

CHARAKTERISIERUNG VON
MULTIKRISTALLINEM SOLARSILICIUM MITTELS
ANWENDUNGEN DER
NEUTRONENAKTIVIERUNGSANALYSE



JOHANNES GUTENBERG
UNIVERSITÄT MAINZ

Dissertation

zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Kernchemie
am Fachbereich 09 - Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

Barbara Jutta Maria Karches
geb. in Berlin

Mainz, den 21. April 2016

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Vorsitzender:

Datum der mündlichen Prüfung: 30. Mai 2016

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2012 bis Mai 2016 am Institut für Kernchemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz erstellt.

„Und Sie sind Lehrer?“

„Halbtags.“

Prof. Dr. Henry Jones, Jr.

für meine Familie

Abstract

This work presents a part of the so called „Solarproject“ of University of Mainz and Fraunhofer Institute of Solar Energy Systems (ISE). The main topic of this project is to optimize manufacturing methods of silicon for photovoltaic, to produce cheaper silicon by constant efficiency of the solar cell. This efficiency is directly linked to the concentration of impurities and dopants in the semiconductor. Impurities like the 3d-transition metals have negative effects on the efficiency, whereas dopants like boron (p-type) and phosphorus (n-type) are necessary for the p-n-junction in the solar cell. At Fraunhofer ISE the directional solidification is used and investigated as a part of the production process of solar silicon. This method has the advantage, that the 3d-transition metals accumulate in the liquid stage during solidification and the dopants can be added additionally. Unfortunately there is also a diffusion of the impurities from the crucible system and the top of the ingot into the silicon during solidification and cooling. Due to that a precise analysis of the distribution of 3d-transition metals and dopants is necessary to improve the manufacturing method.

Since the instrumental neutron activation analysis (INAA) is well established in the detection of trace elements, it was chosen for the analysis of the 3d-transition metals. The aim of these analysis was to determine the distribution of especially cobalt, iron, chromium and nickel in the silicon ingot at sub ppb-level. With altogether three long-time irradiations at the high-flux reactors BR2 in Mol and FRM-II in Munich concentration profiles in the horizontal and vertical cuts of four silicon ingots could be analysed. The determination of iron and chromium was possible in several samples, while cobalt could be detected in all samples. A comparison between simulations from Fraunhofer ISE and experiments shows good agreements for the cobalt concentrations. With a dedicated experiment the back diffusion of chromium into silicon could be investigated. A comprehensive study of the diffusion of 3d-transition metals into silicon during sample preparation and irradiation was performed additionally.

Phosphorus, as a pure β -emitter, can not be detected by traditionally used γ -spectroscopy. Therefore, a method for the analysis of phosphorus in silicon had to be developed. A setup, consisting of a β - and a γ -detector was constructed, to measure β -spectra by β - γ -anticoincidence. This method allows the determination of phosphorus instrumentally by suppressing β -particles of other radionuclides. With preliminary tests, carried out at TRIGA Mainz, the limit of detection and the suppression of the mainly disturbing elements was investigated. The results show, that this method is suitable for the analysis of phosphorus in solarsilicon. First quantifications of phosphorus in silicon samples from directional solidification were successful and could be verified by data from Fraunhofer ISE.

With this two applications of INAA and the PGAA for the boron analysis, it is possible to determine most of the important elements in solarsilicon production.

Kurzfassung

Diese Arbeit bildet einen Teil des „Solarprojekts“ der Universität Mainz und des Fraunhofer Instituts für Solare Energiesysteme (ISE). Das Hauptziel dieser Kooperation ist es, Aufreinigungs- und Kristallisationsmethoden von Silicium für Photovoltaikanwendungen zu optimieren, um kostengünstigeres Silicium bei gleichbleibender Effizienz zu erhalten. Die Effizienz einer Siliciumsolarzelle hängt zu einem großen Teil von den Verunreinigungen und Dotierstoffen im Halbleiter ab. Besonders die 3d-Übergangsmetalle (3d-ÜM) wirken sich negativ aus, während die Dotierstoffe wie beispielsweise Bor und Phosphor für die Funktion der Solarzelle notwendig sind. Am Fraunhofer ISE wird die Gerichtete Erstarrung zur Aufreinigung von Silicium eingesetzt und weiterentwickelt. Diese Methode bietet den Vorteil, dass sich die 3d-ÜM während der Erstarrung im flüssigen Teil ansammeln und die Dotierstoffe separat zugegeben werden können. Allerdings können während des Prozesses auch Verunreinigungen vom Tiegelsystem und vom oberen Teil des Ingots in das Silicium eindiffundieren. Um dieses Verhalten genauer zu untersuchen, ist eine präzise Analyse der Siliciumingots nötig.

Die Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) wurde aufgrund ihrer niedrigen Nachweisgrenzen für die Untersuchung der 3d-ÜM ausgewählt. Das Ziel dieser Analysen war es, die Verteilungen insbesondere von Cobalt, Eisen, Chrom und Nickel im Siliciumingot zu erhalten. Mit insgesamt drei Langzeitbestrahlungen an den Hochflussreaktoren BR2 in Mol und FRM-II in München konnten horizontale und vertikale Konzentrationsprofile in vier Siliciumingots untersucht werden. Die Bestimmung von Cobalt war in allen Proben möglich, während Eisen und Chrom nur in einigen Proben ermittelt werden konnten. Ein Vergleich der horizontalen Cobaltdaten mit Simulationen der Eindiffusion vom Fraunhofer ISE lieferte eine Übereinstimmung. Mit einem dedizierten Experiment konnte die Rückdiffusion von Chrom untersucht werden. Eine umfassende Analyse der Eindringtiefen von 3d-ÜM während der Probenvorbereitung und Bestrahlung wurde zusätzlich durchgeführt.

Phosphor kann als reiner β -Emitter nicht mit der standardmäßig verwendeten γ -Spektroskopie bestimmt werden. Deshalb wurde ein Detektorsystem, bestehend aus einem γ - und einem β -Detektor, konstruiert, um mittels β - γ -Antikoinzidenz β -Spektren aufzunehmen. Diese Methode erlaubt die instrumentelle Messung von Phosphor durch Unterdrückung störender β -Teilchen anderer Radionuklide. Mit ersten Vorversuchen am TRIGA Mainz wurde die Nachweisgrenze und die Eliminierung von hauptsächlich vorhandenen Elementen im Solarsilicium bestimmt. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Messmethode für die Quantifizierung von Phosphor in Solarsilicium geeignet ist. Erste Analysen an Proben aus gerichteter Erstarrung lieferten im Vergleich mit theoretischen Daten vom Fraunhofer ISE sehr gute Übereinstimmungen. Gemeinsam mit der Prompt Gamma Aktivierungsanalyse für die Bestimmung von Bor liefern diese Methoden die Möglichkeit, die wichtigsten Elemente in der Solarsiliciumproduktion rein instrumentell zu bestimmen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
1.1	Das Solarprojekt	1
1.2	Entwicklung der Solarzellenforschung	3
1.3	Ziel der Arbeit	7
1.4	Aufbau der Arbeit	8
2	Theoretischer Hintergrund zu Solarsilicium in der Photovoltaik	11
2.1	Aufbau des Siliciumgitters	11
2.2	Funktionsweise der Photovoltaik	12
2.3	Beschränkung der Ladungsträgerlebensdauer durch Rekombination	14
3	Aufreinigungsprozesse bei der Gerichteten Erstarrung von Silicium	19
3.1	Gerichtete Erstarrung am Fraunhofer ISE	19
3.2	Segregation während der Gerichteten Erstarrung	20
3.3	Diffusion während Gerichteter Erstarrung	23
3.4	Auswirkung auf den Siliciumingot	25
4	Die Methode der Neutronenaktivierungsanalyse	29
4.1	Anwendungen der Neutronenaktivierung	29
4.2	Theorie der Neutronenaktivierung	30
4.3	Verwendete Methoden der Neutronenaktivierung	32
4.4	Die Forschungsreaktoren BR2, FRM II und TRIGA Mainz	37
5	Experimentelles Vorgehen	41
5.1	Experimenteller Ablauf im Flussdiagramm	41
5.2	Experimente am Fraunhofer ISE	43
5.3	Probenvorbereitung am Fraunhofer ISE	45
5.4	Bestrahlungen am BR2, FRM-II und TRIGA MZ	48
5.4.1	Bestrahlungen Mol, München-I und München-II	49
5.4.2	Bestrahlungen Mainz-I und Mainz-II	51
5.4.3	Kurzzeitbestrahlungen	52
5.5	Experimente zur Bestimmung der 3d-ÜM mit INAA	52
5.6	Experimente zur Phosphoranalyse mit β -Detektion	56
5.7	Experimente zur Phosphoranalyse mit FaNGaS und DAA	63
6	Qualitätssicherung	65
6.1	Qualitätssicherung der INAA-Messungen	65

6.2	Qualitätssicherung des Phosphordetektors	72
6.2.1	ζ -Test zur Konformitätsüberprüfung	77
7	Ergebnisse der 3d-Übergangsmetalle	79
7.1	Erreichte Nachweisgrenzen der Bestrahlung	79
7.2	Feedstockmaterial	80
7.3	Elementverteilungen in den analysierten Siliciumblöcken	82
7.3.1	Cobaltverteilung in Bl67, Bl68, Bl73 und Bl96	82
7.3.2	Eisen- und Chromverteilung in Bl67, Bl68 und Bl73	85
7.3.3	Rückdiffusion von Chrom und Eisenverteilung in Bl96	90
7.3.4	Weitere Elemente	92
8	Ergebnisse der Phosphoranalyse	99
8.1	Einfluss anderer Elemente auf die Phosphormessung	99
8.2	Nachweisgrenzen der β -Spektroskopie bei unterschiedlicher Bestrahlung	101
8.2.1	Nachweisgrenze in München-II	101
8.2.2	Nachweisgrenze in Mainz-I	104
8.3	Nachweisgrenzen von FaNGaS und DAA	104
8.4	Quantifizierung von Phosphor in unterschiedlichen Siliciumproben	108
8.4.1	Berechnung der Phosphorkonzentration aus der Zählrate	108
8.4.2	Phosphorbestimmung in Proben aus München-II	109
8.4.3	Phosphorbestimmung in Proben aus Mainz-II	112
9	Zusammenfassung und Ausblick	115
	Abkürzungsverzeichnis	118
	Abbildungsverzeichnis	119
	Tabellenverzeichnis	124
	Literaturverzeichnis	126
	Anhang	135

1 Einleitung und Motivation

1.1 Das Solarprojekt

Das im Jahr 2000 in Kraft getretene und 2014 im Zuge der geplanten Energiewende novelierte Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) regelt die Einspeisung der erneuerbaren Energien in das deutsche Stromnetz sowie deren Erforschung und Weiterentwicklung. Das Ziel dieses Gesetzes ist, „[...] insbesondere im Interesse des Klima- und Umweltschutzes eine nachhaltige Entwicklung der Energieversorgung zu ermöglichen, die volkswirtschaftlichen Kosten [...] zu verringern, fossile Energiere Ressourcen zu schonen und die Weiterentwicklung von Technologien zur Erzeugung von Strom aus erneuerbaren Energien zu fördern.“ (EEG-2014 §1 Art.1) Insgesamt machten die erneuerbaren Energien im Jahr 2014 25,8 % der gesamten Bruttostromerzeugung in Deutschland aus [1], was nach EEG bis 2050 auf 80 % gesteigert werden soll [2]. Schon dieses Vorhaben macht die Erforschung erneuerbarer Energien unumgänglich. Zusätzlich ließ der 2011 beschlossene Atomausstieg Deutschlands die Förderung für Forschung und Weiterentwicklung der erneuerbaren Energien durch das Bundesumweltministerium deutlich ansteigen. Während von 2010 auf 2011 die Fördersumme um 7,5 % zunahm, war ein Jahr später bereits ein Wachstum um 20 % auf insgesamt 154,47 Millionen Euro zu verzeichnen [3]. Erneuerbare Energien sind Energieträger, welche nicht auf endliche Ressourcen zurückgreifen. In erster Linie werden deshalb Sonne, Wind und Wasser als regenerative Energiequellen genutzt und erforscht (Abb. 1.1) ¹.

Die Wasserkraft gehört mit einer über 100-jährigen Anwendungsgeschichte zu den ältesten Techniken der Energiegewinnung und hat vor allem den Vorteil der Energiespeicherung mittels Pumpspeicherwerken [4]. Weltweit stellt sie mit über 16 % den größten Anteil der verwendeten erneuerbaren Energiequellen [5], in Deutschland werden über 10 % des erzeugten Stroms aus erneuerbaren Energien durch Wasserkraft gewonnen.

Mit 44,3 % lieferte die Energiegewinnung aus Windkraftwerken 2015 den größten Beitrag zur Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien in Deutschland [1]. Mit ihren Einsatzmöglichkeiten an Land und auf See bieten die Windkraftanlagen ein hohes Potential zum Ausbau. Im Bereich Technologie und Entwicklung von Windkraftwerken ist Deutschland zurzeit weltmarktführend [1].

Das größte Energiepotenzial der unendlichen Ressourcen liefert die Sonneneinstrahlung, wel-

¹Einen großen Anteil (22,6 %) des Stroms aus Erneuerbaren Energien in Deutschland liefert auch die Verarbeitung von Biomasse, wie beispielsweise die Verbrennung von Altholz.

che durch Photovoltaikanlagen² genutzt werden kann. Unter den erneuerbaren Energien macht die Photovoltaik in Deutschland 20 % des gesamten Stromerzeugnisses aus, und weltweit stellte Deutschland 2014 den größten Anteil der installierten Photovoltaik-Kapazitäten [1].



Abbildung 1.1: Anlagen zur Energiegewinnung in Deutschland. Links: Photovoltaikanlage und Windkraftwerke in Wörrstadt. Rechts: Staumauer des Edersees am Wasserkraftwerk Hemfurth (Quelle: [6], leicht abgeändert).

In diesem Kontext wurde 2006 das „Solarprojekt“³ der Johannes Gutenberg-Universität Mainz und des Fraunhofer Instituts für Solare Energiesysteme (ISE) im Freiburg unter Federführung von N. WIEHL, G. HAMPEL, F. BOLDT und S. REBER ins Leben gerufen. Das Bestreben des Projekts besteht in der Entwicklung von Herstellungsverfahren und geeigneten Analysemethoden für Solarsilicium, dem am weitesten verbreiteten Grundstoff für Photovoltaik Module. Ähnlich wie in Artikel 1 des EEGs bereits als Ziel für Deutschland formuliert, ist die Intention dieser Zusammenarbeit eine Verbesserung der Solarzellen als regenerative Energieträger bei gleichbleibenden oder geringeren Kosten in der Herstellung.

Seitens des Fraunhofer ISE war die Produktion und Aufreinigung von Rohsilicium zu Solarsilicium schon immer ein großes Forschungsvorhaben. Die Analysemethode der Instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) ist am Forschungsreaktor TRIGA Mainz seit langem in diversen Projekten etabliert. Besonders durch die Möglichkeit Proben ohne chemische Bearbeitung (rein instrumentell) zu analysieren und dennoch Nachweisgrenzen (NWG) bis in den niedrigen ppb-Bereich zu erzielen, eignet sich die INAA für die Analyse von Solarsilicium. Im Rahmen von vier Diplomarbeiten und drei Promotionen wurde die INAA unter verschiedenen Gesichtspunkten auf die Analyse von Silicium hin getestet und weiterentwickelt, immer unter der Prämisse, die Solarzellenforschung zu unterstützen.

Besonders die Betrachtung der 3d-Übergangsmetalle (3d-ÜM) lag im Fokus des Projekts, da

²Neben den Photovoltaikanlagen sind auch Sonnenwärmekraftwerke bei der Gewinnung von Energie aus Sonneneinstrahlung in Gebrauch. Diese nutzen primär die Wärme der Sonnenstrahlen, beispielsweise durch Lichtbündelung auf thermischen Sonnenkollektoren.

³Seit 2012 DFG gefördert: HA 5471/4-1 und BO 3498/1-1.

diese als Verunreinigungen die Effizienz der späteren Solarzelle reduzieren. An Siliciumproben unterschiedlicher Reinheitsgrade und Herstellungstechniken wurden Neutronenaktivierungsanalysen durchgeführt, um Nachweisgrenzen zu bestimmen und zu verbessern [7]. Mit der Absicht einer schnellen Charakterisierung von Solarsilicium kamen unterschiedliche Erweiterungen der INAA zum Einsatz [8]. Unter anderem wurde versucht, ein Leitelement zu bestimmen, über welches auf die Konzentration anderer Elemente geschlossen werden kann [7]. Durch die Erforschung eines kostengünstigen Herstellungsverfahrens für Solarsilicium wurde am Fraunhofer ISE die sogenannte Gerichtete Erstarrung etabliert, wodurch sich der Fokus des Projekts auf diese Kristallisationsmethode richtete. Die Aufreinigung und Kristallisation mit Gerichteter Erstarrung bildet einen Teil eines Herstellungsverfahrens, welches verglichen mit anderen Herstellungsmethoden von Solarsilicium, mit einem geringeren Energieaufwand verbunden ist (s. Kapitel 1.2). Auch die Untersuchung weiterer Aufreinigungsverfahren, wie dem HCl-Gettern sowie Abscheideverfahren, wie beispielsweise die Abscheidung von Siliciumgranulat im Wirbelbettverfahren (Fluidized Bed), bildeten einen Schwerpunkt des Projekts. Die Verteilung der 3d-ÜM in auf diese Weise produziertem und gereinigtem Silicium wurde zum Hauptthema der Kooperation. Als weitere Aspekte kam die Analyse der Dotierstoffe Bor und Phosphor hinzu, welche beide nicht mit den klassischen Messmethoden der INAA analysierbar sind. Die Prompt-Gamma-Aktivierungsanalyse (PGAA) wurde als Erweiterung zur Bor- und Wasserstoffmessung unerlässlich. Die Analyse von Solarsilicium mittels Massenspektroskopie und INAA als gegenseitige Ergänzung wurde ebenfalls begonnen und kann in der Zukunft fortgesetzt werden.

Die vorliegende Arbeit bildet vorerst den Abschluss des Solarprojekts auf Seiten der Universität Mainz. Sie beschäftigt sich traditionell mit der Analyse der 3d-Übergangsmetalle in Silicium für die Photovoltaik und stellt darüber hinaus eine Ergänzung der INAA zur Phosphoranalyse vor.

1.2 Entwicklung der Solarzellenforschung

Die Forschung zur Herstellung von Solarzellen hat eine lange Historie, in welche sich das Solarprojekt und auch diese Arbeit eingliedern. Um die Zielsetzung der Arbeit im Kontext der Solarzellenherstellung zu verstehen, folgt eine kurze Beschreibung der Entwicklungsgeschichte, der wichtigsten Problemstellungen und der aktuellen Herausforderungen.

Bereits 1839 entdeckte BECQUEREL den photovoltaischen Effekt, welcher die Energiegewinnung aus absorbiertem Licht in Halbleitern beschreibt (s. Kap. 2). Für die theoretische Erklärung des photoelektrischen Effekts, welcher die Grundlage des photovoltaischen Effekts bildet, erhielt A. EINSTEIN 1905 den Nobelpreis für Physik [9]. Erst 1954 lieferte R. L. CUMMEROW eine Abhandlung über den photovoltaischen Effekt in p-n-Übergängen und D. M. CHAPIN ET AL. eine der ersten Publikation zu Solarzellen auf Basis von kristallinem Silicium (c-Si) mit einem Wirkungsgrad von 6 % [10] [11]. CHAPIN postulierte eine deutliche Verbesserung des Wirkungsgrades durch reinere Grundmaterialien und optimierte Herstellungstechniken. Zu diesem Zeitpunkt dienten die Photovoltaikanlagen ausschließlich Weltraumzwecken. SHOCK-

LEY und QUEISSER berechneten 1961 die maximal erreichbare Effizienz einer Siliciumsolarzelle zu 26 %, die höchsten erreichten Effizienzen lagen mittlerweile bei 14 % [12]. Die terrestrische Anwendung der Photovoltaik begann in den 70er Jahren im Zuge der Erdölkrise [13]. Obwohl sie für eine alternative Stromgewinnung lange als zu teuer galt, erlebte die Photovoltaik ein stetiges Wachstum. Unter anderem auch durch die Wiederentdeckung von multikristallinem Silicium (mc-Si) als Halbleiter in der Solarzelle 1977 von H. FISCHER⁴ konnten die Produktionskosten der Solarmodule deutlich gesenkt werden [15] [14].

Dennoch blieb eine der wichtigsten Anforderungen die nach höherer Effizienz und besserer Wirtschaftlichkeit [16]. Hierbei spielte die Reinheit des verwendeten Siliciums eine wichtige Rolle: Einerseits kann eine höhere Effizienz durch eine Erhöhung des Reinheitsgrads im Silicium erzielt werden. Auf der anderen Seite ist die Herstellung von sehr reinem Silicium mit hohem Energieaufwand und Kosten verbunden. Abhängig von den verunreinigenden Elementen können Solarzellen auch mit Silicium geringerer Reinheit hohe Effizienzen erzielen [17], was die Verwendung des sogenannten Solar Grade Silicon (SoG-Si) für die Photovoltaik möglich macht. Gegenüber dem Electronical Grade Silicon (EG-Si) für die Halbleiterindustrie, welches eine Reinheit von 99,999999 % (Neun-Neuner-Si) aufweist, liegt das SoG-Si bei 99,99999 % (Sieben-Neuner-Si) [18] [19]. Rohsilicium oder Metallurgical Grade Silicon (MG-Si) hat eine Reinheit von 98 % [19] und wird traditionell durch das Siemensverfahren [19] zu SoG-Si aufgereinigt. Das Siemensverfahren beinhaltet das sehr energieintensive Überführen des MG-Si in gasförmiges Trichlorsilan und anschließende Abscheidung als SoG-Si.⁵ Besonderer Schwerpunkt bei den Aufreinigungsverfahren liegt in der Verringerung der Konzentration an 3d-Übergangsmetallen wie Cobalt, Eisen, Chrom und Nickel, welche von Natur aus im Rohsilicium enthalten sind. Diese wirken sich schädlich auf die spätere Effizienz der Solarzelle aus. Eine energie günstigere Alternative zum Siemensverfahren bietet das sogenannte „Processing of Upgraded Metallurgical Grade Silicon“ bei welchem die Gerichtete Erstarrung (s. Kap. 2) als Aufreinigungsmethode zum Einsatz kommt. Bei diesem Prozess wird zunächst unter anderem durch Gerichteter Erstarrung das Upgraded Metallurgical Grade Silicon (UMG-Si) mit einem Reinheitsgrad von 99,9999 % (Sechs-Neuner-Si) [19] hergestellt. Dieses Material wird danach erneut zu einem Kristallkörper verarbeitet, aus welchem direkt Wafer für Solarzellen gewonnen werden können. Am Fraunhofer ISE wird der zweite Prozessschritt, die Kristallisation mittels Gerichteter Erstarrung, erforscht. Durch die Gerichtete Erstarrung wird hauptsächlich mc-Si produziert.

In neuerer Zeit spielt unter anderem auch der Dotierungstyp (s. Kap. 2) bei der Weiterentwicklung von Siliciumsolarzellen eine große Rolle. Ein Großteil der produzierten Solarzellen auf Siliciumbasis ist mit Bor dotiert (p-typ), eine Vielzahl von Publikationen weisen mittlerweile aber auf die Vorteile einer phosphordotierten (n-typ) Solarzelle hin [21] [22]. Nach der Publikation von FERREIRA kann n-dotiertes Silicium einen höheren Verunreinigungsgrad

⁴Bereits 1941 wurden erste Testzellen mit mc-Si aufgebaut, erreichten damals aber nur 1 % Effizienz, weshalb sich die Forschung zuerst auf c-Si konzentrierte [14].

⁵Um c-Si für die Halbleiterindustrie oder Photovoltaik zu erhalten, muss zusätzlich noch das Czochalski- oder Zonenschmelzverfahren (Floatzone) [20] angewendet werden, wodurch es energetisch gesehen noch weit aus ineffizienter für Solarzellen ist

bei gleichbleibender Effizienz der Solarzelle aufweisen, was wiederum eine kostengünstigere Herstellung ermöglichen würde. Bei ähnlichem Verunreinigungsgrad könnte entsprechend eine höhere Effizienz erzielt werden.

Aktuell produzierte Solarzellen auf c-Si-Basis erreichen einen Wirkungsgrad von 25 %, für mc-Si liegt die Spitze bei 20,8 % (Abb. 1.2) [23]. Die Entwicklung der Solarzelle beinhaltet auch immer wieder die Erforschung neuer Techniken und Substanzen für eine optimale Lichtabsorption oder erweiterte Anwendungsbereiche. Durch die Kombination mehrerer Solarzellen unterschiedlicher oder gleicher Materialien kann beispielsweise ein breiteres Spektrum des Sonnenlichts absorbiert werden. Diese Tandemsolarzellen (englisch: Multijunction Cells) erlangen zur Zeit mit über 40 % die höchsten Effizienzen (Abb. 1.2) [24] [25]. Eine weitere Neuentwicklung sind die organischen Solarzellen, welche nicht auf Basis eines anorganischen Materials produziert werden, sondern Kohlenstoffverbindungen nutzen. Organische Solarzellen bieten besonders durch ihre Flexibilität und Transparenz mechanische Vorteile, da somit weitere Einsatzmöglichkeiten erschlossen werden können [16]. Auch wenn eine energieeffiziente Herstellungsweise für die organische Photovoltaik spricht, werden aktuell nur Wirkungsgrade von 11,5 % erreicht (Abb. 1.2) [23]. Ein großer Hoffnungsträger der Photovoltaikforschung ist das Material Perowskit. Durch die Kombination von organischen und anorganischen Teilen ($(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{MX}_{3-x}\text{Y}_x$ M=Pb oder Sn; X,Y=I, Br, Cl) konnte in gerade einmal fünf Jahren Forschungszeit über 15 % Effizienz erzielt werden (Abb. 1.2) [26]. Dieser ungewöhnlich rasante Anstieg veranlasste das Fachmagazin Science die Technologie der Perowskit-Solarzellen 2013 unter die „Top 10 Breakthroughs of the year“ zu wählen [27]. Die Herstellung ist sowohl kosten- als auch energie günstig. Eine wichtige Forschungsrichtung in dieser neuen Technik ist es, den nicht unbedeutenden Bleianteil im anorganischen Material des Perowskits durch weniger giftige Elemente zu ersetzen. Auch die Verbesserung der Langzeitstabilität von Perowskit Solarzellen bildet eine Grundlage der aktuellen Forschung [28]. Als besonders aussichtsreich wird allerdings eine mögliche Verbindung der Siliciumsolarzellen mit Perowskit gehandelt, da sich deren Absorptionsspektren komplementieren und somit ein großer Wellenlängenbereich des Lichts genutzt werden könnte [28] [29].

