweise der Abscheidung einer H-reichen dielektrischen Schicht mit anschließendem Feuerschritt), Volumen-Degradationseffekte zeigt, die eventuell die gleiche Ursache wie das LeTID-Phänomen haben [26-28].

Eine weitere Alternative ist die Verwendung von qualitativ hochwertigem einkristallinem n-Typ Cz-Si und der Verzicht auf Hochtemperaturschritte, in denen H bewusst aus dielektrischen Schichten in das Si-Volumen eindiffundieren kann. Dieser Ansatz wird in der HIT-Technologie (Heterojunction with Intrinsic Thin layer) verfolgt, die aufgrund der Verwendung von hydrogenierten amorphen Si (a-Si:H) Schichten auch gar keine Prozesstemperaturen >300°C erlaubt. Hier wird bei der Verwendung von n-Typ Si-Wafern entsprechend hoher Qualität H nicht im Si-Volumen benötigt, jedoch ist seine Anwesenheit an der Si-Grenzfläche am Übergang zur intrinsischen amorphen Si Schicht notwendig, um dort die Defektdichte zu reduzieren. Dadurch sind grundsätzlich auch in der HIT Technologie (Degradations-)Effekte zu erwarten, die mit der Bewegung von H in der Solarzelle (a-Si:H oder c-Si Bereich) ursächlich zusammenhängen. Zudem sind die Waferkosten für hochqualitatives n-Typ Si derzeit höher als für p-Typ Si, und es können bei der HIT-Technologie keine Hochtemperatur-Getterschritte eingesetzt werden, die während des Solarzellprozesses die Materialqualität verbessern können.

Oftmals wird die Verwendung von n-Typ Si-Wafern für die PV damit begründet, dass keine Degradationseffekte hervorgerufen durch BO-Defekte oder LeTID auftreten. Aber auch für n-Typ Si-Wafer wurde nachgewiesen, dass Gettereffekte und die Eindiffusion von H die Rekombinationseigenschaften positiv beeinflussen können [29]. Daher ist auch für diese Materialklasse eine detaillierte Kenntnis der H-Kinetik dringend erforderlich, um neuartige Solarzellkonzepte basierend auf n-Typ Si-Wafern mit stabilen hohen Wirkungsgraden umsetzen zu können.

Referenzen:

[1] D. Cheng, M. Kim, J. Shi, Z. Yu, A. Leilaeioun, S. Liu, B. Stefani, R. Einhaus, S.R. Wenham, Z.C. Holman, B.J. Hallam, >700 mV open-circuit voltages on defect-engineered p-type silicon heterojunction solar cells on Czochralski and multicrystalline wafers, in: WCPEC, 2018.
[2] A. Herguth, B. Hallam, A generalized model for boron-oxygen related light induced degradation in crystalline silicon, AIP Conf. Proc. 1999 (2018) 130006.
[3] K.A. Münzer, Hydrogenated silicon nitride for regeneration of light induced degradation, in: 24th EUPVSEC, Hamburg, 2009, 1558–1561.
[4] S. Wilking, S. Ebert, A. Herguth, G. Hahn, Influence of hydrogen effusion from hydrogenated silicon nitride layers on the regeneration of boron-oxygen related defects in crystalline silicon, J. Appl. Phys. 114 (2013) 194512.
[5] S. Wilking, A. Herguth, G. Hahn, Influence of hydrogen on the regeneration of boron-oxygen related defects in crystalline silicon, J. Appl. Phys. 113 (2013) 194503.
[6] R. Eberle, W. Kwapil, F. Schindler, M.C. Schubert, S.W. Glunz, Impact of the firing temperature profile on light induced degradation of multicrystalline silicon, Phys. Stat. Sol. RRL 10 (2016) 861–865.
[7] T.H. Fung, M. Kim, D. Chen, C.E. Chan, B.J. Hallam, R. Chen, D.N.R. Payne, A. Ciesla, S.R. Wenham, M.D. Abbott, A four-state kinetic model for the carrier-induced degradation in multicrystalline silicon: Introducing the reservoir state, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 184 (2018) 48–56.
[8] M.A. Jensen, A. Zuschlag, S. Wieghold, D. Skorka, A.E. Morishige, G. Hahn, T. Buonassisi, Evaluating root cause: the distinct roles of hydrogen and firing in activating light- and elevated temperature-induced degradation, J. Appl. Phys. 124 (2018) 85701.
[9] K. Nakayashiki, J. Hofstetter, A.E. Morishige, T.-T.A. Li, D.B. Needleman, M.A. Jensen, T. Buonassisi, Engineering solutions and root-cause analysis for light-induced degradation in p-type multicrystalline silicon PERC modules, IEEE J. Photovolt. 6 (2016) 840–848.
[10] T. Niewelt, F. Schindler, W. Kwapil, R. Eberle, J. Schön, M.C. Schubert, Understanding the light-induced degradation at elevated temperatures: Similarities between multicrystalline and floatzone p-type silicon, Prog. Photovolt. Res. Appl. 26 (2017) 533–542.
[11] A. Zuschlag, D. Skorka, G. Hahn, Degradation and regeneration in mc-Si after different gettering steps, Progr. Photovolt. Res. Appl. 25 (2017) 545–552.
[12] P. Hamer, B. Hallam, S. Wenham, M. Abbott, Manipulation of hydrogen charge states for passivation of p-type wafers in photovoltaics, IEEE J. Photovolt. 4 (2014) 1252–1260.
[13] C. Sun, F.E. Rougieux, D. Macdonald, A unified approach to modelling the charge state of monatomic hydrogen and other defects in crystalline silicon, J. Appl. Phys. 117 (2015) 45702.
[14] C.P. Herrero, M. Stutzmann, A. Breitschwerdt, P.V. Santos, Trap-limited hydrogen diffusion in doped silicon, Phys. Rev. B 41 (1990) 1054–1058.
[15] C. Herring, N.M. Johnson, C.G. van de Walle, Energy levels of isolated interstitial hydrogen in silicon, Phys. Rev. B 64 (2001) 125209.
[16] S. Kleekajai, F. Jiang, M. Stavola, V. Yelundur, K. Nakayashiki, A. Rohatgi, G. Hahn, S. Seren, J. Kalejs, Concentration and penetration depth of H introduced into crystalline Si by hydrogenation methods used to fabricate solar cells, J. Appl. Phys. 100 (2006) 93517.
[17] R. Rizk, P. de Mierry, D. Ballutaud, M. Aucouturier, D. Mathiot, Hydrogen diffusion and passivation processes in p- and n-type crystalline silicon, Phys. Rev. B 44 (1991) 6141–6151.
[18] C. Seager, R. M Anderson, Two-step debonding of hydrogen drift and diffusion in silicon, Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 1181–1183.
[19] H.F.W. Dekkers, Study and optimization of dry process technologies for thin crystalline silicon solar cell manufacturing. Dissertation, Universität Leuven, 2008.
[20] I. Romijn, H. Rieffe, A. Weeber, W. Soppe, Passivating mc-Si solar cells using SiN_x: H: how to tune to maximum efficiencies, in: 15th International PVSEC, 2005, 303–304.
[21] A.W. Weeber, H.C. Rieffe, I.G. Romijn, W.C. Sinke, W.J. Soppe, The fundamental properties of SiN_x:H that determine its passivating qualities, in: 31st IEEE PVSC, 2005, 1043–1046.
[22] F. Feldmann, M. Bivour, C. Reichel, H. Steinkemper, M. Hermle, S.W. Glunz, Tunnel oxide passivated contacts as an alternative to partial rear contacts, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 131 (2014) 46–50.
[23] A. Stesmans, Dissociation kinetics of hydrogen-passivated P_b defects at the (111) Si/SiO_2 interface, Phys. Rev. B 61 (2000) 8393–8403.
[24] D. Sperber, A. Heilemann, A. Herguth, G. Hahn, Temperature and light-induced changes in bulk and passivation quality of boron-doped float-zone silicon coated with SiN_x:H, IEEE J. Photovolt. 7 (2017) 463–470.
[25] K. Ramspeck, S. Zimmermann, H. Nagel, A. Metz, Y. Gassenbauer, B. Birkmann, A. Seidl, Light induced degradation of rear passivated mc-Si solar cells. in: 27th EUPVSEC, 2012, 861–865.
[26] D. Sperber, A. Heilemann, A. Herguth, G. Hahn, Temperature and light-induced changes in bulk and passivation quality of boron-doped float-zone silicon coated with SiNx:H, IEEE J. Photovoltaics 7(2) (2017) 463-470.
[27] D. Sperber, A. Herguth, G. Hahn, A 3-state defect model for light-induced degradation in boron-doped float-zone silicon, Phys. Status Solidi RRL 11(3) (2017) 1600408.
[28] T. Niewelt, M. Selinger, N.E. Grant, W. Kwapil, J.D. Murphy, M.C. Schubert, Light-induced activation and deactivation of bulk defects in boron-doped float-zone silicon, J. Appl. Phys. 121(18) (2017) 185702.
[29] H.C. Sio, D. Macdonald, Direct comparison of the electrical properties of multicrystalline silicon materials for solar cells: conventional p-type, n-type and high performance p-type, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 144 (2016) 339-346.

I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Laufe des HYDRA-Projektes entstand eine fruchtbare Kollaboration mit der Semiconductor Physics Group der Universität Oslo unter Prof. Eduard Monakhov, zusammen mit Nicole Aßmann. Diese Gruppe verfügt über sehr viel Expertise in der Messung von FTIR-Spektren bei LH-Temperaturen (~4 K). Somit wurde es uns möglich, mit geringstmöglichem Detektionslimit Wasserstoffkomplexe in Silizium, hauptsächlich H_2 und BH-Paare, nachzuweisen. Alle in diesem Bericht gezeigten FTIR-Messungen wurden an der Universität Oslo an von uns präparierten Proben ausgeführt.

II Eingehende Darstellung

Die im Folgenden beschriebenen Punkte beschränken sich auf das Teilprojekt Instituts für Nachhaltige Technische Systeme (INATECH) der Universität Freiburg, Förderkennzeichen 03EE1052B, innerhalb des Verbundprojektes HYDRA. Viele Arbeiten wurden in enger Kooperation mit dem Fraunhofer ISE durchgeführt.

II.1 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

AP 1.1 Validierung von Messtechniken (3)

Zu Beginn des Projektes wurden zunächst, in enger Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer ISE, die zur Verfügung stehenden Messtechniken zum Nachweis von Wasserstoff und seinen Komplexen in Silizium getestet und evaluiert.
Es stellte sich heraus, dass sich einige der Messtechniken, die für Arbeiten in der Literatur früher sehr häufig eingesetzt worden waren – beispielsweise CV-Messungen – nicht sehr gut für unsere Proben eigneten, da unsere Solarzellvorläuferstrukturen deutlich anders prozessiert werden als die an Halbleiterbauelementen orientierten Proben in frühen Studien. Als äußerst aufschlussreich stellte sich eine Kombination aus zwei Standardmessmethoden heraus, die schon seit Jahrzehnten für die Detektion von H im Einsatz sind, die aber für unsere Belange deutlich weiterentwickelt und angepasst wurden.
Zum einen wurde eine spezielle Probenstruktur an der Universität Konstanz entwickelt und am Fraunhofer ISE angepasst, welche die gleichzeitige (nicht-destruktive) Messung der effektiven Lebensdauer und des spezifischen Widerstands über die 4-Punkt-Methodik ermöglicht. Während die Lebensdauer Aufschluss über Konzentration und Kinetik des LeTID-Defekts sowie die Oberflächendegradation gibt, detektiert man über die Änderung des Widerstands Änderungen in Akzeptor-Wasserstoff-Paaren, die eine wichtige Rolle spielen.
Ideal ergänzt wurden diese Methoden mit Tieftemperatur-FTIR-Messungen, die Aufschluss über weitere H-Komplexe, wie die dominierenden H_2-Moleküle, geben. Diese Methode ist bei keinem der Projektpartner verfügbar, so dass, wie in Abschnitt I.5 beschrieben, eine enge Kooperation mit der Universität Oslo eingegangen wurde.

AP 1.2 Diffusion von Wasserstoff (13)

Die experimentellen Arbeiten zur Diffusion von Wasserstoff in Silizium waren sehr eng verwoben mit der Modellierung der Diffusion sowie den Untersuchungen zur Bildung verschiedener Wasserstoffkomplexe. Die Ergebnisse sind im Abschnitt zu AP 1.4 dargestellt.

AP 1.3: Wasserstoffkomplexe und Reaktionen (12)

Zu Beginn des Projektes war bekannt, dass die dominierenden Wasserstoffkomplexe in Silizium H_2-Moleküle und Akzeptor-H-Paare sind. Ein erstes umfassendes Modell zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen diesen beiden Komplexen wurde 2017 von Voronkov[1] veröffentlicht und u.a. von Hamer[2] weiterentwickelt. Dieses Modell bildete den Startpunkt für die folgenden Untersuchungen.
Es war bekannt, dass die Bildung des LeTID-Defekts mit Wasserstoff zusammenhängt, eine genauere Vorstellung der zugrundeliegenden physikalischen Vorgänge hatte man aber noch nicht. Des Weiteren waren die Mechanismen, die zur Auflösung sowohl der Akzeptor-H-Paare als auch des LeTID-Defekts führen, unklar. In Bezug auf das Verschwinden der BH-Paare vermutete Voronkov zwar, dass sich ein neuer, stabiler Komplex mit H bildet, eine experimentelle Bestätigung stand aber noch aus.

[1] Voronkov et al., pss B 254, 1600779 (2017)
[2] Hamer et al., Journ. Appl. Phys. 123, 43108 (2018)

Das Ziel dieses Arbeitspakets bestand daher darin, die Zusammenhänge und Wechselwirkungen mittels Experimente zu verifizieren bzw. neue Wirkbeziehungen aufzudecken. Hierzu wurden die folgenden Einflüsse auf die Wasserstoffreaktionen und das LeTID-Verhalten untersucht:

- Wasserstoffkonzentration
- Dotierstoffkonzentration
- Dotierelement B/Ga
- Überschussladungsträgerkonzentration

Im Folgenden werden die experimentellen Ergebnisse zusammengefasst.

I. Neu nachgewiesene Zusammenhänge bzw. Reaktionen

Untersuchungen zur Temporären Erholung von Bor-dotiertem Cz-Si – Anzeichen für eine BO-Regeneration bei Raumtemperatur

Wie wir anhand von multikristallinen PERC-Solarzellen im Rahmen von SolarLIFE schon gezeigt haben, lässt sich der LeTID-degradierte Zustand durch Ladungsträgerinjektion bei Raumtemperatur (d.h. 25°C im Gegensatz zu 75°C bei der LeTID-Degradation) wieder in seinen Ursprungszustand zurückführen, d.h. der LeTID-Defekt lässt sich nach der Erholung bei Anlegen der Degradationsbedingungen (Injektion und erhöhter Temperatur) wieder re-aktivieren. Diese Reaktion ist nicht nur für das Verständnis des LeTID-Defekts wichtig, sondern spielt insbesondere auch im Betrieb von Modulen im Feld eine Rolle, wenn sich z.B. Module bei kälterer Witterung wieder teilerholen. Bislang wurde dieser Effekt nur für die lichtinduzierte Degradation nachgewiesen. Eine Degradation im Dunkeln bei ca. 175°C schien zur Bildung des gleichen LeTID-Defekts zu führen, allerdings modifiziert dadurch, dass sich bei diesen Bedingungen andere Gleichgewichte zwischen den Wasserstoff-korrelierten Komplexen einstellen als bei Ladungsträgerinjektion und geringerer Temperatur.

Das verwendete Material ist ein Bor-dotiertes industrielles Cz-Si mit Basiswiderstand von ca. 1,5 Ωcm. Nach Sägeschadenätze, POCl-Gettern und Emitterrückätze wurde auf beide Seiten ein Al_2O_3 / SiNx:H-Stack mit ~150 nm Dicke aufgebracht und die Wafer anschließend bei gemessenen 800°C Peak-Temperatur gefeuert. Ein Teil der Wafer wurde bei 175°C im Dunkeln degradiert („DA-Proben“), ein anderer Teil bei 75°C und 1 Sonne („LS-Proben“). Im voll degradierten Zustand der jeweiligen Behandlung wurden die Wafer entnommen und mit einer Intensität entsprechend einer Sonne beleuchtet, aber diesmal bei einer konstanten Temperatur von 25°C. Das Ergebnis ist in Abbildung 4 zu sehen. Der erste Messpunkt beider Proben entspricht der jeweiligen Lebensdauer bei voll aktivierten LeTID- und BO-Defekten. Die beobachtete Differenz ist Ausdruck davon, dass während der Dunkeltemperung zusätzliche Vorläufer für BO-Defekte erzeugt werden, wie auch schon in der Literatur berichtet wurde. Im zeitlichen Verlauf zeigt die Lebensdauer beider Proben ein stufenförmiges Verhalten: Zunächst erholen sich die Proben innerhalb weniger Minuten auf eine Lebensdauer, die über einen längeren Zeitraum relativ konstant bleibt. Diese erste Erholung geschieht bei beiden Degradationen auf vergleichbaren Zeitskalen. Eine Analyse der Verhältnisse der Ladungsträgereinfachquerschnitte *k*, welche einen Fingerabdruck des jeweils dominierenden Defekts abgeben, zeigen eine Reduktion von ~35 (was mit dem LeTID-Defekt in Verbindung gebracht wird) auf ~10 (entspricht dem BO-Defekt), siehe Abbildung 5. Die erste Stufe entspricht daher in beiden Fällen der temporären Deaktivierung des LeTID-Defekts. Somit wurde zum ersten Mal nachgewiesen, dass sich die Temporäre Erholung auch nach einer Degradation im Dunkeln herstellen lässt und ist ein weiteres Indiz dafür, dass es sich um den gleichen LeTID-Defekt handelt.

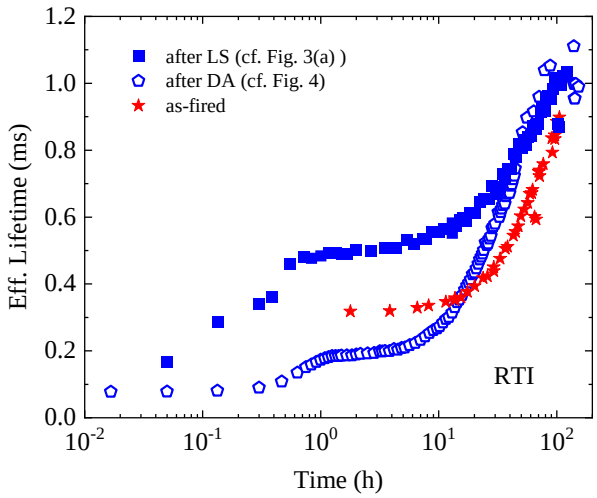


Abbildung 4: QSSPC-gemessene Lebensdauer bei $\Delta n=10^{15}$ cm^{-3} von zwei Schwesterwafern, die bei zwei unterschiedlichen Bedingungen degradiert worden waren (blau: bei 75°C und 1 Sonne – LeTID-Probe; offene Symbole: bei 175°C im Dunkeln – DA-Probe). Der Graph startet im Zustand, bei dem sowohl der LeTID- als auch der BO-Defekt voll aktiviert sind und zeigt die Erholung während der Beleuchtung der Proben mit 1 Sonne bei 25°C.

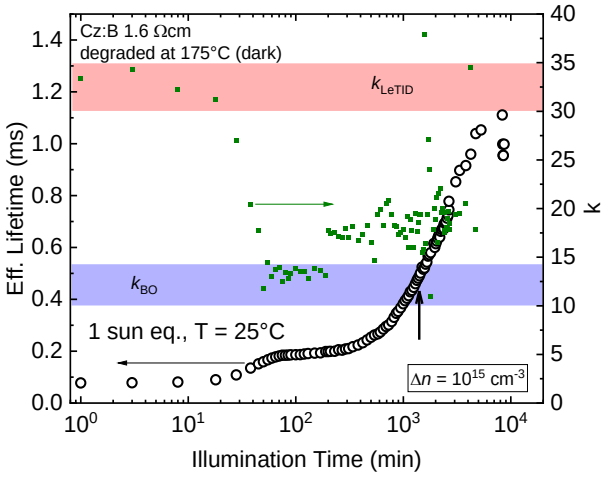


Abbildung 5: Analyse der Verhältnisse der Ladungsträgereinfangquerschnitte – k (kleine grüne Symbole) – gegen die Zeit und im Vergleich zur mittels modulierter PL gemessenen Lebensdauer (offene Symbole) von der im Dunkeln bei 175°C degradierten Probe. Die farbigen Bereiche markieren die in der Literatur für den LeTID-Defekt (rot) bzw. den BO-Defekt (blau) angegebenen Wertbereiche.

Überraschenderweise bleibt die Lebensdauer aber nicht konstant auf dem ersten Plateau, sondern zeigt bei fortgesetzter Beleuchtung bei 25°C einen weiteren Anstieg auf ein hohes Niveau um ~1 ms, auf welches sich die Lebensdauer sowohl der DA-Probe als auch der LeTID-Probe einpendelt. Da der BO-Defekt eindeutig die Lebensdauer limitiert, lässt sich die Erholung nur durch eine Deaktivierung des BO-Defekts erklären. Da die Lebensdauer auf diesem hohen Niveau bei Beleuchtung bei Raumtemperatur über lange Zeit stabil bleibt, liegt es nahe zu vermuten, dass sich der BO-Defekt im „regenerierten“ („stabilisierten“) Zustand befindet. Diese Erholung tritt nach beiden Degradationsbedingungen auch wieder bei ähnlichen Zeitskalen auf. (Die LeTID-Probe ist nicht so stark durch den BO-Defekt limitiert, daher wird die Erholung erst zu einem späteren Zeitpunkt deutlich.) Zum Vergleich wurden zwei weitere Proben untersucht, die weder eine DA- noch eine LeTID-Behandlung gesehen hatten: Zum einen wurde eine Probe (mit „as-fired“ bezeichnet in Abbildung 4) ebenfalls bei 25°C beleuchtet, und auch diese Probe regeneriert, wenn auch auf längeren Zeitskalen. Zum anderen wurde eine weitere Probe mit einem Standard-BO-Regenerationsprozess (Beleuchtung bei erhöhter Temperatur) behandelt, und erreicht dabei eine Lebensdauer von

1,5 ms. Der Grund für die Differenz in den finalen Lebensdauern ist unklar. Möglicherweise lassen sich bei Raumtemperatur nicht alle BO-Defekte regenerieren, oder die Oberfläche spielt eine Rolle.

