

Materialforschung mit neuen analytischen Methoden

Dr. Stefan Rein

Fraunhofer ISE
rein@ise.fraunhofer.de

Dr. Klaus Lips

HMI
lips@hmi.de

Dr. Jan Schmidt

ISFH
j.schmidt@isfh.de

Einführung

Mehr als 90% der weltweit gefertigten Solarzellen werden aus kristallinem Silicium hergestellt. Ein wichtiger Ansatzpunkt für die Reduktion der Energiegestehungskosten ist eine Steigerung des Zellwirkungsgrades. Da die Materialqualität hierbei eine entscheidende Rolle spielt, ist die Analyse von elektrisch aktiven Defekten, die während der Waferherstellung oder während des Solarzellenprozesses erzeugt werden, von zentraler Bedeutung. Der entscheidende mikroskopische Parameter zur Beurteilung der Materialqualität ist die Ladungsträgerlebensdauer. Diese Größe entspricht der mittleren Zeit, in der ein durch Licht erzeugtes Elektron-Loch-Paar nach Abschalten des Lichts bestehen bleibt, bevor es durch Rekombination wieder verschwindet und somit für die Stromerzeugung verloren ist.

Die Deep-Level Transient Spectroscopy (DLTS) wird allgemein als eine der empfindlichsten Methoden angesehen, um auch geringe Konzentrationen elektrisch aktiver Defekte zu detektieren und zu analysieren. Doch es gibt auch Defektkonzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze von DLTS die die Ladungsträgerlebensdauer stark beeinflussen können. Ein aktuelles Beispiel für einen derart rekombinationsaktiven Defekt ist ein Defekt, der in industriell eingesetztem einkristallinem Czochralski¹-Silicium eine deutliche Degradation bewirkt [1]: Obwohl der Defekt mit DLTS nicht nachweisbar ist, fällt die Ladungsträgerlebensdauer bei Aktivierung des Defektes auf 10% ihres Anfangswertes ab. Das führt in hocheffizienten Solarzellen zu einem Wirkungsgradverlust von bis zu 10% relativ. Dieses Beispiel zeigt einerseits die hohe Empfindlichkeit der Ladungsträgerlebensdauer für elektrisch aktive Defekte, andererseits aber auch den starken Einfluss, den Volumendefekte auf die Leistung einer Solarzelle haben können.

Die Beseitigung solcher rekombinationsaktiver Defekte setzt ihre eindeutige Identifikation voraus. Die entscheidenden Fragestellungen, auf die eine spektroskopische Methode Antwort geben sollte, sind dabei:

1. Wie rekombinationsaktiv und damit relevant ist ein Defekt?
2. Welche elektrischen Parameter zeigt der Defekt („Fingerabdruck“)?
3. Welchen strukturellen Ursprung hat der Defekt?

Im Folgenden sollen zwei Analysemethoden vorgestellt werden, die in den letzten Jahren entscheidend weiterentwickelt wurden und sich durch ihre besondere Empfindlichkeit für elektrisch aktive Defekte auszeichnen:

- Die Lebensdauerspektroskopie analysiert die Defekte direkt anhand der Ladungsträgerlebensdauer.
- Die elektrisch detektierte magnetische Resonanz (EDMR) analysiert die Defekte anhand ihres charakteristischen Elektronenspins.

1. Lebensdauerspektroskopie

Neben der Beurteilung der Materialqualität eröffnen Lebensdauerermessungen die Möglichkeit, Defekte direkt zu identifizieren, wenn die Temperatur- und Injektionsabhängigkeit der Ladungsträgerlebensdauer analysiert werden. Die beiden Methoden sind unter dem Namen temperaturabhängige und injektionsabhängige Lebensdauerspektroskopie (TDLS und IDLS) bekannt [2]. Dabei stehen zwei kontaktlose Standardverfahren zur Verfügung: Das mikrowellendetektierte Photoleitfähigkeitsabklingen (MW-PCD) für die TDLS und die quasistatische Photoleitfähigkeit (QSSPC) für die IDLS.