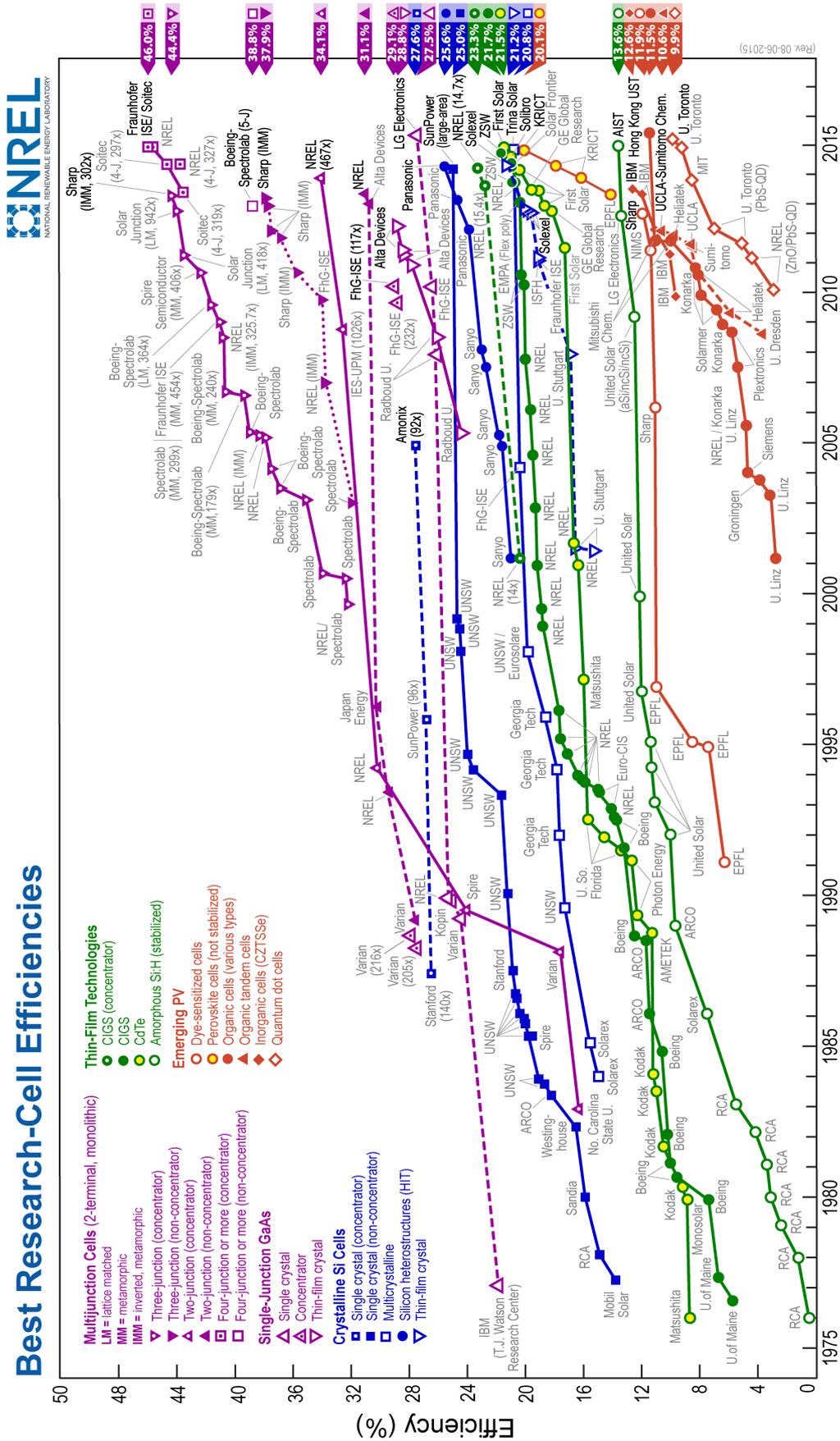


Abbildung 1.2: Entwicklung der maximal gemessenen Effizienzen unterschiedlicher Photovoltaiksysteme seit 1975. (This plot is courtesy of the National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO. [30])

1.3 Ziel der Arbeit

Basierend auf den vorab dargestellten Fragestellungen der Photovoltaikforschung auf Siliciumbasis wurden die Ziele dieser Arbeit formuliert. In Verbindung mit der Doktorarbeit von C. STIEGHORST [31] ist das übergreifende Hauptziel, eine quantitative Analyse der wichtigsten Elemente in der Solarsiliciumproduktion mittels Anwendungen der INAA zu ermöglichen. Dazu gehören die 3d-ÜM Cobalt, Eisen, Chrom und Nickel sowie die Dotierstoffe Phosphor und Bor.

Als präzise und sensitive Methode ist die Analyse der 3d-ÜM mittels INAA bereits gut etabliert [32], weshalb sich in diesem Teil der Arbeit überwiegend Fragen zur Gerichteten Erstarrung als Kristallisationsmethode stellen. Das Ziel ist somit die Bestimmung der Verteilung von 3d-ÜM in mehreren kompletten Siliciumblöcken nach der Gerichteten Erstarrung. Besonders horizontale und vertikale Konzentrationsprofile in den Siliciumblöcken sollen untersucht werden. Erste Fragen beschäftigen sich mit der Verteilung der 3d-ÜM während der Kristallisation unter verschiedenen Gesichtspunkten. Unter anderem werden unterschiedlich dotierte Siliciumblöcke und die Verwendung verschiedener Ausgangsmaterialien untersucht. Um darüberhinaus eine gute Vorhersage zum Ergebnis eines Experiments treffen zu können, werden am Fraunhofer ISE Simulationen zur Verteilung der 3d-ÜM während der Erstarrung errechnet. Diese zu validieren ist eine weitere Aufgabe der INAA-Messungen. In Bezug auf die Analysemethode stellt sich die Herausforderung, besonders niedrige Nachweisgrenzen zu erzielen. Ebenfalls untersucht wird die Problematik von Oberflächenkontaminationen, welche während der Probenvorbereitung und Bestrahlung in die Probe eingetragen werden können.

Phosphor ist, wie bereits erwähnt, in der Solarindustrie mittlerweile ein populärer Dotierstoff. Aus diesem Grund rückt die Phosphoranalyse in Silicium mehr ins Blickfeld und stellt das zweite große Thema dieser Arbeit dar. Klassische quantitative Nachweise von Phosphor, wie beispielsweise die Photometrie über einen tiefblauen Antimon-Phosphor-Molybdatkomplex, basieren in der Regel auf nasschemischen Fällungsreaktionen von Orthophosphat (PO_4^{3-}). Eine phosphorhaltige Siliciumprobe muss dementsprechend zuerst aufgelöst und das enthaltene Phosphor vollständig in Phosphat überführt und abgetrennt werden. Diese Schritte können unter Umständen zu einem ungewollten Phosphoreintrag aus anderen Reagenzien führen und gestalten sich häufig kompliziert, da zum Auflösen des Siliciums hochtoxische Flußsäure verwendet werden muss. Eine instrumentelle Messmethode, welche zusätzlich die erforderliche Nachweisgrenze von mindestens $0,1 \text{ ppm}_w$ erreicht, wäre deutlich von Vorteil. Grundsätzlich wird die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) instrumentell und auch mit sehr niedrigen Nachweisgrenzen durchgeführt. Für die Phosphoranalyse stellt sich allerdings ein anderes Problem: Das einzige durch Neutroneneinfang entstehende Radionuklid ^{32}P ist ein reiner β -Strahler, was die klassische γ -Spektroskopie der INAA unmöglich macht.

Die Entwicklung einer neuen Messapparatur zur Bestimmung der Phosphorkonzentration in Silicium stellt deshalb den zweiten Teil dieser Arbeit. Hierdurch soll eine quantitative Analyse von Phosphor in Solarsilicium ermöglicht werden. Als konkrete Aufgabenstellung muss

zunächst eine Eliminierung anderer β -Strahler theoretisch durchdacht und realisiert werden, da diese durch die kontinuierlichen β -Spektren die Quantifizierung des Phosphors stören. Zusätzlich zu berücksichtigen, ist die aus der Siliciummatrix selbst resultierende Phosphorkonzentration, da über eine durch Neutroneneinfang ausgelöste Reaktionskette ^{32}P aus Silicium gebildet wird (Abb. 1.3). Die Produktionsrate dieses zusätzlich generierten ^{32}P hängt stark von den Bestrahlungsbedingungen ab, weshalb die Bestimmung der Nachweisgrenze unter verschiedenen Bedingungen ein weiteres Ziel ist.

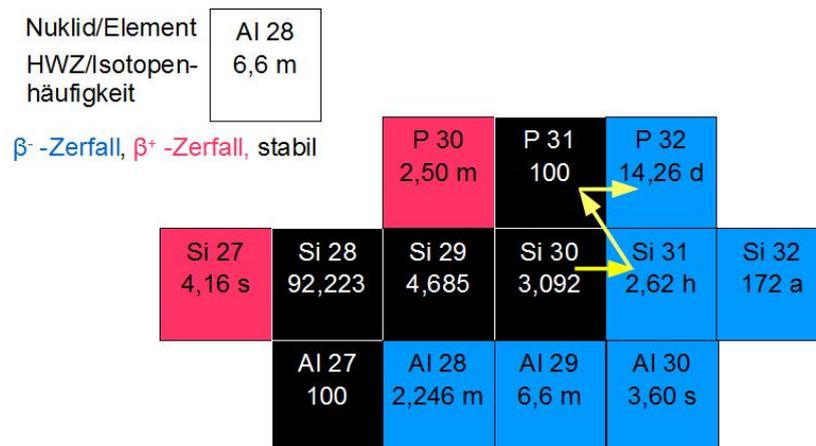


Abbildung 1.3: Ausschnitt aus der Karlsruher Nuklidkarte (nach [33]), gelbe Pfeile zeigen die Reaktionskette von ^{30}Si zu ^{32}P

Die Boranalysen wurden in der Doktorarbeit von C. STIEGHORST mittels PGAA durchgeführt mit dem Vorhaben, unterschiedliche Siliciumproben und das für die gerichtete Erstarrung nötige Tiegelssystem zu charakterisieren [31].

Zusammenfassend können das folgende Hauptziel und die Unterziele formuliert werden:

Instrumentelle Analyse der 3d-ÜM und Dotierstoffe in Solarsilicium mittels Methoden der Neutronenaktivierung

- Analyse der 3d-ÜM mittels γ -Spektroskopie
- Aufbau und Anwendung eines Detektorsystems zur Analyse von Phosphor mittels β -Spektroskopie
- Analyse von Bor mittels PGAA (C. STIEGHORST)

1.4 Aufbau der Arbeit

Diese Arbeit ist aufgebaut aus einem Theorieteil, einem experimentellen Überblick und einem Ergebnisteil, welcher in Ergebnisse der Qualitätssicherung und Analyse von Solarsilicium gegliedert ist.

In **Kapitel 2** wird der theoretische Hintergrund von Solarsilicium in der Photovoltaik erläutert. Wie sich der Aufbau des Siliciumgitters auf die Solarzelle auswirkt und welche Probleme

durch die 3d-ÜM auftreten, wird in diesem Teil der Arbeit ausführlich beschrieben.

Die Gerichtete Erstarrung wird als Aufreinigungsmethode für Solarsilicium den wichtigsten Ansprüchen gerecht, wie **Kapitel 3** zeigen wird.

Für die komplette Analyse des Siliciums kamen verschiedene Anwendungen der INAA zum Einsatz. In **Kapitel 4** zur NAA folgt eine ausführliche Beschreibung der γ - und β -Spektroskopie, welche in dieser Arbeit verwendet wurden. Der Teil zur β -Spektroskopie gibt noch einmal einen Einblick in verschiedene Phosphoranalysen mittels INAA und beschreibt die Überlegungen zu der entwickelten Messmethodik.

Ein Flussdiagramm zu Beginn von **Kapitel 5** zeigt den kompletten experimentellen Ablauf aus Probenvorbereitung am Fraunhofer ISE, Bestrahlungen, Probenbearbeitung und Messungen. Grundlegend für die Ergebnisse der Arbeit sind die durchgeführten Bestrahlungen und der Aufbau des Phosphordetektors. Zur Quantifizierung des Phosphors waren Simulationen des Detektors mit GEANT4⁶ nötig, welche in diesem Kapitel ebenfalls vorgestellt werden.

Zu einer analytischen Messung gehört immer eine Überprüfung der Messergebnisse, welche nach dem experimentellen Vorgehen in **Kapitel 6** gezeigt wird. Von besonderer Bedeutung sind hier die Flussmonitore aus den Bestrahlungen und der Vergleich zwischen Simulation und Messung am Phosphordetektor.

Die mittlerweile traditionelle Analyse der 3d-ÜM lieferte in dieser Arbeit interessante Ergebnisse. Ein Vergleich mit Simulationen vom Fraunhofer ISE brachte eine gute Validierung der gemessenen Werte. Auch widersprüchliche Daten konnten in einem zweiten Analysezyklus erfolgreich erklärt werden. Der Vergleich mit anderen mathematischen Modellen wird in **Kapitel 7** ergänzend durchgeführt.

Mithilfe von zwei Bestrahlungen am TRIGA Mainz und einer am Münchner Forschungsreaktor sollte die Nachweisgrenze zur Phosphorbestimmung ermittelt und eine Quantifizierung ermöglicht werden. Wie gut dies gelungen ist, wird in **Kapitel 8** verdeutlicht.

Eine **Zusammenfassung** am Ende stellt noch einmal alle Ergebnisse und Zusammenhänge heraus. Außerdem werden ein **Ausblick** und Vorschläge für weitere Experimente gegeben.

⁶GEANT4 ist ein für die Nuklearphysik entwickeltes Simulationsprogramm. Ausführliche Beschreibungen sind unter [34] zu finden.

2 Theoretischer Hintergrund zu Solarsilicium in der Photovoltaik

Dieses Kapitel behandelt zuerst den Aufbau des Siliciumgitters und die Möglichkeiten zum Einbau von Fremdatomen. Fremdatome sind bereits im Rohsilicium enthalten, oder können durch die Verarbeitung eingebracht werden. Sie wirken sich unterschiedlich auf die spätere Effizienz der Solarzelle aus. So sind Bor und Phosphor bis zu einem gewissen Grad erwünscht, während alle 3d-ÜM negative Auswirkungen haben, welche allerdings in der Stärke variieren. Die Ursache für diese Effekte wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels beschrieben. Thematisiert werden dabei neben dem Aufbau der Verunreinigungen im Bändermodell auch die Auswirkungen der Rekombination auf die Lebensdauer von Elektronen und Löchern im Silicium.

2.1 Aufbau des Siliciumgitters

Der Aufbau eines kristallinen Festkörpers folgt einer periodischen Anordnung der Atome, dem Kristallgitter, mit Gitterlücken von tetraedrischer oder oktaedrischer Form. Diese können durch das gitterformende Element bereits ganz oder teilweise besetzt sein. Silicium kristallisiert in der sog. Diamantstruktur, einem kubisch-flächenzentrierten Aufbau mit abwechselnd besetzten Tetraederlücken (Abb. 2.1). Die Si-Atome sind somit alle tetraedrisch koordiniert.

Wird das Kristallgitter zum Beispiel aus einer Schmelze durch Erstarrung aufgebaut, kann es zu Defekten wie fehlenden Gitteratomen (Gitterlöcher) oder den Einbau von Fremdatomen (Störstellen) kommen. Für Fremdatome wird zwischen substituierendem (ein Siliciumatom ersetzend) oder interstitiellem (eine Gitterlücke besetzend) Einbau unterschieden (Abb. 2.1). Der substituierende Einbau von Elementen wird zur Dotierung von Halbleitern genutzt, indem Elemente benachbarter Hauptgruppen in das Kristallgitter eingebracht werden. Elemente einer höheren Hauptgruppe als das Grundelement (Donatoren) besitzen ein weiteres Valenzelektron und führen somit zu einem zusätzlichen Elektron im Kristallgitter (n-dotiert). Elemente der niedrigeren Hauptgruppe (Akzeptoren) liefern ein unbesetztes Orbital (Loch) (p-dotiert), da sie ein Valenzelektron weniger aufweisen. Für die Dotierung von Silicium kommen am häufigsten die Elemente Phosphor und Bor zum Einsatz. Verunreinigungen wie die 3d-ÜM bauen sich während der Kristallbildung überwiegend auf Zwischengitterplätzen ein. [35] [20]

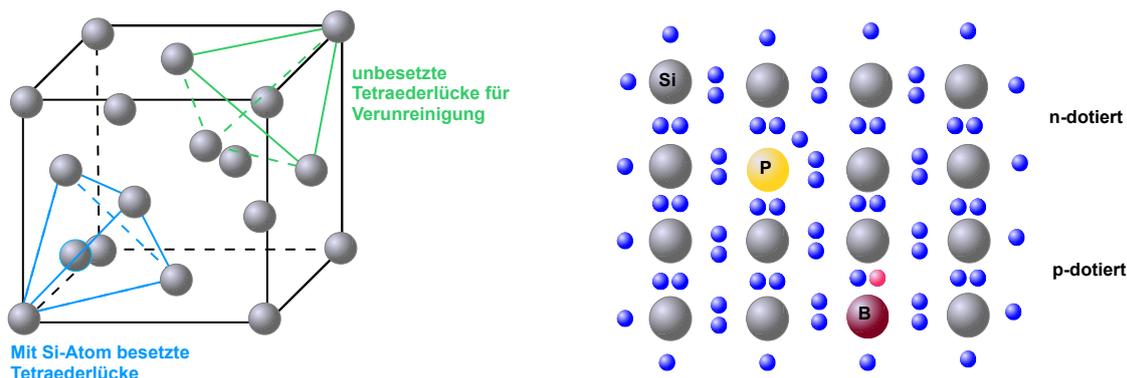


Abbildung 2.1: Links: Diamantstruktur mit Tetraederlücken, rechts: Substitutioneller Einbau der Dotierstoffe, blaue Kugeln symbolisieren Elektronen, rote Kugeln Löcher. Durch Phosphor wird ein zusätzliches Elektron geliefert, durch Bor ein Loch.

Im Bändermodell betrachtet besitzt das reine Siliciumgitter bei Raumtemperatur eine Bandlücke (E_g) von 1,124 eV [36], in welche durch Fremdatome Orbitale mit Energieniveaus innerhalb der Bandlücke eingebracht werden können. Dotierstoffe erzeugen in der Regel mit Elektronen bzw. Löchern besetzte Energieniveaus nahe des Leitungs- bzw. Valenzbandes (flache Störstellenniveaus), wodurch bereits niedrige Temperaturen ausreichen um, verglichen zum reinen Halbleiter, eine höhere Anzahl an Ladungsträgern zu generieren. Verunreinigungen durch 3d-ÜM führen zu sogenannten tiefen Störstellenniveaus, welche einen großen Abstand zur Bandkante haben [37] [38]. In Solarsilicium finden sich vor allem die 3d-ÜM Cobalt, Eisen, Chrom und Nickel [39].

Zusätzlich zu den Einbaumechanismen gibt es für die Fremdatomen beim Aufbau aus der flüssigen Phase noch die Möglichkeit der Präzipitatbildung, sobald die maximale Löslichkeit eines Elements in Silicium überschritten wird [40]. Für die Metalle Ti bis Ni formen sich Silicide der Zusammensetzung MSi_2 und Cu bildet Cu_3Si [41].

2.2 Funktionsweise der Photovoltaik

Das Funktionsprinzip einer Siliciumsolarzelle beruht auf dem photovoltaischen Effekt in einem p-n-Übergang. Der photovoltaische Effekt tritt auf, wenn ein Lichtquant (Photon) auf ein Halbleitermaterial trifft, an welches ein elektrisches Feld angelegt ist. Er beschreibt somit die Umwandlung von Licht in elektrische Energie mittels Halbleitern. Diesem Prinzip liegt der innere photoelektrische Effekt zugrunde. Dieser beschreibt die Bildung von Elektron-Loch-Paaren unter Bestrahlung in einem Halbleiter¹. Durch die zugeführte Energie eines Lichtquants wird ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband befördert und hinterlässt im Valenzband ein Loch. Die entstehenden Ladungsträger bewegen sich in einem angelegten elektrischen Feld in entgegengesetzter Richtung durch den Halbleiter. Mittels angebrachten

¹Der äußere photoelektrische Effekt (meistens nur photoelektrischer Effekt) beschreibt das Herauslösen eines Elektrons aus einer Halbleiter- oder Metalloberfläche, sobald das einfallende Licht die Bindungsenergie überschreitet.

Kontakten kann ein Strom fließen und von außen abgegriffen werden.

Das elektrische Feld kann in Halbleitern durch einen p-n-Übergang erzeugt werden. Trifft eine n-dotierte Schicht eines Halbleiters auf eine p-dotierte Schicht, wandern die jeweils überwiegend vorhandenen Ladungsträger (Majoritäten) in das entgegengesetzt dotierte Material. In diesem können sie sich wiederum mit den vorhandenen Ladungsträgern zusammenfügen (Rekombination). Durch die im Siliciumgitter festsitzenden ionisierten Donatoren und Akzeptoren baut sich an der p-n-Grenzschicht entsprechend eine negative bzw. positive Raumladung auf. Bei Bildung eines Elektron-Loch-Paares durch Sonneneinstrahlung wird das Elektron in die positive Raumladungszone (RLZ), das Loch in die negative Raumladungszone abgeführt, wodurch eine von außen abgreifbare Spannung entsteht (Abb. 2.2). [20] [42]

Abbildung 2.2 zeigt den schematischen Aufbau einer Wafersolarzelle. Zur besseren Lichtausbeute ist am oberen Teil des Halbleitermaterials eine Antireflexschicht aus Siliciumnitrid, Siliciumdioxid oder Titandioxid aufgebracht. Sie verleiht der Solarzelle die meistens dunkelblaue Farbe. Der Frontkontakt besteht aus einem dünnen Gitter, um das Licht möglichst ungehindert hindurch zu lassen, der Rückkontakt ist ganzflächig. Im Falle einer auf p-typ Silicium basierenden Solarzelle ist die n-dotierte Schicht in der Regel nicht dicker als $1\ \mu\text{m}$ damit sie von dem Licht vollständig durchdrungen werden kann [43]. Die p-dotierte Schicht verleiht der Solarzelle ihre Stabilität und ist bis zu $200\ \mu\text{m}$ dick [20].

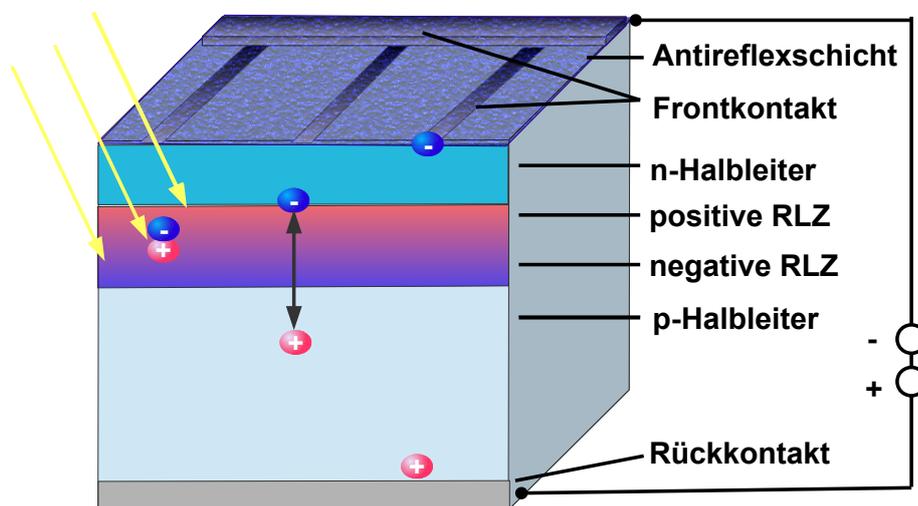


Abbildung 2.2: Aufbau und Funktionsweise einer Solarzelle. Von links nach rechts erfolgt der im Text beschriebene Ablauf zur Stromgewinnung von Induktion der Ladungsträger durch Lichteinfall, über Trennung der Ladungsträger bis zum Erreichen der Kontakte. Blaue Kugeln symbolisieren Elektronen, rote Kugeln Löcher.

2.3 Beschränkung der Ladungsträgerlebensdauer durch Rekombination

Eine wesentliche Voraussetzung für eine hohe Effizienz der Solarzelle ist eine ausreichende Diffusionslänge der Ladungsträger im Silicium. Elektronen und Löcher, die außerhalb der Raumladungszonen entstehen, können nur zur Stromgewinnung beitragen, wenn sie das elektrische Feld der Raumladungszonen erreichen [44]. Mit einer größeren Diffusionslänge können somit mehr Ladungsträger genutzt werden. Die Diffusionslänge (L_D) ist definiert als die mittlere Strecke, die ein Ladungsträger innerhalb seiner Lebensdauer zurücklegt [20], und wird durch Formel (2.1) ausgedrückt.

$$L_D = \sqrt{D_L \cdot \tau} \quad (2.1)$$

D_L Diffusionskoeffizient der Ladungsträger

τ Ladungsträgerlebensdauer

In kristallinem Silicium werden Diffusionslängen bis deutlich über $1000 \mu\text{m}$ erreicht, was einem Vielfachen der üblichen Waferdicke für Solarzellen entspricht. Beeinträchtigt wird die Ladungsträgerlebensdauer (τ) von der Rekombination, d.h. dem erneuten Zusammentreffen von Loch und freiem Elektron. Sie entspricht deshalb dem Verhältnis von generierten Ladungsträgern (Δn) zur Rekombinationsrate (R) [44] und kann nach Formel (2.2) [20] beschrieben werden:

$$\tau = \frac{\Delta n}{R}. \quad (2.2)$$

Die Rekombinationsrate gibt an, wieviele Ladungsträger pro Zeitintervall miteinander rekombinieren. Die treibende Kraft hinter der Rekombination ist die Wiederherstellung eines thermischen Gleichgewichts der Ladungsträgerverteilung, welche nach der zusätzlichen Generierung von Elektron-Loch-Paaren folgt. Nach der Anregung eines Elektrons vom Valenz- in das Leitungsband, fällt dieses zuerst innerhalb des Leitungsbandes auf das geringste Energielevel zurück. Innerhalb des Valenzbandes wird das entstandene Loch auf das höchste Energielevel gebracht, da die übrigen Elektronen die niedrigeren Energiezustände einnehmen. Diese Prozesse führen zu einem thermischen Intra-bandgleichgewicht. Um ein thermisches Gleichgewicht zwischen den Bändern zu erreichen (Interbandgleichgewicht), muss das Elektron mit einem Loch im Valenzband rekombinieren.