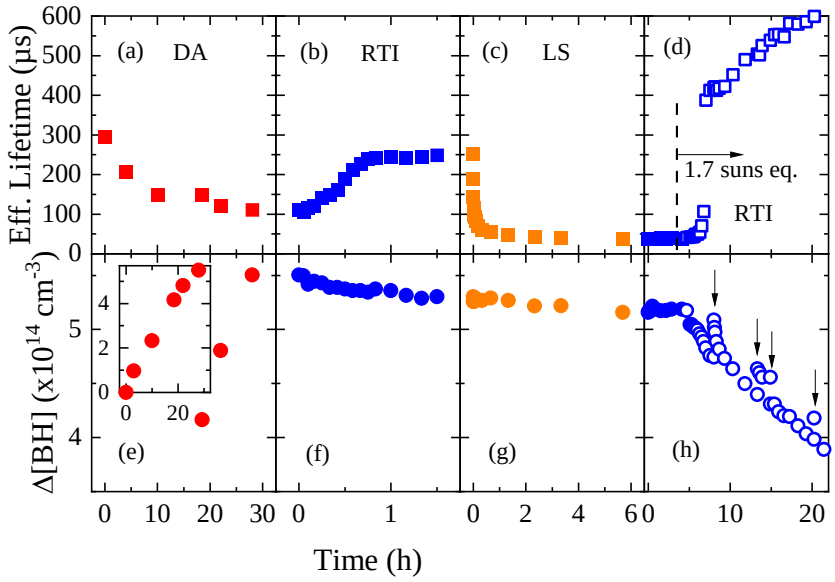


Abbildung 6: Lebensdauermessungen (obere Reihe) und Berechnungen der parallelen Änderung der BH-Paare aus dem elektr. Widerstand (untere Reihe) für eine Folge verschiedener Umgebungsbedingungen; (a) Dark Anneal bei 175°C, (b) Ladungsträgerinjektion (durch Beleuchtung bei 1 Sonnenäquivalent) bei Raumtemperatur, (c) LeTID-Degradation durch Light Soaking bei 75°C, und (d) erneute Ladungsträgerinjektion bei Raumtemperatur und erhöhter Beleuchtungsintensität.

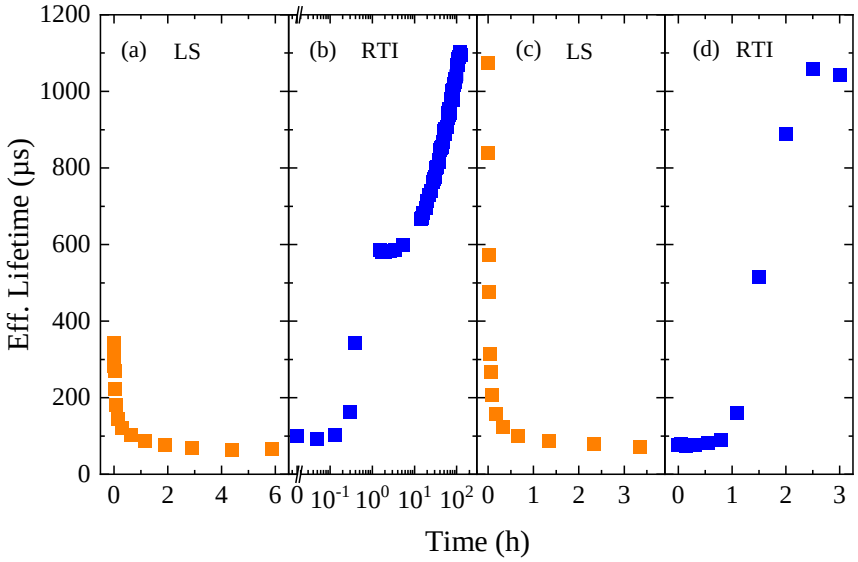


Abbildung 7: Ladungsträgerlebensdauer gemessen in zwei Zyklen von Light Soaking bei 75°C (a), (c), sowie Beleuchtung bei Raumtemperatur (b), (d) zum Teil über längere Zeiträume.

Abbildung 6 und Abbildung 7 zeigen zwei Beispiele, was nach verschiedenen Zyklen von DA bzw. LS und Beleuchtung bei Raumtemperatur geschieht. Wie in Abbildung 6 zu sehen, sind die Defektaktivierungen durch DA und LS in gewisser Weise austauschbar: Eine durch DA degradierte und anschließend temporär erholte Probe degradiert unter LS wieder, vergleichbar mit den Zyklen zwischen LS und Temporärer Erholung alleine. Allerdings fällt die Lebensdauer im LS-Zyklus c) auf ein deutlich niedrigeres Lebensdauerniveau als während DA bzw. LS in

vergleichbaren Schwesterproben. Eine Analyse des k-Faktors (s. Abbildung 8 rechts) ergibt ~39, was tatsächlich auf einen reaktivierten LeTID-Defekt hindeutet.
Eine ähnlich schnelle Re-Degradation erfolgt auch durch eine zweite DA-Behandlung, siehe Abbildung 8 links: Eine DA-Probe wurde im fast erholten Zustand einem zweiten, 2 min kurzen Anneal bei 200°C ausgesetzt. Dieser Schritt wurde aufgrund der bekannten Raten für die LeTID-Degradation sowie des BO-Anneals ausgewählt, mit dem eigentlichen Ziel, die verbliebenen BO-Defekte in den annealten – inaktiven – Zustand zu bringen, ohne dabei den LeTID-Defekt signifikant zu aktivieren und ohne einen wesentlichen Teil der regenerierten BO-Defekt zu destabilisieren. Wie man in Abbildung 8 sieht, führte aber dieser sehr kurze Temperschritt zu einem drastischen Lebensdauereinbruch auf ein Niveau, dass sogar unterhalb des voll degradierten Ausgangszustands in diesem Versuch liegt. Die Analyse des *k*-Faktors liefert einen Wert von ~32, was auf die Reaktivierung des LeTID-Defekts hindeutet.
Abbildung 7 zeigt, dass die BO-Regeneration durch lange Ladungsträgerinjektion bei Raumtemperatur dauerhaft ist. In Graph b) korreliert der erste, schnelle Anstieg der Lebensdauer mit der vorübergehenden Erholung des LeTID-Defekts. Der zweite, langsamere Anstieg ist auf die Regeneration ("Stabilisierung") des BO-Defekts zurückzuführen, wie weiter oben schon ausgeführt. Nach vollständiger BO-Regeneration während der Beleuchtung bei Raumtemperatur kann der LeTID-Defekt unter den üblichen Lichtbedingungen c) wieder aktiviert werden. Da es keine BO-Defektbeschränkungen mehr gibt, ist die Lebensdaueränderung aufgrund von LeTID vollständig reversibel, wie durch ihre vollständige Erholung ohne ein Zwischenplateau während des zweiten RTI d) angezeigt wird.

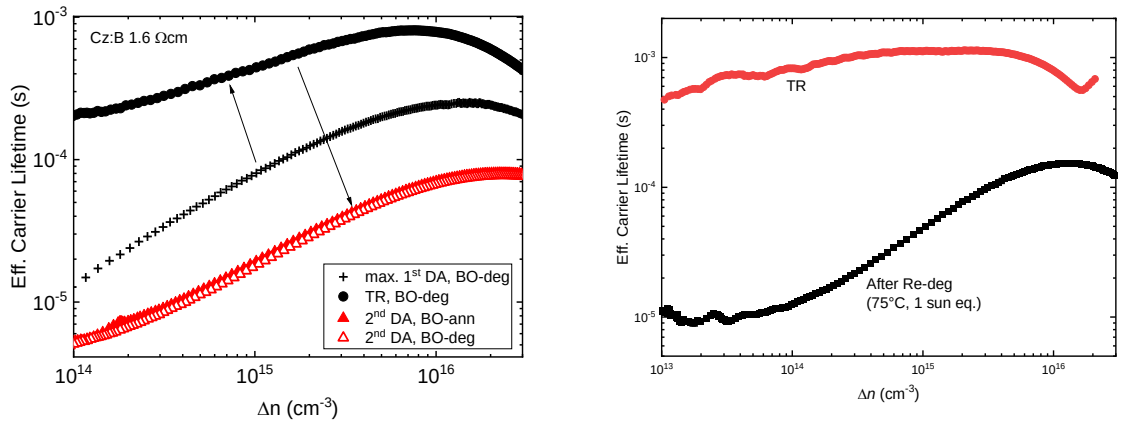


Abbildung 8: Schnelle Re-Degradation nach erfolgter Temporärer Erholung durch ein Dark Anneal, 200°C, 2 min. (links) bzw. durch Beleuchtung bei 1 Sonne, 75°C, 22 min. (rechts). Nach der Re-Degradation ist wieder der LeTID-Defekt aktiviert.

Aus diesen Versuchsfolgen ergibt sich folgendes Bild in Bezug auf das Wasserstoffverhalten: Sowohl die Behandlung durch erhöhte Temperatur um Dunkeln (DA) als auch bei Beleuchtung (LS) verursacht den identischen LeTID-Defekt. Ein Unterschied kommt dadurch zustande, dass während DA zusätzliche Komplexe entstehen, die die nach RTI anschließende LeTID-Degradation beschleunigen und das Ausmaß vertiefen. Anders ausgedrückt, die ratenlimitierende Komponente für die LeTID-Degradation wird durch DA besser verfügbar. Hinzu kommt als weiterer H-Komplex der stabilisierte BO-Defekt, der überraschenderweise auch schon bei Raumtemperatur entstehen kann. All diese Vorgänge deuten darauf hin, dass bei Beleuchtung der atomare, neutrale H^0, eine dominierende Rolle einnimmt, vermutlich weil er, im Gegensatz zu dem in Dunkeln dominierende H^+-Zustand, höchst mobil ist. Der leichter diffundierende Wasserstoff reagiert mit den BO-Defekten. Der stabilisierte Komplex besitzt eine große Bindungsenergie, was die hohe Stabilität unter LeTID-Degradationsbedingungen zeigt. Bei DA werden H_2-Moleküle zu BH-Paaren umgewandelt. Die BH-Komplexe sind bei Beleuchtung nicht stabil (siehe Abbildung 6 f)-h)), daher wird atomarer Wasserstoff besser verfügbar. Die durch DA erhöhte BH-Konzentration führt also anschließend zu einer höheren atomaren Wasserstoffkonzentration, die zum einen eine schnellere LeTID-Degradation mit höherer LeTID-Defektdichte hervorruft, zum anderen eine schnellere BO-Regeneration

verursacht. Dass überhaupt BO-Regeneration bei Raumtemperatur beobachtet werden konnte, liegt vermutlich zu einem gewissen Teil auch daran, dass eine außergewöhnlich hohe Wasserstoffkonzentration eingebracht wurde.

Spontane Re-Assoziation bei Raumtemperatur von dissoziierten BH-Paaren
Eine weitere neue Wasserstoffreaktion ist aus in Abbildung 6 h) ersichtlich: Die Auflösung der BH-Paare bei Raumtemperaturbeleuchtung verläuft über die Zeit nicht monoton, sondern es wird zwischendurch wird eine vorübergehende Erhöhung des Basiswiderstands gemessen, welche als Re-Assoziation von BH-Paaren interpretiert wird (angezeigt durch die schwarzen Pfeile). Dieser Effekt tauchte immer dann auf, wenn die Probe über einige Stunden im Dunkeln gelagert wurde und die Messung erst danach fortgesetzt wurde.
Um dieses Phänomen genauer zu untersuchen, wurde die Re-Assoziation nach vorher erfolgter BH-Dissoziation bei unterschiedlichen Temperaturen zeitaufgelöst gemessen, siehe Abbildung 9 links. Die Aktivierungsenergie dieses Prozesses wurde über einen Arrhenius-Fit bestimmt (rechts) und liegt im Bereich von 0.55-0.6 eV, was ein recht typischer Wert von Ioneninteraktionen im nahen Coulomb-Feld sein kann. Eine Erklärung, die sich aufdrängt, ist die, dass BH-Paare durch den Einfang von Elektronen und die dabei kurzzeitig entstehende Neutralisation der H-Ladung dissoziieren, sich das H-Atom aber wegen der niedrigen Temperatur und der schnellen Relaxation zum langsameren H^+-Ion nicht weit vom negativ geladenen Bor-Atom fortbewegen kann, und somit nur ein bis wenige Gitterplätze vom Bor-Atom gefangen ist. Über die Zeit migriert H wieder zurück zu den Bor-Atomen und sorgt für eine erneute Passivierung, die wir hier beobachten. Falls diese Interpretation stimmen würde, würde sie interessante Einblicke in die Migrationsenthalpien erlauben.

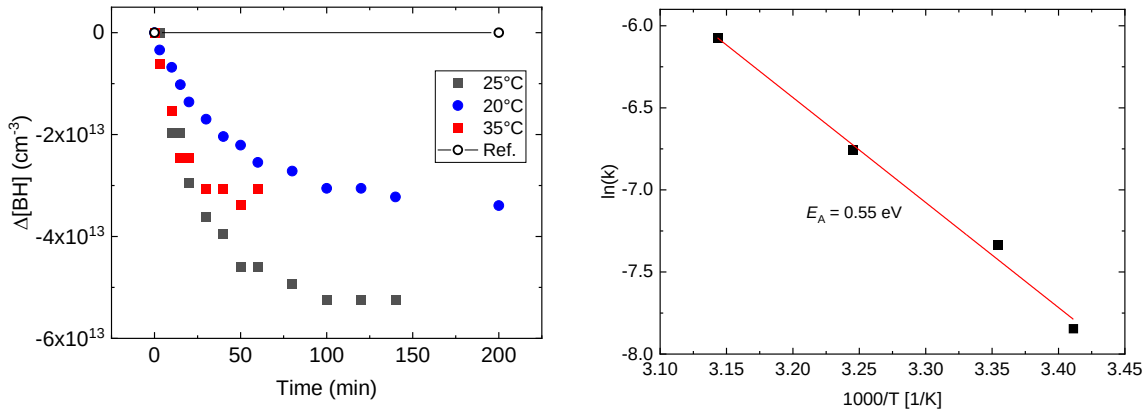


Abbildung 9: Re-Assoziation von BH-Paaren nach Dissoziation bei Raumtemperatur während der Lagerung im Dunkeln bei verschiedenen Temperaturen (links) und Arrhenius-Fit der währenddessen gemessenen Assoziationsratenkonstanten (rechts).

Es gibt allerdings zwei Haken: Erstens sollten sich die Ladungsträger in dem diskutierten Prozess stets ausgleichen – wir sollten also keine Widerstandsänderung messen können. Zum anderen ist der BH-Komplex elektrisch vollständig inaktiv, es gibt also theoretisch keinerlei Möglichkeit, dass der gebunden Wasserstoff ein Elektron einfangen kann. Daher werden nun erweiterte Modelle, die insbesondere die zwischenzeitliche Bildung von H_2-Molekülen beinhalten, diskutiert. Fest steht, dass in der Literatur bisher häufig beschriebene physikalische Mechanismen zur Erklärung von BH-Assoziation und -Dissoziation nicht so einfach zutreffen. Eine genauere Untersuchung war im Rahmen des Projektes nicht mehr möglich.

II. Generelle Beobachtungen zu zeitlichen Korrelationen
Ähnlich wie oben in Abbildung 6 wurde in einem weiteren Versuch gleichzeitig die Veränderung der effektiven Lebensdauer und des spezifischen Widerstands untersucht. Hier wurden allerdings p-Typ FZ-Wafer verwendet, um Effekte durch den BO-Komplex auszuschließen. Wie oben wurden zwei unterschiedliche Degradationsbedingungen gewählt: Zum einen eine

LeTID-Degradation bei 80°C und ca. 1 Sonnenäquivalent (Light Soaking, LS), zum anderen eine Temperaturbehandlung bei 175°C im Dunkeln (Dark Anneal, DA).
Vor der eigentlichen LeTID-Degradation durch LS wurden die Proben durch ein DA in unterschiedliche Ausgangszustände versetzt, die sich hauptsächlich in unterschiedlichen Verhältnissen von H_2- zu BH-Konzentrationen auszeichnen. Einzelheiten hierzu werden weiter unten diskutiert.

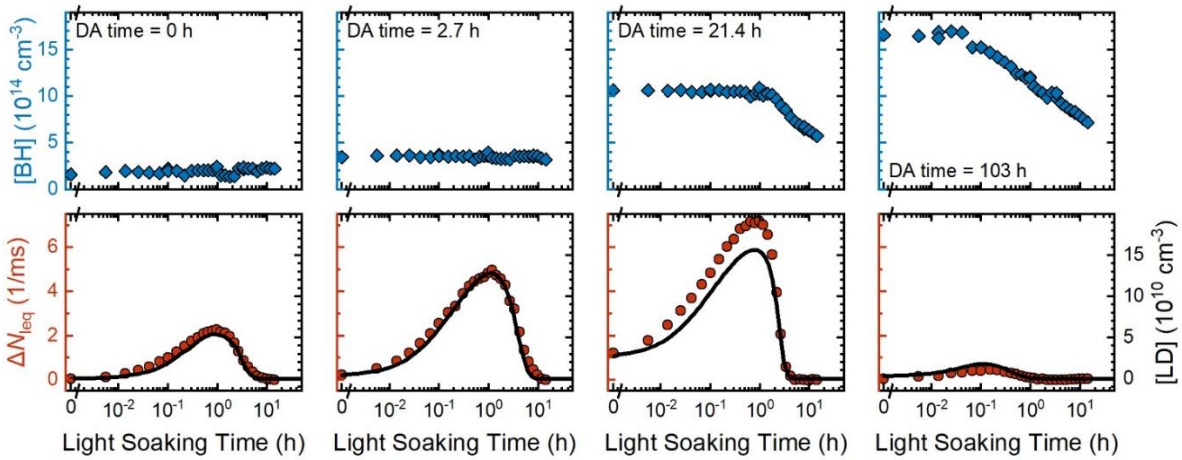


Abbildung 10. Obere Grafik: Experimentell gemessene Konzentration von BH-Paaren während der Lichteinwirkung bei 80°C und 1 sun-eq. Untere Grafik: Gemessene Änderung der Defektdichte (rot) in (1/ms) und simulierte LeTID-Defektdichte (schwarz) in (cm^{-3}).

Abbildung 10 zeigt die Ergebnisse für verschiedene Ausgangszustände (angezeigt durch die „DA time“) während LS. Typischerweise werden unter LS keine Veränderungen der BH-Konzentration beobachtet, solange diese relativ gering sind. Oberhalb einer bestimmten Schwelle aber bleibt die BH-Konzentration zunächst konstant, und bricht dann aber über längere Zeiträume ein. Dieser Einbruch scheint linear zu verlaufen, was auf eine Reaktion 0. Ordnung hindeutet. Außerdem scheint es eine zeitliche Konkordanz zwischen dem Einsetzen der BH-Abnahme und der LeTID-Regeneration zu geben.
Im Vergleich dazu ist in Abbildung 11 ein repräsentatives Ergebnis für die Beobachtungen während eines DA bei 175°C gezeigt. Es ist erkennbar, dass sowohl LeTID-Defektdichte als auch BH-Konzentration zunächst bis etwa 3 h kaum Veränderungen zeigen. Danach steigt sowohl die Defektdichte als auch die BH-Konzentration an. Während die Defektdichte ein Maximum erreicht und danach die Regeneration dominiert, steigt die BH-Konzentration weiter an. Ungefähr zur selben Zeit endet die Regeneration und die BH-Konzentration erreicht auch ihr Maximum. Danach fällt die BH-Konzentration wieder und die Oberflächendegradation beginnt die Defektdichte wieder nach oben zu treiben (nach ~80 h).
Unsere Beobachtungen – auch an weiteren, hier nicht gezeigten Proben – lassen sich wie folgt zusammenfassen und interpretieren:

1. Während des kompletten LeTID-Degradations- und Regenerationszyklus dissoziiert H_{2A}. Dadurch steht atomarer Wasserstoff in Form von H^+ oder H^0 zur Verfügung, um an der LeTID-Reaktion teilzunehmen oder um sich an B zu binden.
2. In welchem Komplex der atomare Wasserstoff landet, ist wesentlich durch die Überschussladungsträgerdichte bestimmt: Ist der Halbleiter im thermischen Gleichgewicht (im Dunkeln), ist die Verbindung mit B sehr wahrscheinlich. Bei Ladungsträgerinjektion ist die BH-Bildung unterdrückt; stattdessen wird die LeTID-Degradation bevorzugt. Vermutlich hängt diese Beobachtung am unterschiedlichen Vorhandensein von H^+ bzw. H^0.
3. Je nach Wasserstoffkonzentration werden die Maxima in BH zu leicht unterschiedlichen Zeitpunkten erreicht, was auch mit leicht verschobenen Minima nach der LeTID-Regeneration korreliert. Dies wird weiter unten im Detail diskutiert.

4. Da der Beginn der Oberflächendegradation mit dem Beginn der BH-Dissoziation korreliert, könnten beide Effekte auf demselben Mechanismus beruhen. Auch diese Vermutung wird weiter unten genauer untersucht.