¹ Czochralski bezeichnet eine Kristallzüchtungsmethode

Da die Lebensdauerspektroskopie den Rekombinationsprozess für die Analyse von Defektzentren nutzt, verschafft sie einen Einblick genau in die Defekte, die für die Photovoltaik relevant sind. Theoretisch wird die Rekombination über Störstellen durch die sogenannte Shockley-Read-Hall (SRH)-Theorie beschrieben. Eine detaillierte Analyse der SRH-Theorie zeigt, dass nur das Energieniveau E_t und das Verhältnis $k = \sigma_n/\sigma_p$ der Einfangquerschnitte für Elektronen und Löcher den charakteristischen Verlauf der Lebensdauerkurven beeinflussen. Die sogenannten Einfangquerschnitte sind ein Maß für die Rekombinationsaktivität eines Defektes, d. h. je größer diese Defekt-Einfangquerschnitte sind, desto schneller werden die Elektronen und Löcher von ihnen eingefangen. Das Energieniveau und das k -Verhältnis der Defekte können mittels Lebensdauerspektroskopie bestimmt werden [2]. Entscheidend für die Analyse eines Defekts ist, dass das Energieniveau E_t und der Symmetriefaktor k vollständig beschreiben, wie eine Verunreinigung die Solarzellenleistung beeinflusst, und somit den Satz von Defektparametern darstellen, der für die Solarzellensimulation relevant ist. Darüber hinaus ist das Energieniveau der wichtigste „Fingerabdruck“ eines Defektes, anhand dessen im allgemeinen eine Identifikation des Defektes möglich ist. Trotz der hohen Sensitivität der Lebensdauerspektroskopie für alle rekombinationsaktiven Defekte, ist ihr Auflösungsvermögen sehr begrenzt. So erlaubt die Lebensdauerspektroskopie nur die Identifikation des rekombinationsaktivsten Defekts, während die Detektion anderer Defekte meist nicht möglich ist, weil die entsprechenden Signale im „Rauschen untergehen“. Dennoch bringt diese Selektivität den praktischen Vorteil mit sich, dass es sich bei der nachgewiesenen Verunreinigung definitiv um den Defekt handelt, der die Materialqualität begrenzt.

Die TDLS

Doch wie lässt sich der vollständige „Fingerabdruck“ des dominanten Defektes mittels Lebensdauerspektroskopie bestimmen? Hierzu ist in *Abb. 1* eine typische TDLS-Kurve dargestellt, die an einer gezielt molybdänverunreinigten Siliciumprobe kontaktlos mit der MW-PCD-Methode gemessen wurde. Die TDLS beruht auf dem Effekt, dass die Rekombinationsaktivität

eines Defekts mit steigender Temperatur abnimmt und damit die Lebensdauer unter Niedereinjektion ansteigt [2]. Wie *Abb. 1* zeigt, erlaubt die Auswertung der gemessenen Ladungsträgerlebensdauer die direkte Bestimmung der Energietiefe des Defektes von $\Delta E_t = 0,32$ eV. Sie liefert aber keine Information über den Symmetriefaktor k und die Bandlückenhälfte des Defektes. Diese Information kann häufig gewonnen werden, indem die gesamte TDLS-Kurve modelliert wird (durchgezogene Linie) [3]. Im vorliegenden Fall ergeben sich allerdings zwei gleichwertige Lösungen, da sich die gemessene TDLS-Kurve für einen Defekt in der oberen und unteren Bandhälfte simulieren lässt, was eine eindeutige Identifikation des Defektes allein aus der TDLS-Kurve verhindert.