Insgesamt gibt es drei verschiedene Arten der Rekombination, von welchen die zwei relevantesten in Abbildung 2.3 mit dem Bändermodell im Orts- und Impulsraum verdeutlicht werden. Die direkte, strahlende Rekombination erfolgt durch das Zurückfallen eines Elektrons vom Leitungsband in ein im Valenzband befindliches Loch unter Abgabe eines Photons. Aufgrund des Impulserhaltungssatzes setzt diese Art der Rekombination voraus, dass sowohl die Orts-, als auch die Impulsmaxima von Valenz- und Leitungsband übereinstimmen. Ist dies, wie im indirekten Halbleiter (Abb. 2.3), nicht der Fall, müssen für eine Rekombination zusätzlich Phononen (Gitterschwingungen) mit passendem Impuls angeregt oder aufgenommen

men werden. Die strahlende Rekombination weist durch diesen Photon-Phonon-Prozess im indirekten Halbleiter Silicium eine entsprechend niedrigere Wahrscheinlichkeit auf. Durch die zusätzlichen Energieniveaus der Störstellen kann wiederum Störstellenrekombination (SRH-Rekombination [45]) eintreten, bei welcher das Elektron zuerst vom Leitungsband auf ein freies Energieniveau in der Bandlücke fällt und dann mit einem Loch im Valenzband rekombiniert. Die Fremdatome können durch ihre andersartige Kopplung mit dem Gitter Energie und Impuls aufnehmen, ohne Gitterschwingungen anzuregen. Diese Rekombination läuft ohne Aussendung eines Lichtquants ab. Die gesamte Rekombinationsrate wird deshalb im indirekten Halbleiter durch die Störstellenrekombination dominiert. [46]

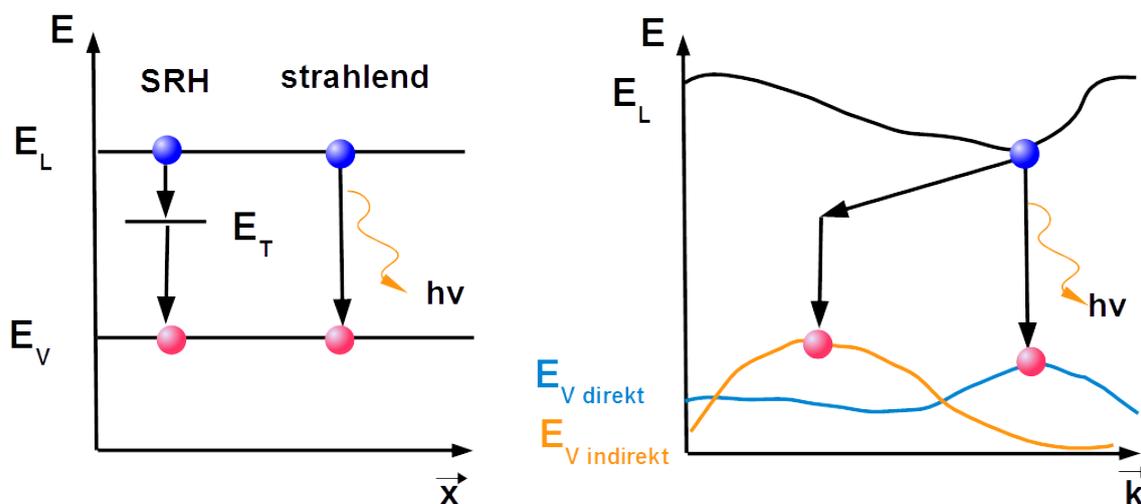


Abbildung 2.3: Links: Darstellung der strahlenden und SRH-Rekombination im Ortsdiagramm. Rechts: Strahlende Rekombination im direkten Halbleiter (blaues E_V) im Impulsraum, Rekombination im indirekten Halbleiter (gelbes E_V) unter Zuhilfenahme eines Phonons. (Nach [47]) Blaue Kugeln symbolisieren Elektronen, rote Kugeln Löcher.

Die dritte Art der Rekombination ist die Auger-Rekombination, welche über einen Dreiteilchen-Prozess abläuft. Bei dieser gibt ein im Leitungsband befindliches Elektron seine Energie an ein anderes Elektron ab, wodurch es in das Valenzband zurückfällt. Das im Leitungsband verbleibende Elektron kann entweder die Kristalloberfläche verlassen, oder wird auf ein höheres Energieniveau gehoben, von welchem es durch Anregung von Phononen wieder relaxiert. [20]

Die Energielevel der einzelnen Fremdelemente, welche besonders für die SRH-Rekombination eine große Rolle spielen, besitzen unterschiedliche Wirkungsquerschnitte für den Einfang von Elektronen (σ_e) oder Löchern (σ_h), weshalb die Auswirkung auf die Effizienz zwischen den Dotierungstypen variiert [48].

Um die Auswirkung spezieller Verunreinigungen auf die Ladungsträgerlebensdauer abschätzen zu können, entwickelten SCHOCKLEY, READ und HALL im sogenannten SRH-Model eine

Formel (2.3), um die Rekombinationsrate im indirekten Halbleiter abhängig von der Konzentration sowie dem Energieniveau der Verunreinigung berechnen zu können [45] [49] [50]:²

$$R = \nu_{th}\sigma N_t \cdot \frac{n_h n_e - n_i^2}{n_e + n_h + 2n_i \cosh\left(\frac{E_T - E_M}{kT}\right)}. \quad (2.3)$$

R	Rekombinationsrate
ν_{th}	thermische Geschwindigkeit
σ	Einfangquerschnitt von Ladungsträgern
N_t	Anzahl Störstellenatome
n_e, n_h	Ladungsträgerkonzentration
n_i	intrinsische Ladungsträgerkonzentration
E_T	Energieniveau der Verunreinigung
E_M	Energieniveau der Bandlückenmitte

Aus Formel (2.3) ist erkennbar, dass die treibende Kraft zur Rekombination oder Generation der Term $(n_h n_e - n_i^2)$ ist, also die Abweichung von der Ausgangskonzentration (n_{h0}, n_{e0}) , da $n_i^2 = n_{h0} \cdot n_{e0}$ [45] [20]. Die Rekombinationsrate ist zusätzlich direkt proportional zur Anzahl der Verunreinigungen (N_t). Der Cosinushyperbolicus im Nenner wird größer, je weiter das zusätzliche Energielevel (E_T) von der Bandmitte entfernt liegt, was den gesamten Bruch und somit die Rekombinationsrate verkleinert [50]. Dies zeigt, dass sich besonders Energielevel in der Bandmitte, wie beispielsweise durch die 3d-ÜM, auf die Rekombination auswirken, während die Dotierstoffe bei gleicher Konzentration einen vergleichsweise geringen Beitrag leisten.

Präzipitate haben ebenfalls durch Begünstigung von Rekombinationen einen Einfluss auf die Diffusionslänge der Ladungsträger. Hierbei ist allerdings besonders die Größenverteilung und die Dichte des Präzipitats relevant. Große Ansammlungen der Präzipitate an einer Stelle des Siliciumgitters haben beispielsweise in der Regel einen geringeren Effekt als mehrere kleine, über das Gitter verteilte, Präzipitate. In den meisten Fällen wirken sich die Präzipitate weniger stark aus, als die entsprechenden gelösten Verunreinigungen im Siliciumgitter. Zusätzlich kann die Verteilung der Präzipitate im Ingot durch die Gerichteten Erstarrung variiert und optimiert werden, so dass die Auswirkung auf die Ladungsträgerlebensdauer möglichst gering ist. [52] [41]

Fazit

Zusammenfassend geht aus diesem Kapitel hervor, dass besonders die 3d-ÜM sowie die Dotierstoffe für die Solarindustrie von Bedeutung sind. Die Dotierstoffe ermöglichen zusätzliche Ladungsträger und sorgen in der Solarzelle für die nötige Raumladungszone. Eine zu hohe Konzentration an Dotierstoffen würde allerdings das Siliciumgitter aufgrund ihres substitutionellen Einbaus instabiler machen. Die 3d-ÜM haben eine effizienzmindernende Wirkung, da sie im wesentlichen zur Rekombination der Ladungsträger beitragen. Die Rekombination ver-

²Zur leichteren Interpretation wurden vereinfacht gleiche Einfangquerschnitte für Elektronen und Löcher angenommen [20]. Ausführliche Herleitungen der Formel finden sich in der Literatur [20] [51].

ringert die Lebensdauer der freien Elektronen und Löcher im Silicium, wodurch diese die Kontakte der Solarzelle nicht mehr erreichen können. Die Analyse in dieser Arbeit ist in der Folge hauptsächlich auf einige Elemente der 3d-ÜM und die Dotierstoffe konzentriert (s. Kap. 4). Ein Herstellungsprozess von Silicium für die Photovoltaik sollte deshalb Aufreinigungs- und Kristallisationsmethoden enthalten, welche die Konzentration der 3d-ÜM möglichst verringern, und eine präzise Zugaben der Dotierstoffe in gewünschter Konzentration ermöglichen. Eine dieser Methoden wird im nächsten Kapitel vorgestellt.

3 Aufreinigungsprozesse bei der Gerichteten Erstarrung von Silicium

Die Gerichtete Erstarrung wird in einigen Herstellungsprozessen von Solarsilicium zur Aufreinigung und Kristallisation eingesetzt. Sie entspricht den im vorherigen Kapitel angesprochenen Anforderungen, da durch sie speziell die 3d-ÜM verringert werden. Während der gerichteten Erstarrung laufen zwei physikalische Prozesse ab, zum einen die Segregation und zum anderen die Diffusion. Das folgende Kapitel geht ausführlicher auf diese beiden Prozesse ein und erläutert deren Auswirkung auf den resultierenden Siliciumblock.

3.1 Gerichtete Erstarrung am Fraunhofer ISE

Der Begriff der Gerichteten Erstarrung wurde erstmals von G.BATTY verwendet und beschreibt die dem Wärmefluss entgegengesetzte Erstarrung eines Gusskörpers. Nach formaler Definition liegt eine Gerichtete Erstarrung dann vor, wenn von zwei beliebigen benachbarten Punkten ($P1$ und $P2$) auf der thermischen Mittellinie eines Gussstücks immer der der Erstarrungsfront nähere ($P1$) früher erstarrt als sein Nachbarpunkt ($P2$) [53]. Mit t_i als Erstarrungszeitpunkt des Punktes i folgt daraus Formel (3.1) [53].

$$t_{P2} - t_{P1} > 0 \quad (3.1)$$

Die Gerichtete Erstarrung ist aufgrund der physikalischen Eigenschaften der 3d-ÜM und Dotierstoffe in Silicium eine mittlerweile etablierte Methode zur Aufreinigung und Kristallisation von Silicium für die Photovoltaikanwendung [54] [55].



Abbildung 3.1: Schritte der gerichteten Erstarrung am Fraunhofer ISE (v.l.n.r.): Tiegelsystem mit Feedstock, VGF Ofen am Fraunhofer ISE, fertiger Si-Ingot (Bl68). (Die Bilder wurden bereitgestellt durch das Fraunhofer ISE.)

Am Fraunhofer ISE werden mit dieser Methode Ingots¹ aus multikristallinem Silicium verschiedener Größen hergestellt (Abb. 3.1). Dazu wird Siliciumgranulat unterschiedlicher Verunreinigungen, sogenanntes Feedstock, in einem beschichteten Tiegel geschmolzen und wieder erstarrt (Abb. 3.1). Die Erstarrung erfolgt gerichtet von unten nach oben, wobei die Kristallisation an mehreren Stellen startet, was zu einer multikristallinen Struktur führt. Das Verfahren wird in einem Vertical-Gradient-Freeze (VGF)-Ofen (Abb. 3.1) umgesetzt. Die Leistung der Heizplatten (Abb. 3.2) kann so eingestellt werden, dass nach dem Schmelzvorgang die Temperatur am Boden unter die Schmelztemperatur sinkt. Dadurch wird das Silicium in demselben Tiegel geschmolzen und verfestigt [56]. Im Gegensatz zum Bridgman-Verfahren, auf welchem dieses Vorgehen beruht, bleibt der Tiegel fest stehen. Durch die gezielte Zugabe von hochdotiertem Silicium in den Feedstock oder während der Erstarrung kann eine gewünschte Dotierung erreicht werden.

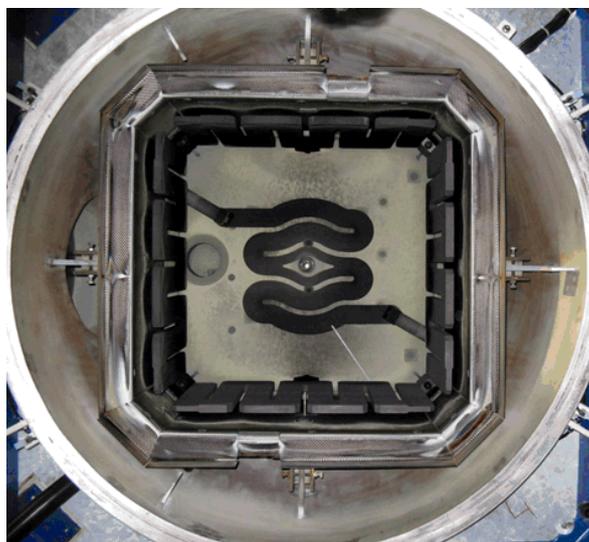


Abbildung 3.2: Sicht in den VGF Ofen am Fraunhofer ISE von unten. In der Mitte ist der Deckenheizer zu sehen, der Mantelheizer liegt an den Seiten. Darum befindet sich zur Isolierung die sogenannte Hotbox und dann der wassergekühlte Kessel. (Das Bild wurde bereitgestellt vom Fraunhofer ISE.)

3.2 Segregation während der Gerichteten Erstarrung

Die Aufreinigung des Siliciums von den 3d-ÜM beruht bei dieser Vorgehensweise auf dem physikalischen Prozess der Segregation, welcher die Verteilung von Fremdatomen, Verunreinigungen oder Einschlüssen, die sich aus der flüssigen Phase im Festkörper bilden, beschreibt. Befindet sich die Verteilung der Fremdatome eines Zweiphasensystems aus flüssiger und fester Phase mit konstanter Temperatur im Gleichgewicht, kann der Segregationskoeffizient (k) definiert werden (Formel (3.2)) [57].

¹Ingots bezeichnet hier einen Block aus Halbleitermaterial und wird ausschließlich in dieser Begriffsdefinition verwendet.

$$k = \frac{C_s}{C_l} \quad (3.2)$$

C_i Konzentration der Fremdatome in der festen (s) und flüssigen (l) Phase

Aus (3.2) wird ersichtlich, dass Elemente mit $k < 1$ überwiegend in der flüssigen Phase vorliegen. Tabelle 3.1 zeigt, dass dies auf die meisten Verunreinigungen, besonders auf die 3d-ÜM, im Solarsilicium zutrifft [58] [59].

Tabelle 3.1: Segregationskoeffizienten k der häufigsten 3d-ÜM und Dotierstoffe in monokristallinem Silicium [60] [61]

Element	k
Ti	$2 \cdot 10^{-6}$
Cr	$1,1 \cdot 10^{-5}$
Mn	$1,3 \cdot 10^{-5}$
Fe	$7 \cdot 10^{-6}$
Co	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Ni	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Sb	$2,3 \cdot 10^{-2}$
P	$3,5 \cdot 10^{-1}$
B	$8 \cdot 10^{-1}$

Diese Tatsache ermöglicht die Aufreinigung von Silicium durch Gerichtete Erstarrung, da sich die Verunreinigungen während des Erstarrungsprozesses in der flüssigen Phase anreichern und somit zum oberen Teil des Siliciumblocks transportiert werden. Die Dotierstoffe besitzen aufgrund ihres substituierenden Einbaus einen Segregationskoeffizienten nahe eins, wodurch zwar die Reinigung von diesen Elementen erschwert, allerdings auch eine homogenere Verteilung bei gewollter Dotierung ermöglicht wird. Die Verteilung einer Verunreinigung in der festen Phase in einer bestimmten Erstarrungshöhe wird mathematisch durch die Scheilgleichung (3.3) beschrieben [62].

$$C_s = k \cdot C_0 \cdot (1 - f)^{(k-1)} \quad (3.3)$$

C_0 Ausgangskonzentration

C_s Konzentration der festen Phase

f relative Ingothöhe

Für die Randbedingung vor Beginn der Erstarrung ($f=0$) wird physikalisch sinnvoll die Konzentration der flüssigen Phase gleich der Ausgangskonzentration gesetzt ($C_l = C_0$). Nach vollständiger Erstarrung ($f=1$) geht die Konzentration der festen Phase für $k < 1$ gegen Unendlich und für $k > 1$ gegen Null.² Abbildung 3.3 zeigt schematisch den Verlauf der Gerichteten

²Aus physikalischer Sicht sind die Werte für die Randbedingung $f=1$ nicht unbedingt sinnvoll. Mathematisch ist die Funktion auf den erweiterten reellen Zahlen $\mathbb{R}^* := \mathbb{R} \cup \infty$ im Bereich $0 \leq f \leq 1$ durchaus definiert, da dann $1/0 := \infty$ gilt.

Erstarrung und die Verteilung einer Verunreinigung nach der Scheilgleichung.³

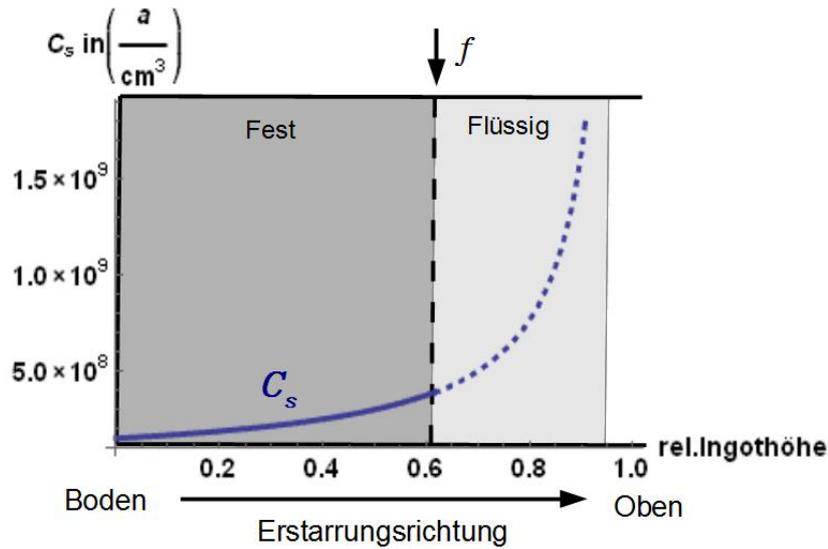


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung eines Tiegels mit Silicium während Gerichteter Erstarrung und Verlauf der Scheilgleichung bei $k \ll 1$.

Für die Scheilgleichung wird eine homogene Verteilung der Verunreinigungen in der Schmelze vorausgesetzt, welche sich überwiegend durch Konvektion auf Grund von thermisch induzierten Strömungen ausbildet. Zusätzlich basiert die Herleitung auf der Annahme, dass sich die Verteilung im Festkörper nach Erstarrung nicht mehr ändert, wodurch die Diffusion innerhalb des Festkörpers oder von der Schmelze in den Festkörper vernachlässigt wird [62] [51].⁴

Im Bereich des Phasenübergangs von flüssig zu fest bildet sich eine Grenzschicht aus, in welcher sich die Verunreinigungen nicht mehr durch Konvektion homogen verteilen können [57]. BURTON, PRIM und SLICHTER (BPS) entwickelten deshalb einen effektiven Segregationskoeffizienten k_{eff} (Formel (3.4)), welcher die inhomogene Verteilung berücksichtigt. BURTON ET AL. gingen davon aus, dass der Teilchentransport in dieser Grenzschicht ausschließlich über Diffusion stattfindet und somit ein von der festen zur flüssigen Phase abfallender Konzentrationsgradient ausgebildet wird [51] [57]. Aus Gleichung (3.4) und (3.5) geht hervor, dass k_{eff} stark von der Grenzschichtdicke (σ) abhängt, weshalb eine Betrachtung dieser Grenzwerte interessant ist [51]. Für $\sigma = 0$ wird $k_{eff} = k$, was den steady-state Modus widerspiegelt, aber auch bei extrem langsamer Erstarrung ($\nu \rightarrow 0$) angenommen werden kann. Die Grenzschicht vergrößert sich mit zunehmender Erstarrungsgeschwindigkeit, für $\sigma = \infty$, den reinen Diffusions-Fall, gilt folglich $k_{eff} = 1$ [51] [63].

³Die angegebenen Konzentrationen sind beispielhaft mit einer Ausgangskonzentration $C_0=1 \cdot 10^{13}$ a/cm³ und $k = 1,5 \cdot 10^{-5}$ berechnet.

⁴Die vollständige Herleitung der Scheil-Gleichung kann in verschiedenen Literaturstellen, beispielsweise [51], nachvollzogen werden.

$$k_{eff} = \frac{k}{k + (1 - k) \cdot e^{-\Delta}} \quad (3.4)$$

$$\Delta = \frac{\nu\sigma}{D_L} \quad (3.5)$$

ν Wachstumsgeschwindigkeit

D_L Diffusionskoeffizient im flüssigen Si

Experimentell bestimmte Verteilungen von Verunreinigungen nach gerichteter Erstarrung können in der Regel unter Verwendung des effektiven Segregationskoeffizienten durch die Scheilgleichung gefittet werden. Eine Umrechnung von k_{eff} in k ist allerdings sehr umständlich, da die Grenzsichtdicke von vielen experimentellen Faktoren abhängt und ihre Bestimmung somit sehr komplex ist. Bei Vorliegen verschiedener Elementkonzentrationen mit bekanntem k kann mit Gleichung (3.4) ein experimenteller Faktor zur Umrechnung ermittelt werden [51]. Dabei muss allerdings sichergestellt sein, dass keine anderen elementspezifischen Effekte, wie beispielsweise eine Rückdiffusion (s. Kap.3.3) vorliegen.

3.3 Diffusion während Gerichteter Erstarrung

Neben der technologisch gewollten Segregation treten noch weitere, allerdings unerwünschte Prozesse der Diffusion auf. Die Diffusion beschreibt die ungerichtete Fortbewegung von Atomen in einem Medium. Unter einem Konzentrationsgradienten bildet sich ein gerichteter Diffusionsfluss in Richtung der niedrigeren Konzentration aus. Da der Tiegel und dessen Beschichtung (gemeinsam: Tiegelsystem) ebenfalls Verunreinigungen enthalten, tritt nach der Aufreinigung des Siliciums ein Konzentrationsgradient an der Grenzsicht zwischen Tiegelsystem und Ingot auf, was zu einer Eindiffusion von Verunreinigungen in den Siliciumingot führt. Somit entsteht ein verunreinigungsreicher Rand an den Seiten und am Boden des Siliciumblocks. Während des Abkühlvorgangs, der beginnt, nachdem der Ingot komplett erstarrt ist, kommt es ebenfalls zu einer Diffusion der bereits angereicherten Verunreinigungen im oberen Teil des Ingots zurück in den mittleren Teil. Die Festkörperdiffusion spielt also in der Gerichteten Erstarrung eine große Rolle und wird ebenfalls kurz thematisiert.

In einem Festkörper wird zwischen der Leerstellen- und der Zwischengitterdiffusion unterschieden. Die Leerstellendiffusion beschreibt die Fortbewegung von Gitteratomen durch springen in ein benachbartes Gitterloch, welches ebenfalls im Kristall wandert. Diese Art der Diffusion ist wesentlich langsamer als die Fortbewegung der interstitiellen Atome, da diese nicht von der Diffusion der Gitterlöcher abhängt [51] [40].

Für die Diffusion von Atomen in einem Festkörper kann der Diffusionskoeffizient (D) aufgestellt werden. Dieser setzt sich zusammen aus der Diffusionsstrecke (l) und der dafür benötigten Zeit (t) (Formel (3.6)). Der Faktor 2 im Nenner ergibt sich aus der Betrachtung der Sprungmöglichkeiten, da im eindimensionalen Fall zwei Raumrichtungen für einen Sprung zur

Verfügung stehen. Dreidimensional betrachtet muss im Nenner eine 6 für alle Raumrichtungen stehen. Die Beweglichkeit der Atome und somit auch der Diffusionskoeffizient sind temperaturabhängig, was für die Festkörperdiffusion durch die Arrheniusgleichung (3.7) beschrieben wird [41].

$$D = \frac{l^2}{2t} \quad (3.6)$$

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (3.7)$$

Die experimentell bestimmbaren Werte für die Aktivierungsenergie (E_A) und die Diffusionskonstante (D_0) sind abhängig vom diffundierenden Element und dem Kristall [41]. Die Aktivierungsenergie setzt sich zusammen aus der Migrationsenthalpie, der Energie, welche benötigt wird, um eine Fortbewegung des Atoms zu ermöglichen, und der Bildungsenthalpie der Gitterlöcher und der Zwischengitterplätze. Durch die verschiedenen Mechanismen ist die Bildungsenthalpie bei der Zwischengitterdiffusion wesentlich kleiner, als bei der Leerstellendiffusion [51]. Dieses Verhalten spiegelt sich in den Diffusionskonstanten der Dotierstoffe und 3d-ÜM im Silicium wider (Tabelle 3.2). Es ist deutlich erkennbar, dass die Dotierstoffe Bor und Phosphor einen niedrigeren Diffusionskoeffizienten haben als die 3d-ÜM. Wie bereits in Kapitel 2 beschrieben, bauen sich Bor und Phosphor überwiegend substituierend ein und können sich nur über Leerstellendiffusion fortbewegen. Die interstitiell eingebauten 3d-ÜM haben hingegen hohe Diffusionskoeffizienten. Aus diesem Grund ist die Diffusion im Siliciumingot bei den 3d-ÜM deutlich ausgeprägter.