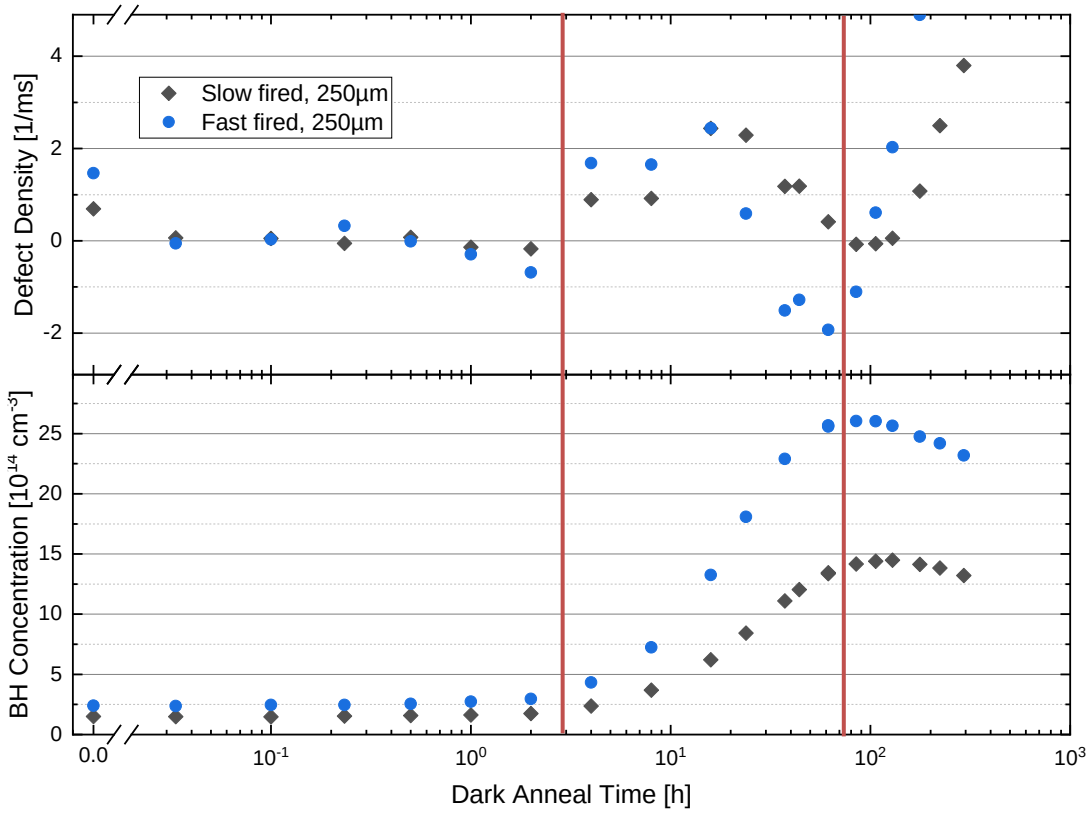


Abbildung 11. Vergleich der LeTID- und Wasserstoffkinetik während des Dark Anneals bei 175°C zweier gefeuerter FZ-Proben mit leicht unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen. In Rot sind zwei Hilfslinien bei 3 h und 80 h eingezeichnet.

III. Einfluss von Dotier- und Wasserstoffkonzentration auf LeTID-Ausmaß und -Kinetik

Abbildung 12 zeigt das berechnete maximale LeTID-Ausmaß $\Delta N_{leq,max}$ im Vergleich zur gesamten Wasserstoffkonzentration im gefeuerten Zustand. Hierfür wurden die Degradationsdaten aus mehreren Versuchsvariationen zusammengestellt (erkenntlich durch die Bezeichnungen in der Legende). Es ist zu beobachten, dass die maximale LeTID-Ausdehnung im Allgemeinen mit der Gesamtwasserstoffkonzentration unter beiden Behandlungsbedingungen zunimmt. Dieser Trend deckt sich mit den Beobachtungen von Schmidt et al. (hellblaue Diamanten), die die maximale LeTID-Ausdehnung in mc-Si-Wafern untersuchten und mit der Gesamtwasserstoffkonzentration verglichen, die in ähnlich prozessierten FZ-Si-Wafern gemessen wurde. Es ist wichtig, die unterschiedlichen Behandlungsbedingungen (120 °C, 0,5 Sonnen-Äq.) und Auswertungsbedingungen (Δn = 10^{15} cm^{-3} = 0.08xN_A) zu beachten. Letzteres ist höchstwahrscheinlich der Grund dafür, dass die Werte etwa eine Größenordnung höher sind (rechte y-Achse).

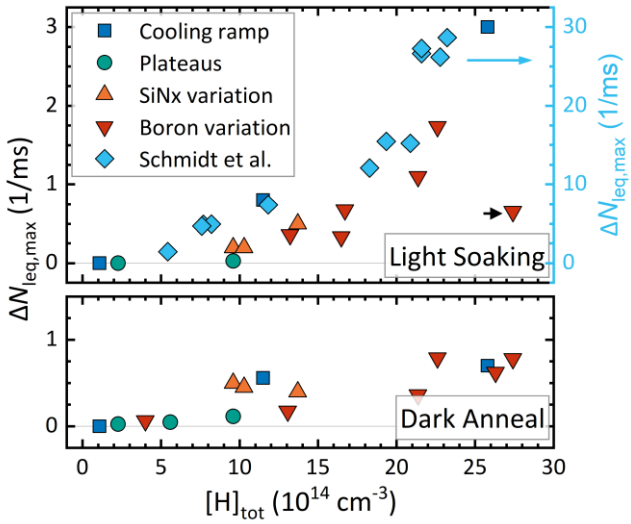


Abbildung 12. Gemessene maximale LeTID-Ausdehnung $\Delta N_{leq,max}$ für Proben aus verschiedenen Teilstudien (unterschiedliche Symbole) unter Light Soaking- (oben) und Dark Annealing-Bedingungen (unten). Die Daten werden bei $\Delta n = 0{,}2 x N_A$ ausgewertet. Auf der x-Achse ist die jeweilige Gesamtwasserstoffkonzentration dargestellt, berechnet aus $[H]_{tot} = [BH] + 2x[H_2]$. Zum Vergleich sind auch die Daten von Schmidt et al. dargestellt (hellblaue Daten), die unter LS, aber unter anderen Bedingungen (120 °C, 0,5 Sonnen−Äq.) gewonnen wurden. Man beachte, dass diese Daten in einem anderen Verhältnis ausgewertet werden: $\Delta n = 0{,}08 x N_A$. Der schwarze Pfeil zeigt eine Probe an, die genauer im Text besprochen wird.

Bei genauer Analyse der gewonnenen Daten lassen sich bemerkenswerte Unterschiede zwischen den einzelnen Studien, insbesondere im Light Soaking-Fall feststellen. Zum Beispiel variiert $\Delta N_{leq,max}$ im Bereich von 10 bis 15×10^{14} cm^{-3} zwischen 0,1 und 0,7 ms^{-1}. Darüber hinaus zeigt die Probe mit der größten Gesamtwasserstoffkonzentration nicht den größten LeTID-Umfang (rotes Dreieck bei $[H]_{tot} = 27{,}4 \times 10^{14}$ cm^{-3}, markiert durch einen schwarzen Pfeil). Um dieses Problem anzugehen, wird $[H]_{tot}$ in seine beiden Hauptkomponenten aufgeteilt: H_2-Moleküle und BH-Paare. Dies ermöglicht Einblicke in die Bedeutung einzelner Wasserstoffkomplexe für LeTID. Ähnlich wie $[H]_{tot}$ wird eine Korrelation mit $\Delta N_{leq,max}$ erwartet, wenn der Wasserstoffkomplex eine entscheidende Rolle für die Bildung des LeTID-Defekts spielt. Die Ergebnisse für den Fall der Lichteinstrahlung sind in Abbildung 13 dargestellt, wobei das obere Diagramm den Vergleich zur BH-Paar-Konzentration und das untere Diagramm den Vergleich zur Konzentration von Wasserstoffmolekülen zeigt.

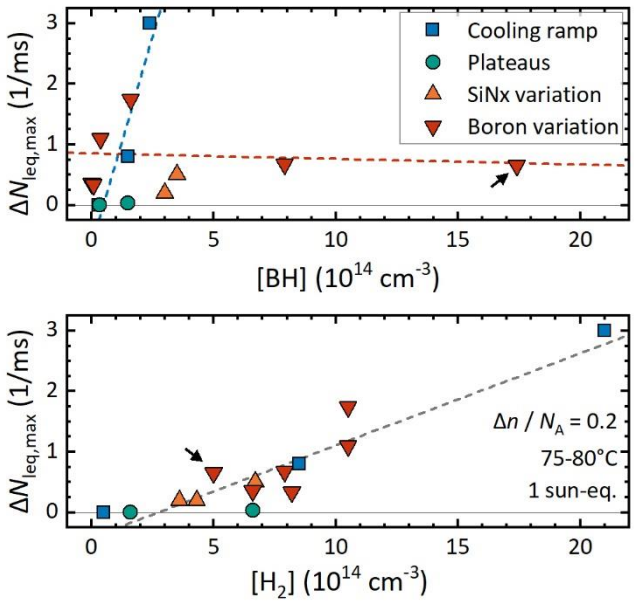


Abbildung 13. Maximal gemessenes LeTID-Ausmaß $\Delta N_{leq,max}$ für Proben aus verschiedenen Studien (verschiedene Symbole und Farben) unter Light Soaking. Die Daten werden bei $\Delta n = 0.2xN_A$ ausgewertet. Das obere Diagramm zeigt einen Vergleich mit der initialen Konzentration von BH-Paaren, während das untere Diagramm dasselbe für die initiale Konzentration von Wasserstoffmolekülen H_2 zeigt. Der schwarze Pfeil zeigt eine in dem Text diskutierte Probe an.

Beim Vergleich des maximalen LeTID-Umfangs mit der initialen BH-Paar-Konzentration ist keine klare Korrelation erkennbar. Insbesondere zwei Datensätze zeigen widersprüchliche Trends: Die Daten aus der Abkühlrampenvariation nehmen mit [BH] stark zu, während für die Proben aus der Borvariation der LeTID-Umfang stabil bleibt oder sogar mit [BH] abnimmt. Daher ist es unwahrscheinlich, dass die BH-Paar-Konzentration den Umfang der LeTID-Degradation bestimmt. Im Gegensatz dazu ist eine Korrelation zwischen dem LeTID-Umfang und der initialen H_2-Konzentration im unteren Diagramm von Abbildung 13 sichtbar. Ein Beispiel, das die Bedeutung von H_2 bei der Bildung des LeTID-Defekts verdeutlicht, ist die Probe mit der höchsten Wasserstoffkonzentration, die in dieser Studie untersucht wurde und bei der der größte Teil des Wasserstoffs an Bor gebunden ist. Diese Probe passt viel besser zum LeTID-Umfang von Proben mit ähnlichen H_2-Konzentrationen ($[H_2] = 5x10^{14}$ cm^{-3}), wie im unteren Diagramm von Abbildung 13 zu sehen ist.
Darüber hinaus zeigt Abbildung 12, dass das LeTID-Ausmaß unter Light Soaking im Vergleich zum Dark Annealing größer ist. Dies liefert weitere Einblicke in den Mechanismus hinter LeTID. Wie bereits festgestellt wurde, ist molekularer Wasserstoff der relevanteste Wasserstoffkomplex für die Bildung des LeTID-Defekts. Dies legt nahe, dass H_2 entweder ein Teil des LeTID-Präkursors ist oder dass der LeTID-Präkursor mit H_2 skaliert (d.h. der Präkursor befindet sich nach dem Fast-Firing Prozess im Gleichgewicht mit H_2). Während des Dark Annealings tritt eine konkurrierende Reaktion zur LeTID-Reaktion auf, bei der die Dissoziation von H_2 zur Bildung von BH-Paaren führt. Wie weiter oben schon ausgeführt ist vorstellbar, dass dadurch die Verfügbarkeit von atomarem H für die LeTID-Reaktion verringert wird und somit der gesamte LeTID-Umfang reduziert wird.
Wir halten also fest, dass sowohl die Bor- als auch die BH-Konzentration nicht mit dem maximalen LeTID-Ausmaß korrelieren, es aber eine klare Korrelation mit $[H_2]$ gibt.
Im nächsten Schritt untersuchen wir die Kinetik von LeTID genauer. Zunächst erforschen wir den Einfluss von Bor auf die Kinetik von LeTID während Dark Annealing und Light Soaking. Zu diesem Zweck werden die ΔN_{leq}-Daten mit einem einfachen Drei-Zustands-Modell angepasst, das die folgenden Übergänge umfasst:

$$\mathrm{LP} \xrightarrow{k_{deg}} \mathrm{LD} \xrightarrow{k_{reg}} \mathrm{LR}, \qquad (1)$$

mit den effektiven Ratenkonstanten k_{deg} and k_{reg}, welche den Übergang vom LeTID-Präkursor (LP) zum Defektzustand (LD) und vom Defektzustand zum regenerierten Zustand (LR) repräsentieren. In diesem Modell wird zunächst nur davon ausgegangen, dass es sich bei den

Übergängen um Reaktionen erster Ordnung handelt; die genau Defektphysik ist noch ausgeklammert und wird weiter unten behandelt. Es existieren drei Fitparameter: k_{deg}, k_{reg}, and $[LP]_0$ (initiale Präkursorendichte).
Abbildung 14 veranschaulicht die effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{deg} und k_{reg} für die verschiedenen Borgehalte während DA. Es wird beobachtet, dass k_{deg} mit zunehmender Dotierungskonzentration ansteigt, während k_{reg} mit zunehmender N_A abnimmt. Lineare Anpassungen auf einem doppelt logarithmischen Diagramm zeigen eine Skalierung von k_{deg} mit $[B]^{0.22}$. Die Regenerationsrate skaliert mit $[B]^{-1}$ für die stärker dotierten Proben. Die beiden schwächer dotierten Proben weichen von diesem Trend ab und sind nicht in die lineare Anpassung einbezogen. Potenzgesetz-Anpassungen wie diese können verwendet werden, um die Beteiligung anderer Reaktanten an der Reaktion zu untersuchen. Zum Beispiel würde eine Proportionalität zur Potenz von eins auf eine Beteiligung eines Boratoms in der Reaktion hinweisen. Nicht-ganzzahlige Potenzen deuten darauf hin, dass das Element als indirektes Maß für den tatsächlichen Reaktanten dient. Daher deutet die Beobachtung $k_{deg} \propto [B]^{0.22}$ darauf hin, dass die Degradationsrate mit einem anderen Element skaliert, das mit der Borkonzentration wahrscheinlich zunimmt. In Bezug auf die Regenerationsratenkonstante wird die beste Anpassung an die Daten durch eine inverse lineare Skalierung $k_{reg} \propto [B]^{-1}$ erreicht, die weiter unten diskutiert wird.

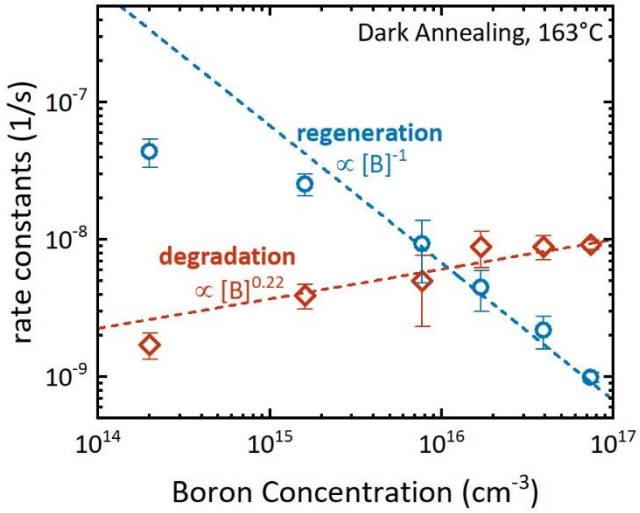


Abbildung 14. Angepasste Reaktionsratenkonstanten für die LeTID-Degradation (rot) und Regeneration (blau) während des Dark Annealings bei 163 °C, dargestellt gegen die Borkonzentration. Die Linien sind Potenzgesetz-Anpassungen mit der entsprechenden Potenz neben den Kurven dargestellt.

Das obere Diagramm in Abbildung 15 zeigt die Ratenkonstanten für Proben mit unterschiedlicher Borkonzentration für den LS-Fall. Die Regenerationsratenkonstanten sind etwa eine Größenordnung niedriger, und beide Konstanten folgen einer ähnlichen Abhängigkeit $\propto [B]^{-0.35}$.

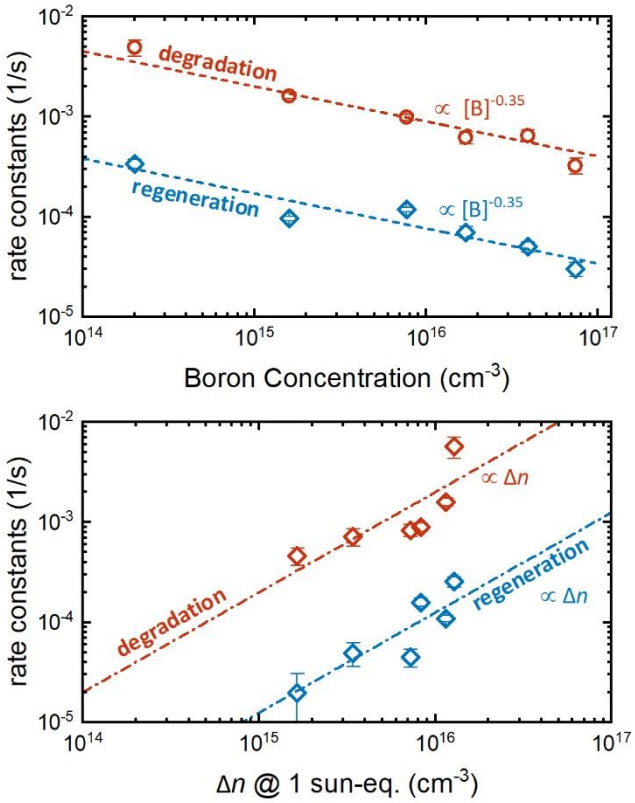


Abbildung 15. Angepasste Reaktionsratenkonstanten für die Degradation und Regeneration während Light Soaking für Proben mit unterschiedlichen Dotierungskonzentrationen, dargestellt gegen die entsprechende Dotierungskonzentration (oberes Diagramm) und den Δn-Wert bei 1 sun-eq., was aus der allerersten effektiven Lebensdauer-Messung zum Zeitpunkt t = 0 extrahiert wird (unteres Diagramm). Die Linien sind Potenzgesetzfunktionen mit der Potenz = −0.35 (oberes Diagramm) und = 1 (unteres Diagramm).

Gemäß Ergebnissen, die wir im Rahmen von SolarLIFE erzielten, skaliert die Degradationsrate k_{deg} linear mit Δ*n*, was auch hier erwartet wird. Um dies zu untersuchen, vergleichen wir im unteren Diagramm von Abbildung 15 die Ratenkonstanten mit dem Δ*n* -Wert bei 1 Sonnenäq., der aus der allerersten effektiven Lebensdauer-Messung zum Zeitpunkt t = 0 extrahiert wird. Es sollte beachtet werden, dass diese Analyse aus zwei Gründen ungenau ist. Erstens ändert sich die effektive Ratenkonstante während der Degradation aufgrund der Änderung von Δ*n*. Zweitens wird Δ*n* aus einer Messung bei 30 °C extrahiert, während die Degradation bei 75 °C durchgeführt wird. Trotz dieser Unsicherheiten wird der erwartete lineare Trend ∝ Δ*n* für die Degradationsratenkonstante beobachtet, und ein ähnlicher Trend ∝ Δ*n* ist für die Regenerationsratenkonstante zu sehen. Die Skalierung mit der Borkonzentration, die im oberen Teil von Abbildung 15 beobachtet wird, ist daher nur indirekt, wie auch durch das nicht-ganzzahlige Potenzgesetz angezeigt wird. Die indirekte Korrelation kann auf den Einfluss der Auger-Meitner-Rekombination zurückgeführt werden, bei der höhere Dotierungskonzentrationen zu einer größeren Auger-Meitner-Rekombinationsrate und somit zu einem abnehmenden Δ*n*-Niveau mit zunehmender Borkonzentration führen.
Beim Vergleich dieser effektiven Ratenkonstanten mit den effektiven Ratenkonstanten während des Dark Annealings (siehe Abbildung 14) wird festgestellt, dass die Ratenkonstanten während des Light Soakings um Größenordnungen größer sind. Dies deutet darauf hin, dass die Degradations- und Regenerationsratenkonstanten von der Ladungsträgerdichte unter Lichteinstrahlungsbedingungen dominiert werden.
In den vorherigen Abschnitten haben wir die Light Soaking und Dark Annealing Bedingungen separat untersucht. Es gibt jedoch Studien, die beides kombinieren, indem sie den Einfluss eines Pre-Annealing-Schritts auf die LeTID-Kinetik während Light Soaking untersuchen. Eine Variation dieser Versuchsanordnung wurde auch weiter oben genutzt, um die Temporäre Erholung und die BO-Regeneration zu untersuchen.

Da sich der dominante Wasserstoffkomplex während des Dark Annealings ändert ($H_2 \rightarrow$ BH), ist es logisch, dass sich diese Änderung auf LeTID unter LS auswirkt. Um dies genauer zu untersuchen, haben wir neun 1 Ωcm Schwesterproben bei 175°C für unterschiedliche Zeiten getempert, gefolgt von Light Soaking bei 80°C und 1 Sonneq. Abbildung 16 veranschaulicht die Entwicklung von ΔN_{leq} und [BH] für alle Proben während des Pre-Annealings. Die vertikalen Linien zeigen an, wann einzelne Proben aus der Dark Annealing Serie entnommen werden, um anschließend ihre Reaktion auf das Light Soaking zu analysieren. Die Hintergrundfarben repräsentieren die simulierten Konzentrationen von H_2 und BH (unter Verwendung des im Projekt entwickelten Modells, siehe AP1.4), eine einfache Dreizustandsanpassung der LeTID-Defektdichte, wie oben beschrieben, und eine exponentielle Anpassung für die Oberflächendegradation. Wie bereits oben erwähnt, tritt LeTID-Degradation und -Regeneration während der BH-Bildung auf, während die Oberflächendegradation um die Zeit des maximalen [BH] beginnt. In dieser Studie werden ähnliche Trends beobachtet. Bemerkenswert ist, dass alle Schwesterproben ein ähnliches Verhalten zeigen.