Die IDLS

Betrachten wir daher die dazugehörige IDLS-Kurve in *Abb. 2*, die an derselben Probe bei Raumtemperatur mit der quasistatischen Photoleitfähigkeits (QSSPC)-Methode gemessen wurde. Aus der Modellierung der IDLS-Kurven kann man die Defektparameter alleine nicht

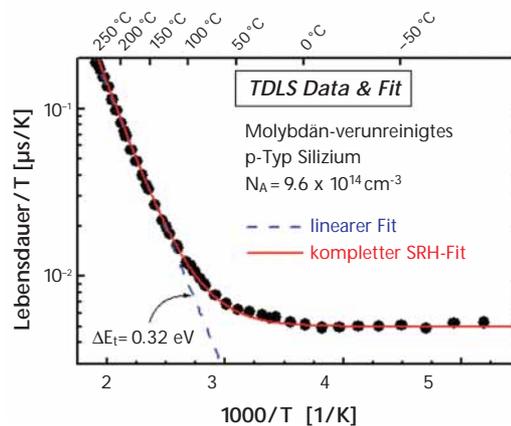


Abbildung 1
TDLS-Kurve einer gezielt molybdänverunreinigten Siliciumprobe: Direkte Bestimmung der Energietiefe aus dem „linearen Anstieg“ in der Arrhenius-Darstellung

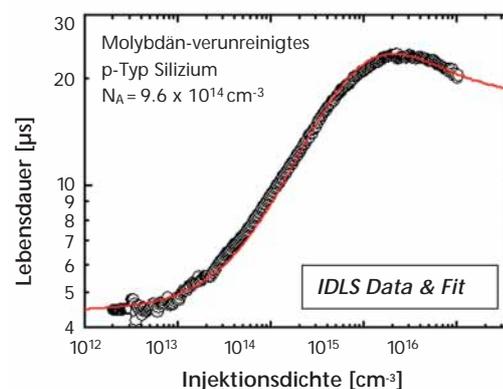


Abbildung 2
IDLS-Kurve der gleichen Siliciumprobe: Die kombinierte TDLS-IDLS-Analyse erlaubt die Identifikation des bekannten Molybdän-Donatorniveaus bei $E_t - E_V = 0,32$ eV.

eindeutig bestimmen [2, 4]. Diese Mehrdeutigkeit der Analyse kann überwunden werden, indem ein Satz von IDLS-Kurven, die entweder an mehreren Proben mit unterschiedlichen Dotierkonzentrationen oder aber an einer Probe bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen wurden, einer simultanen SRH-Analyse unterzogen wird [2]. Insbesondere die zuletzt genannte Variante ist Gegenstand aktueller Forschung [5].

Die Mehrdeutigkeit der spektroskopischen Ergebnisse, die aus der isolierten Betrachtung der TDLS-Kurve und der IDLS-Kurve resultiert, lässt sich elegant auch dadurch überwinden, dass man die Ergebnisse beider Untersuchungen kombiniert [3]. Modelliert man die IDLS-Kurve in Abb. 2 unter Verwendung der aus der TDLS-Messung exakt bestimmten Energietiefe des Defektes von 0,32 eV, so stellt sich heraus, dass dies nur für einen Defekt in der unteren Bandlückenhälfte möglich ist, nicht aber für einen Defekt in der oberen Bandlückenhälfte. Somit erlaubt die Kombination von IDLS und TDLS eine eindeutige Identifikation des relevanten Molybdänniveaus in der unteren Bandlückenhälfte bei $E_t - E_v = 0,32$ eV. Dieses Ergebnis stimmt gut mit dem Energieniveau des Molybdän-Donatorniveaus überein, das in der Literatur mittels DLTS bei $E_t - E_v = 0,30$ eV lokalisiert wurde [6]. Somit ist das Donatorniveau als das rekombinationsaktive Niveau einer Molybdänverunreinigung identifiziert.