Tabelle 3.2: Diffusionskoeffizienten D der häufigsten 3d-ÜM und Dotierstoffe in monokristallinem Silicium [41] [64] [61] [65]

Element	D (1100°C) [cm ² /s]
Ti	$3,6 \cdot 10^{-9}$
Cr	$2,3 \cdot 10^{-6}$
Mn	$4 \cdot 10^{-6}$
Fe	$4,1 \cdot 10^{-6}$
Co	$4,7 \cdot 10^{-5}$
Ni	$3,8 \cdot 10^{-5}$
Sb	$1,9 \cdot 10^{-14}$
P	$3 \cdot 10^{-13}$
B	$2 \cdot 10^{-13}$

Mit dem zweiten Fickschen Gesetz (3.8) im eindimensionalen Fall⁵ lässt sich die Diffusion in Abhängigkeit von der Zeit beschreiben:

⁵In dieser Arbeit wird nur der eindimensionale Fall angewendet, da sich die erhaltenen Messwerte aus vertikalen und horizontalen Schnitten durch den Si-Ingots ergeben (s. Kap. 5.2).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right). \quad (3.8)$$

c Konzentration zu einem Zeitpunkt t , $c(x,t)$

t Zeitspanne der Diffusion

Ein möglicher Lösungsweg dieser Differentialgleichung liefert die Gaußverteilung (3.9) [66]:

$$c(x, t) = \frac{c_{t=0}}{2\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (3.9)$$

Bei der Eindiffusion vom Tiegelsystem muss neben der Festkörperdiffusion in einem Kristall auch die Bewegung der Teilchen zwischen zwei unterschiedlichen Kristallen berücksichtigt werden, da ein Wechsel des Einbaumechanismus möglich ist. Im Falle des üblicherweise am Fraunhofer ISE verwendeten Tiegelmateriale und dessen Beschichtung ist beispielsweise bei einer möglichen Verunreinigung wie Cobalt ein Übergangskoeffizient zum Silicium zu berücksichtigen, während die Grenzschichtdiffusion beispielsweise für Eisen weniger Auswirkung hat. [67] [52]

Die bisherigen Diskussionen und Daten beziehen sich auf Effekte in monokristallinem Silicium, da entsprechende Mechanismen für multikristallines Silicium aktuell noch erforscht werden [41] [32]. Ein wichtiger Unterschied besteht darin, dass Atome an Korngrenzen schneller diffundieren und sich dadurch an dieser Stelle mehr Präzipitate ausbilden können [51]. Dies wirkt sich zusätzlich auf den Segregationskoeffizienten aus, da mehr Atome im Festkörper verbleiben, wodurch dieser in mc-Si generell höher liegt [32] [52].

3.4 Auswirkung auf den Siliciumingot

Bedingt durch die beiden Effekte der Segregation und Diffusion nimmt die Konzentration der Verunreinigungen von der Mitte des Ingots nach außen in alle Richtungen zu. Diese Verteilung äußert sich in einem U-förmigen Konzentrationsprofil vom Boden bis zum oberen Ende des Blocks. Vertikal entsteht dieses Profil durch die beiden beschriebenen Effekte der Segregation und Diffusion. Am Boden des Ingots dominiert die Eindiffusion vom Tiegelsystem, in der Mitte ist nur die Segregation vorhanden und am oberen Ende tritt auch die Rückdiffusion ein. Abhängig vom Diffusions- und Segregationskoeffizient des Elements ist dieses U-förmige Profil unterschiedlich stark ausgeprägt. Durch die geringe Diffusion bei Dotierstoffen wird bei diesen eher ein über die gesamte Blockhöhe ansteigendes Profil erwartet. Horizontal entsteht ebenfalls ein U-förmiges Profil, allerdings ist dieses nur durch die Diffusion bestimmt. Von den Seiten beginnend zur Mitte sollte die Konzentration der Fremdatome entsprechend der Diffusion abnehmen. Die Segregation spielt in dieser Blockrichtung keine Rolle.

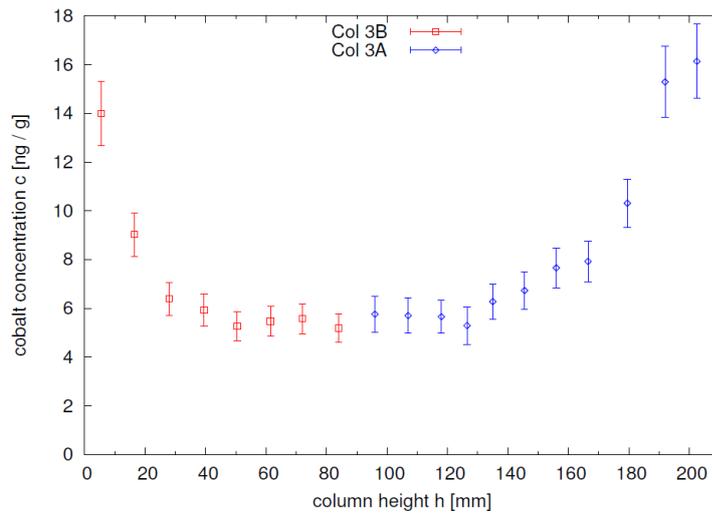


Abbildung 3.4: Von F. KOENN gemessene Cobaltverteilung in einem Ingot aus gerichteter Erstarrung [8]. Das typische U-Profil ist deutlich zu erkennen. Die Eindiffusion am Boden des Ingots ist rot dargestellt, die Segregation blau.

Unter Einbeziehung des Diffusionskoeffizienten, der Löslichkeit und des Einfangquerschnitts für Ladungsträger kann das Ausmaß der Effizienzverschlechterung der späteren Solarzelle, auch in Hinblick auf unterschiedliche Dotierung, für jedes einzelne Element eingeschätzt werden. Die Diffusivität der 3d-ÜM nimmt von der 3. Gruppe zur 12. Gruppe hin tendenziell zu und auch in Temperaturbereichen, in denen die Löslichkeit bereits sehr gering ist, haben die Elemente der 8. Gruppe und höher immer noch eine hohe Diffusivität [48] [41]. Dies hat zur Folge, dass besonders Co, Ni und Cu größtenteils präzipitiert im Silicium vorliegen und sich nur noch der sehr geringe Anteil an substituierend eingebauten Atomen auf die Rekombination auswirkt [48] [67]. Elemente unterhalb der 8. Gruppe bilden deutlich weniger Präzipitate und liegen deshalb größtenteils interstitiell vor [17]. Bei Betrachtung der Einfangquerschnitte für Elektronen und Löcher ist ebenfalls ein Trend im Periodensystem zu erkennen, da die Einfangquerschnitte für Elektronen von links nach rechts abnehmen und für Löcher zunehmen. MACDONALD und GEERLIGS leiten daraus einen deutlichen Vorteil für n-typ Silicium ab, da die Ladungsträgerlebensdauer bei diesem Dotierungstyp ausschließlich vom Einfang der Minoritäten, also der Löcher abhängt [48]. Die Elemente mit höherem Wirkungsquerschnitt für Löcher liegen hauptsächlich präzipitiert vor, was eine geringere Auswirkung mit sich bringt [48].

Fazit

Die Gerichtete Erstarrung eignet sich zur Aufreinigung von Silicium für Solarzellen, da besonders die 3d-ÜM durch ihren niedrigen Segregationskoeffizienten verringert werden. Als unerwünschter Effekt tritt eine Diffusion vom Tiegelssystem auf, wodurch über die Blockhöhe ein charakteristisches Verteilungsprofil der Verunreinigungen in U-Form entsteht. Um aus einem Erstarrungsprozess möglichst viel SoG-Si zu erhalten, muss besonders die Diffusionen minimiert werden. Dies kann durch unterschiedliche Tiegelmateriale erfolgen (s. Dissertation C. STIEGHORST). Aber auch die Variation des Feedstockmaterials kann eine höhere Ausbeute

an reinem Silicium zur Folge haben. Eine gute Analyse ist deshalb unerlässlich, um gerade diese Effekte genauer zu untersuchen und eventuell Vorhersagen treffen zu können.

4 Die Methode der Neutronenaktivierungsanalyse

Die INAA wurde in dieser Arbeit als Analysemethode gewählt, da sie sich besonders für instrumentelle Messungen eignet und niedrige Nachweisgrenzen erreicht. Die für die Solarindustrie interessanten Elemente stellen die Methode der INAA vor unterschiedliche Herausforderungen. Die 3d-ÜM liegen in der Blockmitte in sehr niedrigen Konzentrationen vor, weshalb gute Nachweisgrenzen erzielt werden müssen. Die Dotierstoffe Bor und Phosphor sind mit den klassischen Methoden der INAA nicht analysierbar, sodass andere Anwendungen der INAA zu verwenden und entwickeln sind. Für die Boranalyse kann die PGAA genutzt werden, während für Phosphor eine Möglichkeit zur Messung mit β -Spektroskopie entwickelt werden soll. Dieses Kapitel über die INAA widmet sich sowohl den traditionellen Messmethoden, wie auch den möglichen Weiterentwicklungen. Es zeigt auf, dass mit der INAA die Messung aller interessanten Elemente im SoG-Si möglich ist.

4.1 Anwendungen der Neutronenaktivierung

Die Methode der NAA wurde erstmals 1935 durch G. DE HEVESY und H. LEVI zur Analyse von Spurenelementen angewandt und publiziert [68] und ist bis heute eine der sensitivsten Messmethoden zur Quantifizierung von Elementzusammensetzungen [69]. Als Multielementanalyse ermöglicht die NAA die Bestimmung von über 60 Elementen und benötigt dafür meistens nur eine geringe Menge an Probenmaterial, was sie weitestgehend zerstörungsfrei macht. Zusätzlich bietet die INAA den Vorteil, dass keine chemische Aufarbeitung, wie beispielsweise Auflösen des Stoffes und Trennung der Elemente, nötig ist, wodurch eventuelle Kontaminationen und Verluste verhindert werden.

Mit diesen Voraussetzungen findet die NAA besonders stark Einsatz in weiten Bereichen der Spurenelementanalytik, wie beispielsweise in der Archäometrie zur Provinienzbestimmung [70] [71] oder in der Umweltanalytik [72]. Hochreines Silicium wird ebenfalls schon seit mehreren Jahrzehnten mittels Neutronenaktivierung analysiert [73] [74] [75]. Besonders da aus der Siliciummatrix nur sehr kurzlebige Radionuklide entstehen (s. Abb. 1.3), ist die Messung der meisten Elemente in Silicium sehr gut möglich [76]. Die Nachweisgrenzen (NWG)¹ reichen für die 3d-ÜM vom ppb_w- bis in den niedrigen ppt_w-Bereich [76] und machen somit die NAA für die Solarsiliciumanalyse bedeutend. Diese Vorteile sind der Grund, weshalb sich die NAA auch bei der Untersuchung von Silicium für die Photovoltaik erfolgreich etablieren

¹Die NWG ist in dieser Arbeit in Einklang mit der DIN-Norm (DIN-ISO 11929) des Fachverbandes für Strahlenschutz als der kleinste, wahre, mit diesem Messverfahren noch nachweisbare Wert definiert.

konnte [39] [32] [77]. Speziell für Cobalt konnten in dieser Arbeit Nachweisgrenzen bis zu $0,3 \text{ ppb}_w$ ($6 \cdot 10^{11} \text{ Atome/cm}^3$) erreicht werden.

4.2 Theorie der Neutronenaktivierung

Unter Aktivierungsanalyse wird im Allgemeinen die Erzeugung eines Radionuklids und die darauffolgende Messung eines ausgesendeten Photons oder Teilchens verstanden. Die Neutronenaktivierung basiert auf dem Einfang von Neutronen durch einen Targetkern, was zur Bildung eines Compoundkerns mit in den meisten Fällen anschließendem β -Zerfall führt (Abb. 4.1).

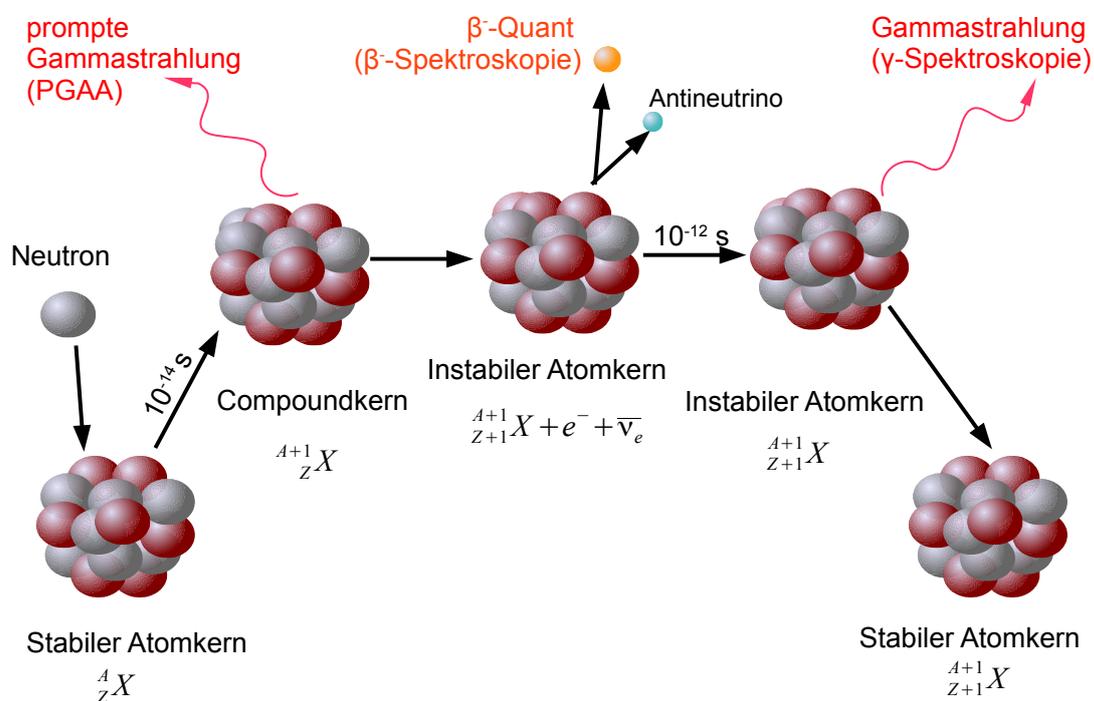


Abbildung 4.1: Häufiger Verlauf der Neutronenaktivierung. Die zur Analyse verwendeten Emissionsprodukte und entsprechenden Anwendungen der INAA sind rot geschrieben.

Nach Einfang eines Neutrons bietet sich zu unterschiedlichen Zeitpunkten die Möglichkeit zur Messung eines Photons oder Teilchens mit elementspezifischen Energien. Etwa 10^{-14} s [78] nach Einfang des Neutrons kann die erste Emission eines sogenannten prompten γ -Quants erfolgen, welches mit der gleichnamigen **Prompt-Gamma-Aktivierungsanalyse** gemessen wird. Die mittlere Lebensdauer, die Zeitspanne zwischen Bildung und Zerfall des entstandenen Kerns, variiert je nach Nuklid von wenigen ms bis hin zur Stabilität. Ist dieser Kern instabil, geht häufig über den β^- -Zerfall unter Aussendung eines Elektrons und eines Elektronantineutrinos ein Neutron in ein Proton über (Drei-Teilchen-Zerfall). Das Energiespektrum des emittierten Elektrons kann durch **β -Spektroskopie** aufgenommen werden. In den meisten

Fällen wird erst durch die Aussendung eines zweiten γ -Quants, welcher auch β -verzögert genannt wird, innerhalb von weniger als 10^{-12} s [79] der stabile Zustand eines anderen Elements erreicht. Die Messung dieser verzögerten γ -Quanten (**γ -Spektroskopie²**) stellt die klassische Messmethode der INAA dar (Kap. 4.3). [69] Durch die nahezu gleichzeitige Emission des Elektrons und des verzögerten γ -Quants eröffnet sich an dieser Stelle die Möglichkeit einer Koinzidenzmessung (Kap. 4.3).

Abhängig von der Energie des Neutrons können auch andere Kernreaktionen eintreten. Aus dem Einfang eines thermischen Neutrons (2-100 meV) resultiert in der Regel eine (n, γ)-Reaktion (Abb. 4.1), während epithermische (0,1-1 eV) und schnelle Neutronen (10 keV-20 MeV) überwiegend zu (n,p)- oder (n, α)-Reaktionen führen [69]. Vornehmlich dienen Forschungsreaktoren durch das Bereitstellen von hohen Neutronenflüssen als Neutronenquelle für die NAA. Konstruktionsbedingt unterscheidet sich das Verhältnis des thermischen zum schnellen Neutronenfluss bei den verschiedenen Reaktortypen (s. Kap. 4.4). Bedingt durch die meistens höheren Neutronenflüsse im thermischen Energiebereich, wird die (n, γ)-Reaktion am häufigsten zur Analyse genutzt.

Die nach Beschuss mit Neutronen entstandene Aktivität lässt sich mathematisch mit der Aktivierungsgleichung (4.1) beschreiben. Der Formel ist zu entnehmen, dass die Aktivität eines Elements zum Einen von elementspezifischen Faktoren, wie der Halbwertszeit ($T_{\frac{1}{2}}$) und dem Einfangquerschnitt (σ) abhängt. Andererseits wird sie aber auch die experimentellen Bedingungen des Neutronenflusses und der Bestrahlungsdauer beeinflusst. Durch einen hohen Neutronenfluss und eine lange Bestrahlungsdauer können generell sehr niedrige Nachweisgrenzen erreicht werden.

$$A(t) = \sigma \Phi N_A \cdot (1 - e^{-\lambda t}) \quad (4.1)$$

σ Einfangquerschnitt in cm^2 ($1\text{b} = 10^{-24} \text{cm}^2$)

Φ Neutronenfluss in $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$

λ Zerfallskonstante in s^{-1}

t Bestrahlungsdauer in s

N_A Avogadro-Konstante in mol^{-1}

Die Halbwertszeit, die Zeitspanne, nach der die Hälfte aller Kerne zerfallen ist, ist eng mit der bereits erwähnten Lebensdauer des Kerns verknüpft (Formel 4.2). Sie ist charakteristisch für den Zerfall eines Nuklids.

$$T_{\frac{1}{2}} = \tau \ln(2) = \frac{\ln(2)}{\lambda} \quad (4.2)$$

$T_{\frac{1}{2}}$ Halbwertszeit

τ mittlere Lebensdauer

λ Zerfallskonstante

²Der Begriff der γ -Spektroskopie bezeichnet eigentlich nicht nur die Messung mit verzögerten γ -Quanten. In dieser Arbeit wird er aber ausschließlich in diesem Zusammenhang verwendet.

Experimentell lässt sich die Halbwertszeit über einen exponentiellen Fit nach Formel (4.3) an einen gemessenen Datensatz über mehrere Halbwertszeiten bestimmen.

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (4.3)$$

N Anzahl der radioaktiven Atome

t Zeitpunkt nach Aktivierungsende

Mit Hilfe der drei oben genannten Messmethoden wurden in diesem Projekt hauptsächlich die Elemente Bor, Phosphor, Cobalt, Eisen und Chrom instrumentell analysiert. Da ^{12}B eine Halbwertszeit von 20,2 ms [80] hat, ist die Messung der verzögerten γ -Quanten nahezu unmöglich. Als bereits etablierte Methode in der Boranalytik [81], kann auf die PGAA zurückgegriffen werden. Diese nutzt die $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ Reaktion aus. Im Fall von ^{32}P findet keine Aussendung des verzögerten γ -Quants statt, da sich der Atomkern von ^{32}S nach dem β -Zerfall bereits im Grundzustand befindet. Eine Messung durch β -Spektroskopie bietet sich an, da auch mit der PGAA keine ausreichende Nachweisgrenze erzielt wird. Die 3d-ÜM zerfallen nach der Aktivierung vollständig nach Schema 4.1 und können folglich mit der klassischen NAA quantifiziert werden. Den einzigen Spezialfall bildet Nickel, da dieses über die $^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$ -Reaktion bestimmt wird (Tab. 4.1). Im folgenden Kapitel werden die Probleme der Nickelbestimmung noch näher erläutert.

Tabelle 4.1: Verwendete Kernreaktionen, Einfangquerschnitte und Messmethoden zur Analyse der Dotierstoffe und 3d-ÜM.

Element	Kernreaktion	Messmethode
Sc	$^{45}\text{Sc}(n,\gamma)^{46}\text{Sc}$	γ -Spektroskopie
Cr	$^{50}\text{Cr}(n,\gamma)^{51}\text{Cr}$	γ -Spektroskopie
Mn	$^{55}\text{Mn}(n,\gamma)^{56}\text{Mn}$	γ -Spektroskopie
Fe	$^{58}\text{Fe}(n,\gamma)^{59}\text{Fe}$	γ -Spektroskopie
Co	$^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$	γ -Spektroskopie
Ni	$^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$	γ -Spektroskopie
Zn	$^{64}\text{Zn}(n,\gamma)^{65}\text{Zn}$	γ -Spektroskopie
Sb	$^{123}\text{Sb}(n,\gamma)^{124}\text{Sb}$	γ -Spektroskopie
P	$^{31}\text{P}(n,\gamma)^{32}\text{P}$	β -Spektroskopie
B	$^{11}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$	PGAA

Die Bestimmung aller oben aufgeführten Elemente ist als gemeinsames Ziel zusammen mit C. STIEGHORST formuliert. Die Boranalytik mit der PGAA wird deshalb in dieser Arbeit nicht näher betrachtet, sondern kann in der Dissertation von C. STIEGHORST nachgelesen werden. Diese Arbeit konzentriert sich auf die Bestimmung der 3d-ÜM und die Phosphoranalytik, welche im weiteren Verlauf dieses Kapitels genauer beschrieben wird.

4.3 Verwendete Methoden der Neutronenaktivierung

Im Folgenden sollen die verwendeten Methoden nicht nur theoretisch erläutert, sondern auch deren praktische Umsetzung in dem vorliegenden Projekt diskutiert werden.

Analyse der 3d-ÜM mit γ - Spektroskopie

Die klassische Messmethode der INAA ist die γ -Spektroskopie zur Detektion der verzögerten γ -Quanten. Die Messung wird ermöglicht durch den photoelektrischen Effekt, bei welchem die gesamte Energie eines ausgesendeten γ -Quants durch elektromagnetische Wechselwirkung mit dem Atom auf ein Hüllenelektron im Detektormaterial übertragen wird³. Durch diese vollständige Übertragung kann ein diskretes γ -Spektrum mit charakteristischen Energien aufgenommen werden. Zur Messung von γ -Strahlung dienen hauptsächlich Halbleiterdetektoren, wie die in dieser Arbeit verwendeten HPGe-Detektoren, da diese eine sehr hohe Energieauflösung erreichen können.

Die Abgabe der überschüssigen Energie des durch Neutronen angeregten Atomkerns erfolgt meistens stufenweise, weshalb es für einige Elemente mehrere γ -Linien gibt. Zusätzlich müssen mögliche Interferenzen zweier nahe beieinander liegender Linien beachtet werden. Dies tritt beispielsweise bei der Mn-Messung auf (s. Kap. 5.5). [69]

Wird die entstehende Aktivität in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer aufgetragen (Formel (4.1)), steigt diese zunächst deutlich an, bis eine Sättigungsaktivität erreicht ist. Bei dieser Sättigungsaktivität stehen der Zerfall und die Erzeugung des Radionuklids im Gleichgewicht. Um eine gute Nachweisgrenze zu erzielen, ist eine hohe Zählrate, welche durch die Aktivität bestimmt wird, nötig. Eine hohe Aktivität wird abhängig von den Variablen der Aktivierungsgleichung für jedes Element unterschiedlich schnell erreicht, weshalb die Bestrahlungsbedingungen an die einzelnen Elemente angepasst werden müssen. Tabelle 4.2 zeigt die elementspezifischen Faktoren für die wichtigsten 3d-ÜM im SoG-Si.

Tabelle 4.2: Daten der relevanten Elemente in der Messung der 3d-ÜM.

Element	Radionuklid	HWZ	Isotopenhäufigkeit Ausgangsnuklid (%)	σ (barn)
Scandium	⁴⁶ Sc	83,82 d	100	27
Chrom	⁵¹ Cr	27,701 d	4,35	15
Mangan	⁵⁶ Mn	2,579 h	100	13,3
Eisen	⁵⁹ Fe	44,495 d	0,28	1,3
Cobalt	⁶⁰ Co	5,35 y	100	37,2
Nickel	⁵⁸ Co	70,86 d	68,08	0,1
Zink	⁶⁵ Zn	244,3 d	48,27	0,74

Der Großteil der 3d-ÜM hat lange Halbwertszeiten. Zusätzlich weisen einige Elemente nur geringe Einfangquerschnitte für thermische oder schnelle Neutronen auf (Tabelle 4.2). Besonders schwierig gestaltet sich die Quantifizierung von Eisen und Nickel. Aus Eisen können zwei Radionuklide entstehen, von denen allerdings nur ⁵⁹Fe γ -Quanten emittiert. Der Einfangquer-

³Neben dem photoelektrischen Effekt sind auch der Comptoneffekt und die Paarbildung mögliche Wechselwirkungen von γ -Quanten mit Materie. Besonders bei hohen γ -Energien wird auch der Paarbildungseffekt zur Spektroskopie genutzt.

schnitt dieser Reaktion ist sehr niedrig und auch die Isotopenhäufigkeit des reagierenden ^{58}Fe liegt bei nur 0,28 %. Im speziellen Fall von Nickel entstehen durch (n,γ) -Reaktionen drei Radionuklide, von denen ^{65}Ni das einzige mit γ -Linien ist. Bei dieser Reaktion senken allerdings wieder eine niedrige Isotopenhäufigkeit und ein geringer Einfangquerschnitt die NWG. Hinzu kommt, dass die γ -Linie mit der höchsten Emissionswahrscheinlichkeit nur zu 25 % emittiert wird. Die $^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$ -Reaktion ist deshalb mit einer höheren Isotopenhäufigkeit und einer deutlichen γ -Linie trotz kleinem Einfangquerschnitt für die Bestimmung von Nickel am aussichtsreichsten. Zusätzlich von Vorteil ist, dass ^{58}Co eine lange Halbwertszeit hat und somit gemessen werden kann, wenn die Siliciummatrix vollständig abgeklungen ist.

Für die langlebigen Elemente ist eine lange Bestrahlungszeit nötig, um möglichst hohe Aktivitäten zu erhalten, für die kurzlebigen reichen Kurzzeitbestrahlungen. Für die 3d-ÜM, bis auf Mangan, sind deshalb sehr lange Bestrahlungen bei möglichst hohen thermischen und schnellen Neutronenflüssen nötig. Diese können von Hochflussforschungsreaktoren geliefert werden. Für die Quantifizierung des kurzlebigen Mangans eignen sich Bestrahlungseinrichtungen mit der Möglichkeit kurzer Bestrahlungen.