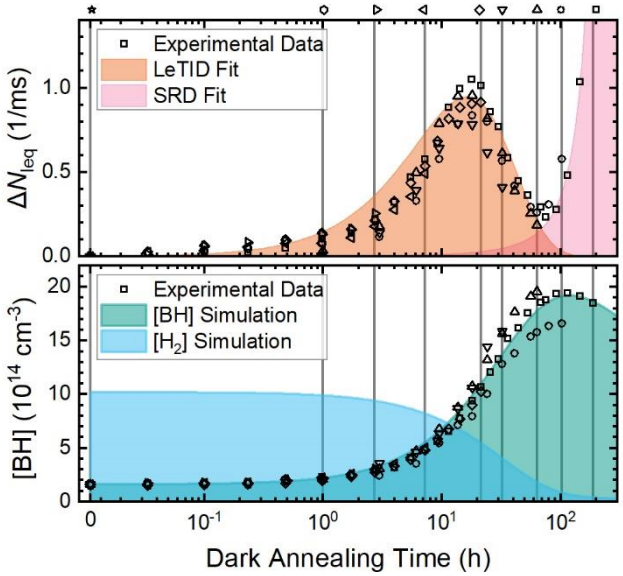


Abbildung 16. Änderung der Defektdichte (oben) und Lochkonzentration (unten) während Dark Annealing bei 175°C. Der farbige Hintergrund zeigt die simulierten [BH]- (blau) und [H_2]-Entwicklung sowie eine Anpassung der LeTID-Defektdichte (orange) und SRD (rosa).

Nun gehen wir zur anschließenden Untersuchung der Lichteinstrahlung über. Abbildung 17 zeigt die durch das Light Soaking verursachten Änderungen von ΔN_{leq} für die Proben mit unterschiedlichen Pre-Annealing-Zeiten. Auf den ersten Blick scheint das Verhalten chaotisch zu sein, mit deutlichen Unterschieden zwischen den einzelnen Proben, ähnlich wie bereits von mehreren Autoren in der Literatur beobachtet. Bevor wir jedoch in die zugrunde liegende Ordnung eintauchen, möchten wir einige interessante Beobachtungen hervorheben. Erstens stellen wir fest, dass die während des Dark Annealings gebildeten Defekte während des Light Soakings regenerieren: Nach dem Light Soaking wird ein ähnliches effektives Lebensdauerniveau erreicht wie vor dem Dark Annealing, mit Ausnahme der Proben, bei denen die Oberflächenpassivierung während des Annealings abgebaut wurde. Zweitens zeigt die Probe, die 188 Stunden lang dark annealed wurde und einen signifikanten Anteil an SRD aufweist, eine deutliche Regeneration. Eine Auswertung von J_{0s} zeigt, dass diese Regeneration auf einen Oberflächeneffekt zurückzuführen ist (Daten hier nicht gezeigt). Dies zeigt, dass die während des Dark Annealings auftretende SRD unter Bestrahlung regeneriert werden kann.

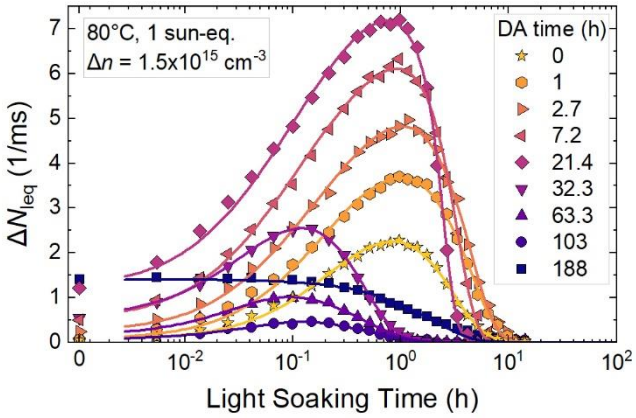


Abbildung 17. Defektdichte während Light Soaking unter 80°C und 1 sun-eq. Die Linien sind das Ergebnis eines Drei-Zustands-Modells, was Δn beinhaltet.

In dieser Studie wird die effektive Lebensdauer während des Light Soakings mit einem WCT-120TS von Sinton Instruments bei derselben Temperatur von 80°C wie während des Light Soakings gemessen, was zusätzlich den Δ*n*-Wert unter Degradationsbedingungen liefert. Basierend auf den Ergebnissen aus Abbildung 15 wird eine lineare Abhängigkeit von Δ*n* von der Degradations- und der Regenerationsratenkonstante in das Dreizustandsmodell aufgenommen, gemäß

$$\mathrm{LP} + \Delta n \xrightarrow{k'_{deg}} \mathrm{LD}, \qquad \mathrm{LD} + \Delta n \xrightarrow{k'_{reg}} \mathrm{LR}. \tag{2}$$

Wir können nun die Fitparameter $[\mathrm{LP}]_0$, k'_{deg} und k'_{reg}, die auch den Einfluss von Δ*n* beinhalten, sowie potenzielle Korrelationen untersuchen. Abbildung 18a) zeigt die LeTID-Präkursordichte $[\mathrm{LP}]_0$, die zuerst mit der Pre-Annealing-Zeit zunimmt und dann abnimmt. Der allgemeine Trend ähnelt der Defektdichte während des Dark Annealings (dunkelblaue Symbole unten), obwohl die Werte etwa eine Größenordnung größer sind. Für die effektiven Ratenkonstanten k'_{deg} und k'_{reg}, die in Abbildung 18b) und c) dargestellt sind, wird eine lineare Korrelation mit $[\mathrm{BH}]_{\mathrm{afterDA}}$ beobachtet. Allerdings weichen die beiden Proben mit der höchsten $[\mathrm{BH}]_{\mathrm{afterDA}}$ leicht von dem linearen Trend in k'_{reg} ab. Da diese beiden Proben von SRD betroffen sind, ist es möglich, dass die Abweichungen vom linearen Trend auf Oberflächendegradation zurückzuführen sind. Schließlich ist es erwähnenswert, dass keine Korrelation zwischen den Ratenkonstanten und $[\mathrm{H_2}]_{\mathrm{afterDA}}$ gefunden wird (Daten nicht gezeigt).

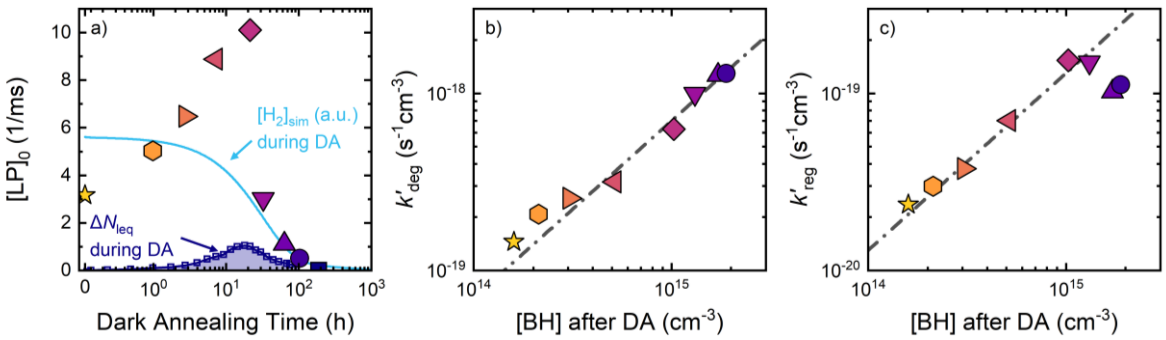


Abbildung 18. Ergebnis der Fitparameter aus der Dreizustandsanpassung, dargestellt in Abbildung 17. Links ist die anfängliche LeTID-Präkursordichte für die unterschiedlichen Dark Annealingzeiten der Proben zu sehen. Das mittlere und rechte Diagramm zeigen die ermittelten Degradations- und Regenerationsratenkonstante in Abhängigkeit von der BH-Konzentration nach Pre-Annealing und vor Light Soaking. Das linke Diagramm enthält zusätzliche Informationen zum Vergleich: die gemessene Defektdichte während Dark Annealing (blaue Linie, vergleiche Daten im unteren Diagramm von Abbildung 16 bis zum Beginn von SRD) und die simulierte H_2-Konzentration während Dark Annealing, wie in Abbildung 16 oben dargestellt.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die wichtigsten experimentellen Ergebnisse in Bezug auf die Korrelationen zwischen Wasserstoff und LeTID für Light Soaking und Dark Annealing. Auf dieser Basis wurde ein detailliertes Modell entwickelt, das im Abschnitt zu AP1.4 erläutert wird.

Tabelle 1. Übersicht über die wichtigen experimentellen Funde bzgl. der Korrelation zwischen Wasserstoff und LeTID.

Experimentelle Beobachtungen	**Bedingung**
LeTID Ausmaß skaliert mit $[H_2]$	LS & DA
k_{deg} und k_{reg} skaliert linear mit Δn	LS
k_{deg} und k_{reg} skaliert linear mit $[BH]_{afterDA}$	LS
Regeneration tritt auf während der Dissoziation von BH-Paaren	LS
Früheres Maximum von ΔN_{leq} für mehr $[H]_{tot}$ $\rightarrow$ $k_{deg} \propto [H]$ und/oder $k_{reg} \propto [H]$	DA
Früheres Minimum von ΔN_{leq} für mehr $[H]_{tot}$ $\rightarrow$ $k_{reg} \propto [H]$ und/oder $k_{SRD} \propto [H]$	DA
k_{reg} skaliert mit $[B]^{-1}$	DA
Vollständige LeTID Degradation und Regeneration während [BH] Anstieg	DA

IV. Auswirkungen des Akzeptorelements (B oder Ga) auf das Degradationsverhalten durch LeTID und die Oberfläche

Das Wasserstoff-korrelierte Verhalten, auch insbesondere in Bezug auf die LeTID-Degradation, unterscheidet sich zwischen B- und Ga-dotierten Wafern sehr deutlich. Angesichts der Tatsache, dass beide Elemente ein ähnlich flaches Niveau in der Bandlücke mit vergleichbarer Reaktivität besitzen, ist dieser Umstand überraschend und stellt einen Ansatzpunkt dar, um die physikalischen Vorgänge genauer zu verstehen.

In Abbildung 19 ist gezeigt, dass bei Ga-dotierten Proben – anders als bei B-dotierten Wafern – LeTID-Degradation (charakterisiert durch ein Einfangquerschnittverhältnis *k* von ~20-30 und durch nicht vorhandene Degradation der Oberfläche) nur bei geringeren Injektionsdichten auftritt. Bei Wafern mit hoher Ladungsträgerlebensdauer wird das durch eine geringere Beleuchtungsintensität erreicht; P-diffundierte n^+pn^+-Strukturen mit einer hohen Oberflächenrekombination degradieren auch bei höherer Beleuchtungsintensität. Dass Ga-dotierte Proben bei ausreichend hohen Injektionen und 75°C nicht LeTID-degradieren, liegt daran, dass unter diesen Bedingungen der LeTID-Ausgangszustand (Prekursorstadium) bevorzugt ist: Wie in Abbildung 20 (oben) gezeigt, lässt sich nach einer Degradation bei 0.1 Sonne und 75°C reversibel der Ausgangszustand wieder herstellen, wenn bei konstanter Temperatur die Beleuchtungsintensität auf 1 Sonne angehoben wird. Diese Reaktion nennen wir „Temporäre Erholung“ und kann bei B-dotierten Proben nur bei ausreichend hoher Injektion bei Temperaturen unterhalb von ~50°C erreicht werden. Auch Ga-dotierte Proben erholen sich temporär bei ähnlichen Bedingungen (Abbildung 20, unten).

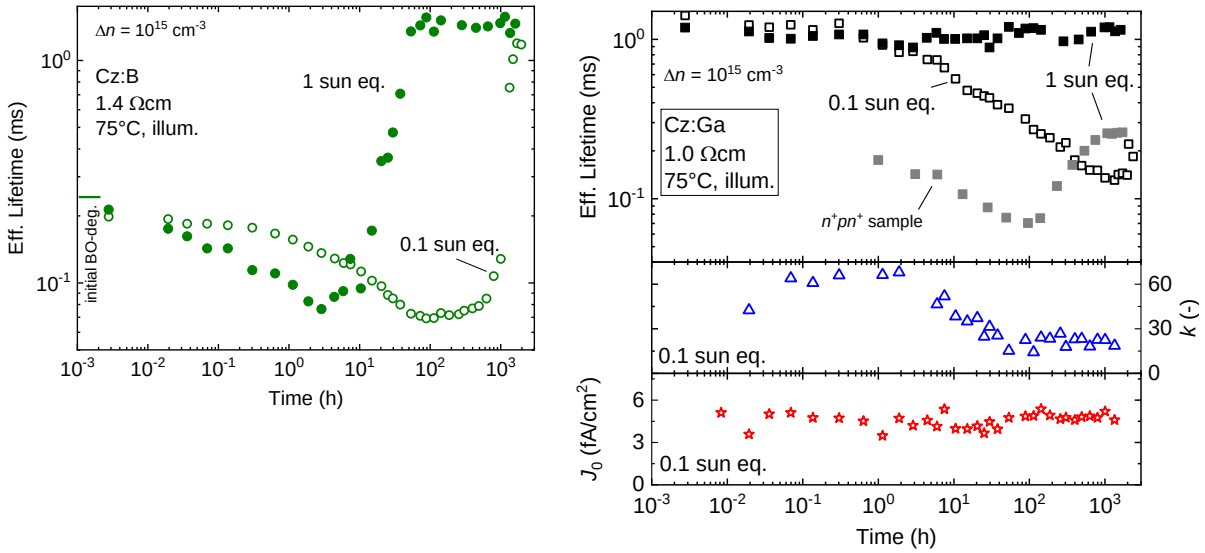


Abbildung 19: Vergleich der Degradation unter LeTID-Bedingungen (75°C, 1 bzw. 0.1 Sonne) von B- (links) und Ga- (rechts) dotierten Lebensdauerwafern. Für die Ga-dotierte Probe (degradiert bei 0.1 Sonne) wurde das Verhältnis der Ladungsträger-Einfangquerschnitte k (Mitte) sowie die durch Oberflächenrekombination verursachte Stromdichte J_0 (unten) ausgewertet.

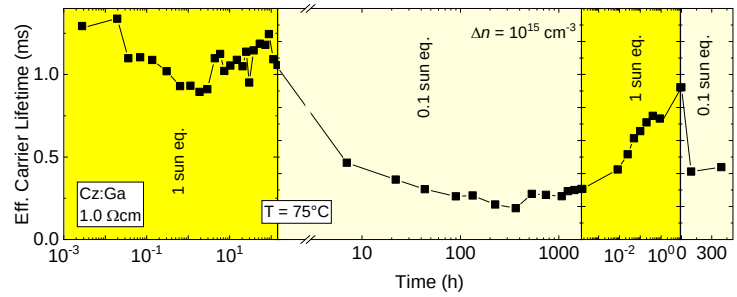
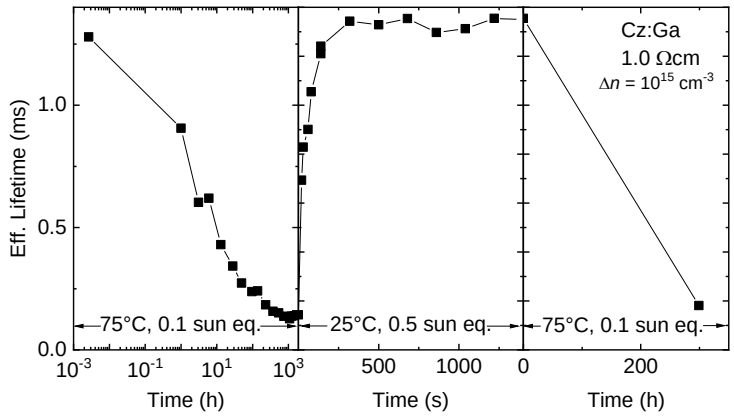


Abbildung 20: Oben: Wechsel zwischen hohen und niedrigen Beleuchtungsintensitäten bei konstanter Temperatur von 75°C für Ga-dotierte Proben. Unten: Wechsel zwischen 75°C und 25°C bei niedrigen Beleuchtungsintensitäten.



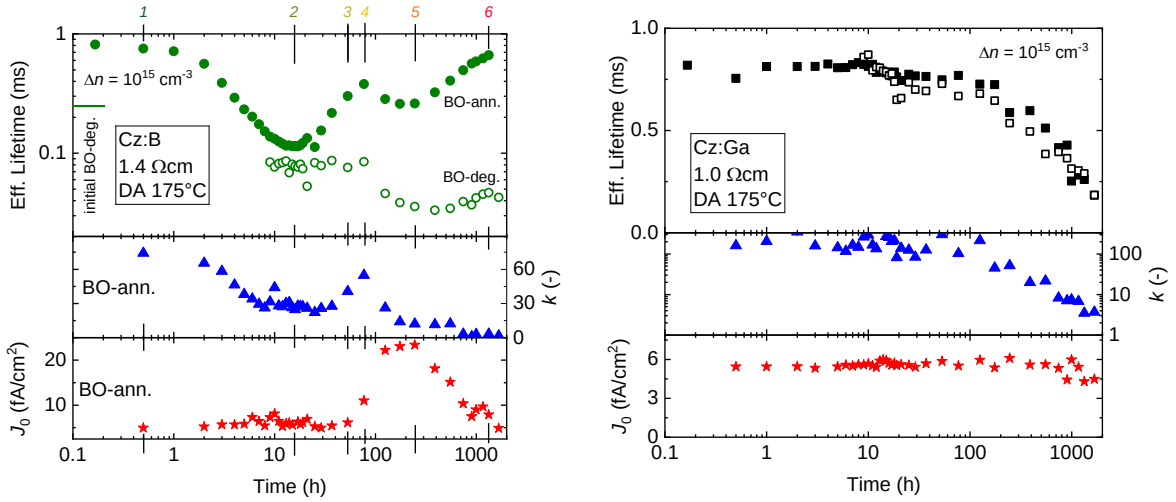


Abbildung 21: Vergleich der Degradation unter Dunkeldegradations-Bedingungen (175°C) von B- (links) und Ga- (rechts) dotierten Lebensdauerwafern. Für beide Materialtypen wurde das Verhältnis der Ladungsträger-Einfangquerschnitte k (Mitte) sowie die durch Oberflächenrekombination verursachte Stromdichte J_0 (unten) ausgewertet.

Bei ausreichend hohen Temperaturen (in diesem Fall 175°C) degradieren B-dotierte Proben nach wenigen Stunden auch im Dunkeln, wie in Abbildung 21 gezeigt. Ein zweiter Lebensdauereinbruch nach längeren Degradationszeiten (zum Zeitpunkt *5*) nach der eigentlichen LeTID-Degradation lässt sich auf eine temporäre Verschlechterung der Passivierqualität der Oberfläche (siehe Abbildung 21 links unten) zurückführen. Im Gegensatz dazu degradieren die Ga-dotierten Wafer unter diesen Bedingungen erst nach sehr langen Zeiten. Außerdem lässt sich die Degradation weder eindeutig auf die Aktivierung des LeTID-Defekts noch auf eine Verschlechterung der Oberfläche zurückführen, denn die Lebensdauerkurve verschiebt sich insgesamt nach unten, ohne sichtbare Änderungen einzelner Injektionsbereiche. Der Grund der Degradation ist momentan unbekannt.
Die in Abbildung 19 anhand von Lebensdauerproben gezeigte Abhängigkeit des LeTID-Degradationsausmaßes in Si:Ga wurde zusätzlich anhand von am ISE PVTEC hergestellten PERC-Solarzellen aus Ga-dotiertem Material (Basiswiderstand ~0.6 Ωcm) verifiziert. Die Ladungsträger wurden bei 100°C durch Anlegen einer konstanten Spannung im Dunklen induziert. Der Vorteil lag darin, dass bei konstanter Spannung das Injektionsniveau im Verlauf der Degradation zumindest am pn-Übergang konstant bleibt. In Abbildung 22 sind Beispielmessungen, alle bei gleicher Ladungsträgerinjektion, zu sehen. Messgröße ist die durch Annahme eines Ein-Dioden-Modells ermittelte Rekombinationsstromdichte, die umgekehrt proportional zur Ladungsträgerlebensdauer ist. Auffällig ist, dass das Ausmaß der Degradation auch bei identisch prozessierten Zellen nicht gleich war. Der Grund hierfür ist unklar. Wie in Abbildung 23 zu sehen, existiert die starke Injektionsabhängigkeit des LeTID-Ausmaßes auch in Solarzellen: Oberhalb einer bestimmten Überschussladungsträgerkonzentration existiert eine LeTID-Degradation zwar noch, sie wird aber deutlich unterdrückt. Dieses Ergebnis hat Implikationen für gängige LeTID-Tests an Solarzellen und Solarmodulen, die auf Basis von B-dotierten Solarzellen entwickelt worden waren. Bei Tests häufig verwendete hohe Injektionen, die eigentlich eine Beschleunigung der Degradation zum Ziel haben, könnten bei Ga-dotiertem Material stattdessen die Degradation vollständig unterdrücken und ein falsches negatives Ergebnis geben.

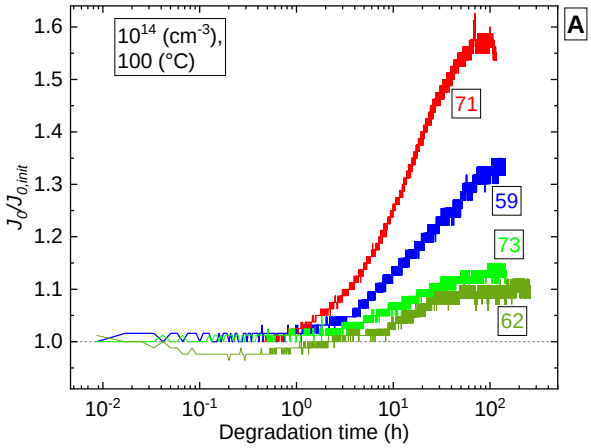


Abbildung 22: Normierte Rekombinationsstromdichten während der Degradation bei 100°C und einem konstant gehaltenen Injektionsniveau am pn-Übergang von $\Delta n(0)=10^{14}$ cm^{-3}.