Der ultimative Test für die Praxistauglichkeit der Lebensdauerspektroskopie ist die Anwendung auf den eingangs erwähnten rekombinationsaktiven Defekt in bordotiertem Czochralski-Silizium. Wie eingangs erwähnt, konnte dieser äußerst „schädliche“ Defekt mit keiner der Standardtechniken identifiziert werden. Erst kürzlich gelang es Rein et al. [4] seine elektrischen Eigenschaften mittels Lebensdauerspektroskopie zu entschlüsseln.

Es kann also festgehalten werden, dass es durch eine Kombination von TDLS und IDLS prinzipiell möglich ist, den charakteristischen „Fingerabdruck“ des dominanten Defektes an einer einzelnen Probe zu bestimmen. Die Konsistenz der spektroskopischen Ergebnisse und ihre gute Übereinstimmung mit Werten aus der Literatur zeigen die Leistungsfähigkeit der Lebensdauerspektroskopie für die Defektcharakterisierung.

2. Elektrisch detektierte magnetische Resonanz Spektroskopie – EDMR

Die elektrische Aktivität eines Defekts lässt sich, wie oben gezeigt, sehr empfindlich und elegant mittels der Lebensdauerspektroskopie untersuchen. Diese Methode erlaubt aber keine direkte mikroskopische Identifizierung des Defektes.

Dies liefert die **Elektronen-Spin-Resonanz (ESR)**, die den Defekt über seinen magnetischen Fingerabdruck (Paramagnetismus) identifiziert. Das Prinzip der ESR macht sich zunutze, dass viele Defekte ein magnetisches Moment, den Spin (in der Regel Spin 1/2), besitzen, der in einem äußeren Magnetfeld zwei diskrete, energetisch unterschiedliche Einstellungen annehmen kann. Dies lässt sich klassisch mit der parallelen und antiparallelen Ausrichtung eines Stabmagneten in einem äußeren Magnetfeld vergleichen. Die Größe der energetischen Aufspaltung hängt dabei linear von der Stärke des äußeren Magnetfeldes ab (Zeeman-Effekt).

Zwischen den Energieniveaus können durch Einstrahlung eines elektromagnetischen Wechselfeldes Übergänge resonant angeregt und vermessen werden. Im Bild des Stabmagneten bedeutet ein ESR-Übergang die Drehung des Stabmagneten um 180° , im Bild des Elektronenspins entspricht dies der Drehung seines magnetischen Moments (Spin Flip). Aus der Intensität der Übergänge lässt sich die Anzahl der Defekte in der Probe bestimmen. Linienform und -lage lässt Rückschlüsse auf die mikroskopische Struktur der Defekte zu.

In der Regel wird als Strahlungsquelle eine Mikrowelle mit einer festen Frequenz von ca. 9,5 GHz eingesetzt (X-Band) und deren Absorption als Funktion des äußeren Magnetfelds B_0 gemessen. Da die Energieaufspaltung in der ESR mit nur 10^{-4} eV extrem klein ist, können auch geringfügige Energieänderungen, die z. B. durch innere Magnetfelder hervorgerufen werden (Verunreinigungen, Kristallfelder etc.) leicht vermessen werden. Hieraus lassen sich Informationen über die lokale Umgebung der Defekte gewinnen. Ist das Zentrum in eine symmetrische Umgebung z. B. eines Kristalls eingebaut, kann sich durch Drehen des Kristalls im Magnetfeld die Energie-

aufspaltung verändern, woraus sich die Einbaukonfiguration von Atomen in Kristallen bestimmen lässt.

Die Nachweisgrenze für siliciumtypische Defekte liegt bei ca. 10^{12} Spins. Da das Probenvolumen bei ESR-Untersuchungen sehr klein ist, reicht für die Untersuchung von Absorbern in Dünnschicht-solarzellen diese Nachweisgrenze bei weitem nicht aus [7]. Die ESR liefert im Gegensatz zur DLTS oder zur Lebensdauerspektroskopie in der Regel keine Information über die elektronische Aktivität der paramagnetischen Defekte. Sie kann „nur“ identifizieren.