Phosphoranalyse mit β - Spektroskopie

Die β -Spektroskopie beruht auf der Messung der ausgesendeten β -Teilchen, wie beispielsweise den Elektronen nach dem β^- -Zerfall. Zur β -Spektroskopie⁴ eignen sich unter anderem Szintillatoren, deren Funktionsweise auf der durch Elektronen verursachten Erzeugung von Lichtquanten im Szintillatorkristall beruht. Abhängig von der Energie des einfallenden Elektrons entstehen proportional viele Lichtquanten, welche an der Photokathode eines Photomultipliers Elektronen freisetzen (Photoeffekt). Bedingt durch den Drei-Teilchen-Zerfall (s. Kap. 4.2) besitzt das vom Kern ausgesendete Elektron nicht immer dieselbe Energie, was zu einer kontinuierlichen Verteilung von Null bis zu einer charakteristischen Maximalenergie im Spektrum führt. Das ebenfalls ausgesendete Elektronantineutrino erhält den jeweils restlichen Teil der Zerfallsenergie⁵ [69]. Dieses kontinuierliche Spektrum erschwert die quantitative Bestimmung von β -Strahlern in einem Gemisch verschiedener radioaktiver Nuklide.

Im Fall der $^{31}\text{P}(n,\gamma)^{32}\text{P}$ -Reaktion zerfällt ^{32}P als reiner β -Strahler. ^{31}P ist das einzige stabile Isotop des Phosphors, weshalb die klassische γ -Spektroskopie nicht angewandt werden kann. Die instrumentelle Messung von ^{32}P mittels β -Spektroskopie stellt zusätzliche Anforderungen an die Bestrahlung und das Messsystem, da unerwünschte β -Emitter eliminiert werden müssen. In der Vergangenheit wurden bereits eine Reihe von Experimenten zur Quantifizierung von Phosphor mit der INAA publiziert. Zum einen konnten die Bestrahlungen angepasst werden: ALFASSI ET. AL. nutzten z.B. die $^{31}\text{P}(n,\alpha)^{28}\text{Al}$ -Reaktion aus [82], welche bei hohem schnellen Neutronenfluss auftritt. Für die Analyse von Phosphor in Silicium kann dieses Verfahren allerdings aufgrund der $^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}$ -Reaktion nicht angewendet werden.

⁴Der Begriff der β -Spektroskopie wird in dieser Arbeit ausschließlich im Zusammenhang mit der Messung von β^- -Quanten verwendet.

⁵Eine verschwindend kleine Restenergie geht auch auf den Kern über.

Die Messmethodik bietet ebenfalls Variationsmöglichkeiten: So können z.B. Abschirmungen aus Polyethylen zur Reduzierung von unerwünschten β -Teilchen zum Einsatz kommen. Alle Elektronen bis zu einer bestimmten Maximalenergie werden somit vor ihrer Detektion absorbiert und tragen nicht mehr zum β -Spektrum bei. Allerdings muss hierbei besonders bei sehr niedrigen Konzentrationen ein Verlust der Statistik für die Phosphorbestimmung in Kauf genommen werden [83] [84].

Zur Lösung der genannten Probleme soll in dieser Arbeit die Methode der β - γ -Antikoinzidenz (s. Kap. 5.6) für eine quantitative instrumentelle Messung des ^{32}P in Solarsilicium weiterentwickelt werden.

Die β - γ -Antikoinzidenz beruht auf der simultanen Messung von β - und γ -Signalen mittels zwei Detektoren. Das Messsystem kann zu jedem empfangenen β -Signal auf eine gleichzeitige Detektion eines γ -Signals testen. Im Falle einer Koinzidenz wird das β -Signal nicht aufgenommen. Dies ermöglicht die Eliminierung von β -Signalen, welche nicht von reinen β -Strahlern stammen. Dadurch können die störenden Signale verringert werden, während die Statistik zur Messung eines reinen β -Strahlers nahezu gleich bleibt. [85] [86]

Mögliche Vorteile dieser Methode für die Messung von ^{32}P in Solarsilicium sollen im Folgenden ausführlich dargelegt werden. Ein Vorzug von Solarsilicium liegt in den wenigen zu betrachtenden Elementen. Im Solarsilicium liegen neben Phosphor hauptsächlich Antimon, Cobalt, Eisen, Chrom, Mangan, Bor und die Siliciummatrix vor. In Tabelle 4.3 sind die entstehenden Radionuklide, Halbwertszeiten, Zerfallsart sowie die Maximalenergien mit der höchsten Intensität der relevanten Elemente zusammengestellt.

Tabelle 4.3: Daten der relevanten Elemente in der Phosphormessung.

Element	Radionuklid	Halbwertszeit [80]	Zerfallsart	β -Maximalenergie (keV) [80]
Phosphor	^{32}P	14,27 d	β^- ohne γ -Emission	1700
Silicium	^{31}Si	157,4 min	β^-	1491,5
	^{28}Al	2,25 min	β^-	2863,27
	^{29}Al	6,56 min	β^-	3618
Antimon	^{122}Sb	2,724 d	β^-	1419,6
	^{124}Sb	60,2 d	β^-	610,6
Cobalt	^{60}Co	5,35 y	β^-	317,05
Eisen	^{59}Fe	44,495 d	β^-	465,9
	^{55}Fe	2,73 y	electron capture	-
Chrom	^{51}Cr	27,701 d	electron capture	-
	^{55}Cr	3,497 min	β^-	2603,1
Mangan	^{56}Mn	2,579 h	β^-	2848,86
Bor	^{12}B	12 s	β^-	

Zur Eliminierung der störenden Nuklide können die Halbwertszeit und die β -Endpunktenergie herangezogen werden. Da ^{32}P mit einer Halbwertszeit von 14,3 d zerfällt, kann die Messung auch beispielsweise erst nach ein bis zwei Wochen erfolgen, wodurch sehr kurzlebigen Nuklide bereits abgeklungen sind. Alle aus der Siliciummatrix entstehenden Radionuklide sowie die von Mangan und Bor sind deshalb für die Phosphormessung vernachlässigbar. Die langlebigen Nuklide aus Antimon, Eisen und Cobalt emittieren alle auch γ -Quanten, weshalb die Antikoinzidenzmethode einen verringernenden Effekt auf die β -Zählrate dieser Elemente haben sollte. Durch die niedrigen β -Maximalenergien von ^{60}Co und ^{59}Fe kann ein Großteil dieser β -Teilchen bereits durch das Silicium absorbiert werden. ^{51}Cr und ^{55}Fe zerfallen über Elektroneneinfang und emittieren somit keine störenden β -Quanten. Insgesamt bleiben nur wenige Radionuklide, welche die Phosphormessung stören können, was einen Erfolg der β - γ -Antikoinzidenz durchaus realistisch erscheinen lässt. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse wurde ein neues Detektorsystem zur Messung von Phosphor im niedrigen Konzentrationsbereich in SoG-Si entwickelt.

Eine weitere Schwierigkeit bei der instrumentellen Phosphoranalyse mit INAA birgt die Siliciummatrix. Bei Bestrahlungen läuft die Reaktionskette $^{30}\text{Si}(n,\gamma)^{31}\text{Si}(\beta\text{-Zerfall})^{31}\text{P}(n,\gamma)^{32}\text{P}$ ab. Dadurch liefert die Siliciummatrix bereits einen Grundwert an ^{32}P , welcher die Messung des Phosphors verfälscht. Um dies zu berücksichtigen muss gegebenenfalls eine Blindwertkorrektur erfolgen. Dazu wird gemeinsam mit der Probe ein hochreines Siliciumstück bestrahlt, aus welchem im Nachhinein die zusätzlich generierte Phosphorkonzentration (Blindwert) ermittelt und von den eigentlichen Messungen abgezogen werden kann. Bei längeren Bestrahlungen in Hochflussreaktoren ist die NWG für Phosphor niedriger, allerdings entsteht auch mehr ^{32}P aus der Siliciummatrix. Im Vergleich dazu würde eine Bestrahlung bei niedrigerem thermischen Neutronenfluss weniger bis keinen Blindwert erzeugen.

Phosphoranalyse mit FaNGaS und DAA

Neben der β - γ -Antikoinzidenz wurden für die Bestimmung von Phosphor in Silicium noch zwei weitere Methoden der NAA näher untersucht: Zum Einen die Fast Neutron Gamma Spectroscopy (FaNGaS) [87] und zum Anderen eine Variante der Derivative Activation Analysis (DAA).

Bei der Analyse mit FaNGaS werden statt thermischen, schnelle Reaktorneutronen eingesetzt, welche meistens in einer $(n,n'\gamma)$ -Reaktion resultieren [87]. Die Einfangquerschnitte der $(n,n'\gamma)$ -Reaktionen sind zwar in der Regel deutlich niedriger, gegenüber den (n,γ) -Reaktionen, allerdings bietet diese Methode den Vorteil, dass die schnellen Neutronen auch dicke Materialschichten ohne größere Verluste durchdringen können [88]. Der durch M. ROSSBACH konstruierte Aufbau am FRM-II ermöglicht, ähnlich wie bei der PGAA, eine Messung, welche zeitgleich mit der Bestrahlung abläuft [88]. Die Reaktion $^{31}\text{P}(n,n'\gamma)^{31}\text{P}$ läuft unter Emission mehrerer γ -Linien ab (s. Kapitel 8.3), weshalb eine Messung von Phosphor möglich ist. FaNGaS ist ebenfalls rein instrumentell, allerdings liegen die von Silicium emittierten γ -Linien in der Nähe der P-Linien, weshalb gerade bei der Analyse von Phosphor in Silicium Interferenzen

eintreten können. Wie stark sich diese Störungen auswirken, sollte in einem ersten Experiment geklärt werden.

Die DAA beruht hingegen auf der Messung einer Elementkonzentration, durch welche auf die Konzentration des gesuchten Elements geschlossen werden kann. Die Phosphoranalytik beruht dabei auf der Bildung von Antimon-Molybdato-phosphorsäure ($\text{PSb}_2(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})^-$), welche das konstante Verhältnis von 1:2 für P:Sb aufweist [89]. Dieser tiefblaue Komplex wird auch bei der photometrischen Bestimmung von Phosphor verwendet. Da Antimon mittels γ -Spektroskopie gut gemessen werden kann, ist es möglich durch den Antimongehalt auf die Phosphorkonzentration zu schließen. Dieses Verfahren wurde bereits erfolgreich zur Wasseranalyse eingesetzt und erreicht dort NWG von bis zu 10 ppb_w gelöstem Phosphor [89]. Es setzt eine nasschemische Behandlung der Siliciumprobe voraus und ist deshalb die einzige nicht rein instrumentelle Methode, welche in dieser Arbeit zur Phosphoranalytik getestet wurde.

4.4 Die Forschungsreaktoren BR2, FRM II und TRIGA Mainz

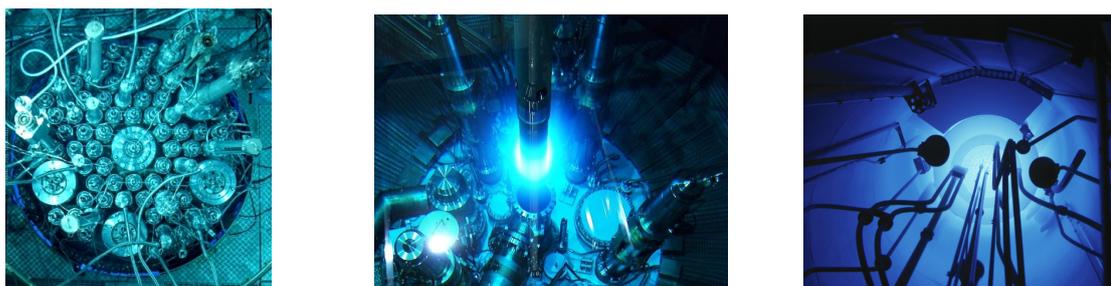


Abbildung 4.2: Sicht auf die Forschungsreaktoren BR2 (Quelle: © SCK • CEN), FRM-II (Quelle: Photographie of Munich: © Jürgen Neuhaus/FRM-II,TUM) und TRIGA Mainz (Quelle: Fotos/© Thomas Hartmann,JGU) (v.l.n.r.).

Für die Experimente in dieser Arbeit wurden Bestrahlungen an den drei Forschungsreaktoren BR2 Mol, FRM-II München und TRIGA Mainz durchgeführt. Diese sollen in diesem Kapitel kurz vorgestellt und verglichen werden.

Mit Erstbetriebsjahr 1962 und 100 MW_{th} im Dauerbetrieb ist der **Belgian Reactor 2 (BR2)** (Abb. 4.2 links), betrieben durch das Belgian Nuclear Research Center (SCK-CEN), der älteste und leistungsstärkste der drei Reaktoren. Der Reaktorkern ist aufgebaut aus 79 Kanälen, welche die Brennstäbe mit 93 % ²³⁵U-angereichertem Uran, die Bestrahlungspositionen (bis zu 10¹⁵ n/cm²s)⁶ sowie die Kontrollstäbe enthalten. Insgesamt bieten die Bestrahlungspositionen eine Kapazität zur gleichzeitigen Bestrahlung von 75 Proben. Die Neutronenmoderation erfolgt durch Leichtwasser und Beryllium. Mit diesen Voraussetzungen gehört der BR2 zu den weltweit führenden Forschungsreaktoren in der Herstellung von Radioisotopen zur medizinischen Diagnostik und Behandlung, sowie für den industriellen Bedarf und Dotierung von

⁶Die in Klammern angegebenen Werte beziehen sich ausschließlich auf den maximal erreichbaren thermischen Neutronenfluss.

Silicium mit Phosphor. [90] [91]

Im Gegensatz dazu ist der **Forschungsreaktor München (FRM)-II** (Abb. 4.2 Mitte) der TU München als leistungstärkster Forschungsreaktor in Deutschland (20 MW_{th}) eher auf Experimente mit Neutronenleitern spezialisiert. Der Aufbau des Reaktors besteht aus nur einem Brennelement mit hochangereichertem (93 % ^{235}U) Uran, welches in einem Leichtwassertank gekühlt wird, der wiederum von einem Schwerwassertank (D_2O) zur Moderation umgeben ist. Der FRM-II bietet einen Neutronenfluss mit einem sehr hohen Anteil an thermischen Neutronen (gut thermalisierter Neutronenfluss). Von unterschiedlichen Positionen des Reaktorkerns gehen insgesamt zehn Neutronenleiter für Experimente über das gesamte Energiespektrum, unter anderem die PGAA, ab. Für Langzeitbestrahlungen stehen sechs Bestrahlungspositionen (bis zu $1,3 \cdot 10^{14} \text{ n/cm}^2\text{s}$) gleichzeitig zur Verfügung. [92] [93] [94]

Einer der signifikantesten Unterschiede der beiden Hochflussreaktoren und dem **Training Research Isotopes General Atomics (TRIGA) Reaktor** (Abb. 4.2 rechts) der Universität Mainz liegt in dem Anreicherungsgrad des Brennstoffs, da dieser im TRIGA-Reaktor mit 20 % ^{235}U nicht hochangereichert ist. Die 75 Brennstoffmoderatorelemente beinhalten neben Uran auch Wasserstoff als Zirkonhydrit, wodurch die Neutronenmoderation bereits im Brennelement stattfindet. Als sogenannter Schwimmbadreaktor befindet sich der Reaktorkern des TRIGA unter einer Leichtwassersäule. Für Neutronenbestrahlungen stehen am TRIGA 80 Langzeitpositionen im den Kern umgebenden Karussell und eine Position im zentralen Bestrahlungsrohr (ZB) (bis zu $4,2 \cdot 10^{12} \text{ n/cm}^2\text{s}$), sowie drei Kurzzeitpositionen in den Rohrpostsystemen (RP) zur Verfügung. Diese werden in erster Linie für die INAA und zur Probenbereitung der Endlagerforschung genutzt. Durch vier Strahlrohre, die teilweise bis an den Rand des Reaktorkerns reichen, können weitere Experimente im Bereich der Ultrakalten Neutronen, der Bor-Neutron-Capture-Therapy und zur hochpräzisen Massenbestimmung ermöglicht werden. Im Dauerbetrieb erreicht der TRIGA Mark-II Reaktor 100 MW_{th} . Er ist mit der Möglichkeit eines Pulsmodus ausgestattet, durch welchen für 30 ms eine Spitzenleistung von 250 MW_{th} erlangt wird. Durch die Wasserstoff-Zirkonmatrix wird ein prompter negativer Temperaturkoeffizient der Reaktivität gewährleistet, was eine inhärente Sicherheit garantiert. [95] [96]

Die drei Reaktoren wurden aufgrund ihrer unterschiedlichen Eigenschaften für die Analysen dieser Arbeit ausgesucht. Um Nickel in geringen Konzentrationen aus der ^{58}Ni (n,p) ^{58}Co Reaktion zu bestimmen, wird ein hoher schneller Neutronenfluss benötigt, was durch den BR2 gegeben werden konnte. Für diese Bestrahlung ist allerdings eine genaue Überprüfung mittels Flussmonitoren⁷ nötig, da sich der Neutronenfluss über die gesamte Bestrahlung stark ändert. Der hingegen gut thermalisierte FRM-II eignete sich ebenfalls für die Bestimmung der anderen 3d-Übergangsmetalle und für die Phosphoraktivierung. Auch die PGAA und Bestrahlung mit schnellen Neutronen waren am FRM-II möglich. Durch das Rohrpostsystem am TRIGA Mainz

⁷Mit Flussmonitor wird eine Probe eines einzelnen Elements oder einer Elementmischung bekannter Konzentration bezeichnet, welche zusätzlich mitbestrahlt wird. Mit Hilfe der entstehenden Aktivität und der Konzentration kann im Nachhinein auf den Fluss geschlossen werden.

konnte eine Analyse des kurzlebigen Mangans realisiert werden. Die Bestrahlungspositionen am FRM-II und das zentrale Bestrahlungsrohr des TRIGA Mainz konnten als Vergleich für die Phosphoranalysen mit hohem und niedrigerem Blindwert dienen. In Tabelle 4.4 sind die verwendeten Bestrahlungspositionen und die entsprechenden Neutronenflüsse aufgelistet.

Tabelle 4.4: Bestrahlungspositionen der Forschungsreaktoren und die lokalen thermischen und schnellen Neutronenflüsse (Φ) [92] [97] [90]

Forschungsreaktor	Position	Φ_{therm} (n/cm ² s)	$\Phi_{schnell}$ (n/cm ² s)
BR2	H23	$2 \cdot 10^{14}$	$0,7 \cdot 10^{14}$
FRM-II	KBA1-1	$1,3 \cdot 10^{14}$	$3,8 \cdot 10^{11}$
	KBA1-2	$9,4 \cdot 10^{13}$	$1,9 \cdot 10^{11}$
	KBA2-1	$1,1 \cdot 10^{14}$	$2,1 \cdot 10^{11}$
	KBA2-2	$7,7 \cdot 10^{13}$	$1,1 \cdot 10^{11}$
TRIGA Mainz	RP2	$1,7 \cdot 10^{12}$	$4,6 \cdot 10^{10}$
	ZB	$4,2 \cdot 10^{12}$	$1,4 \cdot 10^{11}$

Fazit

Die INAA ist durch ihre niedrigen NWG und den Verzicht auf chemisches Aufarbeiten der Probe überaus geeignet für die Analyse von SoG-Si. Die 3d-ÜM können mit γ -Spektroskopie nachgewiesen werden. Um eine geeignete NWG zu erreichen, sind lange Bestrahlungen an Hochflussreaktoren (FRM-II, BR2) notwendig. Für die β - γ -Antikoinzidenz zeigen obige Überlegungen, dass sie sich zur instrumentellen Bestimmung von Phosphor in Solarsilicium eignen sollte. Dies motiviert die Entwicklung eines Detektorsystems zur Messung von ³²P in Solarsilicium. Bei den experimentellen Tests liegt das Hauptaugenmerk auf der Messung von Phosphor (auch neben anderen Elementen) und auf der Auswirkung des durch die Siliciummatrix generierten Blindwerts auf die NWG. Für die Boranalyse wird die PGAA am FRM-II verwendet(s. Dissertation C. Stieghorst) [31].

Durch die Anwendung von drei Methoden der INAA ist es somit möglich, die wichtigsten Elemente in Solarsilicium quasi zerstörungsfrei zu quantifizieren.

5 Experimentelles Vorgehen

5.1 Experimenteller Ablauf im Flussdiagramm

Das folgende Flussdiagramm 5.1 liefert einen Überblick des Ablaufs aller in dieser Arbeit und der Doktorarbeit von C. STIEGHORST durchgeführten Experimente. Insgesamt wurden mit den drei Methoden PGAA, β -Detektion und γ -Spektroskopie Analysen an fünf unterschiedlichen Siliciumingots und sieben Feedstockmaterialien durchgeführt. Mit der PGAA konnten zusätzlich verschiedene Tiegelmaterialien untersucht werden. Die Proben wurden weitestgehend am Fraunhofer ISE produziert und vorbereitet, bevor sie entweder direkt zur PGAA-Messung für Bor und Wasserstoff oder zur Bestrahlung gingen. Im Anschluss an die Bestrahlungen wurden fast alle Proben mittels γ -Spektroskopie auf die 3d-ÜM hin analysiert und eine kleine Auswahl mittels β -Spektroskopie auf Phosphor.

Ein Experiment beschäftigte sich zusätzlich mit der Eindringtiefe der 3d-ÜM während Probenvorbereitung und Bestrahlung. Dazu wurde ein schrittweises Abätzen der Oberfläche (Zwiebelätzen) an hochreinem Floatzone-Silicium (FZ-Si)¹ vorgenommen. Zuletzt war auch die Nachweisgrenze der β -Detektion von Phosphor neben verschiedenen Verunreinigungen und einem Blindwert von Interesse.

Die rot markierten Felder des Flussdiagramms zeigen die Experimente in dieser Arbeit, welche im weiteren Verlauf genauer beschrieben werden. Die Prozesse in schwarzen Feldern wurden am Fraunhofer ISE durchgeführt, oder sind Gegenstand der Dissertation von C. STIEGHORST.

¹Floatzone-Silicium Silicium wird mit dem Zonenschmelzverfahren hergestellt. Dieses ähnelt in der Technik der gerichteten Erstarrung, allerdings erfolgt die Kristallisation ohne Tiegel und mit einem monokristallinen Impfkristall. Durch mehrmaliges Zonenschmelzen können sehr hohe Reinheiten (bis zum EG-Si) erzielt werden.

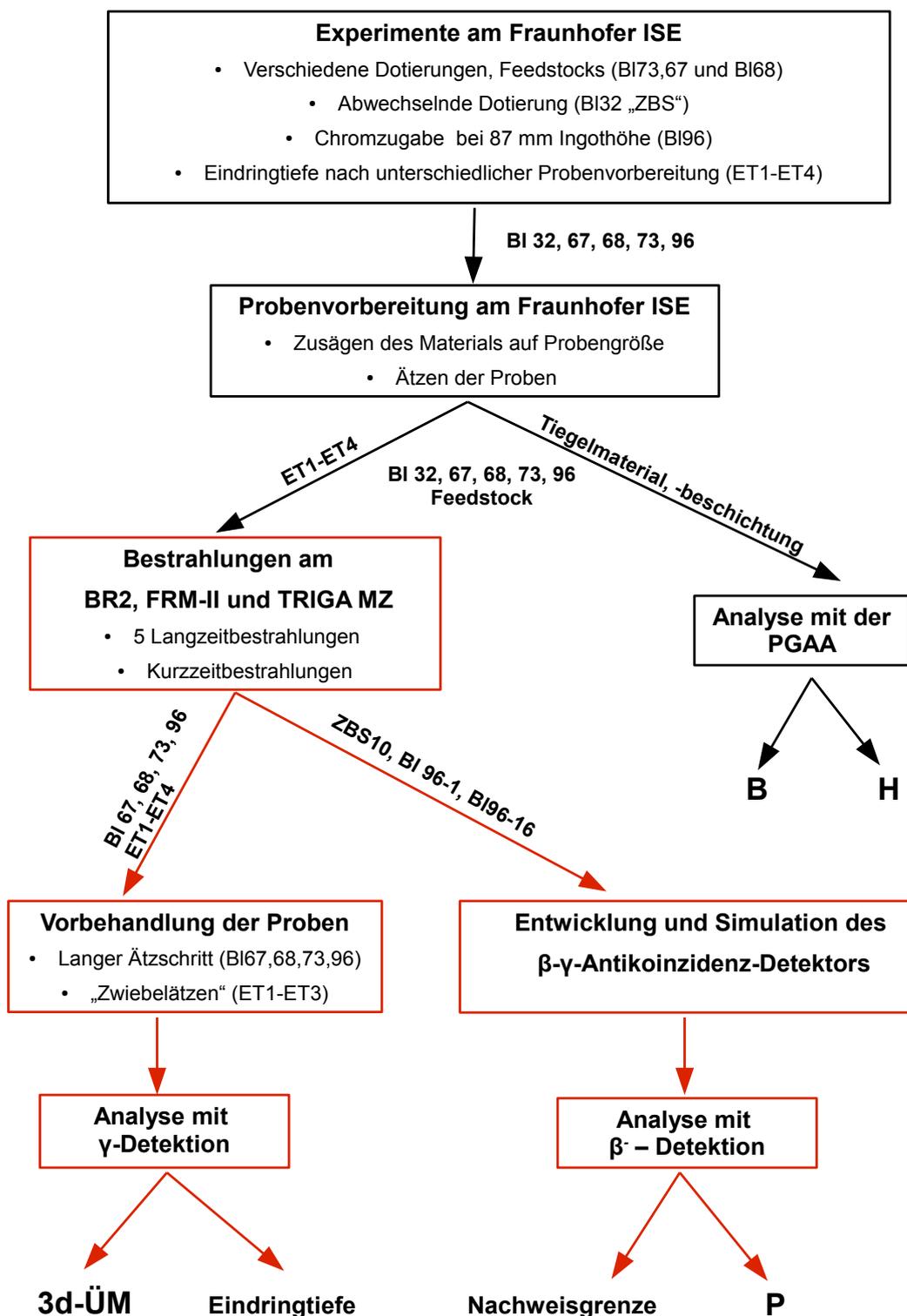


Abbildung 5.1: Experimenteller Ablauf zur Analyse von SoG-Si mittels Anwendungen der NAA im Flussdiagramm. Der rot markierte Verlauf zur Analyse mit γ - und β -Detektion wurde in dieser Arbeit durchgeführt und ist im weiteren Text beschrieben. Erklärungen der Begriffe finden sich in den einzelnen Unterkapiteln. Die Analyse mit PGAA wird in der Dissertation von C. STIEGHORST erläutert [31].