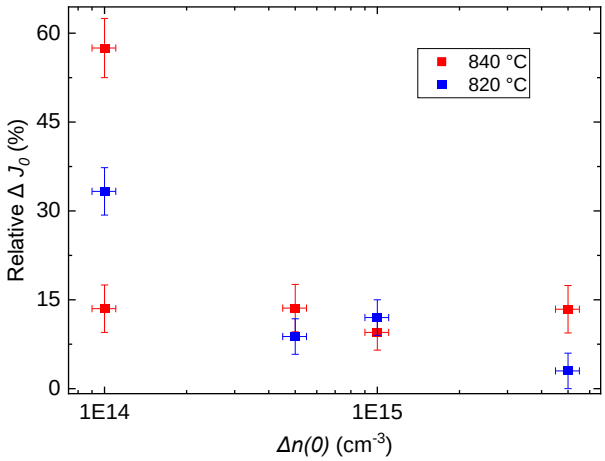


Abbildung 23: Relatives Degradationsausmaß als Funktion des Injektionsniveaus für zwei verschiedene Feuertemperaturen.

Im weiteren Projektverlauf wurden die Arbeiten an Ga-dotiertem Si im Wesentlichen an der Universität Konstanz weitergeführt. Von den Untersuchungen an der UKN sei hier nur kurz erwähnt, dass sich GaH-Paare bei erhöhter Temperatur schneller bilden und eine größere Bindungsenergie aufweisen als BH-Paare. Im Gegensatz zu B-dotierten Proben wurde nie eine Abnahme der GaH-Paare auch bei langer Anneal-Dauer im Dunkeln beobachtet; diese Paare scheinen also im Dunkeln außerordentlich stabil zu sein. Ähnlich wie BH-Paare (siehe weiter unten) lassen sich GaH-Paare aber durch die Injektion von Überschussladungsträgern brechen.

Im Fazit stellt sich das Bild so dar: Die Art des Dotierstoffs alleine hat schon, unabhängig von der Dotierung, große Auswirkungen auf den gesamten Wasserstoffhaushalt, obwohl beide Akzeptoren vergleichbar flache Defekte in der Bandlücke haben. Eine direkte Auswirkung des Dotierstoffs besteht natürlicherweise in der Bildung von Akzeptor-H-Paaren, vorwiegend aus H_2-Molekülen. Eher überraschend ist, dass darüber hinaus die oben beschriebene erste Experimentfolge Unterschiede in der LeTID-Defektkinetik zwischen B- und Ga-dotiertem Silizium aufzeigt, während die zweite Experimentfolge auf Unterschiede in der Stabilität der Oberflächenpassivierung zwischen B- und Ga-dotierten Proben hindeutet. Wie im nächsten Abschnitt weiter ausgeführt wird, deuten unsere Experimente und Modelle anhand von Si:B-Proben darauf hin, dass die auf langen Zeitskalen stets beobachtete Auflösung von BH-Paaren dadurch erklärt werden kann, dass das Siliziumvolumen mit der Zeit atomaren Wasserstoff durch Ausdiffusion an die Oberfläche verliert. Die Oberfläche agiert als H-Senke, wobei aber die Passivierqualität zunächst leidet: der Einbruch in der Passivierqualität geschieht genau zu dem Zeitpunkt, in dem der BH-Rückgang deutlich wird. Dass GaH-Paare stabiler sind und gleichzeitig keine eindeutige Oberflächendegradation beobachtet wurde, passt also ins Bild.

Zur Erklärung der deutlichen Unterschiede in der Temporären Erholung kommen zwei Möglichkeiten in den Sinn: (i) Der Akzeptor ist direkt Teil entweder des LeTID-Prekursors oder des LeTID-Defekts (oder eines Zwischenschrittes) und beeinflusst somit das Gleichgewicht bei unterschiedlichen Bedingungen, oder (ii) die unterschiedliche Bindungsenergie zwischen BH- und GaH-Paaren (im Dunkeln 1.28 eV gegenüber 1.4 eV[3]) ist ausschlaggebend für Unterschiede in der Dissoziation und Bildung verschiedener Wasserstoffkomplexe in beiden Materialien. In dem Zuge wäre eine mögliche Erklärung für die dominante Temporäre Erholung in Si:Ga bei T<100°C und hoher Injektion z.B., dass sich das Gleichgewicht hier eher bei H_2 bzw. GaH befindet, während in Si:B die Bildung von BH bei diesen Bedingungen unterdrückt wird, was experimentell auch beobachtet wurde.
Eine weitere Aufklärung dieser Zusammenhänge ist Aufgabe für zukünftige Forschungsprojekte.

AP 1.4 Modellbildung – Diffusion von H und seine Reaktionen (9)

In diesem Arbeitspaket sollte ein physikalisches Modell entwickelt werden, das die experimentellen Beobachtungen von AP1.3 möglichst vollständig erklären kann. Wir gingen dabei zweistufig vor: Es war zwar klar, dass (atomarer) Wasserstoff eine hohe Diffusivität besitzt, und somit die Lösung der Fickschen Diffusionsgleichungen für eine vollständige Beschreibung unumgänglich war. Da diese aber äußerst rechenintensiv sind, konzentrierten wir uns zunächst auf die Lösung der Reaktionsgleichungen, die die Bildung und Auflösung der wichtigsten Wasserstoffkomplexe beschreibt. Dieses Modell wurde zunächst in Python implementiert und entwickelt. Nachdem die Reaktionen zufriedenstellend beschrieben waren, wurden diese in Sentaurus Process implementiert, das neben der Lösung der Reaktionsgleichungen auch die H-Diffusion und die Ladungsträgerdynamik im Rahmen eines 1D-Modells berechnen kann.
Voronkovs Modell zur Beschreibung der Wechselbeziehung zwischen H_2 und BH wurde im Rahmen einer Masterarbeit am Fraunhofer ISE mit Betreuung durch die UFR entscheidend weiterentwickelt. Die Ergebnisse sind im Schlussbericht des ISE dokumentiert und bilden eine wichtige Komponente in den im Folgenden beschriebenen vollständigen H-Modellen.

Die LeTID Reaktionen
Nachdem die Beziehung zwischen dem LeTID-Ausmaß und [H_2] festgestellt wurde (siehe AP1.3), nehmen wir an, dass H_2 Teil des LeTID-Präkursors (LP) ist. Darüber hinaus zeigt Abbildung 18a), dass [LP] während des Dark Annealings zunächst zunimmt, während [H_2] relativ stabil bleibt. Als [H_2] stark abnimmt, nimmt auch [LP] ab und deutet auf ein Gleichgewicht zwischen den beiden hin. Wir schlagen daher folgende Reaktion zwischen H_2 und LP vor:

$$\mathrm{X} + \mathrm{H}_2 \rightleftharpoons \mathrm{XH}_2 \equiv \mathrm{LP} \qquad (3)$$

Gemäß dieser Betrachtungsweise bindet molekularer Wasserstoff an einen unbekannten Komplex "X" und bildet den LeTID-Präkursor XH_2. Wenn wir annehmen, dass H_2 nach dem Feuerprozess im Gleichgewicht mit LP ist, erklärt dies die Korrelation zwischen dem LeTID-Ausmaß und [H_2]. Darüber hinaus zeigt Abbildung 18a), dass dieses Gleichgewicht temperaturabhängig ist: Bei 175 °C verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung LP, was für den beobachteten anfänglichen Anstieg von [LP] verantwortlich ist. Diese Beziehung stimmt auch mit Beobachtungen von Fung et al. überein, bei denen wiederholte „Erzeugung“ von Präkursoren während des Dark Annealings beobachtet wurde.
Was die Degradation und Regeneration betrifft, deuten die Ergebnisse auf eine weitere Beteiligung von Wasserstoff hin. Erstens tritt eine frühere Degradation und Regeneration auf, wenn mehr Wasserstoff vorhanden ist, was durch die lineare Skalierung sowohl der Reaktionskonstanten mit $[BH]_{afterDA}$ unterstützt wird (vergleiche Abbildung 18 b) und c)). Die Interpretation dieser Korrelation basiert auf dem Gleichgewicht zwischen [BH], [B] und [H^+]. Daher können wir die Degradationsreaktion wie folgt schreiben:

[3] Zundel et al., Phys. Rev. B 39, 13549 (1989)

$$XH_2 + H^+ + e^- \rightharpoonup XH_3 \equiv LD, \quad (4)$$

und die Regenerationsreaktion wie folgt:

$$XH_3 + H^+ + e^- \rightharpoonup XH_4 \equiv LR, \quad (5)$$

wobei das Elektron e^- die lineare Skalierung mit Δn repräsentiert. Die Beteiligung von atomarem Wasserstoff an der Regenerationsreaktion wird durch die inverse Skalierung von k_{reg} mit der Bor-Konzentration weiter unterstützt (vergleiche Abbildung 14).

Wir möchten auch die Auswirkungen dieses Modells auf die temporäre Erholung (TR) diskutieren, die die umgekehrte Reaktion zur Degradation darstellt und mit Δn^2 skaliert, wie wir in einem vorherigen Projekt bereits festgestellt hatten. Da $[H^0]$ mit Δn skaliert, ist es denkbar, dass eine quadratische Skalierung (Δn^2) darauf hinweist, dass zwei H^0 an der TR-Reaktion teilnehmen, aber es ist auch möglich, dass ein einzelnes H^- gebildet wird. Da während der TR die Dissoziation von BH-Paaren beobachtet wird (siehe Ergebnisse weiter unten), ist es möglich, dass das dissoziierte Wasserstoff H_2-Moleküle bildet, entweder durch $H^0 + H^0 \rightleftharpoons H_2$ oder $H^+ + H^- \rightleftharpoons H_2$. Unter Verwendung der ersten Annahme können wir die temporäre Erholung wie folgt formulieren:

$$2XH_3 + 2e^- \rightharpoonup 2XH_2 + 2H^0 \rightharpoonup 2XH_2 + H_2. \quad (6)$$

Simulation der LeTID Reaktionen während Dark Anneal

Mit einem soliden Modell, das die verschiedenen Wechselwirkungen zwischen den LeTID-Zuständen und Wasserstoff erklärt, können wir die Reaktionen simulieren und das Modell anhand verschiedener experimentell beobachteter Merkmale testen. Für diese Simulation haben wir die drei Reaktionen (3)-(5) (ohne die temporäre Erholung) in unser detailliertes Wasserstoffmodell aufgenommen, das für den Fall des Dark Annealings gültig ist.

Abbildung 24 zeigt die verschiedenen experimentellen Daten (Symbole) sowie die simulierte Entwicklung (Linien) für das Dark Annealing. Die Simulation ist in der Lage, die experimentellen Trends gut zu beschreiben. Die Wechselwirkung zwischen H_2 und LP führt zu einer Zunahme von [LP], gefolgt von einer Abnahme, wenn $[H_2]$ abnimmt. Die LeTID-Defektdichte [LD] nimmt zu, wenn [BH] zunimmt, da mehr atomarer Wasserstoff verfügbar wird, um an der LD-Bildungsreaktion teilzunehmen. Die kontinuierliche Dissoziation von $[H_2]$ führt zu mehr atomarem Wasserstoff und einer Abnahme von [LP]. Der erste Prozess erleichtert die Regenerationsreaktion, während der zweite Prozess die Bildung von LeTID-Defekten reduziert.

Während die experimentellen Daten für [BH] bereits in der richtigen Einheit vorliegen, werden die experimentellen Daten für [LP] und [LD] in (1/ms) angegeben. Um eine genaue Umrechnung in cm^{-3} zu erhalten, sind defektspezifische Eigenschaften wie der Elektronen- und Locheinfangquerschnitt erforderlich. Da diese Eigenschaften unbekannt sind, haben wir Parameterwerte für die Simulation gewählt, die Konzentrationen in einer vernünftigen Größenordnung ergeben, die von uns bereits in vorherigen Projekten abgeschätzt wurde. Diese Parameter wurden basierend auf mehreren Regeln ausgewählt: Erstens sollten sie ein Verhalten zeigen, das dem der experimentellen Daten ähnelt. Zweitens zeigen unsere Ergebnisse, dass während des Dark Annealings [LP] ungefähr eine Größenordnung höher ist als [LD] (siehe Abbildung 18a)), und drittens liegen ihre Konzentrationen zwischen 10^{10} und 10^{12} cm^{-3}. Wir haben uns entschieden, die Degradation und Regeneration mit positiv geladenem atomarem Wasserstoff, H^+, zu modellieren. Obwohl eine Reaktion mit H^0 aufgrund der Bedeutung von Δn ebenfalls plausibel wäre, bezieht sich diese Simulation speziell auf den Fall des Dark Annealings, bei dem $\Delta n = 0$ ist. Da in diesem Fall $[H^0]$ signifikant niedriger ist als $[H^+]$, könnte dieselbe Simulation unter Verwendung von H^0 anstelle von H^+ durchgeführt werden, jedoch mit größeren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, um äquivalente Konzentrationen zu erreichen.

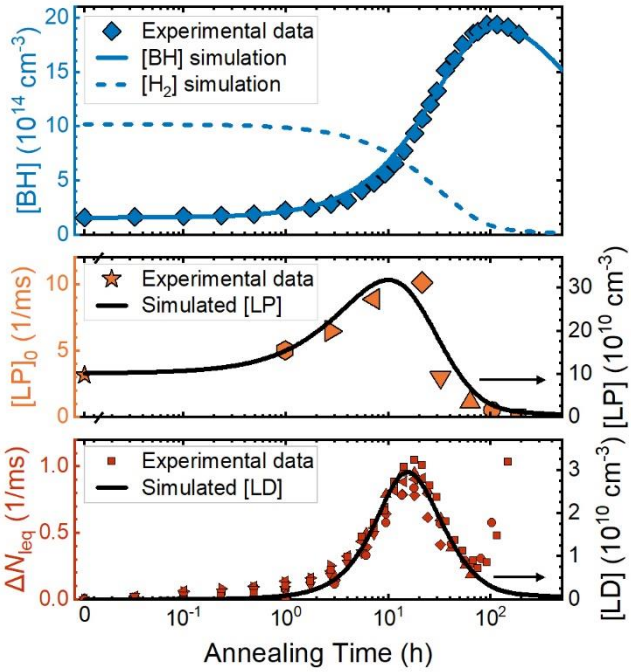


Abbildung 24. Experimentelle Daten und simulierte Entwicklung für alle verschiedenen Komplexe, die sich während des Dark Annealings bei 175 °C bilden und dissoziieren.

Simulation der LeTID Reaktionen während Light Soaking

Als nächstes replizieren wir die Ergebnisse aus Abbildung 17 und untersuchen speziell die Auswirkung eines Pre-Anneals auf LeTID unter Light Soaking. Zu diesem Zweck simulieren wir die Degradation und Regeneration unter Verwendung der Gleichungen (4) und (5). Die Konzentration von H^+ wird aus dem gemessenen [BH] berechnet, und wir berücksichtigen auch die gemessenen Δ*n*-Werte. Die anfänglichen Parameter für $[LP]_0$, $[LD]_0$ und $[LR]_0$ werden direkt aus der Simulation des Dark Annealings übernommen (Abbildung 24). Die einzigen freien Parameter sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{deg} und k_{reg}, die optimiert werden, um die Daten anzupassen. Wichtig ist, dass dieselben Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für alle Proben verwendet werden.

Abbildung 10 veranschaulicht das gemessene [BH] (obere Grafik) und die ΔN_{leq}-Werte (untere Grafik) zusammen mit der simulierten [LD](t) für die Proben mit verschiedenen Pre-Annealing-Zeiten. Es wird ein Abfall von [BH] beobachtet, insbesondere bei Proben mit höheren Konzentrationen von BH-Paaren, die während des Dark Anneals gebildet wurden. Die experimentell beobachtete facettenreiche LeTID-Kinetik, die durch das Pre-Annealing induziert wird, wird gut durch die Simulation beschrieben. Dies zeigt die Bedeutung der während des Annealings auftretenden vielfältigen Reaktionen. Die Konzentration von LP, LD und H^+/BH nach dem Annealing ist der bestimmende Faktor für die anschließende LeTID-Kinetik unter Lichteinwirkung.

Es ist wichtig zu beachten, dass immer noch Abweichungen zwischen Simulation und Experiment bestehen, wie die Unterschiede in der mittleren Grafik von Abbildung 10 mit einer DA-Zeit von 21.4 h zeigen. Ob diese Unterschiede auf Fehler im Modell oder experimentelle Unsicherheiten (z.B. Unterschiede zwischen den Proben) zurückzuführen sind, bleibt unklar.

Simulation des Einflusses von Wasserstoff

Wasserstoff spielt eine entscheidende Rolle in der LeTID-Kinetik, wie bereits ausführlich diskutiert in diesem Bericht. Eine höhere Konzentration von Wasserstoff, insbesondere H_2, führt zu einem größeren Ausmaß an LeTID (siehe Abschnitt AP1.3). Andererseits tritt bei höherer Wasserstoffkonzentration während des DAs das maximale Ausmaß von LeTID früher auf (siehe Abbildung 11). Um diese experimentellen Beobachtungen weiter zu untersuchen, variierten wir die anfängliche H_2-Konzentration in der DA-Simulation, die in Abbildung 24 präsentiert wurde.

Die Ergebnisse der Simulation werden in Abbildung 25 gezeigt. Durch Anpassung der anfänglichen H_2-Konzentration beobachten wir einen spürbaren Einfluss auf das Ausmaß von LeTID. Darüber hinaus erreichen Simulationen mit höherem [H_2] ihr maximales Ausmaß früher. Dies lässt sich damit erklären, dass höhere Konzentrationen von atomarem Wasserstoff zu erhöhten Degradations- und Regenerationsraten führen: Da H_2-Moleküle während des Dark Annealings dissoziieren, führt eine größere anfängliche H_2-Konzentration zu einer größeren Verfügbarkeit von atomarem Wasserstoff und damit zu größeren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

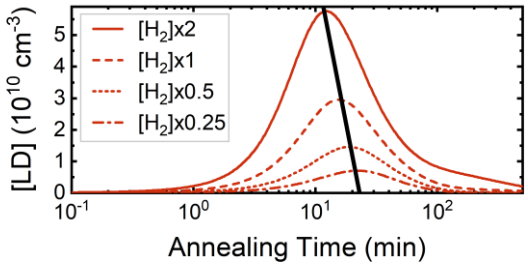


Abbildung 25. Simulationen von [LD] für verschiedene anfängliche H_2-Konzentrationen im Dunkeln bei 175 °C. Als Referenz werden die Werte aus der Simulation in Abbildung 24 verwendet. Die schwarze Linie dient als Orientierungshilfe und verbindet die jeweiligen Maximalwerte.

Die Einbeziehung der H-Diffusion durch Entwicklung eines 1D-Modells

Nachdem die grundlegenden H-Reaktionen zufriedenstellend beschrieben sind, werden diese nun in ein 1D-Modell überführt.

Im ersten Schritt zu einem umfangreichen Wasserstoffmodell wurden verschieden geladene Wasserstoffspezies mit ihren Diffusionsparametern implementiert. Zudem wurde die Eindiffusion von Wasserstoff aus dielektrischen Schichten beschrieben. Hierbei handelt es sich um eine komplette Neuentwicklung, die nicht auf bereits vorhandene Literaturwerte zurückgreifen konnte. In Abbildung 26 ist exemplarisch eine pseudo-2D Simulation der Wasserstoffeindiffusion aus einer hochdotierten oberflächennahen Schicht gezeigt. Es zeigt sich, dass die Eindiffusion unter Beleuchtung schneller als im Dunkeln erfolgt.

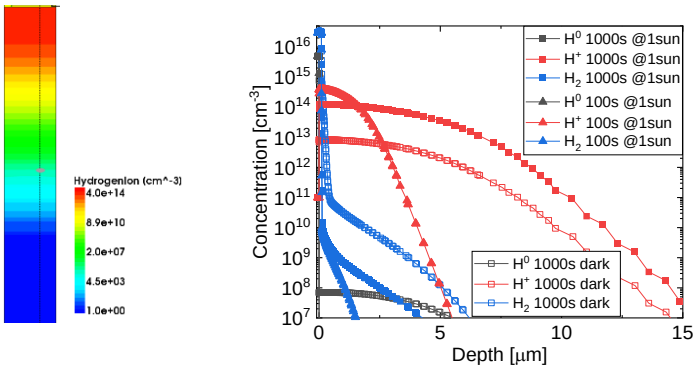


Abbildung 26: Simulierte Eindifffusionsprofile von H^+, H^0 und H_2 in intrinsischem Silizium nach verschiedenen Zeiten. Bei Beleuchtung (gefüllte Symbole) erfolgt die Eindiffusion schneller. Links ist die pseudo-2D Simulationsdomäne mit dem Linescan gezeigt.

BH-Rückgang als H-Ausdiffusion?