Beide Nachteile verschwinden, wenn der Defekt indirekt über den Transport nachgewiesen wird. Diese Methode nennt sich **elektrisch detektierte magnetische Resonanz (EDMR)** [8] und wird erfolgreich für die Untersuchung des Degradationsverhaltens von pin-Solarzellen aus amorphem Silicium (a-Si:H) [7] sowie in mikrokristallinem Silicium ($\mu\text{-Si:H}$) [9–11] eingesetzt. Die EDMR nutzt die Tatsache, dass die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen paramagnetischen Zuständen der Spinauswahlregel unterliegen (siehe Abb. 3). Solche Übergänge finden z. B. zwischen energetisch flachen Zuständen nahe der Leitungsbandkante und einem in der Bandlücke liegenden Defekt statt.

Die Wahrscheinlichkeit, dass es zu einem Übergang kommt, hängt vor allem von der Spinorientierung der in den beiden Zuständen befindlichen Elektronen ab, weshalb man hier von einem Spinpaar spricht. Sind die Spins des Pairs parallel ausgerichtet ($\uparrow\uparrow$, $\downarrow\downarrow$: *Triplettzustand*, linkes Paar in Abb. 3), so ist die Übergangswahrscheinlichkeit niedrig, bei entgegengesetzter Spinausrichtung ($\uparrow\downarrow$, $\downarrow\uparrow$: *Singulettzustand*, rechtes Paar in Abb. 3) ist sie deutlich größer. Dieser Spinauswahlregel liegt ein fundamentales physikalisches Prinzip zu Grunde: das Pauli-Prinzip. Es besagt, dass sich die Elektronen nach dem Übergang in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden müssen, wenn sie sich im gleichen Energieniveau befinden. In unserem Fall unterscheiden sie sich also im Spin. Die Tatsache, dass sich der Spin beim Übergang nicht einfach ändern kann – dies ist nur durch eine Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung der passenden Energie möglich – führt dazu, dass

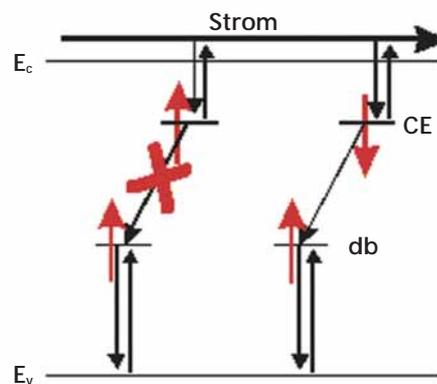


Abbildung 3
Energieschema der spinabhängigen Rekombination zwischen Bandausläuferzuständen (CE) und dangling bonds (db) in $\mu\text{-Si:H}$, wie sie bei tiefen Temperaturen beobachtet werden

die Einfangzeit aus einem Triplettzustand langsamer ist als aus einem Singulettzustand.

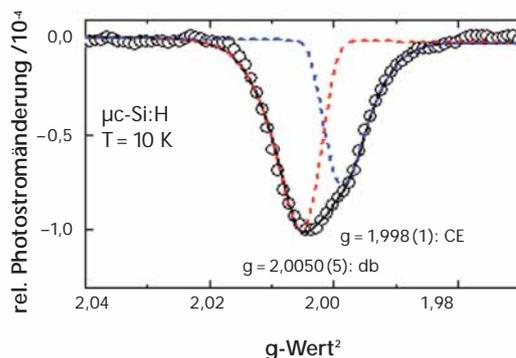
Durch stimuliertes Flipping des Spins eines am Übergang beteiligten Zustands mittels ESR kann der Einfangquerschnitt eines Defekts selektiv erhöht werden. Dies kann nun als Stromänderung z. B. im Kurzschlussstrom einer Solarzelle beobachtet werden, wenn sie als Funktion des Magnetfelds aufgezeichnet wird. Der magnetische „Fingerabdruck“ des Defekts hinterlässt sozusagen seine Spuren im Probenstrom. Ist die Spin-Spin-Wechselwirkung der am Übergang beteiligten Ladungsträger gering, beobachtet man immer zwei EDMR-Resonanzen, da sich beide Spins unabhängig voneinander manipulieren lassen. Ist die Wechselwirkung hingegen groß, können die Partner nicht mehr individuell manipuliert werden und das Spinpaar verhält sich nun wie ein Exziton mit Spin $S = 1$. Dies wird im EDMR-Spektrum nur noch als einzelne Linie beobachtet.