5.2 Experimente am Fraunhofer ISE

Feedstockmaterialien

Als Grundlage der Gerichteten Erstarrung für Solarsilicium dienen Si-Brocken (Feedstockmaterial), welches unterschiedliche Reinheitsgrade aufweisen kann. Am Fraunhofer ISE findet grundsätzlich sehr reines Feedstockmaterial Verwendung. Aber auch UMG-Material mit einem wesentlich höheren Verunreinigungsgrad kann für die Gerichtete Erstarrung eingesetzt werden. Zum Vergleich wurden in dieser Arbeit 7 verschiedene Feedstockmaterialien analysiert, welche die Bezeichnung M1-M7 tragen (Tabelle 5.1)². Teilweise kamen diese auch für die Produktion der analysierten Si-Ingots zum Einsatz (s. Tabelle 5.2).

Tabelle 5.1: Übersicht der analysierten Feedstockmaterialien

Bezeichnung	Beschreibung	Form
M1	viel Wasserstoff	Kugelförmig
M2	viel Chlor	Kugelförmig
M3	UMG	grobes Granulat
M4	Bor vordotiert	grobes Granulat
M5	sehr rein	Granulat
M6	sehr rein	Kugelförmig
M7	sehr rein	feines Granulat

Abhängig vom Herstellungsverfahren der Feedstockmaterialien weisen diese unterschiedliche Formen auf. Die Materialien M3, M4, M5 und M7 sind gebrochene Siliciumstücke verschiedener Größen. M3 ist unter den analysierten das einzige UMG Material. M1, M2, M6 wurden durch das Wirbelbettverfahren hergestellt, bei welchem eine Siliciumverbindung, meist Silan (SiH_4) oder Trichlorsilan (HSiCl_3), als Gasstrom in eine Kammer geleitet wird, in welcher sich Silicium an Keimkristallen abscheidet [19]. Durch dieses Verfahren werden kugelförmige Siliciumstücke gewonnen (s. Abb. 5.2).



Abbildung 5.2: Analysierte Feedstockmaterialien M1-M7 (v.l.n.r.).

Die Erzeugung des Feedstocks unterliegt nicht dem Forschungsgebiet des Fraunhofer ISE, sondern das Material wird von verschiedenen Herstellern bezogen.

²Die Angaben in der Spalte Beschreibung sind in Relation zwischen den analysierten Feedstocks zu betrachten.

Kristallzüchtung

Um möglichst viele Fragestellungen zur Kristallzüchtung von Siliciumingots zu klären, werden am Fraunhofer ISE diverse Experimente mit der Gerichteten Erstarrung durchgeführt. In dieser Doktorarbeit wurden die fünf Siliciumingots Bl32, Bl67, Bl68, Bl73 und Bl96 auf die Verteilung der 3d-ÜM und Dotierstoffe hin analysiert. In der Kristallzüchtung werden die Ingotgrößen üblicherweise mit den Bezeichnungen G1-G9 beschrieben, weshalb diese auch im Folgenden Verwendung finden. Die häufigsten zu experimentellen Zwecken am ISE hergestellten Blöcke sind von der Größe G1 mit $220 \times 220 \times 120 \text{ mm}^3$ und G2 mit $422 \times 422 \times 220 \text{ mm}^3$.

Die Bedingungen und experimentellen Hintergründe der Herstellung für die einzelnen Ingots am Fraunhofer ISE werden im Folgenden erklärt und sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Tabelle 5.2: Übersicht der analysierten Siliciumingots.

Blockbezeichnung	Größe	Dotierung	Feedstock	exp. Hintergrund
Bl32, ZBS	G1	n-typ/p-typ	M5	abwechselnde Zugabe Bor/Phosphor
Bl67	G2	p-typ	M5	Bl67 und Bl73 unterscheiden sich ausschließlich im Dotierungstyp. Weitere experimentelle Faktoren sind gleich.
Bl73	G2	n-typ	M5	
Bl68	G1	p-typ	M3	UMG-Feedstockmaterial
Bl96	G1	n-typ/p-typ/n-typ	M5	Zugabe von Cr bei 87 mm Erstarrungshöhe (Rückdiffusion)

Die Züchtung des G1-Blocks 32 diente dem Ziel, die gezielten Dotierstoff-Zugaben zu überprüfen. Vorgegeben wurde dabei die Aufgabe durch die alternierende Zugabe von Bor und Phosphor (Tab. 5.2) im Ingot Streifen von gleicher Netto-Dotierung bei steigender Gesamtdotierung zu erreichen. Durch diese Zugabe, welche durch entsprechend angereichertes Siliciummaterial erfolgte, entstand eine stufenförmige Verteilung der Dotierstoffe im Siliciumingot. Bei der Analyse des Blocks durch Photolumineszenz-Spektroskopie erscheint der bordotierte Teil deutlich dunkler als der phosphordotierte Teil (s. Abb. 5.3). Aufgrund dieses markanten Bilds wird Bl32 im Weiteren auch als Zebrastreifen-(ZBS)-block bezeichnet.

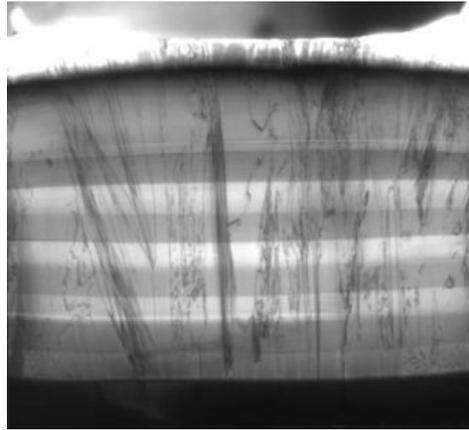


Abbildung 5.3: Photolumineszenzbild des Zebrastreifenblocks.

Bl67 und Bl73 sind G2-Blöcke, anhand welcher der Einfluss der Dotierstoffe auf die Verteilung der Übergangsmetalle untersucht werden soll. Für beide bildete sehr reines Siliciummaterial (M5) die Basis als Feedstock und das Tiegelsystem bestand aus einem Siliciumdioxid-Tiegel mit einer Beschichtung aus Siliciumnitrid (Si_3N_4). Der für Bl73 verwendete Feedstock wurde mit sehr phosphorhaltigem Silicium angereichert, um eine n-Dotierung über den gesamten Block zu erhalten. Bei Bl67 wurde auf gleiche Weise mit borhaltigem Silicium verfahren, wodurch ein p-typ-Block entstand (Tab. 5.2). Durch die gleiche Herstellungsweise ist somit ein Vergleich der Verunreinigungsverteilungen möglich.

Der G1-Block Bl68 wurde mit UMG-Feedstock (M3) hergestellt, um die Auswirkungen dieses unreineren Ausgangsmaterials zu testen. Das Tiegelsystem ähnelte dem für die G2-Blöcke verwendeten und zur Dotierung wurde Bor hinzugegeben (Tab. 5.2).

Zur genaueren Untersuchung der Rückdiffusion und der Auswirkungen auf unterschiedliche Dotierungen von Chrom im Speziellen wurde durch das Fraunhofer ISE der G1-Block 96 produziert. Der verwendete Feedstock glich dem für Bl73, Bl67 und Bl32, wobei dieser mit phosphorhaltigem Silicium versetzt wurde, das Tiegelsystem war ebenfalls dasselbe (Tab. 5.2). Während der Erstarrung wurde bei einer Höhe von 45 mm stark borhaltiger Feedstock zugesetzt, bei 95 mm wurde wieder zu n-typ Silicium umdotiert. Bei einer Erstarrungshöhe von 87 mm erfolgte eine absichtliche Verunreinigung des Ingots durch chromhaltiges Silicium.

5.3 Probenvorbereitung am Fraunhofer ISE

Proben für die Messung der 3d-ÜM

Die Probenvorbereitung am ISE umfasste das Zusägen der Proben auf die benötigte Größe und einen ersten Ätzschritt. Um eine möglichst gut orts aufgelöste Konzentrationskurve der Elemente zu erhalten, wurden kleine Siliciumblöckchen mit einer Bandsäge aus den Ingots herausgesägt. Die Si-Blöckchen hatten die Maße von etwa $11 \times 16 \times 5 \text{ mm}^3$ und wogen 1,3-1,6 g. Diese Abmessungen wurden zum Einen gewählt, da die Si-Blöckchen somit in die kleinste

verwendete Bestrahlungskapsel, die Rohrpostkapsel am TRIGA Mainz, passten. Zum Anderen bildeten 11 mm Kantenlänge eine gute Basis für eine genaue Ortsauflösung, da innerhalb dieser Distanz keine relevanten Konzentrationsänderungen zu erwarten sind. Für den horizontalen Schnitt der Blöcke Bl67 und Bl73 wurde zuerst in der Mitte des Ingots horizontal eine Platte der Dicke 5 mm herausgesägt (horizontaler Schnitt, HS). Danach wurden von der linken Seite beginnend bis zur Mitte Si-Proben der Länge 10 mm und der Höhe 16 mm gesägt (s. Abb 5.4). Da von den Rändern gleiche Diffusionsprofile zu erwarten sind, reichte eine Probenentnahme bis zur Mitte des Ingots. Für den vertikalen Schnitt (VS) dieser zwei Ingots wurde mit der vertikalen Platte auf gleiche Weise verfahren, allerdings wurde hier die gesamte Platte beprobt (s. Abb. 5.4). Die Probenbezeichnung unterscheidet VS_{unten} und VS_{oben} , wobei entsprechend der untere oder der obere Teil des Ingots gemeint ist. Beim Sägen wurde von den Seiten begonnen und somit für den oberen und den unteren Teil jeweils 9 Proben erhalten. Durch den Sägeverschnitt blieb in der Ingotmitte eine kleinere Probe übrig, welche mit VSX bezeichnet wird. Für den kleineren G1-Block 68 wurden alle Proben aus einer vertikalen Platte entnommen (s. Abb. 5.5). Für den vertikalen Schnitt in Bl96 betrug die Dicke der vertikalen Platte 10 mm und die Schnittlänge 5 mm. Somit konnte eine höhere Ortsauflösung erzielt werden, um die Rückdiffusion des Chroms genau bestimmen zu können. Aus Tabelle 5.3 kann die erhaltene Probenanzahl und deren Bezeichnung entnommen werden. Die Proben aus Bl96 wurden von unten nach oben aufsteigend nummeriert. Als Markierung aller am ISE angefertigten Proben diente ein Einritzen der Probenbezeichnung in das Siliciumblöckchen. Abschließend wurden die Si-Blöckchen bis zu einem Abtrag von circa $20\ \mu\text{m}$ geätzt, um grobe Verunreinigungen zu entfernen, ausgemessen und gewogen.



Abbildung 5.4: Horizontale und vertikale Scheibe des G2-Blocks 67 (l.) und Siliciumproben des vertikalen (r.o.) und horizontalen (r.u.) Schnitts.

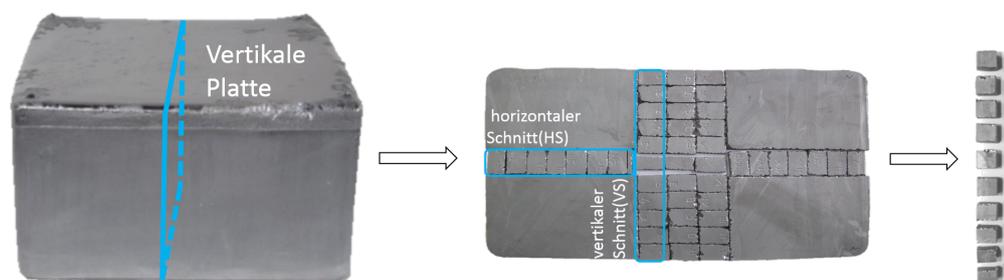


Abbildung 5.5: Ablauf der Sägung des horizontalen und vertikalen Schnitts des G1-Blocks 68: Vom ganzen Ingot bis zu den fertigen Probenstückchen (v.l.n.r.).

Tabelle 5.3: Anzahl der gewonnenen Proben pro Block und Probenbezeichnung.

Block	Anzahl Proben	Probenbezeichnung
Bl32, ZBS	11 x VS	ZBS0-10
Bl67	19 x VS 9 x HS	Bl67 VS _{unten} 1-9, Bl67 VS _{oben} 1'-9', Bl67 VSX Bl67 HS1-9
Bl68	11 x VS 7 x HS	Bl68 VS _{unten} 1-5, Bl68 VS _{oben} 1'-5', Bl68 VSX Bl68 HS1-9
Bl73	19 x VS 9 x HS	Bl73 VS _{unten} 1-9, Bl73 VS _{oben} 1'-9', Bl73 VSX Bl73 HS1-9
Bl96	17 x VS	Bl96 VS1-17

Motiviert durch die Ergebnisse der ersten Experimente (Kapitel 7) erfolgte eine Untersuchung der Eindringtiefe unterschiedlicher Elemente in Silicium durch Probenvorbereitung, speziell das Sägen, und Bestrahlung. Um alle verwendeten und alternativen Probenvorbereitungen abzudecken, wurden vier verschiedene Beprobungsarten analysiert. Die Verwendung von hochreinem FZ-Si verhinderte hierbei eine Verfälschung der Messergebnisse durch enthaltene Elemente. Die ersten Proben wurden ausschließlich mit der Bandsäge bearbeitet (Tabelle 5.4). Die zweite Beprobungsart entsprach dem für die vorangegangenen Si-Ingots verwendeten Verfahren von Sägen und Ätzen. Die Si-Blöcke nach der ersten und zweiten Methode ähnelten von der Geometrie den Ingotproben. Die nächsten Proben wurden zwischen Sägen und Ätzen noch zusätzlich abgeschliffen, wodurch sie mit $10 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ deutlich kleiner waren. Durch Wafern mit einer Vieldrahtsäge (Tabelle 5.4) konnten Proben zum Vergleich der Aufarbeitung mit der herkömmlichen Bandsäge erhalten werden. Die Wafer wurden am TRIGA Mainz auf eine Größe von $10 \times 16 \times 0,02 \text{ mm}^3$ gebrochen. Um eine vergleichbare Dicke zu erhalten, wurden immer 10 Waferstücke übereinander gelagert. Die Masse der Waferproben betrug 50 mg. Insgesamt wurden zu jeder Methode jeweils drei Proben angefertigt.

Tabelle 5.4: Übersicht der Proben zur Untersuchung der Eindringtiefe

Probenbezeichnung	Bearbeitung	Größe (mm ³)
ET-1	gesägt	11 x 16 x 5
ET-2	gesägt, geätzt	11 x 16 x 5
ET-3	gesägt, geschliffen, geätzt	10 x 5 x 5
ET-4	gewafert	10 x 16 x 0,2

Proben für die Phosphormessung

Für die Bestimmung des Phosphorgehalts wurden die bereits beschriebenen Proben B196 VS1, B196 VS16 und ZBS10 herangezogen. Um eine Nachweisgrenze abzuschätzen, stellte das Fraunhofer ISE Wafer (Abb. 5.6) mit unterschiedlichen Phosphorkonzentrationen zur Verfügung. Die gelieferten runden Wafer hatten einen Durchmesser von 10 cm und beinhalteten 0,2, 0,1, und 0,01 ppm_a Phosphor.



Abbildung 5.6: Typischer Wafer vom Fraunhofer ISE

Zusätzlich wurde noch ein sehr niedrig dotierter Wafer als Blindprobe bereitgestellt, um die aus der Siliciummatrix generierte Phosphorkonzentration zu bestimmen. Am TRIGA Mainz konnten die Wafer durch vorsichtiges Zerbrechen auf die gewünschte Größe gebracht werden. Da die Nachweisgrenze am TRIGA Mainz voraussichtlich höher liegen würde als am FRM-II, wurden vom Fraunhofer ISE Siliciumplättchen mit homogen verteilter Phosphorkonzentration von 0,39 ppm_w und 0,19 ppm_w als Standard zur Verfügung gestellt. Diese Proben maßen 1 x 1 x 0,2 cm.

5.4 Bestrahlungen am BR2, FRM-II und TRIGA MZ

Da die für die γ -Spektroskopie und Phosphoranalyse interessierenden Nuklide sehr verschiedene Halbwertszeiten besitzen, wurden die Experimente an den Forschungsreaktoren teilweise mit unterschiedlichen Bestrahlungsdauern durchgeführt. Die Bestimmung der ^{3d}-ÜM mit einer Halbwertszeit von über 20 h, wie Cobalt, Eisen und Chrom, erfolgte durch Langzeitbestrahlungen, die des kurzlebigeren Elements Mangan durch Kurzzeitbestrahlungen. Daten zu

Phosphor konnten ebenfalls aus den Langzeitbestrahlungen gewonnen werden.

Die Langzeitbestrahlungen können in fünf große Experimente gegliedert werden, welche Tabelle 5.5 vorab als Übersicht der experimentellen Bedingungen und zur Einführung der Bezeichnungen zusammenfasst.

Tabelle 5.5: Eckdaten der durchgeführten Langzeitbestrahlungen

Bez.	Datum	Forschungs- reaktor	Dauer (d)	Position	Kapsel	Proben
München-I	1.8. - 16.8.2013	FRM-II	6,33	KBA 1-2	MÜ-A	M3, M7, M4
			7,71	KBA 2-2	MÜ-B	B168 VS, HS, VSX
Mol	20.8. - 26.8.2013	BR2	3,5	H23	MOL-A	B167 VS _{oben} , HS, VSX
					MOL-B	B173 VS _{unten} , HS, VSX
					MOL-C	B173 VS _{oben} , B167 VS _{unten}
					MOL-D	M4, M5, M6, M7
					MOL-E	M1, M2, M3
München-II	8.10. - 22.10.2014	FRM-II	5,5	KBA2-2	MÜ-C	B196 VS
			1,5	KBA2-1		
München-II	8.10. - 22.10.2014	FRM-II	5,5	KBA2-1	MÜ-D	12 FZ-Silicium P-Wafer 0,1, 0,02, 0,01 ppm _a P-Blindprobe
Mainz-I	16.2.-2.3.2015	TRIGA Mz	2	ZB	MZ-A	10 P-Wafer 0,1 ppm _a Blindprobe
Mainz-II	29.6.-6.7.2015	TRIGA Mz	2	ZB	MZ-B	ZBS-10, 0,35 und 0,18 ppm _a P- Standards

Nach den Vorbereitungen vom Fraunhofer ISE wurden die einzelnen Probenblöckchen für die Langzeitbestrahlungen gewogen und anschließend am FRM-II und BR2 vor Ort in die Probenkapseln gestapelt. Die Masse konnte, im Falle einer Beschädigung der Beschriftung während Bestrahlung oder Proben transport, als weiteres Unterscheidungskriterium herangezogen werden. Der erste Bestrahlungszyklus fand im August 2013 am BR2 und am FRM-II statt. Diese Bestrahlungen werden im weiteren Verlauf der Arbeit mit Mol und München-I bezeichnet. Der zweite Bestrahlungszyklus erfolgte im Oktober 2014 am FRM-II, weshalb er im Weiteren München-II genannt wird (Tab. 5.5).

5.4.1 Bestrahlungen Mol, München-I und München-II

Die Anzahl der maximal in einer Kapsel bestrahlbaren Si-Proben wurde in Mainz mit einer Probekapsel der Höhe 8 cm und dem Durchmesser 3 cm getestet. In der ersten Langzeitbestrahlung am belgischen Reaktor BR2 wurden von den G2-Ingots B167 und B173 jeweils ein kompletter horizontaler und vertikaler Schnitt bestrahlt. Der horizontale Schnitt der G2-Blöcke umfasste jeweils 9, der vertikale Schnitt 19 Si-Blöckchen (s. Tabelle 5.3). Zusätzlich wurden in Mol die Feedstockmaterialien M1–M7 untersucht. Um es in den Kapseln voneinander separieren zu können, wurde das Granulat in hochreine Aluminiumfolie eingewickelt.

Die Proben wurden auf insgesamt fünf Kapseln (Bezeichnung: s. Tab. 5.5) verteilt, wobei drei Kapseln die Si-Blöckchen aus den Ingots enthielten und zwei Kapseln die Feedstockproben. Die Bestrahlungsdauer betrug 3,5 Tage in Position H23.

Von dem G1-Block Bl68 konnten horizontal 8 und vertikal 11 Si-Blöckchen erhalten werden. Diese wurden im ersten Zyklus am FRM-II in München bestrahlt. In München-I wurden außerdem die Feedstockmaterialien M3, M4 und M7, ebenfalls in Aluminiumfolie eingepackt, bestrahlt. Aufgrund der geringeren Anzahl konnten die Proben aus Block 68 komplett in der Kapsel MÜ-B und das Feedstockmaterial in einer separaten Kapsel (MÜ-A) bestrahlt werden. Bedingt durch die Neutronenflüsse in den beiden Positionen des FRM-II (s. Tab. 4.4), ergaben sich unterschiedliche Bestrahlungsdauern für die beiden Kapseln. MÜ-B wurde 7 Tage und 17 Stunden in Position KBA2-2, MÜ-A für 6 Tage und 7 Stunden in Position KBA1-2 bestrahlt (s. Tab. 5.5).

Für München-II konnten ebenfalls zwei Bestrahlungskapseln (Bezeichnung: s. Tab. 5.5) bereitgestellt werden. In MÜ-C wurde der vertikale Schnitt von Bl96 bestrahlt, welcher 17 Blöckchen umfasste. Die Kapsel MÜ-D enthielt die unterschiedlich bearbeiteten FZ-Si Proben (s. Kap. 5.2) und Waferstapel, sowie phosphordotierte Waferstücke für die β -Detektion. Die in Kapitel 5.3 beschriebenen Wafer für die Phosphormessung vom Fraunhofer ISE wurden für die Bestrahlung München-II möglichst gleichmäßig auf eine Größe von $0,7 \times 0,7 \times 0,02$ cm gebrochen und in Dreierpäckchen in hochreine Aluminiumfolie eingewickelt. Die Kapsel MÜ-D wurde 5 Tage und 12 Stunden mit einer Unterbrechung von 2 Tagen und 13 Stunden in Position KBA2-1 bestrahlt. Um eine vergleichbare Neutronenfluenz zu erhalten, erfolgte die Bestrahlung von MÜ-C zunächst parallel zu MÜ-D in Position KBA2-2, danach für 1 Tag und 15 Stunden in KBA2-1.

Durch die entstehenden kurzlebigen Nuklide wie ^{31}Si und ^{24}Na konnten die Kapseln erst nach einigen Tagen Abklingzeit nach Mainz zurückgeschickt werden. Dort folgte die Messung der 3d-ÜM mit γ -Spektroskopie und des Phosphorgehalts mit β - γ -Antikoinzidenz.

Flussmonitore

Da die fünf bzw. zwei Kapseln nicht unter exakt denselben Bedingungen bestrahlt werden konnten, wurden jeder Kapsel drei bis vier Flussmonitore zugefügt (s. Tab. 6.1). Um die Flussmonitore auch direkt als Standard für die quantitative Auswertung nutzen zu können, wurden Monoelementstandards der wichtigsten 3d-Übergangsmetalle verwendet. Für Mol und München-I kamen Cobalt, Eisen und Nickel als Drahtstücke zum Einsatz. Chrom wurde als einziges Element mit einem Flüssigstandard auf Reinstaluminiumfolie aufgedampft. Um die entstehende Aktivität so gering wie möglich zu halten, wurde im zweiten Bestrahlungszyklus München-II ausschließlich auf sehr geringe Mengen eingedampfter Einzelelementstandards zurückgegriffen (Tab. 5.6). Da sich im Laufe der Phosphoranalyse ein erhöhtes Interesse an der genauen Antimonkonzentration im SoG-Si ergeben hatte (s. Kapitel 5.6), wurde für München-II Antimon statt Nickel als Standard gewählt. Die Massen sowie das verwendete

Material sind aus Tabelle 5.6 zu entnehmen. Da für die Drähte nicht immer exakt die gleiche Masse eingewogen werden konnte, wird in Tabelle 5.6 die mittlere Masse angegeben. Von den Flüssigstandards wurde dahingegen ein fester Wert abpipettiert.

Tabelle 5.6: Übersicht verwendeter Standards und Masse der Flussmonitore

Element	Standard	mittlere Masse in mg
Cobalt	Draht 0,475 % Co-Al	$2,4 \cdot 10^{-3}$
Cobalt	1000 ppm Flüssigstandard	10^{-4}
Eisen	Draht 100 % Fe	3,5
Eisen	1000 ppm Flüssigstandard	10^{-2}
Nickel	Draht 100 % Ni	3,5
Chrom	1000 ppm Flüssigstandard	10^{-3}
Antimon	1000 ppm Flüssigstandard	10^{-5}

Eine geeignete Verteilung der Flussmonitore wie in Abbildung 5.7 dargestellt sollte genaue Kenntnisse über die Flussunterschiede auf der gesamten Kapsellänge ermöglichen. Aufgrund zu hoher Aktivitäten der bestrahlten Kapseln nach der Exposition konnten diese allerdings nicht im Ganzen verschickt werden, wodurch die genaue Position der Flussmonitore innerhalb einer Kapsel nicht mehr nachvollziehbar war. Die Auswirkungen werden in Kapitel 6 genauer diskutiert. Eine Zuordnung der Flussmonitore zu den einzelnen Kapseln und den darin enthaltenen Proben war dennoch möglich.

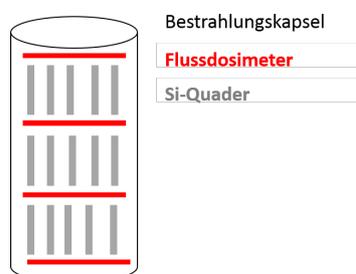


Abbildung 5.7: Packplan der Bestrahlungskapseln

5.4.2 Bestrahlungen Mainz-I und Mainz-II

Die Langzeitbestrahlungen im zentralen Bestrahlungsrohr des TRIGA Mainz wurden ausschließlich zum Zweck der Phosphorbestimmung durchgeführt. Da eine kürzere Bestrahlung bei niedrigerem Neutronenfluss weniger ^{32}P aus der Siliciummatrix generiert, wurde durch die Bestrahlung Mainz-I die Nachweisgrenze am TRIGA Mainz getestet. Dazu wurden zehn 0,02 cm dicke Wafer der Dotierung $0,1 \mu\text{g/g}$ und ebenso viele Blindprobenwafer bestrahlt (Tabelle 5.5). Die Proben wurden auf eine Größe von $0,7 \times 0,7 \text{ cm}$ gebrochen. Mit zehn Wafern konnte insgesamt eine Probendicke von 0,2 cm erreicht werden, was nach den GEANT4-Simulationen (s. Kap. 5.6) ein Optimum zwischen Absorption und Gesamtaktivität darstellt. Die Wafer wurden insgesamt 48 h im zentralen Bestrahlungsrohr aktiviert. Für diese Bestrahlung wurde eine spezielle Bestrahlungskapsel für Langzeitbestrahlungen im zentralen

Bestrahlungsrohr verwendet [8]. Durch ein am unteren Ende der Kapsel angebrachtes Bleigewicht konnte sichergestellt werden, dass die Probe am Boden fixiert wurde und nicht aufschwamm. Der Rückhofaden aus Nylon kann während einer sehr langen Bestrahlung porös werden. Diesem Problem wirkte ein Titanstab am oberen Teil der Kapsel entgegen, da somit der Rückhofaden einen deutlichen Abstand zum Reaktorkern aufwies.