Zum Testen des neuen Modells wurden im nächsten Schritt Modellparameter aus dem entwickelten 0-dimensionalen Wasserstoffmodell verwendet und Simulationsergebnisse mit eigenen Wasserstoffexperimenten und dem existierenden Modell verglichen. Im Wasserstoffexperiment wurden bordotierte Wafer mit SiN_x:H-Schicht gefeuert und dann im Dunkeln bei 160°C getempert und in regelmäßigen Abständen die BH-Konzentration gemessen (siehe Punkte in Abbildung 26). Das neue Modell beinhaltet auch die Freisetzung von Wasserstoff in der SiN_x:H-Schicht und die Eindiffusion in den Siliziumwafer während des Feuerschrittes. Daher wurde nur die Konzentration von Wasserstoffbindungen in der SiN_x:H-

Schicht an die gemessene BH-Konzentration nach dem Feuerschritt angepasst, die experimentell nicht bestimmt werden konnte. Der Anstieg der BH-Konzentration während des 160°C Temperns ohne Licht erfolgt in den neuen Simulationen (dicke rote Linie) etwas schneller als im Experiment, aber analog zu den Simulationen mit dem 0-dimensionalen Modell (dünne rote Linie), für das die gleichen Parameter für die Wasserstoffreaktionen in Silizium verwendet wurden. Der sehr ähnliche Verlauf der beiden roten simulierten Kurven in Abbildung 26 bis zu einer Temperzeit von 10^3 Minuten zeigt daher die erfolgreiche Übertragung der Reaktions- und Diffusionsgleichungen in das neue 1-dimensionale Modell. Interessant dabei ist, dass die Wasserstoffkonzentrationen im neuen Modell sehr inhomogen über die Tiefe sind, wie die Tiefenprofile nach einer Temperzeit von 10^3 Minuten zeigen (Inset von Abbildung 26). Die Abweichung der beiden Simulationen für mehr als 10^3 Minuten ergeben sich daraus, dass eine Reaktion für die Auflösung der BH-Paare im 0D-Modell eingebaut ist. Da diese Reaktion aber bisher experimentell nicht verifiziert werden konnte, wurde getestet, ob sich eine solche Abnahme der BH-Konzentration durch die Ausdiffusion bei 160°C erklären lässt. Die lila Kurve in Abbildung 26 zeigt die Simulationsergebnisse mit einer solchen Ausdiffusion, angepasst an experimentelle Daten. Dieser Ansatz wurde, wie weiter unten gezeigt, anschließend weiterentwickelt.

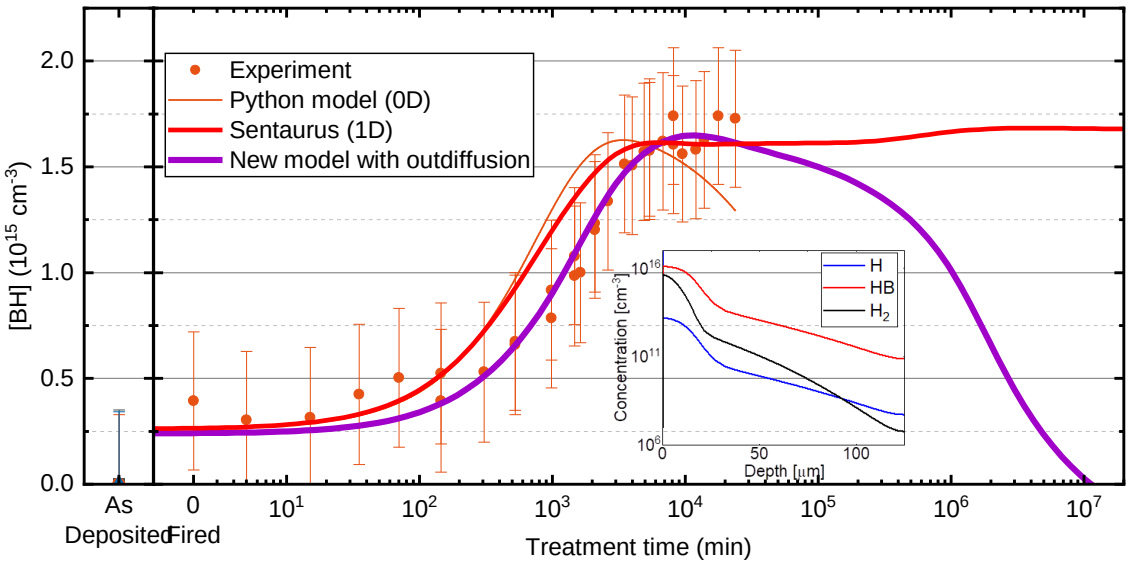


Abbildung 27: Vergleich von simulierter BH-Konzentration mit dem 0-dimensionalen (dünne rote Linie), dem 1-dimensionalen Modell (dicke rote Linie) und experimentellen Daten (rote Punkte) während 160°C Tempern. Die lila Linie zeigt die simulierte BH-Konzentration mit dem angepassten Wasserstoffmodell, das Ausdiffusion ermöglicht.

Modellierung der Ladungsträgerinjektion

Das neue Wasserstoffmodell berücksichtigt auch den Einfluss von Ladungsträgergeneration, also Beleuchtung, durch Lösung der Poisson- und Kontinuitätsgleichungen. Somit lässt sich der Abnahme der BH-Konzentration unter Beleuchtung nach einem langen Tempern im Dunkeln bei 160°C simulieren. Abbildung 28 zeigt die simulierte und gemessene [4] BH-Konzentration unter verschiedenen Beleuchtungsstärken von Proben, die zuvor ohne Licht erhitzt wurden. Obwohl der relative Verlauf gut übereinstimmt, zeigen die simulierten Kurven einen schnelleren Abfall, was sich zumindest teilweise mit den gemessenen Lebensdauerinhomogenitäten erklären lässt.

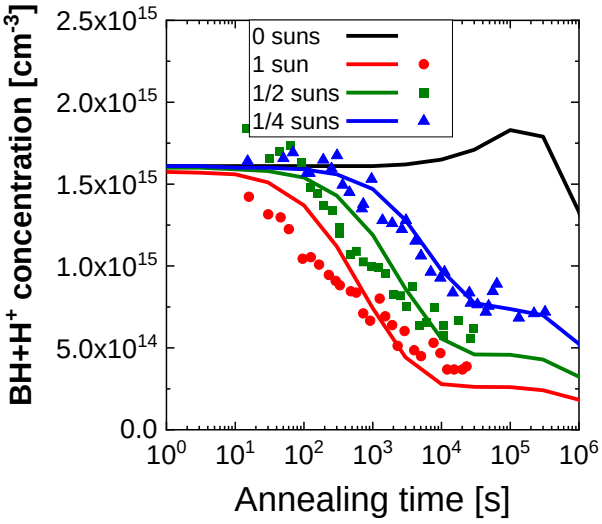


Abbildung 28: Vergleich simulierter (Linien) und gemessener (Punkte; aus [4]) BH-Konzentrationen während verschieden starker Beleuchtung im Anschluss an ein Probentempern bei 160°C ohne Beleuchtung.

Nachdem die Funktionalität der in Sentaurus implementierten Diffusionsprozesse und Ladungsträgermodelle gesichert war, wurden die Parameter angepasst, um die Beobachtungen zu beschreiben. Grundsätzlich umfassten die Simulationen die kompletten Prozesse vom Kontaktfeuerschritt bis zum Ende der Degradationsuntersuchungen. Abbildung 29 zeigt eine schematische Übersicht über die 1D-Strukturen und die dominanten H-Prozesse.

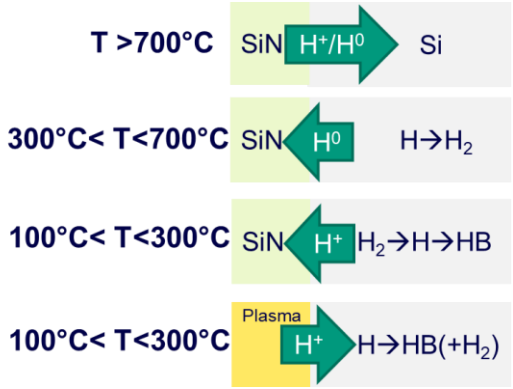


Abbildung 29: *Schematische Übersicht über die dominanten Wasserstoffprozesse an der Si-Oberfläche und im Si-Bulk. Man beachte, dass die Temperaturen nur grobe Temperaturbereiche angeben und dass die dominanten Reaktionen in Silizium stark von der Dotierung abhängen.*

Über die effektive Wasserstoffdiffusivität

Im ersten Schritt betrachten wir Messergebnisse von Proben nach Variationen des Feuerprozesses. Im Experiment wurden Bor-dotierte (1 Ωcm) 252 µm dicke Fz-Proben durch drei unterschiedliche Feuerprozesse geschickt: i) mit einer sehr schnellen Abkühlrampe, ii) mit einem zusätzlichen Temperaturplateau von 5 s bei 560 °C und iii) mit einem zusätzlichen Temperaturplateau von 5 s bei 660 °C (zu den Ergebnissen siehe auch AP3.2). Anschließend wurden die BH- und H_2-Konzentrationen einiger Proben mit FTIR gemessen, während der andere Teil der Proben bei 175 °C im Dunkeln erwärmt wurde, wobei die Änderung der BH-Konzentration über die Leitfähigkeit bestimmt wurde (siehe Abbildung 30B).

Die gemessenen Wasserstoffkonzentrationen aus diesen Experimenten wurden verwendet, um die Aktivierungsenergie der H^0-Diffusivität zu bestimmen. Für Temperaturen über 720°C prognostiziert das Modell eine weitere Eindiffusion von Wasserstoff aus der SiN_x-Schicht und damit eine höhere Gesamtwasserstoffkonzentration im Vergleich zum Feuerprofil ohne Plateau. Bei niedrigeren Temperaturen ändert sich die Wasserstoffsegregation an der SiN_x/Si-Schnittstelle und die finale Wasserstoffkonzentration nimmt aufgrund der Ausdiffusion während der Plateauzeit ab. Der Wasserstoffausdiffusionsprozess ist stark diffusionsbegrenzt, und somit steigt die finale Wasserstoffkonzentration für niedrigere Temperaturen wieder an,

bis ein 5,5 s-Plateau fast keinen Einfluss hat und eine Wasserstoffkonzentration ähnlich dem schnellen Feuerprozess erreicht wird. Neben der Gesamtwasserstoffkonzentration direkt nach dem Feuern wird das anschließende Tempern im Dunkeln im Modell simuliert (siehe Abbildung 30B). In unserem Modell wird das Tempern im Dunkeln von zwei Mechanismen dominiert: (i) der Auflösung von Wasserstoffmolekülen und (ii) durch die Ausdiffusion von atomarem Wasserstoff. Die effektive Wasserstoffdiffusivität wird in diesem Temperaturbereich von der Diffusivität von positiv geladenem Wasserstoff und dem Anteil von atomarem Wasserstoff bestimmt. Eine gute Übereinstimmung von Messungen und Simulationen wird sowohl für die Gesamtkonzentration nach den drei verschiedenen Feuerprozessen als auch für die BH-Konzentrationen während des anschließenden Dunkeltemperns erreicht. Eine anfängliche Wasserstoffkonzentration von $3 \cdot 10^{20}$ cm^{-3} in der SiN_x-Schicht wurde im Modell gefittet.

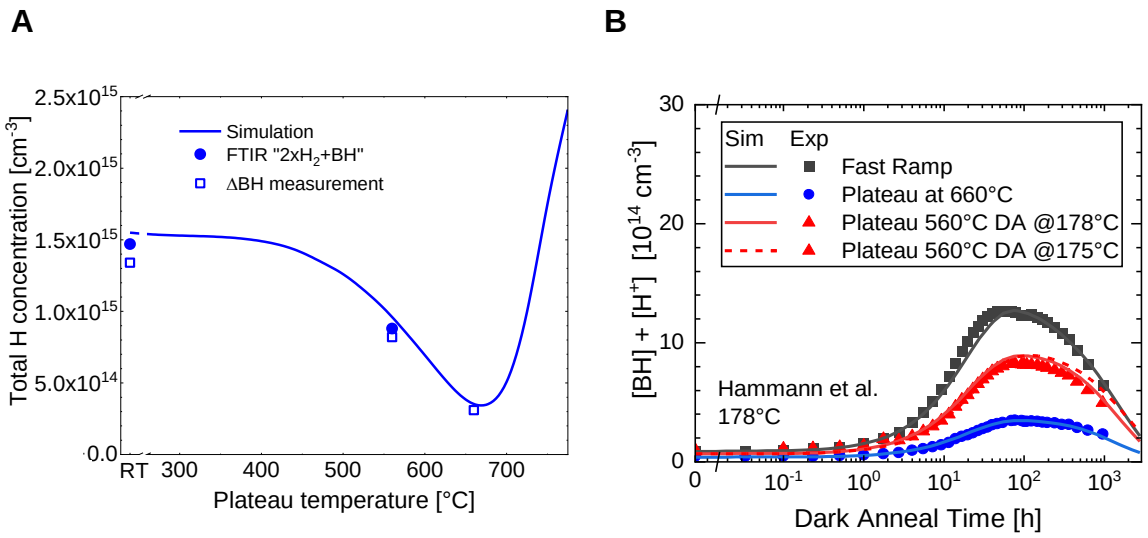


Abbildung 30 A: Simulierte Gesamt-H-Konzentrationen nach Kontaktfeuern bei max. 800 °C und Abkühlung mit 5,5 s Plateau bei unterschiedlichen Temperaturen. Zum Vergleich sind die Gesamtwasserstoffkonzentrationen aus der Berechnung der FTIR-Messungen und der ΔBH-Messungen dargestellt.
B: Simulierte (Linien) und gemessene (Symbole) Reduktion der effektiven Dotierung durch BH-Paarung und H^+ während des DAs nach einem Feuervorgang mit einem 5,5 s Temperaturplateau bei 660°C, 560°C oder ohne Temperaturplateau.

Es sollte beachtet werden, dass die Abkühlrampe und das resultierende Wasserstoff-Tiefenprofil nach dem Feuerprozess einen erheblichen Einfluss auf den Ausdiffusionsprozess während des DAs haben. Dies wird im nächsten Vergleich mit Experimenten demonstriert, in denen zwei verschiedene Feuerprozesse für bordotierte (1 Ωcm) Proben unterschiedlicher Dicke untersucht wurden: ein Prozess mit einer Abkühlrampe von 300 K/s und ein anderer mit 30 K/s. Die simulierten Tiefenprofile nach dem Feuerprozess unterscheiden sich deutlich für die beiden dicken Proben: Eine starke Wasserstoffverarmung zur Oberfläche hin wird bei der langsam gekühlten Probe beobachtet (durchgezogene blaue Linie in Abbildung 31A), während das Eindiffusionsprofil bei der schnell gekühlten Probe noch sichtbar ist (durchgezogene rote Linie). Die simulierte Wasserstoffkonzentration im Zentrum des Wafers ist ähnlich groß, obwohl die tiefengemittelte Konzentration, d.h. die messbare Konzentration, bei der schnell gekühlten Probe 2,4-mal höher ist. Daher ist die Ausdiffusion während des DAs nach einem schnellen Abkühlprozess stärker, und 28 % des Wasserstoffs diffundieren während der ersten 278 Stunden des DAs aus, verglichen mit nur 7 % nach vorrausgegangenem langsamem Feuerprozess (gestrichelte Linien in Abbildung 31A). Folglich erwarten wir einen signifikanten Unterschied zwischen der Gesamtwasserstoffkonzentration und der maximalen BH-Konzentration während des anschließenden DAs für die schnell gekühlte Probe und dass das BH-Maximum im Vergleich zur langsam abgekühlten Probe früher erreicht wird. Das Modell reproduziert den Verlauf und das Ausmaß der gemessenen effektiven Dotierung während des

DAs der beiden dicken Proben. Darüber hinaus werden die viel kleineren BH-Änderungen in der dünnen (150 µm) Probe gut durch das Modell vorhergesagt (Abbildung 31B).

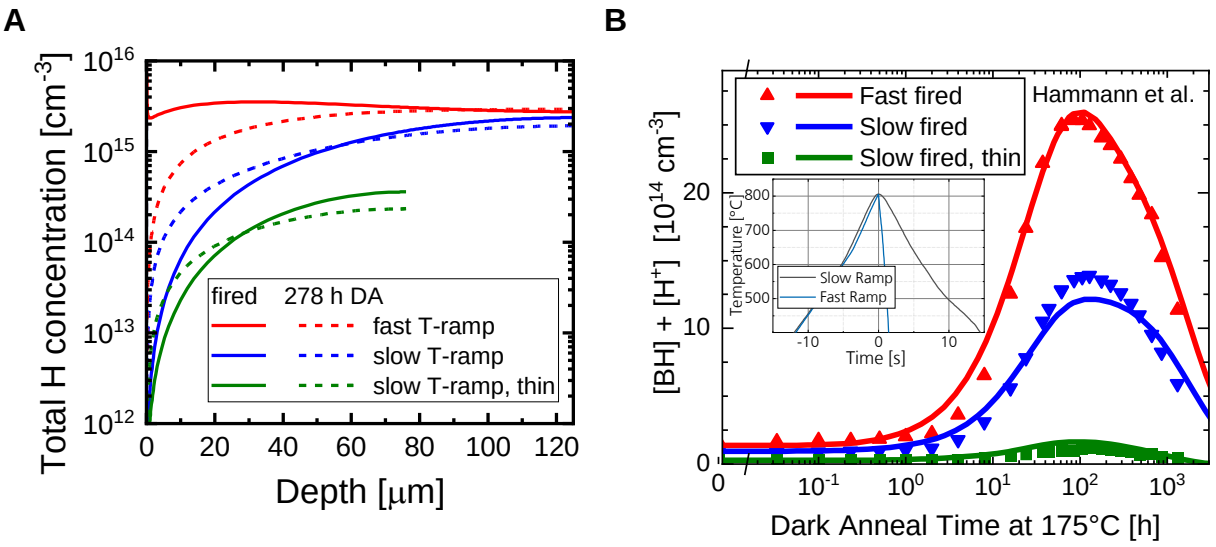


Abbildung 31 A: Simulierte Wasserstoff-Tiefenprofile nach Kontaktfeuerung bei max. 804°C mit einem schnellen (~300 K/s) und langsamen Abkühlprozess (~30 K/s) (gestrichelte Linien). Die Si / SiNx-Grenzflächen der 254 µm und 258 µm dicken Wafer befinden sich in einer Tiefe von 0 µm. Die gestrichelten Linien zeigen die simulierten Wasserstoffprofile nach anschließendem Annealing bei 175°C für 300 h.
B: Simulierte BH + H^+-Konzentration während des Annealings nach den beiden im Inlet dargestellten Feuerprozessen im Vergleich zu den entsprechenden gemessenen Konzentrationen (Symbole).

Neben den drei p-Typ-Wafern wurden auch 200 µm dicke n-Typ-Fz-Wafer prozessiert. Wie erwartet liegt die Gesamtwasserstoffkonzentration nach dem langsamen Kühlprozess bei diesen Proben zwischen der dünnen und der dicken Probe (Abbildung 37 und Symbole in Abbildung 32A). Die gemessene Gesamtwasserstoffkonzentration in der schnell abgekühlten 200 µm dicken Probe ist jedoch bei weitem die höchste aller FTIR-Messungen. Zuvor wurde die höhere Gesamtwasserstoffkonzentration in den n-Typ-Proben im Vergleich zur dicken p-Typ-Probe auf den unterschiedlichen Dotierungstyp zurückgeführt. Die Simulationen zeigen jedoch, dass die Dotierung nur einen geringen Einfluss auf die Gesamtwasserstoffkonzentration hat. Stattdessen ändert sich die Abhängigkeit von der Dicke bei schnellen Abkühlrampen, weil der Siliziumwafer nicht vollständig von Wasserstoff geflutet wird, d.h. nur wenig Wasserstoff kommt in der Mitte des Wafers an, was durch das Tiefenprofil in Abbildung 31A (durchgezogene rote Linie) deutlich wird. Bei niedrigeren Abkühlraten kann eine kleine Erhöhung der Abkühlrate (<20%) die Wasserstoffkonzentration um mehr als das Doppelte erhöhen, was die starke Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration von der Abkühlrate und den damit verbundenen LeTID-Fehler widerspiegelt. Innerhalb dieser Unsicherheiten stimmen die gemessenen Wasserstoffkonzentrationen gut mit den Simulationen überein.
Abbildung 32B zeigt die simulierte Wasserstoffkonzentration nach dem Feuerprozess in Abhängigkeit der Peaktemperatur. Zum Vergleich werden gemessene Wasserstoffkonzentration aus dem Experiment von Winter et al. aus dem Teilprojekt der UKN herangezogen. Da die Temperaturprofile der Wafer nicht genau bekannt sind, wurde eine kleine Variation durchgeführt und auch die Ausgangskonzentration von Wasserstoff in der SiN_x Schicht für die schnellste Abkühlrate variiert. Die experimentell gefundene starke Abhängigkeit für Peaktemperaturen zwischen 650°C und 850°C wird durch das Modell gut wiedergegeben. Ab welcher Temperatur die Wasserstoffkonzentration im Silizium nicht mehr ansteigt, hängt von der initialen Konzentration in der SiN_x Schicht ab.