Die Dynamik der spinabhängigen Übergänge kann mittels der gepulsten EDMR bestimmt werden. Bei dieser erst vor kurzem am HMI entwickelten Methode [12–14] werden die Spins durch sehr kurze, intensive Mikrowellenpulse manipuliert und die nachfolgende Stromantwort gemessen. Aus diesen Stromtransienten können unter bestimmten Voraussetzungen die wesentlichen Parameter des Übergangs wie z. B. der Singulett- oder Tripletteneinfangquerschnitt, die Kopplungsstärke oder die energetische Tiefe der beteiligten Zustände bestimmt werden.

Abb. 4 zeigt ein EDMR-Spektrum, welches im Kurzschlussstrom einer $\mu\text{-Si:H}$ pin-Solarzelle bei $T = 5$ K gemessen wurde [15]. Das Spektrum setzt sich aus zwei Linien bei $g = 2,005$ und

$g = 1,998$ zusammen, deren Ursprung aus ESR-Untersuchungen bekannt sind [10]. Sie werden nicht abgesättigten Bindungen (dangling-bonds, db) des Siliciums, die an Korngrenzen lokalisiert sind, sowie flachen Bandausläuferzuständen (CE) nahe der Leitungsbandkante zugeordnet. Dass zwei Linien im EDMR-Spektrum beobachtbar sind, belegt, dass beide Partner nur sehr schwach miteinander wechselwirken und daher einem Tunnelübergang zuzuordnen sind (Abb. 3) [10]. Mit zunehmender Temperatur verschwindet der Beitrag des CE-Signals und bei Raumtemperatur wird nur noch eine Linie bei $g = 2,005$ beobachtet. Dies wird zwar in Abb. 4 nicht gezeigt, deutet sich aber durch die höhere Intensität der db-Linie an. Diese einzelne Linie in Abb. 4 entsteht durch den Triplettzustand der angeregten, negativ geladenen dangling bonds (dbs), wie sie kurzfristig beim direkten Einfang eines Elektrons aus dem Leitungsband in neutrale dbs entstehen [9, 12]. Die energetische Tiefe dieses angeregten Defekts liegt mindestens 48 meV unterhalb der Leitungsbandkante und kann mit anderen spektroskopischen Methoden nicht nachgewiesen werden, da die angeregten dbs durch die hohe Dichte der Bandausläuferzustände maskiert werden [12, 15].

Abbildung 4
Das EDMR-Spektrum einer $\mu\text{-Si:H}$ pin-Solarzelle (Symbole) zeigt die Beteiligung von CE- und db-Zentren an der Rekombination.



Aus der Untersuchung ergibt sich, dass der Singulett- und nicht der Triplettzustand bestimmend für die elektrischen Eigenschaften von Solarzellen ist. EDMR-Untersuchungen am Dunkelstrom in $\mu\text{-Si:H}$ pin-Solarzellen haben gezeigt, dass der Rekombinationsprozess in der Raumladungszone stattfindet und die elektrischen

Eigenschaften der Zelle bestimmt [15]. Da ein ähnliches Verhalten auch für dangling bonds an Si/SiO₂-Grenzflächen sowie in a-Si:H beobachtet wird, glauben wir, dass der hier beobachtete Einfangprozess über den angeregten Zustand eine fundamentale Eigenschaft von dangling bonds ist [12].