Eine zweite Langzeitbestrahlung (Mainz-II) im zentralen Bestrahlungsrohr des TRIGA Mainz erfolgte mit Material in dem Phosphor quantifiziert werden sollte. Als zu bestimmende Probe wurde das oberste Siliciumblöckchen des Zebrastrreifeningots (ZBS-10) gewählt, da in diesem eine hohe Konzentration an Phosphor zu erwarten war. Diese Probe hatte die Maße $0,5 \times 0,5 \times 1,2$ cm. Die zwei Siliciumplättchen mit Dotierungen von $0,39 \text{ ppm}_w$ und $0,19 \text{ ppm}_w$ dienten als Referenzstandard und wurden gemeinsam mit der Probe bestrahlt (Tabelle 5.5).

5.4.3 Kurzzeitbestrahlungen

Da das Radionuklid ^{56}Mn nur eine Halbwertszeit von 2,58 h hat, reicht für die Bestimmung eine kurze Bestrahlungszeit. Für die erforderliche Kurzzeitbestrahlung wurde die Rohrpost 2 (RP 2) des TRIGA Mainz verwendet. Um eine möglichst hohe Aktivierung zu erzielen, wurde 5 min lang bestrahlt. Da das aus der Siliciummatrix entstehende ^{31}Si ebenfalls mit einer Halbwertszeit von 2,62 h zerfällt, würde eine längere Bestrahlung eine deutlich höhere Totzeit verursachen. Als Standard fungierte ein flüssiger Monoelementstandard, welcher unter gleichen Bedingungen bestrahlt wurde.

Flussmonitore

Die Flusskontrolle am TRIGA Mainz erfolgte nicht direkt über die 3d-ÜM, sondern durch Zinn-Standards. Der Neutronenfluss kann aufgrund unterschiedlicher parallel laufender Experimente an verschiedenen Tagen in der Rohrpost und in verschiedenen Positionen des Karussells variieren. Um den Fluss der Kurzzeitbestrahlungen an der RP2 des TRIGA Mainz zu kontrollieren, wurden vor und nach jeder Bestrahlung Zinn-Standards mit einem durchschnittlichen Gewicht von 25 mg bestrahlt. Bei den Bestrahlungen im Karussell wurde jeder Probe ein Zinnstandard direkt dazugegeben. Diese Methoden haben sich bereits in mehreren Arbeiten bewährt [71] [98].

5.5 Experimente zur Bestimmung der 3d-ÜM mit INAA

Vorbehandlung der Proben

Durch die entstehenden kurzlebigen Nuklide wie ^{31}Si und ^{24}Na konnten die Kapseln aus den Bestrahlungen Mol, München-I und München-II erst nach einigen Tagen Abklingzeit an den jeweiligen Forschungsreaktoren zurückgeschickt werden. Nach Ankunft am Institut für Kernchemie in Mainz wurden die Proben je nach experimentellem Ziel zunächst unterschiedlich geätzt. Ein Ätzschritt beinhaltete immer zuerst das Ätzen in einer Lösung der konzentrierten

Säuren HF/HNO₃/CH₃COOH im Verhältnis 1:3:6 [7]. Danach wurden die Proben in destilliertem Wasser gewaschen und mit Aceton abgespült. Um den Abtrag über die Gewichtsänderung und die Oberfläche bestimmen zu können, wurde jede Probe vor und nach dem Ätzen gewogen und die Maße mit einem Messschieber bestimmt.

Bei den Ätzungen kann zwischen einem langen Ätzschritt pro Probe und sogenanntem Zwiebelätzen, mehreren kurzen Ätzschritten mit darauffolgenden Messungen pro Probe, unterschieden werden. Das Zwiebelätzen gibt Aufschluss auf die Eindringtiefe eines Elements in Silicium nach der Bestrahlung, durch den langen Ätzschritt werden übrige Oberflächenkontaminationen entfernt.

Die Proben aus den Siliciumingots wurden nach der Langzeitbestrahlung alle mit einem langen Ätzschritt behandelt. Die Ätzzeit nach dem ersten Bestrahlungszyklus betrug ca. 10 min, was zu einem Abtrag von 10-15 µm führte. Für die Ingotproben aus München-II wurde die Ätzzeit auf 30 min-50 min erhöht, um einen Abtrag von 50-100 µm zu erzielen. Die Notwendigkeit dieser Maßnahme wird in Kapitel 7 erklärt.

Die Proben ET1-ET4 für die Untersuchung der Eindringtiefe erhielten keinen langen Ätzschritt, sondern mehrere kurze Ätzungen (Zwiebelätzen). Durch diese Ätzungen wurden in 1 min-Schritten bis zum Erreichen der Nachweisgrenzen der Zielelemente ca. 5 µm abgetragen. Nach jedem Ätzen wurde die Probe gewogen, um den Abtrag bestimmen zu können. Zwischen den Behandlungen erfolgte jeweils eine Messung von ebenfalls 24 h, wobei die erste Messung vor dem ersten Ätzen stattfand um die Ausgangskonzentration zu bestimmen. Insgesamt wurden pro Probe 3-5 Ätzschritte und somit 4-6 Messungen durchgeführt.

Messung und Auswertung

Aufgrund der Vielzahl der Proben aus Mol und München-I mussten zwei unterschiedliche HPGe-Detektoren (Bezeichnung: Grün, Grau, Daten: Tab. 5.7) für die Messungen verwendet werden (Abb. 5.8).



Abbildung 5.8: Links: Äußere Bleiburg von Detektor Grün, im Hintergrund steht Detektor Grau. Rechts: Probenpositionen mit Probenhalter, links ist der Detektorkopf zu sehen.

Da die kurzlebigeren Nuklide bei der Messung bereits vollständig abgeklungen waren und keine Interferenzen zwischen den Linien erwartet wurden, reichte eine einmalige Messung von 24 h für die komplette Analyse. Bedingt durch die geringe Aktivität konnten für die Si-Proben die vorderen Messpositionen der Detektoren verwendet werden. Die Messungen erfolgten je nach Aktivität in Position 1 (1 cm vom Detektorkopf) oder Position 2 (3 cm vom Detektorkopf). Für die Flussmonitore reichte aufgrund der höheren Aktivität eine deutlich kürzere Messzeit von einer Stunde. Diese Messung musste allerdings in Position 12 (21 cm vom Detektorkopf) durchgeführt werden, da sonst eine zu hohe Totzeit entstanden wäre. Die Flussmonitore aus Mol und München-I wurden ebenfalls an den Detektoren Grün und Grau gemessen, während die Aktivitäten der Flussmonitore aus München-II zur Zeitersparnis im automatischen Probenwechsler ermittelt wurden (Abb. 5.9).

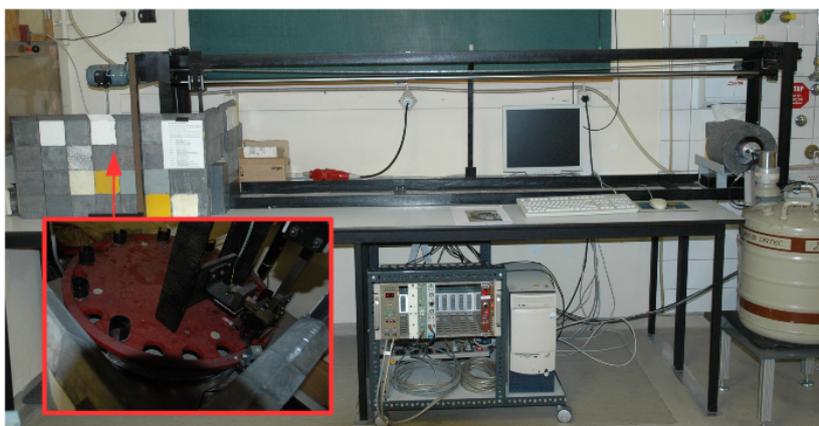


Abbildung 5.9: Automatischer Probenwechsler mit Aufsicht auf das Probenkarussell (rot umrandet). Die Proben werden vom Karussell aus über die obere Schienenführung zum Detektor transportiert. Rechts im Bild ist das Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff zur Kühlung des Detektors erkennbar. Unterhalb des Tisches steht die Elektronik zur Bedienung.

Die Mn-Messung erfolgte 1,5-2 h nach der Kurzzeitbestrahlung, um das aus der Siliciummatrix resultierende ^{27}Mg mit einer Halbwertszeit von 9,45 min weitgehend abklingen zu lassen. Der Photopeak von ^{27}Mg liegt mit 843,76 keV so nah an dem von ^{56}Mn , dass er eine Verfälschung des Ergebnisses verursachen könnte. Für die Messungen wurde der graue Detektor auf Position 1 (1 cm vom Detektorkopf) und eine Messdauer von 1 h verwendet.

Tabelle 5.7: Übersicht der verwendeten Messtechnik

Detektorbezeichnung	rel. Effizienz	Auflösung (bei 1332 keV)	Energiebereich
Grün	72,6 %	2,1 keV	15 keV-2000 keV
Grau	90 %	2,0 keV	10 keV-4000 keV
Probenwechsler	36,6 %	1,87	40 keV-2000 keV

Die Auswertung aller Spektren erfolgte überwiegend automatisch mit der Gamma-Analyse-Software Genie2000, wobei durch die Option des interaktiven Peakfits die Spektren im Einzelfall auch manuell bearbeitet werden konnten. Zur Auswertung der Elemente wurden maximal die zwei stärksten Energielinien herangezogen, da durch die schwankenden Konzentrationen schwächere Linien nicht in jedem Spektrum eine ausreichende Statistik lieferten. Tabelle 5.8 zeigt die ausgewerteten Elemente und deren verwendete Energielinien.

Tabelle 5.8: Verwendete γ -Energielinien der durch INAA ermittelten Elemente

Radionuklid	γ -Energie (keV)
^{46}Sc	889
^{51}Cr	320
^{56}Mn	847
^{59}Fe	1099, 1292
^{60}Co	1173, 1332
^{58}Co	811
^{124}Sb	1691

Zur Berechnung der unbekanntenen Konzentration (c_P) wurde Formel (5.1) [78] und die entsprechende Konzentration des Standards (c_{St}) sowie die spezifischen Aktivitäten von Probe (a_P) und Standard (a_{St}) herangezogen. Die spezifische Aktivität errechnet sich aus dem Verhältnis der gemessenen Aktivität und der Masse der Probe (m_P), beziehungsweise des Standardmaterials (m_{St}). Die Faktoren R_θ und R_σ waren unter den gegebenen Bedingungen von Probe zu Standard gleich 1. Auch eine Flusskorrektur zwischen Standard und Probe war in diesem Fall nicht nötig, da der Standard gemeinsam mit der Probe bestrahlt wurde. Der Effizienzfaktor wurde durch eine Effizienzkalibrierung des Detektors berücksichtigt. In Kapitel 6 wird genauer auf die Untersuchung zu R_ϵ eingegangen. Ein Blindwert lag nicht vor, wodurch der letzte Summand wegfällt.

$$c_P = c_{St} \cdot \frac{a_P}{a_{St}} \cdot R_\theta \cdot R_\phi \cdot R_\sigma \cdot R_\epsilon - \left(\frac{BW}{m_P}\right) \quad (5.1)$$

R_θ Verhältnis der Isotopenhäufigkeiten in Probe und Standard

R_ϕ Neutronenflussfaktor

R_σ Verhältnis des effektiven Einfangquerschnitts bei unterschiedlichen Neutronspektren

R_ϵ Effizienzfaktor

BW Blindwert

Durch diese Berechnung konnte die Konzentration des Zielelements zu der gesamten Probe in $\mu\text{g/g}$ ($[x]_{ppm_w}$) erhalten werden. In der Kristallzüchtung ist allerdings die Angabe der Atomanzahl sinnvoller, da daraus direkt die Anzahl an Elektronen und Löchern, beziehungsweise an Rekombinationszentren resultiert. Aus der reinen Masse ergibt sich diese Information nicht direkt. Aus diesem Grund wurden die Werte zur besseren Vergleichbarkeit in der Regel nach Formel (5.2) in a/cm^3 umgerechnet. Hierbei ist $[x]_i$ die Konzentration des Elements x in der entsprechenden Einheit und M_i die molare Masse von Silicium beziehungsweise des interessierenden Elements. Der Faktor $5 \cdot 10^{16}$ setzt sich aus der Avogadrokonstanten, der Dichte und der molaren Masse von Silicium zusammen.

$$[x]_{\text{a/cm}^3} = 5 \cdot 10^{16} \cdot \frac{M_{Si}}{M_x} \cdot [x]_{ppm_w} \quad (5.2)$$

Die Unsicherheit des ermittelten Werts wurde mit der Gaußschen Fehlerfortpflanzung berechnet. Die relative Unsicherheit der Aktivität wurde ebenfalls von Genie2000 ausgegeben.

5.6 Experimente zur Phosphoranalyse mit β -Detektion

Aufbau und Funktionsweise des Phosphordetektors

Das Funktionsprinzip der Phosphormessung mittels Antikoinzidenz wurde bereits in Kapitel 4.3 erklärt. Es basiert auf der simultanen Messung von β -Teilchen und γ -Quanten. Sobald eine Koinzidenz auftritt, wird das β -Teilchen nicht ins Spektrum aufgenommen. Dieses Messverfahren soll die Bestimmung des reinen β -Emitters ^{32}P neben anderen Radionukliden ermöglichen. In diesem Abschnitt der Arbeit wird die technische Umsetzung des Messsystems beschrieben.

Für den Antikoinzidenzaufbau wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit ein Detektorsystem mit entsprechender Messtechnik und eine Detektorkammer entwickelt. Die Konstruktion beinhaltet zwei Detektoren zur Messung von γ -Quanten und β -Strahlung. Die Detektion der γ -Quanten erfolgte durch einen Bohrlochdetektor der Firma Harshaw. Dieser NaI(Tl)-Detektor hat eine Länge von 6 cm und einen Durchmesser von 5 cm, das eingearbeitete Bohrloch ist 4 cm

lang und hat den Durchmesser 2 cm. Der Detektor ist mit einer ca. 2 mm dicken Aluminiumfolie umgeben, um den Untergrund durch äußeres Licht abzuschirmen und das hygroskopische NaI vor Feuchtigkeit zu schützen. Dieses Detektorsystem ist an einem Photomultiplier angebracht.

Der β -Detektor besteht aus einem Plastiksintillator aus Vinyltoluol der Länge 1 cm und dem Durchmesser 1,4 cm. Als primärer Fluoreszenzfarbstoff ist Anthracen und als Wellenlängenschieber Benzimidazo-Benzisochinolin-7-on (BBQ) eingearbeitet. Zur besseren Lichtausbeute ist der Plastiksintillator ebenfalls mit einer 0,018 mm dicken Aluminiumfolie umgeben. Dieses System ist mit einem optischen Gel an einem Photomultiplier der Firma Hamamatsu befestigt. Der β -Detektor ist mit einer entsprechenden Halterung horizontal fest angebracht. Ein extra angefertigtes Schienensystem ermöglicht eine horizontale Beweglichkeit des γ -Detektors. Durch diese Konstruktion kann die Probe in dem Bohrloch des NaI(Tl)-Detektors deponiert und dieser anschließend auf den Plastiksintillator geschoben werden. Die Schwarzfärbung und eine Abdeckung des gesamten Systems verhindert einen Lichteinfluss von außen und durch Reflektion. Zusätzlich wird die Kammer für jede Messung mit einem schwarzen Tuch verdeckt. Abbildungen 5.11 und 5.12 verdeutlichen den Aufbau des Antikoinzidenzdetektors. Zur Realisierung der Messtechnik werden Nuclear Instrumentation Modul (NIM)-Standards³ verwendet (Abb. 5.13).

Die Hochspannung für die beiden Detektoren wird ebenfalls durch eine NIM-Einheit geliefert, wodurch die Möglichkeit besteht, die Spannung des β -Detektors vor dem Öffnen der Kammer abzudrehen, um eine Beschädigung des Photomultipliers durch Lichteinfall zu vermeiden. Die verstärkten Signale des β - und γ -Detektors werden über das Koinzidenzmodul geleitet, welches bei gleichzeitigem Eintreffen ein Koinzidenzsignal an den Multi Channel Analyser (MCA) weitergibt. Dieser erhält ebenfalls direkt das verstärkte β -Signal. Das Koinzidenzsignal wird über ein Gate in den MCA geleitet, wodurch dieser das β -Signal nur an den PC weiterleitet, wenn kein anderes Signal vorliegt ($Gate_{anti}$). Der MCA übermittelt abhängig von der Amplitude den entsprechenden Signalkanal an den PC [99]. Da das Koinzidenzmodul ausschließlich NIM-Logiksignale, der MCA nur TTL-Logiksignale (Transistor-Transistor-Logik) verarbeiten kann, ist vor und nach der Koinzidenzeinheit NIM/TTL-Umwandler zugeschaltet. Um ein gleichzeitiges Eintreffen des β -Signals mit dem durch die längere Schaltung zeitlich verzögerten Koinzidenzsignal zu gewährleisten, wird das β -Signal mit dem entsprechenden Modul ebenfalls verzögert. Die nötige Verzögerung wurde durch generierte Signale bestimmt. In Abbildung 5.10 ist der Schaltplan des Detektoraufbaus gezeigt.

³Die NIM-Standards wurden gezielt für nukleare und hochenergetische Physik entwickelt und werden als Module in standardisierten Größen gefertigt. Dies ermöglicht ein Baukastensystem für elektronische Schaltungen mit einfachem Austausch. [99]

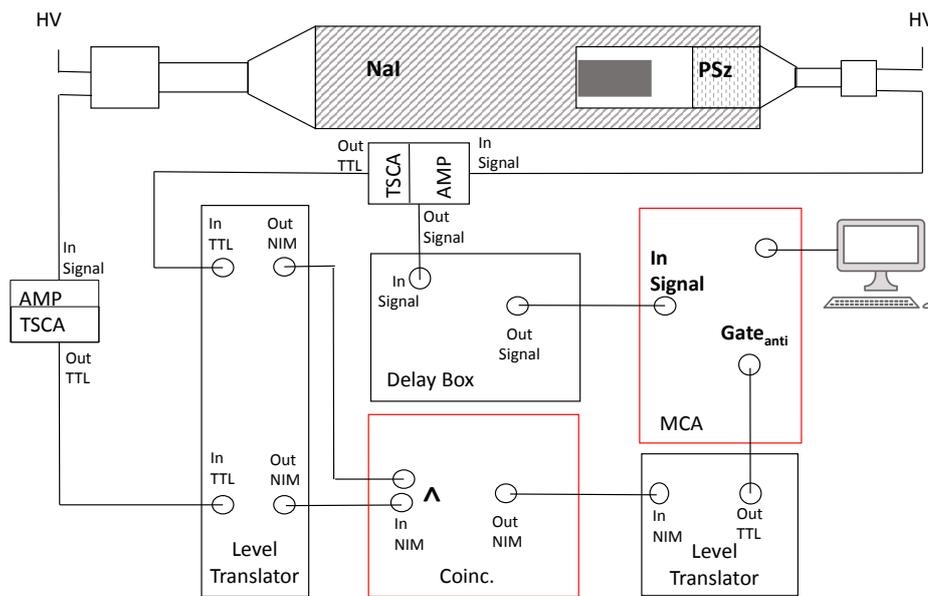


Abbildung 5.10: Schaltplan des Phosphordetektors: Die Detektoren sind gestrichelt dargestellt und die Probe liegt horizontal im NaI-Detektor (dunkelgrau). Die wichtigsten Module für die Koinzidenzschaltung sind rot umrandet. AMP: Amplifier, TSCA: Timing Single Channel Analyser, MCA: Multi Channel Analyser, PSz: Plastik Szintillator

Simulation der Messtechnik

Um eine Vorhersage von Ergebnissen aus Experimenten treffen zu können und Verbesserungen im Vorfeld zu überprüfen, wurde das Detektorsystem zur Phosphormessung mit dem Simulationsprogramm GEANT4 [34] simuliert. Der Großteil der Simulationen wurde von N. WIEHL am Institut für Kernchemie der JoGu Mainz programmiert und im Rahmen dieser Arbeit erweitert. Das Programm stellt eine Vielzahl an Monte Carlo Simulationen von physikalischen Effekten und Detektoren bereit. Die Programmierung der Detektorgeometrie und die richtige Wahl der physikalischen Prozesse unterliegt dem Benutzer. [34]

Abbildung 5.14 zeigt das simulierte Setup bestehend aus dem Bohrloch- γ -Detektor (NaITl) und dem Plastikszintillator. Die Probe, welche an unterschiedlichen Stellen im Bohrloch platziert werden kann, besteht aus einer Quelle und einem Target. Beide können unabhängig voneinander an den Parametern Geometrie, Material und Ort variiert werden. Das Target stellt in der Regel das Grundmaterial dar, welches die radioaktive, homogen verteilte Quelle beinhaltet. Durch die Unabhängigkeit von Target und Quelle kann aber auch eine nur aufgedampfte Quelle vorgegeben werden. Das zerfallende Radionuklid wird bei der Quellengeometrie angegeben, die nötige Monte Carlo Simulation wird von GEANT4 ausgeführt. Die Detektorsimulation wurde so programmiert, dass auch die Definition mehrerer unabhängiger Targets oder Quellen möglich ist. Dies ermöglicht unter anderem die gezielte Mischung von ^{32}P und interessanten γ -Strahlern, um die Antikoinzidenz zu testen. Simuliert wird letztend-

lich die Gesamtanzahl der Zerfälle in einer Quelle und die Wechselwirkung der emittierten Strahlung mit dem Material der Apparatur. Als Ergebnis wird die Anzahl der von den Detektoren registrierten Ereignisse und die Energiedeposition in den Detektoren erhalten. Für eine ausreichende Statistik wurden meistens 10^6 Zerfälle simuliert.

Mögliche Verluste durch Totzeit, den Szintillationsprozess und die Signalerzeugung im Photomultiplier wurden nicht berücksichtigt. Inwiefern sich diese Faktoren auf die Endergebnisse auswirken, soll mit unterschiedlichen Vergleichen zwischen experimentellen und simulierten Daten herausgefunden werden.

Entscheidend für die quantitative Bestimmung von Phosphor in Silicium ist eine genaue Kenntnis der β -Absorption bei nicht exakt gleicher Geometrie von Probe und Standard. Um dies zu berücksichtigen wurde mit Hilfe der Simulationen für die Messungen jeweils ein Geometriefaktor bestimmt. Dieser ergab sich, indem für die Probe und den verwendeten Standard jeweils die gleiche Anzahl an Zerfällen simuliert wurde. Dabei wurden die Geometrie und die Lage von Probe und Standard im Detektor berücksichtigt. Die Berechnung des Geometriefaktors wird in Kapitel 8.4.1 erläutert.

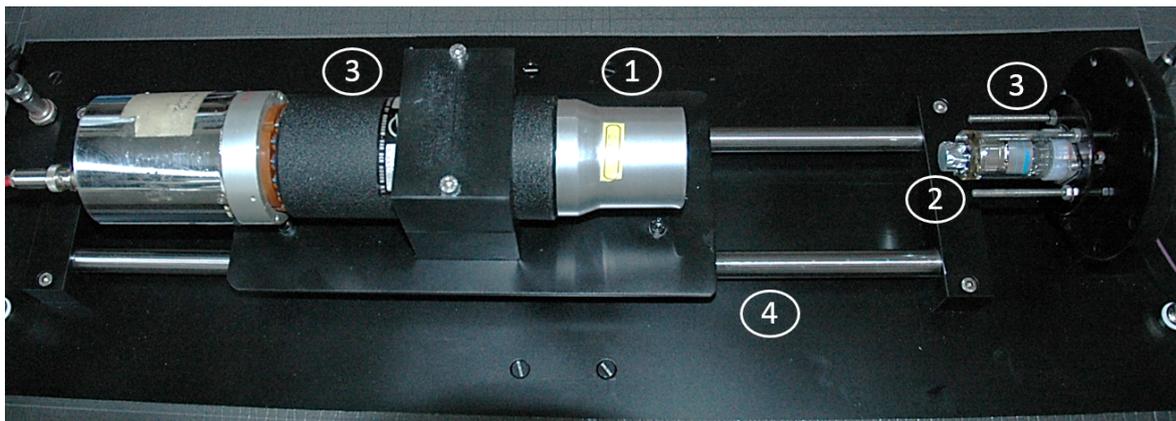


Abbildung 5.11: Sicht auf das Antikoinzidenzdetektorsystem.



Abbildung 5.12: NaI-Detektor mit Bohrloch.

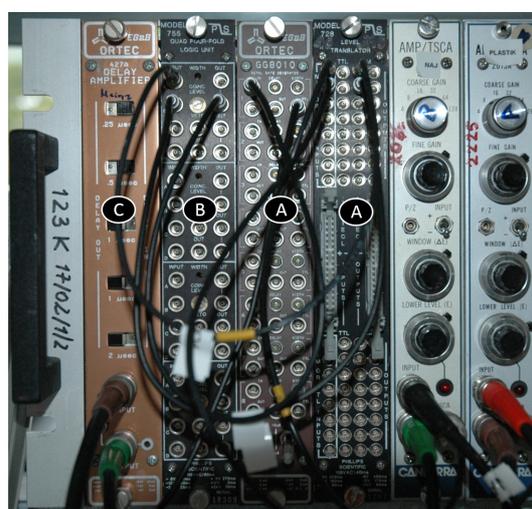


Abbildung 5.13: NIM-Standardmodule der Antikoinzidenzschaltung.