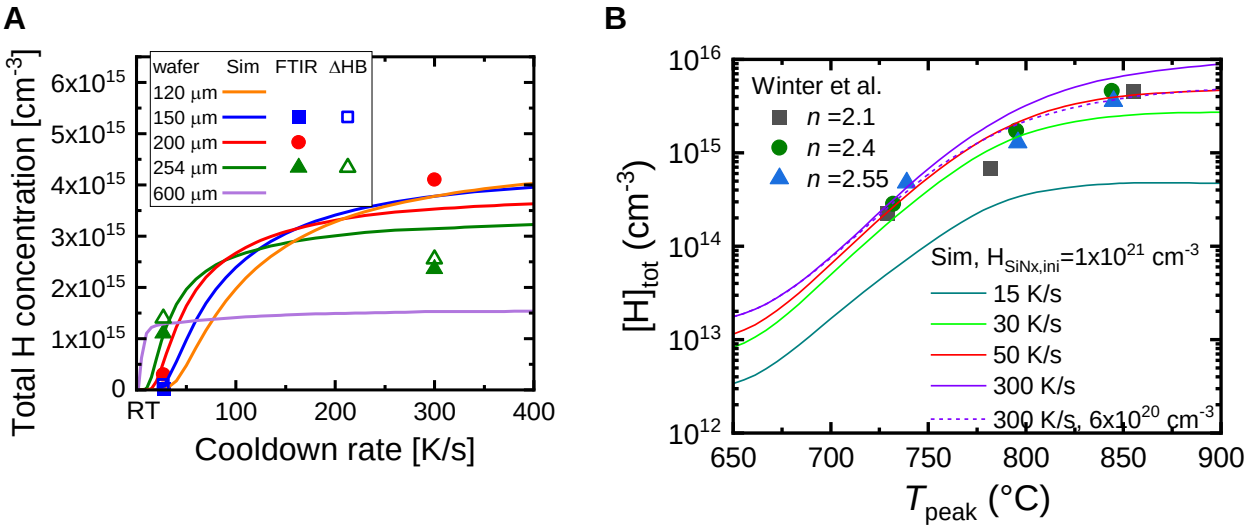


Abbildung 32A: Simulierte Gesamt-H-Konzentration im Siliziumwafer nach Kontaktfeuerprozess bei max. 800°C und Abkühlung mit unterschiedlichen Abkühlraten und Waferdicken. Zum Vergleich sind die aus den BH- und H_2-FTIR-Signalen berechneten Gesamtwasserstoffkonzentrationen und das gemessene ΔBH nach anschließendem DA dargestellt. Der Einfachheit halber zeigen wir nur Simulationen für eine Waferdicke von 254 µm (grüne Linie), die für die langsam abgekühlten Proben gemessen wurde, obwohl für die dicke, schnell gekühlte Probe eine Dicke von 258 µm gemessen wurde. B: Nach dem Feuerprozess im Siliziumwafer gemessene Wasserstoffkonzentration von C. Winter (UKN) für verschiedene Feuertemperaturen und SiN_x Schichten mit unterschiedlichen Brechungsindices n. Die Modellierungsergebnisse zeigen einen ähnlichen Verlauf, hängen aber von der gewählten Abkühlrate und der initialen Wasserstoffkonzentration im SiN_x ab.

Variation der Dunkel-Annealing Temperaturen

Im vorangegangenen Abschnitt haben wir die Anwendbarkeit unseres Modells für die Wasserstoffdiffusion während Feuerprozessen und die Wasserstoffreaktionen während des DAs bei 175°C demonstriert. Als nächstes testen wir unser Modell mit Widerstandsmessungen während des DAs bei unterschiedlichen Temperaturen. Für das kinetische Modell wurde zuvor ein typisches Arrhenius-Verhalten für die H_2-Auflösung bis 260°C gefunden, während für die Molekülbildung und insbesondere für die unbekannte Reaktion ein untypisches Verhalten gefunden wurde. In unserem Modell wird die Ausdiffusion von Wasserstoff ersetzt und kann auch durch Ausdiffusion und Inhomogenitäten im H-Tiefenprofil beeinflusst werden, wie oben schon angedeutet.

In Abbildung 33A simulieren wir die von Y. Acker et al. im Teilprojekt der UKN untersuchten Prozesse, bei denen 250 µm dicke, bor-dotierte (1 Ωcm) Wafer einem Feuerprozess bei 750°C unterzogen und anschließend bei Temperaturen zwischen 160°C und 220°C im Dunkeln getempert wurden. Wir gehen von einer typischen Abkühlrate von 80 K/s bis 550°C aus, gefolgt von einer langsameren Abkühlung auf Raumtemperatur. Die gemessenen BH-Konzentrationen während des 200°C DAs werden durch das Modell gut wiedergegeben, während die Simulation für das 220°C DA eine spätere Zu- und Abnahme der BH-Konzentration im Vergleich zu den Messungen zeigt. Auf den ersten Blick könnte dies ein Hinweis auf eine höhere Aktivierungsenergie sein. Man sollte jedoch bedenken, dass die Ergebnisse sehr empfindlich auf Waferdicke und Temperaturvariationen reagieren: Bereits eine 7°C höhere DA-Temperatur kann die Unterschiede zwischen Simulationen und Messungen erklären, wie durch die schwarze gestrichelte Linie in Abbildung 33A demonstriert wird. Für das 160°C DA findet man eine gute Übereinstimmung für die BH-Konzentration nach dem Feuerprozess und den allgemeinen Trend. Die Simulation unterschätzt jedoch deutlich den gemessenen BH-Anstieg, was auf ein unvollkommenes Modell oder eine Variation zwischen den Proben hindeuten könnte. Um die Wahrscheinlichkeit des Letzteren abzuschätzen, variierten wir die Spitzentemperatur des Feuerprozesses und fanden eine gute Übereinstimmung für eine 8°C höhere Spitzentemperatur, was noch innerhalb der gegebenen Prozessunsicherheit von 10°C liegt.

Die Experimente von C. Winter (UKN) haben eine noch höhere Unsicherheit. Die Proben wurden bei 530°C ohne eine SiN_x-Schicht vor dem DA bei verschiedenen Temperaturen getempert. Daher ist der Ursprung des Wasserstoffs im Wafer nach dem 530°C-Annealing unklar und könnte von Probe zu Probe variieren. Wir nehmen eine Eindiffusion von der Oberfläche bei 530°C unter ähnlichen Bedingungen für alle Proben an (siehe Linien in Abbildung 33B). Auch hier werden die allgemeinen Trends, wie die Abnahme der maximalen BH-Konzentration mit der Temperatur, gut reproduziert. Allerdings können wir deutliche Abweichungen zwischen Messungen und Simulationen bei den hohen DA-Temperaturen beobachten: Bei 280°C und 290°C wird das Maximum [BH] in den Simulationen viel früher erreicht. Zusätzlich wird für diese beiden Temperaturen und für 260°C die maximale BH-Konzentration überschätzt. Allerdings zeigen die beiden Proben mit der höchsten DA-Temperatur nach 10-40 Stunden eine sehr starke Widerstandssteigerung, die wahrscheinlich nicht mit BH zusammenhängt. Es ist wahrscheinlich, dass dieser unbekannte Effekt auch die Messung von "[BH]+[H^+]" unterhalb von 10 Stunden künstlich erhöht, was die Unterschiede in der Wasserstoffausdiffusion zwischen Messungen und Simulationen für die 280°C und 290°C Proben erklären würde.

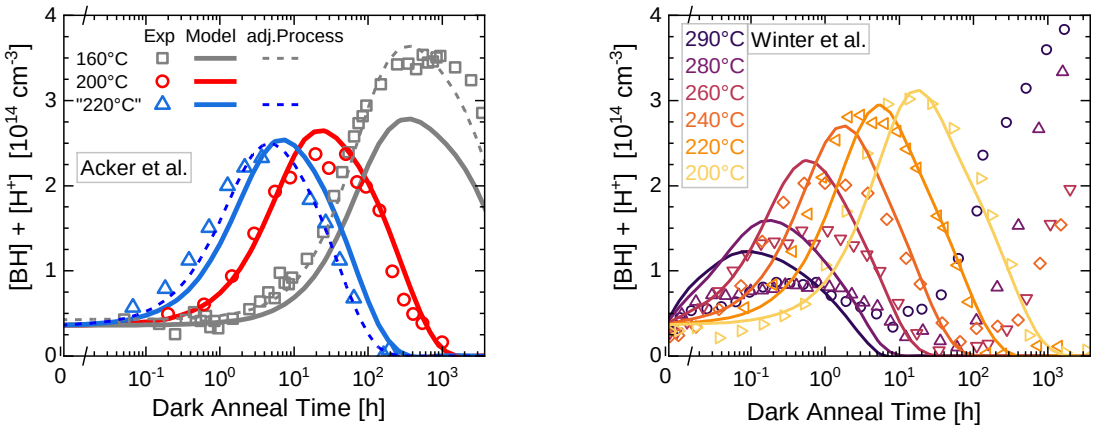


Abbildung 33: Simulierte (durchgezogene Linien) und gemessene Reduktion der effektiven Dotierung durch BH und H^+ während des DAs bei verschiedenen Temperaturen. A) DA von 250 µm dicken, bordotierten Wafern nach einem Feuerprozess mit einer Peaktemperatur von 750±10°C. Die gestrichelte schwarze Linie zeigt eine Simulation mit einer Spitzentemperatur von 760°C und die gestrichelte blaue Linie zeigt eine Simulation für DA bei 227°C. B) DA bei verschiedenen Temperaturen von 250 µm dicken, bordotierten Wafern nach einem Annealing bei 530°C ohne SiNx-Beschichtung.

Variation der Borkonzentration

Bisher wurden nur bordotierte Wafer mit einem Widerstand von ~1 Ωcm untersucht. In diesem Abschnitt wurden die Experimente des Teilprojekts des ISE mit einer Dotierungsvariation zwischen $2 \cdot 10^{14}$ cm^{-3} und $7.2 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} modelliert, um die Dotierabhängigkeit des Modells zu kalibrieren. Die Wafer mit einer Dicke von ~240 µm und einem 5 nm AlO_x/150 nm SiN_x Schichtstapel wurden einem Feuerprozess mit einer Maximaltemperatur von 800°C und einer Abkühlrampe von 80 K/s unterzogen. Das Temperaturprofil des Feuerprozesses wurde für die Probe mit einer Bor-Konzentration von $3.8 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} gemessen. Für eine gute Übereinstimmung der Wasserstoffkonzentration nach dem Feuern haben wir die effektive Konzentration von Wasserstoff in SiN_x für jeden Wafer separat angepasst und das Temperaturprofil für alle Proben beibehalten. Wir erwarten jedoch, dass das Temperaturprofil aufgrund leicht unterschiedlicher Oberflächenmorphologie oder Temperaturvariationen nicht für alle Proben gleich ist. Diese Temperaturunsicherheit hat einen starken Einfluss auf die Wasserstoffkonzentration und könnte der Grund für die Unterschiede zwischen den Proben sein. Die Dotierungskonzentration selbst hat nur einen geringen Einfluss auf die Gesamtwasserstoffkonzentration nach dem Feuerprozess gemäß FTIR-Messungen (siehe

Schlussbericht des ISE). Aufgrund der Unsicherheit der Gesamtwasserstoffkonzentration konzentrieren wir uns auf die Reproduktion des BH-Anteils, der stark von der Bordotierung abhängt, und die Widerstandsentwicklung während des DAs bei 163°C, d. h. [BH] plus [H^+]. In Abbildung 34 sind die gemessenen und simulierten H_2- und BH-Konzentrationen nach dem Feuerprozess für die verschiedenen Bor-Konzentrationen dargestellt. Bei Temperaturen über 600°C dominieren die atomaren Wasserstoffzustände. Bei Temperaturen zwischen 300°C und 600°C bildet sich H_2 aus atomarem Wasserstoff, während unterhalb von 300°C BH in bordotiertem Silizium gebildet wird und die H-Moleküle sich auflösen.
Für Proben mit einer Bor-Konzentration größer als die Wasserstoffkonzentration sagt das Modell eine fast lineare Abhängigkeit von BH von B voraus. Bei niedrigerer Bor-Dotierung sagt das Modell eine Sättigung voraus, und der Anteil von hydrogenierten Bor-Atomen, d.h. [BH]/[B], steigt. Insgesamt ist der Anstieg der experimentellen Daten in Abbildung 34 größer als bei den Simulationen, und es gibt eine signifikante Abweichung für die zwei höchstdotierten und die am niedrigsten dotierte Probe. Leider haben diese drei Proben auch die höchste Messunsicherheit. Die Zeit zwischen dem Feuerprozess und den FTIR-Messungen betrug mehrere Monate, was ausreichend Zeit zur Bildung von BH in den hoch p-dotierten Proben sein könnte, insbesondere wenn die Proben nicht vollständig im Dunkeln gelagert wurden. Dies könnte die Diskrepanz zwischen FTIR-Messungen und Resistenzmessungen während des DAs erklären.

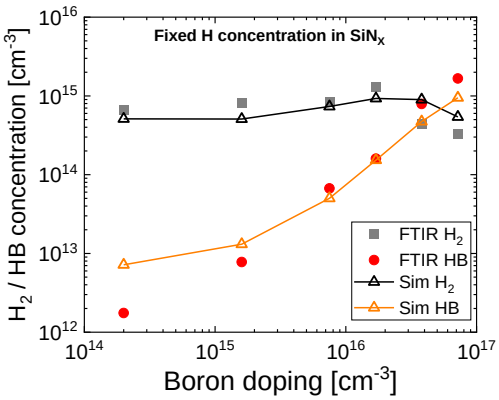


Abbildung 34: Simulierte (offene Symbole) und gemessene (gefüllte Symbole) H_2- und BH-Konzentrationen in FZ-Wafern mit variierender Dotierkonzentration nach Kontaktfeuerprozess mit einer Peaktemperatur von 800°C (experimentelle Daten vom TP ISE).

Der schnellste Anstieg der BH-Konzentration während des DAs wird bei der am höchsten dotierten Probe beobachtet. Bei dieser Probe bleibt die BH-Konzentration nach Erreichen des Maximums im Experiment und in der Simulation für mehr als 1000 Stunden nahezu konstant. Laut Modell wird eine starke Ausdiffusion von atomarem Wasserstoff nach 1500 Stunden DA erwartet. Eine frühere Ausdiffusion wird für die niedriger dotierten Proben aufgrund des höheren [H]/[BH]-Verhältnisses und damit der effektiveren Diffusivität erwartet. Für die vier mittel- und hochdotierten Proben stimmen die simulierte Bildung von BH, die Reduktion von BH durch Ausdiffusion und die maximale BH-Konzentration gut mit den Messungen überein. Allerdings überschätzt das Modell das Maximum [BH] für die Probe mit einer Dotierungskonzentration von $1{,}6 \cdot 10^{15}$ cm^{-3} um mehr als 50%. Offensichtlich deckt das Modell nicht vollständig die Reaktionen ab, die zu den Widerstandsänderungen führen. Die Widerstandsänderungen sind fast eine Größenordnung kleiner als bei den höher dotierten Proben und die Form der gemessenen Kurve unterscheidet sich deutlich von der der höher dotierten Proben. Wir vermuten, dass die Reaktionen, die die unterschiedliche Form in der $1{,}6 \cdot 10^{15}$ cm^{-3} dotierten Probe verursachen, auch in den höher dotierten Proben vorhanden sind, aber durch den stärkeren BH-Anstieg überdeckt werden.
Während des DAs der am niedrigsten dotierten Probe wurden zwei Widerstandsanstiege beobachtet. Der erste Anstieg wird durch die H_2-Auflösung in den Simulationen reproduziert, während der spätere, viel stärkere Anstieg anscheinend nicht mit BH zusammenhängt und Ähnlichkeiten mit den Beobachtungen an der UKN (s. Abbildung 33 rechts) aufweist. Die Ursache dieses Anstiegs ist unklar und behindert eine detaillierte Analyse dieser Probe im aktuellen Zustand.

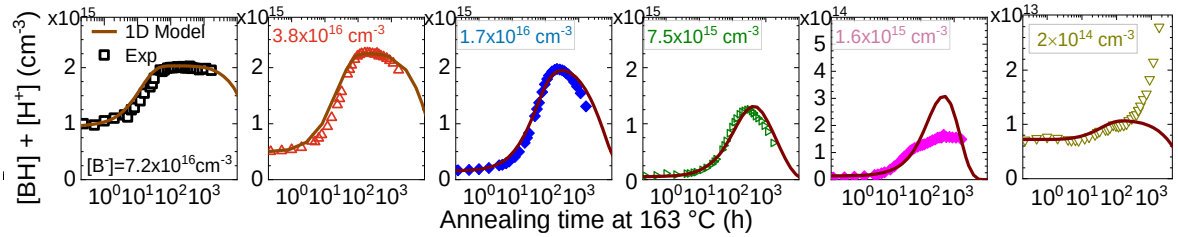


Abbildung 35: Simulierte (braune Linien) und gemessene (Symbole, exp. Daten vom TP des ISE) Konzentrationen in 240 µm dicken FZ-Wafern mit variierender Dotierungskonzentration während des DAs bei 163°C nach dem Feuerprozess mit einer Spitzentemperatur von 800°C aus Abbildung 34. Beachten Sie die unterschiedlichen y-Skalen der beiden niedrig dotierten Proben.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass das 1D-Modell das Wasserstoffverhalten sehr gut wiedergibt, und zwar von der Prozessierung bis zum Ende der Degradationsexperimente. Dabei wurde als einziger wesentlicher Fitparameter die H-Konzentration in der SiN_x-Schicht angepasst. Eine sehr wichtige Erkenntnis ist, wie wichtig die H^+-dominierte Diffusion ist, die zu äußerst unterschiedlichen Wasserstoffausgangszuständen selbst bei kleinsten Veränderungen der Waferdicke und des Feuerprofils führt. Zudem lassen sich die Beobachtungen der BH-Reduktion bei längeren Temperaturbehandlungen sehr gut mit der Ausdiffusion von atomarem Wasserstoff vereinbaren, was die Postulierung eines hypothetischen, stabilen H-Dimers (s. Voronkov et al.) unnötig macht.

AP 2.1 Kinetik in funktionalen Schichtsystemen (6)

Über die Kinetik des Wasserstoffs in funktionalen Schichtsystemen wurde im Projektverlauf nicht viel bekannt. In der Modellierung der Wasserstoffeindiffusion im vorigen Abschnitt wurde davon ausgegangen, dass die Eindiffusion aus der funktionalen Schicht kinetisch nicht durch die H-Bewegung innerhalb der Schicht limitiert wird. Die darauf basierende Anpassung der H-Konzentration in der Schicht kommt anschließend auf Werte, die physikalisch sinnvoll sind und in etwa in der Größenordnung liegen, die auch in der Literatur angegeben wird.
Daher gehen wir momentan davon aus, dass die Kinetik in den funktionalen Schichtsystemen nur eine sehr untergeordnete Rolle für das Wasserstoffverhalten spielt.

AP 2.2 Wirkung am Interface (6)

Wasserstoff wird für die Passivierung des Interfaces zwischen funktionalem Schichtsystem und Si-Volumen benötigt, dieser Zusammenhang ist schon häufig in der Vergangenheit untersucht und gezeigt worden. Auch ist schon seit längerer Zeit bekannt, dass eine hohe Wasserstoffkonzentration mit einer zu einem späteren Zeitpunkt einsetzenden Degradation der Oberflächenpassivierungswirkung zusammenhängt.
Im Rahmen dieses Teilprojekts konnte nun indirekt eine schon früher in der Literatur geäußerte Vermutung bestätigt werden, dass die Oberflächendegradation mit der H-Ausdiffusion aus dem Si-Volumen in Richtung der Oberfläche zusammenhängt. Wie in Abbildung 11 zu sehen, setzt die Oberflächendegradation genau zu dem Zeitpunkt ein, in dem die BH-Konzentration anfängt abzunehmen. Letzteres wiederum wurde, wie in AP1.4 erklärt, mit der H-Ausdiffusion in Verbindung gebracht. Somit ergibt sich ein rundes Bild, das viele unterschiedliche Beobachtungen schlüssig erklärt.
Ungeklärt ist aber nach wie vor, auf welche Weise genau Wasserstoff dafür sorgt, dass die Ladungsträgerrekombination am Interface zunimmt. Verschiedene Ideen wurden diskutiert, wie z.B. die Entstehung von H-Platelets nahe am Interface, aber der Mechanismus konnte experimentell noch nicht nachgewiesen werden. Diese Frage muss in weiteren Forschungsprojekten verfolgt werden.

AP 2.3 Modellbildung – Funktionale Schichtsysteme (3)

Die Modellbildung zur Beschreibung des Wasserstoffverhaltens in funktionalen Schichtsystemen wurde im direkten Zusammenhang mit der Modellierung der Wasserstoffeindiffusion entwickelt, weil die Parameterräume untrennbar miteinander verbunden sind. Daher sind die Ergebnisse zu diesem Arbeitspaket in der Beschreibung zu AP1.4 enthalten.

AP 3.1 Identifikation der optimalen Konzentration und Konfiguration von Wasserstoff (6,1)

Wie in der Beschreibung zu AP1.3 gezeigt, ist die Konfiguration des Wasserstoffs wichtig für die LeTID-Empfindlichkeit. Zur Wiederholung: Abbildung 13 zeigt die berechnete maximale LeTID-Ausmaß $\Delta N_{leq,max}$ im Vergleich zur gesamten Wasserstoffkonzentration im gefeuerten Zustand. Es ist zu beobachten, dass die maximale LeTID-Ausdehnung im Allgemeinen mit der Gesamtwasserstoffkonzentration unter beiden Behandlungsbedingungen zunimmt. Entscheidend ist jedoch, wie viel [H_2] im Wafer vorliegt. Für Wasserstoffkonzentrationen (bzw. [H_2]) von 5x10^{14} cm^{-3} und weniger wird nur sehr wenig bis gar kein LeTID beobachtet. Dies deutet auf eine Obergrenze für eine akzeptable, zerstörungsfreie Wasserstoffkonfiguration hin, an der man sich bei der Herstellung von Silizium-Solarzellen orientieren kann.

AP 3.2 Optimierung der Prozessparameter für spezifische Hocheffizienzstrukturen (2)

Am Fraunhofer ISE wurde schon in Vorgängerprojekten festgestellt, dass eine kleine Veränderung der Abkühlrampe des Feuerprozesses bereits zu einer starken Reduktion der LeTID-Degradation geführt hatte. Um genauer zu untersuchen, welchen Einfluss die Abkühlrampe haben könnte und wie sich das genau auf LeTID auswirkt, wurden in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer ISE mehrere Experimente durchgeführt. Die daraus gezogenen Schlüsse sind in den Abschnitten zu AP1.3 und AP1.4 ausführlich diskutiert. Im Folgenden werden nur die zugrundeliegenden Experimente erläutert.