Inwieweit die EDMR zur mikroskopischen Aufklärung Defekten in bordotiertem Czochralski-Silicium beitragen kann, die die in der Einführung beschriebene Degradation verursachen, muss sich noch zeigen. Für das Verständnis der Rekombination in $\mu\text{-Si:H}$ und a-Si:H hat sich die EDMR aber als unverzichtbar erwiesen.

Zusammenfassung

Mit der Lebensdauerspektroskopie und der EDMR-Technik stehen zwei äußerst empfindliche Methoden zur Verfügung, die eine Identifikation der rekombinationsaktiven – und damit für die Photovoltaik relevanten – Defekte erlauben. Beide Methoden sind in der Lage, einen Teil der eingangs gestellten Fragen zu beantworten.

Die Lebensdauerspektroskopie ist für alle rekombinationsaktiven Defekte empfindlich und erlaubt prinzipiell eine vollständige Charakterisierung des in einer Probe dominanten Defektes. Der bestimmte Satz an elektrischen Defektparametern ermöglicht sowohl die Identifikation des Defektes als auch die Simulation seiner Wirkung auf die Solarzellenleistung. Über den strukturellen Ursprung und die chemische Umgebung des Defektes gibt dagegen die EDMR-Technik Aufschluss. Sie ist auch in der Lage, verschiedene Defekte voneinander zu trennen. Allerdings ist die Detektion auf jene rekombinationsaktiven Defekte beschränkt, die auch eine Spinabhängigkeit zeigen. Aufgrund dieser partiellen Komplementarität beider Methoden, sollte ihr kombinierter Einsatz eine noch exaktere Identifikation der relevanten Verunreinigungen ermöglichen.

² Der g-Wert beschreibt die Spin-Eigenschaften eines Elektrons

Literatur

- [1] S. W. Glunz, S. Rein, J. Y. Lee und W. Warta, J. Appl. Phys. 90, 2397–404 (2001)
- [2] S. Rein, T. Rehrl, W. Warta und S. W. Glunz, J. Appl. Phys. 91, 2059–2070 (2002)
- [3] S. Rein, P. Lichtner, W. Warta und S. W. Glunz, Proc. 29th IEEE PVSC (New Orleans, 2002), 190–193
- [4] S. Rein and S. W. Glunz, Appl. Phys. Lett. 82, 1054–56 (2003)
- [5] J. Schmidt, Appl. Phys. Lett. 82, 2178–80 (2003)
- [6] L. Börnstein, Semiconductors, Springer-Verlag, Berlin, 1984
- [7] K. Lips und W. Fuhs, J. Appl. Phys. 74, 3993–3999 (1993)
- [8] D.J. Lepine, Phys. Rev. B 6, 436–441 (1972)
- [9] K. Lips und C. Boehme, J. Material Science – Materials in Electronics 14, 635–639 (2003)
- [10] K. Lips, K. Kanschäat und W. Fuhs, Solar Energy Materials & Solar Cells 78, 513–541 (2003)
- [11] K. Lips, W. Fuhs und F. Finger, Proc. 29th IEEE PVSC (New Orleans, 2002), 1166–1169
- [12] C. Boehme, Dynamics of spin-dependent charge carrier recombination, Doktorarbeit, Philipps-Universität (2003)
- [13] C. Boehme und K. Lips, Appl. Phys. Lett. 79, 4363 (2001)
- [14] C. Boehme und K. Lips, Phys. Rev. B, zur Veröffentlichung angenommen (2003)
- [15] K. Lips, C. Boehme und W. Fuhs, Recombination in silicon thin-film solar cells – a study of electrically detected magnetic resonance, in IEE Proc.-Circuits Devices Syst., edited by S.O. Kasap und Harry Colson (2003), in print