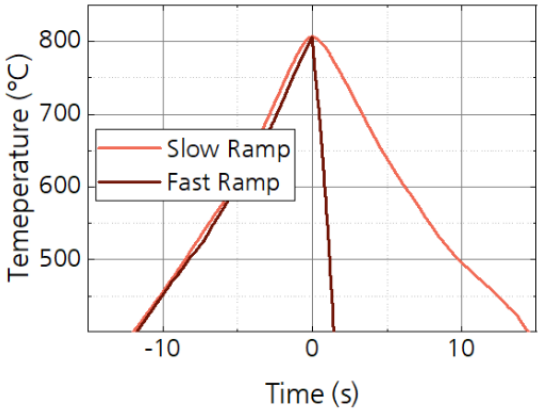


Abbildung 36. Gemessene Temperaturprofile der zwei unterschiedlichen Feuerprozesse.

In einem ersten Versuch wurden Bor- und Phosphor-dotierte FZ-Si Wafer mit unterschiedlichen Dicken benutzt: 150 und 250 µm dicke p-Typ und 200 µm dicke n-Typ Wafer. Die Wafer wurden nasschemisch und über Hochtemperaturschritte gereinigt und wurden dann mit 10 nm dickem Al_2O_3 und 100 nm SiN_x passiviert. Die Wafer wurden anschließend auf zwei verschiedene Arten gefeuert: Einerseits mit einer sehr schnellen Abkühlrampe >250 K/s in einem laserbasierten, Offline-RTP-Ofen, und andererseits mit einer langsamen Abkühlrampe von ~35 K/s in einem industriellen Durchlaufofen. In Abbildung 36 sind die zugehörigen Feuerprofile dargestellt.
Nach dem Feuern wurden die Wafer halbiert, und die Passivierschichten mit einem HF-Dip entfernt. Die Wafer wurden dann weiter in 1x1 cm^2 große Stücke gelasert und diese nach Oslo für FTIR-Messungen verschickt. Die genaue Prozessierung, vor allem der Feuerprozess und

das Brechen der Wafer in 1x1 cm² große Stücke, wurden speziell am Fraunhofer ISE dafür entwickelt. Die Ergebnisse aus den Tieftemperatur FTIR-Messungen sind in Abbildung 37 dargestellt.

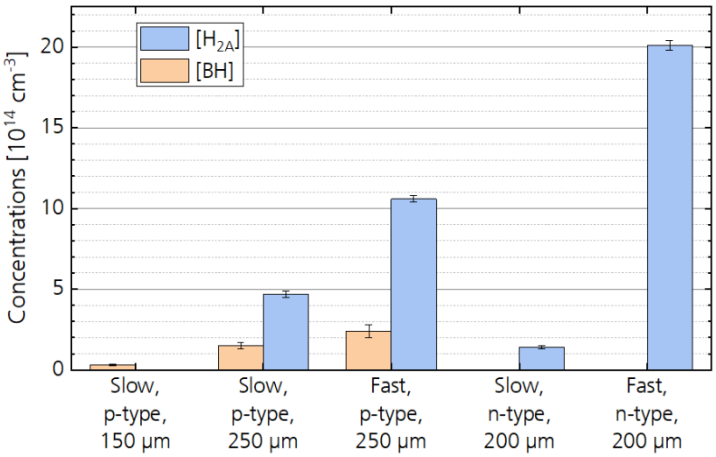


Abbildung 37. Gemessene Konzentrationen der detektierten Wasserstoffkomplexe BH (orange) und H_{2A} (blau). Dargestellt sind die Ergebnisse an Proben nach unterschiedlichen Feuerschritten (Fast & Slow), mit unterschiedlicher Dotierung (p- und n-Typ) und unterschiedlicher Dicke.

Betrachtet man die p-Typ Proben, so zeigt sich, dass nach dem schnellen Feuerprozess mehr Wasserstoff messbar ist als nach den langsamen. Bei der dünnen Probe wird nochmal weniger Wasserstoff detektiert. Während auch bei der BH-Konzentration Unterschiede sichtbar sind, sind die Unterschiede in [H_2] deutlich stärker. Bei der langsam gefeuerten, dünnen Probe wurde sogar kein H_2 detektiert, mit einem Detektionslimit von ~$3 \cdot 10^{12}$ cm^{-3}.
Bei den n-Typ Proben zeigt sich qualitativ ein ähnliches Bild: Die schneller gefeuerte Probe beinhaltet mehr Wasserstoff. Dieser Wasserstoff liegt wohl aber nur in molekularer Form vor, denn es wurden keine Phosphor-Wasserstoff-Paare detektiert, mit einem Detektionslimit von ~$7 \cdot 10^{13}$ cm^{-3}. Interessanterweise zeigen die n-Typ Proben im Vergleich zu den etwas dickeren 250 µm, p-Typ Proben keinen klaren Trend: Nach dem schnellen Feuerschritt ist mehr Wasserstoff detektiert, nach den langsameren Feuerschritt jedoch weniger.
Diese Ergebnisse brachten uns auf den Gedanken, dass der Abkühlprozess nach dem Feuern auf komplizierte Weise die Ein- und Ausdiffusion von H steuert, was letztlich durch die Modellierung auch bestätigt werden konnte. Davor aber entwickelten wir ein zweites Experiment, das die unterschiedlichen Phasen während der Abkühlung genauer beleuchten sollte. Dazu wurden spezielle Feuerprozesse entwickelt, deren Profile in der Abbildung 38 dargestellt sind. Das Ziel war, einige Proben möglichst schnell abzukühlen, um möglichst viel Wasserstoff in den Proben zu behalten, und andere wiederum bei definierten Temperaturen länger zu halten, um den Einfluss dieser Temperaturen auf den Wasserstoffgehalt und auch auf LeTID zu untersuchen.
Dazu wurden Bor-dotierte FZ-Si Wafer benutzt und mit einer RCA-Reinigung gereinigt. Nach einigen thermischen Reinigungen durch einen Oxidations- und $POCl_3$-Schritt wurden die Proben beidseitig passiviert mit einem AlO_x/SiN_x Stack aus 10nm ALD AlOx und 100 nm PECVD SiNx, und danach mit den oben dargestellten Feuerprofilen gefeuert.
Um den Wasserstoffgehalt zu untersuchen, wurden Geschwisterproben nach dem Feuern für FT-IR Spektroskopiemessungen präpariert, während die anderen Proben mit Metallkontakten versehen wurden, um den spezifischen Widerstand und die effektive Lebensdauer während Behandlungen bei Dark Annealing (DA) bei 175°C und Light Soaking (LS) bei 1 sun-eq. und 80°C zu messen. Diese beiden Größen ermöglichen, die Veränderung der BH-Paare und Veränderung der LeTID Defekte zu beobachten.

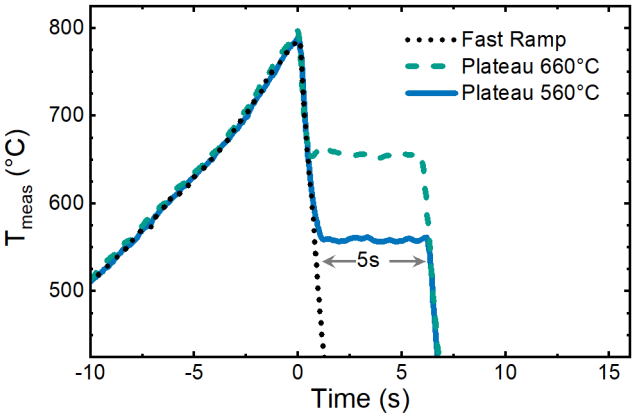


Abbildung 38. Gemessenes Temperaturprofil dreier Feuerprozesse. Die Aufheizrampe ist bei allen identisch, genauso wie die maximale Temperatur von ungefähr 800°C. Die Prozesse unterscheiden sich in der Abkühlrampe: Alle Profile verfügen über dieselbe, sehr schnelle Abkühlrampe, allerdings werden die Proben bei zwei Prozessen für jeweils 5s bei einem Plateau bei 560 bzw. 660°C gehalten, um den Einfluss dieser Temperaturen genauer zu studieren.

Das Ergebnis der FT-IR Spektroskopie und BH-Messung während des DA sind in Abbildung 39 dargestellt. Es ist klar erkennbar, dass die einzelnen Proben sich je nach Feuerprozess stark in ihrer jeweiligen Wasserstoffkonzentration unterscheiden. Die größte Wasserstoffkonzentration zeigt dabei der Prozess mit schneller Abkühlrampe, während die beiden Prozesse mit Plateaus deutlich geringere Konzentrationen aufweisen. Hier führt der Prozess mit dem höheren Plateau bei 660°C zu einer Reduktion von ungefähr 50% in der Wasserstoffkonzentration.

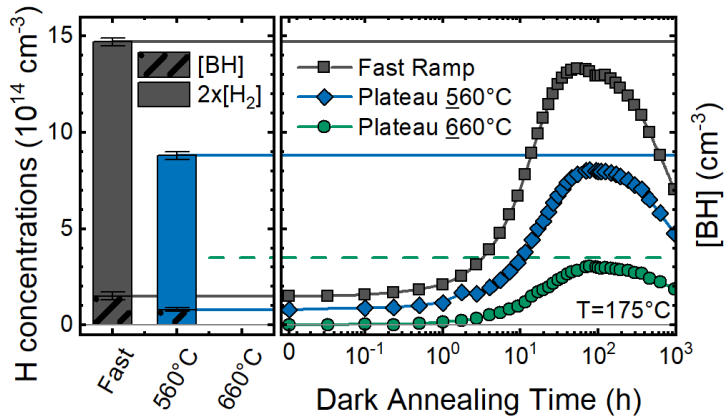


Abbildung 39. Links: Wasserstoffkonzentration gebunden in molekularer Form (2x [H_2]) und gebunden an Bor ([BH]) gemessen nach dem Feuern mittels FT-IR Spektroskopie. Rechts: Veränderung der BH-Paare während des Dark Annealings bei 175°C.

Einfluss auf LeTID und Oberflächendegradation

Die Ergebnisse der LeTID Tests unter Dark Annealing- und Light Soaking-Bedingungen sind in Abbildung 40 dargestellt. Während Light Soaking (oberer Graph) ist erst ein Anstieg in der Defektdichte sichtbar, gefolgt von einem Abfall. Dieses Verhalten kann auf die Bildung von LeTID-Defekten zurückgeführt werden (Degradation), welche sich in der Folge wieder auflösen (Regeneration). Bemerkenswert ist, dass die Probe mit dem Plateau bei 660°C keine Degradation zeigt, sondern nur einen leichten Rückgang der Defektdichte, was vermutlich auf die Regeneration bereits vorhandener LeTID Defekte zurückzuführen ist.

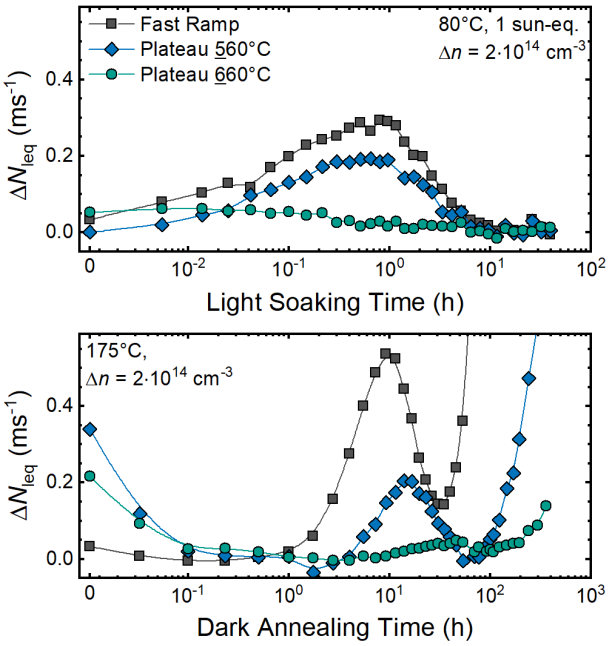


Abbildung 40. Veränderungen der lebensdaueräquivalenten Defektdichte ΔN_{leq} aufgetragen gegenüber der Degradationszeit bei Light Soaking (1 sun-eq., 80°C) und Dark Annealing (175°C). ΔN_{leq} ist bei $\Delta n = 2 \cdot 10^{14}$ cm^{-3} ausgewertet, B-Splines dienen zur Orientierung.

Während des Dark Annealings zeigt sich zu Beginn ein leichter Abfall der Defektdichte, was vermutlich auf eine Verbesserung der Passivierqualität des Al_2O_3/SiN_x Stacks zurückzuführen ist. Nach etwa 1h ist ein Anstieg, gefolgt von einem erneuten Abfall, zu beobachten, was wieder auf die Bildung und Auflösung von LeTID Defekten zurückzuführen ist. Der zweite, spätere Anstieg kann auf eine Degradation der Oberfläche zurückgeführt werden, was über eine Messung des Oberflächenrekombinationsparameters J_{0s} verifiziert wird.
Um den Einfluss der Abkühlrampen einschätzen zu können, ist vor allem die maximal erreichte Defektdichte wichtig. Hier zeigt sich unter beiden Testbedingungen ein ähnliches Verhalten. Die Proben mit der schnellen Rampe weisen die größte Anzahl Defekte auf, während die Proben mit dem Plateau bei 660°C das geringste LeTID-Ausmaß zeigen.
Die LeTID-bezogenen Ergebnisse dieser Versuche sind in AP1.3 kompiliert enthalten und diskutiert.
Zusammenfassend ist zu sagen, dass wir als wichtigstes Projektergebnis nun eine genaue Vorstellung davon haben, wie Wasserstoffkonfiguration und LeTID-Verhalten miteinander zusammenhängen, und welche H-Konzentrationen zu LeTID führen. Die Modellierung ist so weit gediehen, dass ganze Prozessfolgen simuliert werden können, so dass Prozessoptimierungen einfach entworfen werden können.

AP 3.3 Integration von Konditionierungsprozessen (2)

Spezielle Konditionierungsprozesse zur Reduzierung des LeTID-Effekts wurden nicht untersucht. Alle wesentlichen Einflüsse sind jedoch bekannt und Konditionierungsprozesse können bei Bedarf entwickelt werden.

Die Arbeiten im Arbeitsschwerpunkt 4 werden im Schlussbericht von centrotherm international aufgeführt.

II.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Personal- sowie die Sachmittel erklären sich aus den in II.1 beschriebenen durchgeführten Untersuchungen und erzielten Ergebnissen. Die Reisemittel wurden wie im Antrag beschrieben zum Besuch der Projekttreffen und für die Teilnahme an Workshops und

Konferenzen benötigt, auf denen die Ergebnisse des Projektes veröffentlicht wurden. Eine detaillierte Aufstellung ergibt sich aus dem Verwendungsnachweis.

II.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die erreichten Fortschritte im Verständnis des Wasserstoffverhaltens im Silizium während der Solarzellenprozessierung und unter anschließenden Degradationsbedingungen, wie sie für das Verständnis der LeTID- und Oberflächendegradation erforderlich sind, sind erst durch die Durchführung des Projektes ermöglicht worden. Mittel aus der Grundfinanzierung der Universität oder des INATECH stehen für solche Forschungen nicht zur Verfügung. Die detaillierte Verwendung der Mittel ist im Zahlungsnachweis aufgeführt.

II.4 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die Verwertung der im Vorhaben erzielten Ergebnisse wird vornehmlich bei den beteiligten Industriepartnern erfolgen. Die im HYDRA-Projekt gewonnenen grundlegenden Erkenntnisse werden ggf. bei den einzelnen Industriepartnern zur jeweils eigenen Optimierung von Anlagen, Prozessen und Materialien genutzt werden.
Darüber hinaus ermöglichte das Projekt die Ausbildung von Nachwuchswissenschaftlern und -wissenschaftlerinnen. Diese jungen Forscher und Forscherinnen konnten besonders von den intensiven wissenschaftlichen Diskussionen mit erfahrenen Forschenden auf den regelmäßigen Projekttreffen erheblich profitieren und auch Kontakte mit potentiellen zukünftigen Arbeitgebern knüpfen.

II.5 Bekannt gewordener Fortschritt bei anderen Stellen

Obwohl Wasserstoff in Silizium ein wichtiges Forschungsfeld ist, wurden innerhalb der Projektlaufzeit nur wenige Arbeiten von anderen Forschungsgruppen bekannt. Zu nennen seien zum einen die Arbeiten von V. Voronkov et al., die sich hauptsächlich um die Frage drehen, ob atomarer Wasserstoff als unterschiedliche Sub-Spezies (d.h. unterschiedliche Gitterpositionen bei gleichem Ladungszustand) vorliegen kann und welche experimentellen Beobachtungen damit erklärt werden könnten. Außerdem verfeinerte Voronkov auch selbst seine Beschreibung der Wechselwirkung zwischen H_2-Molekülen und BH-Paaren und untersuchte den Einfluss auf die Regeneration von BO-Defekten.
Zum anderen veröffentlichte J. Coutinho (Universität Aveiro, Portugal) DFT-Simulationen von verschiedenen Wasserstoffkomplexen, deren Bindungsenergien und Übergänge, während T. Abdul Fattah (Universität Manchester) detaillierte DLTS-Untersuchungen von BH-Verbindungen untersuchte. Mit beiden Kollegen und deren Arbeitsgruppen hat sich ein intensiver Austausch von Ideen etabliert, der für alle Seite sehr fruchtbar ist und zu entscheidenden Fortschritten geführt hat.

II.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Teile der oben genannten Ergebnisse flossen in die folgenden Journal- und Konferenz-Veröffentlichungen ein:

W. Kwapil, J. Schön, T. Niewelt, and M. C. Schubert, “Temporary Recovery of the Defect Responsible for Light- and Elevated Temperature-Induced Degradation: Insights Into the Physical Mechanisms Behind LeTID,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 10, no. 6, pp. 1591–1603, 2020.

W. Kwapil, J. Dalke, T. Niewelt, and M. C. Schubert, “LeTID- and (Extended) BO-Related Degradation and Regeneration in B- and Ga-Doped Monocrystalline Silicon During Dark and Illuminated Anneals,” in *37th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 2020, pp. 152–155.

B. Hammann, L. Rachdi, W. Kwapil, F. Schindler, and M. C. Schubert, “Insights into the Hydrogen-Related Mechanism behind Defect Formation during Light- and Elevated-Temperature-Induced Degradation,” *Phys. Status Solidi RRL*, vol. 15, no. 6, 2021.

J.-I. Polzin, B. Hammann, T. Niewelt, W. Kwapil, M. Hermle, and F. Feldmann, “Thermal activation of hydrogen for defect passivation in poly-Si based passivating contacts,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cell*, vol. 230, p. 111267, 2021.

W. Kwapil, J. Dalke, R. Post, and T. Niewelt, “Influence of Dopant Elements on Degradation Phenomena in B- and Ga-Doped Czochralski-Grown Silicon,” *Sol. RRL*, vol. 5, no. 5, p. 2100147, 2021.

B. Hammann, L. Rachdi, W. Kwapil, F. Schindler, and M. C. Schubert, “Identification of the LeTID defect formation as a hydrogen-related dissociation process,” in *SiliconPV 2021, The 11th International Conference on Crystalline Silicon Photovoltaics*, Hamelin, Germany / Online, 2022, p. 130004.

Y. Shi, M. E. Jones, M. S. Meier, M. Wright, J.-I. Polzin, W. Kwapil, C. Fischer, M. C. Schubert, C. Grovenor, M. Moody, and R. S. Bonilla, “Towards accurate atom scale characterisation of hydrogen passivation of interfaces in TOPCon architectures,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cell*, vol. 246, p. 111915, 2022.

B. Hammann, N. Assmann, P. M. Weiser, W. Kwapil, T. Niewelt, F. Schindler, R. Sondena, E. V. Monakhov, and M. C. Schubert, “The Impact of Different Hydrogen Configurations on Light- and Elevated-Temperature- Induced Degradation,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 13, no. 2, pp. 224–235, 2023.

B. Hammann, N. Aßmann, J. Schön, W. Kwapil, F. Schindler, S. Roder, E. V. Monakhov, and M. C. Schubert, “Understanding the impact of the cooling ramp of the fast-firing process on light- and elevated-temperature-induced degradation,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cell*, vol. 259, p. 112462, 2023.

B. Hammann, B. Steinhauser, A. Fell, R. Post, T. Niewelt, W. Kwapil, A. Wolf, A. Richter, H. Höffler, and M. C. Schubert, “Quantifying Surface Recombination—Improvements in Determination and Simulation of the Surface Recombination Parameter J0s,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 13, no. 4, pp. 535–546, 2023.

W. Kwapil and B. Hammann, “Hydrogen Reactions in c-Si:B During Illumination at Room Temperature,” *Sol. RRL*, vol. 7, no. 6, 2023.

T. Niewelt, F. Maischner, W. Kwapil, E. Khorani, S. L. Pain, Y. Jung, E. Hopkins, M. Frosch, P. P. Altermatt, H. Guo, Y. C. Wang, N. E. Grant, and J. D. Murphy, “Stability of industrial gallium-doped Czochralski silicon PERC cells and wafers,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 266, p. 112645, 2024. doi: 10.1016/j.solmat.2023.112645.

N. Aßmann, R. Søndenå, B. Hammann, W. Kwapil, and E. Monakhov, “Reducing Time and Costs of FT-IR Studies of the Effect of SiNx, Dopants, and Emitter on Hydrogen Species in Si Wafers and Solar Cell Structures,” *SiliconPV Conf Proc*, vol. 1, 2024.

P. Vieira Rodrigues, B. Hammann, N. Aßmann, J. Schön, W. Kwapil, T. Niewelt, F. Schindler, E.V. Monakhov, M.C. Schubert, „Doping Dependence of Boron-Hydrogen Dynamics in Crystalline Silicon," Journ. Appl. Phys, submitted, 2024

B. Hammann, P. Vieira Rodrigues, N. Aßmann, W. Kwapil, F. Schindler, M.C. Schubert, S.W. Glunz, „Deciphering the Role of Hydrogen in the Degradation of Silicon Solar Cells under Light and elevated Temperature," in preparation, 2024

J. Schön, P. Hamer, B. Hammann, C. Zechner, W. Kwapil, M.C. Schubert, „Hydrogen in Silicon Solar Cells: The Role of Diffusion," in preparation, 2024