- ① NaI(Tl)-Detektor
- ② Plastikszintillator
- ③ Photomultiplier
- ④ Schienensystem zur Beweglichkeit des NaI-Detektors
- ⑤ Bohrloch
- Ⓐ TTL/NIM Umwandler
- Ⓑ Koinzidenzmodul
- Ⓒ Verzögerung

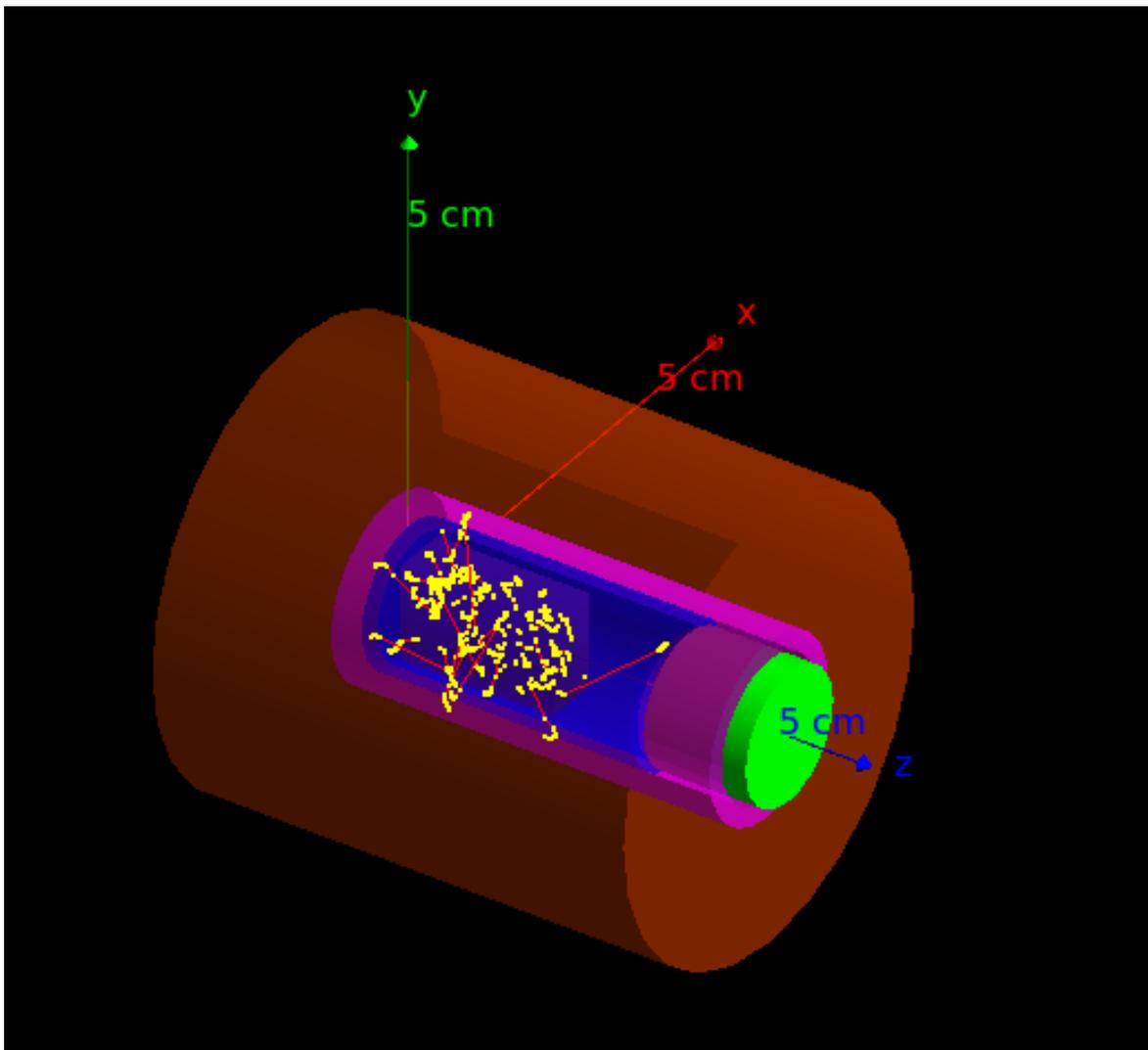


Abbildung 5.14: Simulation des β - γ -Antikoinzidenzdetektors mit quaderförmiger Probe im Bohrloch und homogen verteilter Quelle. Für die Abbildung wurden 100 Zerfälle simuliert.

<i>rot</i>	NaI-Kristall
<i>grün</i>	Plastikszintillator
<i>pink</i>	Al-Hülle des NaI-Kristalls (nur Innen simuliert)
<i>blau</i>	Probenröhrchen aus Polyethylen
<i>rote Striche</i>	zurückgelegter Weg der Elektronen
<i>gelb</i>	Zusammenstöße der Elektronen mit Material

Experimente am Phosphordetektor

Während einer im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführten Diplomarbeit [100] wurden erste Vorversuche und Messungen an der Apparatur gemacht. Um die Auswirkung auf das Phosphorspektrum und die maximale Unterdrückung der störenden Nuklide getrennt voneinander untersuchen zu können, wurde mit Monoelement-Flüssigstandards gearbeitet. Diese wurden am TRIGA Mainz für 6 h aktiviert und danach auf inaktiven Aluminiumplättchen eingedampft. Auf diese Weise konnten einzelne Elemente und für Solarsilicium repräsentative Mischungsverhältnisse hergestellt und jeweils für 1 h gemessen werden. Untersucht wurden die Elemente Eisen, Chrom, Cobalt, Antimon und Phosphor. Um bei den Mischungen die Veränderung der Halbwertszeit über die Zeit zu beobachten, wurden Intervallmessungen der Proben durchgeführt. Dabei erfolgten über den angestrebten Zeitraum 1 h-Messungen mit einer Stunde Pause dazwischen. Mit einem Fit durch Gleichung (4.3) an den gesamten erhaltenen Datensatz oder an Teile von diesem konnte die Halbwertszeit der Probe in einem bestimmten Zeitraum ermittelt werden.

Eine erste Abschätzung für die maximale NWG des verwendeten Erstaufbaus konnte ebenfalls experimentell vorgenommen werden. Dazu erfolgte im Zuge von München-II eine Bestrahlung von jeweils drei Siliciumwafern mit den Dotierungen $0,1 \mu\text{g/g}$, $0,02 \mu\text{g/g}$, $0,01 \mu\text{g/g}$ und eine Blindprobe für die aus der Siliciummatrix zusätzlich generierten ^{32}P -Nuklide. Da die Bestrahlung von B196 ebenfalls in München-II verlief, wurden die Proben B196-1 und B196-16 für einen ersten Quantifizierungsversuch von Phosphor in Silicium ebenfalls mit und ohne Benutzung der Antikoinzidenzschaltung gemessen. Die Bestrahlungen Mainz-I und Mainz-II orientierten sich an den Ergebnissen der Diplomarbeit (Tabelle 5.5).

Im Anschluss an die Bestrahlung Mainz-I wurden die Waferstapel über einen Zeitraum von vier Wochen für jeweils einen Tag ohne das Antikoinzidenzsystem gemessen. Da die Messung der Blindprobe eindeutig und unveränderlich war, wurde sie nur wenige Male gemessen.

Die Proben und Standards aus Mainz-II wurden zur Überprüfung der Oberflächenkontamination vor und nach einem Ätzen von 30 min auf dem grauen HPGe-Detektor gemessen. Die Messungen an der Antikoinzidenzeinheit wurden über fünf Wochen durchgehend in Messintervallen von 5 h mit rotierendem Probenwechsel ausgeführt. Somit war es möglich, für jede Siliciumprobe den optimalen Auswertungszeitpunkt festzustellen.

Um die Absorption der Elektronen im Silicium zu erforschen und diese mit den Simulationen zu vergleichen, wurden mehrere Siliciumwafer der Dicke $0,02 \text{ cm}$ mit $100 \mu\text{l}$ einer aktiven 1000 ppm Phosphor-Standardlösung bedampft. Diese Wafer wurden nacheinander in ein Probenröhrchen gestapelt und vor jedem Stapelschritt 5 h ohne Verwendung der Antikoinzidenz gemessen. Somit konnte die Elektronenabsorption verschieden dicker Siliciumproben angenähert werden. Zur Gegenüberstellung wurden entsprechend dicke Siliciumtargets zwischen $0,02 \text{ cm}$ und $0,35 \text{ cm}$ simuliert, welche in $0,02 \text{ cm}$ Schritten planare Phosphorquellen beinhalten (Abb. 6.10).

5.7 Experimente zur Phosphoranalyse mit FaNGaS und DAA

Da die FaNGaS-Methode zuvor noch nie zur Analyse von Phosphor in Solarsilicium angewandt wurde, konnte im Voraus keine Aussage über die NWG getroffen werden. Um ein Gefühl für eine NWG zu bekommen, wurden sehr große Proben mit einem hohen Gehalt an Phosphor eingesetzt. Das zu analysierende Material war sehr reines durch das Czochralskiverfahren hergestelltes Silicium mit einer Phosphordotierung von ca. 100 ppm_w. Von diesem wurde eine Probe auf die Maße 5 x 5 x 1,5 cm³ geschnitten und eine dünnere Probe auf 5 x 5 x 0,07 cm³. Als Standard dienten zwei aneinander gelegte Platten, mit 100 ppm_w Phosphor, aus einer aufgedampften Standardlösung, dazwischen. Um die Energielinien von Silicium identifizieren zu können, wurde vom Experimentator reines Siliciumdioxid gewählt. Die Bestrahlung und Messung wurde von M. ROSSBACH am FRM-II mit einer Dauer von ca. 3 h-5 h durchgeführt.

Auch bei der DAA erfolgte zunächst Experimente zur Abschätzung der NWG. Dafür wurden zunächst Phosphorlösungen mit bekannter Konzentration eingesetzt. Die Bildung des Komplexes und die Adsorption an Sephadex (G-25) wurde nach der Versuchsbeschreibung von J. ARUNACHALAM [89] angefertigt (s. Anhang, Kap. 9). Der an Sephadex adsorbierte blaue Komplex wurde abgesaugt und in ein Probenröhrchen überführt. Zur Bestimmung der NWG wurden drei Lösungen der P-Konzentrationen 1 ppm_w, 0,5 ppm_w und 0,1 ppm_w nach der Versuchsvorschrift behandelt und der erhaltene Feststoff für 6 h im Probenkarussell des Mainzer TRIGA-Reaktors bestrahlt. Zu jedem Versuch wurde eine Blindprobe ohne Phosphor durchgeführt, um einen möglichen Sb-Blindwert zu berücksichtigen. Die Messung erfolgte analog zu den Siliciummessungen auf dem grauen Detektor. Zur Auswertung wurde ¹²²Sb herangezogen, da dieses bei der Aktivierungszeit geringere Unsicherheiten mit sich trug.

Fazit

Zur Bestimmung der 3d-ÜM und des Phosphorgehalts in ausgewählten Si-Ingots wurden 5 Langzeit- und mehrere Kurzzeitbestrahlungen durchgeführt. An den Hochflussreaktoren BR2 und FRM-II erfolgten Bestrahlung von bis zu 7 Tagen zur Ermittlung langlebiger 3d-ÜM. Am TRIGA Mainz wurde Mangan durch 5 min-Bestrahlungen mit der Rohrpost bestimmt. Nach den ersten Bestrahlungen München-I und Mol fand eine Ätzung der Proben mit einem Abtrag von ca. 10 µm statt. Von den Proben aus der zweiten Bestrahlung München-II wurden bis zu 100 µm abgeätzt, um alle Oberflächenkontaminationen sicher zu entfernen.

Für die Phosphoranalyse wurden ein Detektorsystem zur Messung mit β - γ -Antikoinzidenz entwickelt. Dieses besteht aus einem γ -Detektor und einem β -Detektor, welche in Koinzidenz geschaltet werden können. Am TRIGA Mainz wurden einige Tests dieses Setups durchgeführt. Mit aktivierten Mischungen aus Einzelementstandards konnte der Einfluss anderer Elemente auf das β -Spektrum getestet werden. Zur Ermittlung der NWG erfolgten eine Bestrahlung von 48 h am TRIGA Mainz und eine Bestrahlung von 5,5 d am FRM-II. Dieses Vorgehen gibt Auskunft über die Auswirkung der durch die Siliciummatrix generierten ³²P-Konzentration. Die NWG von zwei weiteren Verfahren zur Phosphoranalyse (FaNGaS und DAA) wurde eben-

falls experimentell ermittelt.

Die Analyse der Eindringtiefe der Verunreinigungen durch mechanische Bearbeitung und Bestrahlung geschah sowohl nach der Langzeitbestrahlung als auch nach der Kurzzeitbestrahlung durch sogenanntes Zwiebelätzen. Dabei wurde immer ein kurzer Ätzschritt (Abtrag max. $1\ \mu\text{m}$) und eine Messung abwechselnd durchgeführt, bis die Nachweisgrenze der Elemente erreicht war oder sich eine konstante Konzentration einstellte.

6 Qualitätssicherung

Die Qualitätssicherung dient der Validierung der angewandten Methoden und der gemessenen Werte. Für die INAA-Messungen wurden zur Kontrolle der Neutronenflüsse sogenannte Flussmonitore mitbestrahlt, um starke Schwankungen innerhalb einer oder zwischen verschiedenen Bestrahlungskapseln zu identifizieren. Messungen derselben Probe auf den unterschiedlichen verwendeten Detektoren sollen die Vergleichbarkeit der Messsysteme bestätigen. In Bezug auf den Phosphordetektor wurde eine Effizienz- und Energiekalibrierung vorgenommen und das Messsystem mit elektronisch generierten Pulsen überprüft. Eine Gegenüberstellung der Messergebnisse und GEANT4-Simulationen fungierte als gegenseitige Verifizierung.

6.1 Qualitätssicherung der INAA-Messungen

Flussmonitore

Der Neutronenfluss zwischen verschiedenen Bestrahlungspositionen kann im FRM-II und BR2 variieren (s. Tabelle 4.4), weshalb den Kapseln jeweils mehrere Päckchen mit je vier Elementen als Flussmonitore hinzugefügt wurden. In Kapitel 5.4.3 ist ausführlich erklärt, wie die Flussmonitore zum Einsatz kamen und Tabelle 6.1 listet noch einmal die verwendeten Flussmonitore auf.

Tabelle 6.1: Übersicht der verwendeten Flussmonitore in den jeweiligen Bestrahlungskapseln am FRM-II und BR2

Bestrahlungskapsel	Anzahl Päckchen	Elemente
MÜ-A	4	Co, Fe, Cr, Ni
MÜ-B	2	Co, Fe, Cr, Ni
MÜ-C, MÜ-D	3	Co, Fe, Cr, Sb
MOL-A bis MOL-C	4	Co, Fe, Cr, Ni
MOL-D, MOL-E	3	Co, Fe, Cr, Ni

Da die Elemente Co, Fe und Cr in Solarsilicium von besonderem Interesse sind, wurden diese als Flussmonitore für den thermischen Fluss ausgewählt. Zusätzlich konnten diese auch direkt als Elementstandards genutzt werden. Ein Ziel der ersten Bestrahlungen München-I und Mol war die Bestimmung von Nickel über die $^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$ -Reaktion, weshalb hier Nickel als Flussmonitor für den schnellen Neutronenfluss und ebenfalls als Elementstandard gewählt wurde. Durch die ersten Ergebnisse der Phosphormessung rückte eine genaue Bestimmung der Antimonkonzentration mehr in den Fokus des Interesses, weshalb in München-II Nickel

durch Antimon ersetzt wurde.

Flussmonitore in Mol

In Abbildung 6.1 sind die Ergebnisse der Flussmonitormessung aus Mol dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die ermittelten spezifischen Aktivitäten über Gleichung (4.1) in den thermischen, bzw. im Fall von Nickel in den schnellen Neutronenfluss umgerechnet. Die gemessenen Werte aus Mol weisen überwiegend eine Systematik auf, nach welcher der ermittelte Neutronenfluss von Cobalt über Eisen und Chrom liegt. Dies ist durch das Energiespektrum des Neutronenflusses erklärbar, da im BR2 auch ein hoher epithermischer und schneller Neutronenfluss vorliegt. Die $^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$ -Reaktion weist auch im höherenergetischen Neutronenspektrum einen nicht vernachlässigbaren Einfangquerschnitt auf, weshalb der ermittelte Neutronenfluss nicht nur die thermischen Neutronen widerspiegelt. Physikalisch wird dieses Verhalten durch das Resonanzintegral (I_0) ausgedrückt, mit welchem ein Einfangquerschnitt über den höherenergetischen Bereich berechnet werden kann [101]. Für Cobalt liegt I_0 bei 75 barn [101], vergleichsweise dazu hat Eisen ein Resonanzintegral von 1,5 barn [102]. Eisen eignet sich aufgrund seines niedrigen I_0 -Werts gut zur Bestimmung von thermischen Flüssen und wird deshalb in dieser Arbeit als Referenz gewertet und in Rechnungen für den zu ermittelnden thermischen Neutronenfluss verwendet. Die aus Eisen resultierenden thermischen Flüsse liegen bis auf wenige Ausreißer bei $2 \cdot 10^{14} \text{ n/cm}^2\text{s}$. Die Kapseln MOL-C und MOL-D unterlagen offensichtlich einem niedrigeren Neutronenfluss. Innerhalb einer Kapsel unterliegen die Neutronenflüsse nur geringen Schwankungen. Der aus Nickel errechnete Fluss schneller Neutronen schwankt um den Wert $10^{13} \text{ n/cm}^2\text{s}$, nur in MOL-A liegt er etwas höher. Der durchschnittliche schnelle Fluss in Position H23 von $0,7 \cdot 10^{13} \text{ n/cm}^2\text{s}$ liegt in der gleichen Größenordnung.

In den Kapseln MOL-D und MOL-E fällt auf, dass die aus den Chrommessungen resultierenden Neutronenflüsse deutlich unterhalb derer von Eisen liegen. Dieses Verhältnis kann nicht über das Resonanzintegral erklärt werden, da die Chromreaktion einen I_0 -Wert von 11,7 barn besitzt [102].

Aufgrund dieser Betrachtungen kann die Aussage getroffen werden, dass die Messung der Neutronenflüsse belastbar ist. Die Flussmonitore können somit als Standards verwendet werden. Die geringe Schwankung des Neutronenflusses innerhalb einer Kapsel zeigt, dass der Mittelwert der Flussmonitore verwendet werden kann. Die Position des Flussmonitors innerhalb der Kapsel ist daher unbedeutend und wird nicht weiter nachverfolgt. Zwischen den Kapseln sind allerdings durchaus Flussunterschiede bemerkbar, was zeigt, dass die Zugabe eines Flussmonitors auch in späteren Experimenten wichtig ist. Eine Zuordnung der Flussmonitore zu den einzelnen Kapseln ist unerlässlich und war auch problemlos möglich.

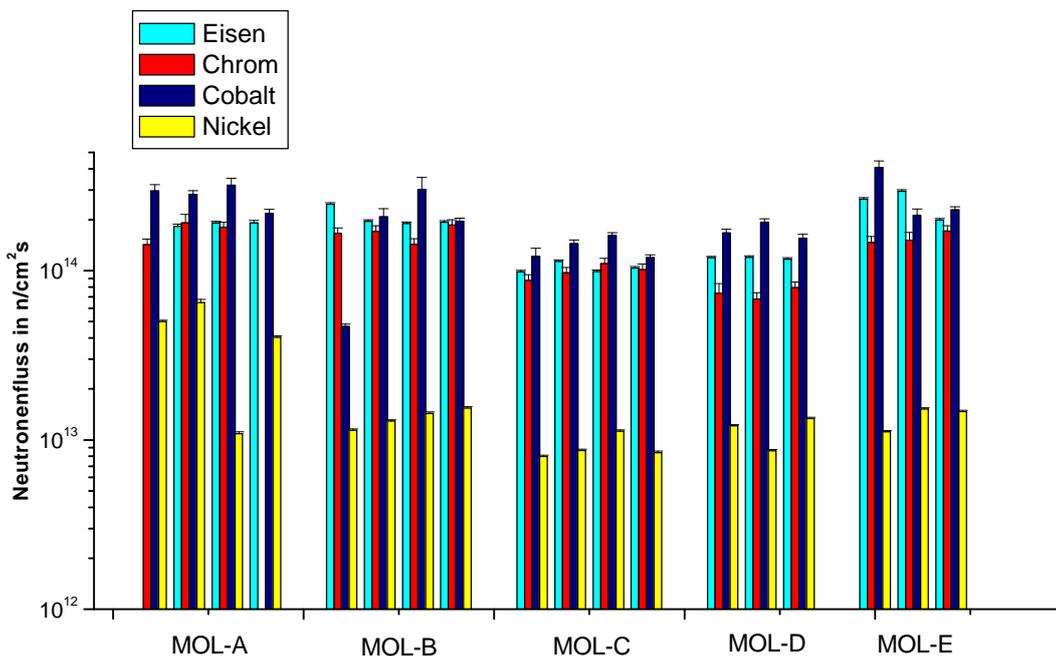


Abbildung 6.1: Ermittelter Neutronenfluss aus der Bestrahlung Mol.

Flussmonitore in München-I und München-II

Abbildung 6.2 zeigt die errechneten Neutronenflüsse in den Kapseln MÜ-A und MÜ-B aus München-I. Sie stimmen innerhalb einer Kapsel und zwischen den einzelnen Elementen im Bereich der Unsicherheiten überein. Trotz der verschiedenen Bestrahlungspositionen KBA1-2 für MÜ-A und KBA2-2 für MÜ-B, liegen die thermischen und schnellen Neutronenflüsse in einem ähnlichen Bereich. Eine Abweichung aufgrund der unterschiedlichen Resonanzintegrale ist nicht zu erwarten, da der hochenergetische Neutronenfluss am FRM-II sehr gering ist. Die Nickelwerte verzeichnen einen Fluss von maximal 10^{11} n/cm²s, was im Bereich des schnellen Neutronenflusses von KBA1-2 und KBA2-2 liegt (s. Tabelle 4.4). Die thermischen Flüsse wurden zu $7,7 \cdot 10^{13}$ n/cm²s gemittelt und stimmen somit sehr gut mit den tabellarischen Werten KBA2-2 überein. Der tabellierte Neutronenfluss von KBA1-2 liegt mit $9 \cdot 10^{13}$ n/cm²s auch in der gleichen Größenordnung. Bei dieser ersten Bestrahlung wurde nur Chrom als Standard auf reinste Aluminiumfolie aufgedampft. Die Daten von Chrom weisen keine größeren Schwankungen auf, weshalb in der zweiten Bestrahlung alle Standards durch Aufdampfen erstellt wurden.

In den Kapseln MÜ-C und MÜ-D liegen die Neutronenflüsse von Eisen und Cobalt wie erwartet auf einem Niveau (Abb. 6.2). Die Werte befinden sich in MÜ-D leicht über 10^{14} n/cm²s, was dem Fluss in der verwendeten Bestrahlungskapsel KBA2-1 entspricht, für MÜ-C sind die Flüsse minimal niedriger, da die Kapsel teilweise in KBA2-2 bestrahlt wurde. Auffällig sind die wie in den Kapseln MOL-D und MOL-E deutlich geringeren aus Chrom resultierenden Neutronenflüsse. Der Fluss liegt im Mittel um einen Faktor von ca. 1,5 unter den durch Eisen bestimmten Flüssen. Als Erklärung für diese Abweichung wurden unterschiedliche Möglich-

keiten betrachtet, unter anderem könnte eine größere Unsicherheit in der Masse vorliegen, welche im Nachhinein nicht überprüft werden konnte. Gegebenenfalls muss bei den ermittelten Chromkonzentrationen der Siliciumblöcke eine Abweichung um einen Faktor von 1,5 akzeptiert werden. Die erhaltenen Daten aus München-I und München-II zeigen ebenfalls, dass die Daten der Flussmonitore belastbar sind und dass der Neutronenfluss innerhalb einer Kapsel keinen ausschlaggebenden Schwankungen unterliegt. Dadurch ist es auch bei diesen Bestrahlungen möglich, den Mittelwert über alle Flussmonitore einer Kapsel zur Auswertung zu verwenden.

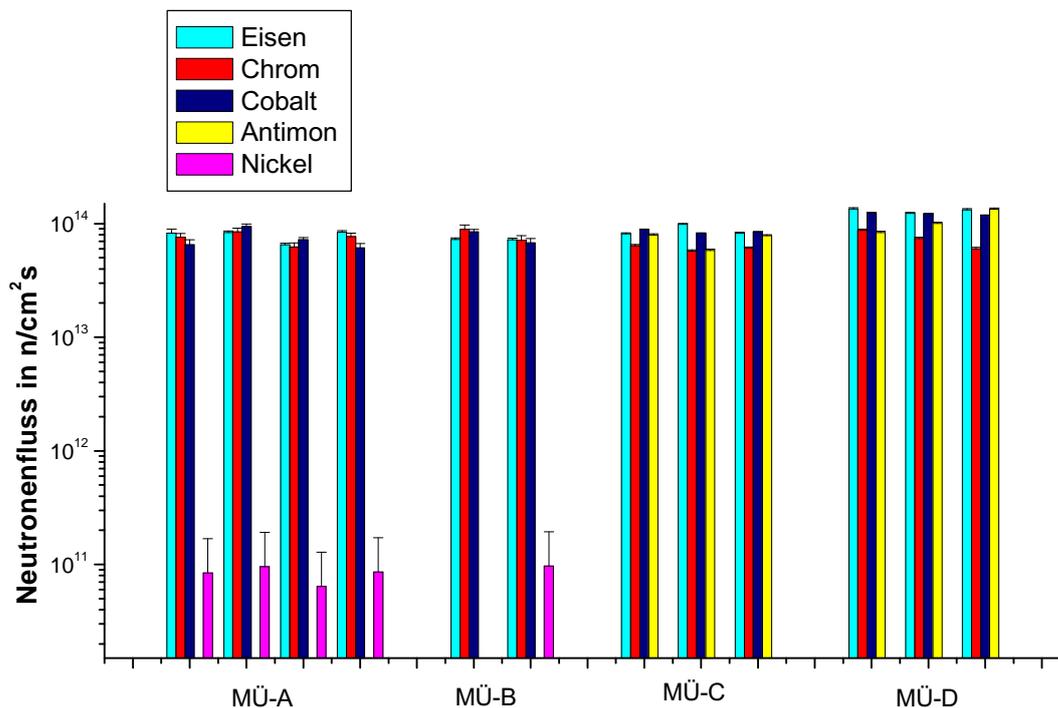


Abbildung 6.2: Ermittelter Neutronenfluss aus den Bestrahlungen München-I und München-II.

Überprüfung der Messsysteme

Um einen möglichst hohen Probenumsatz zu ermöglichen, wurden drei verschiedene Detektoren zur Messung verwendet (s. Tabelle 5.7). Im Allgemeinen wurde darauf geachtet, dass die Probe und der zur Auswertung verwendete Flussmonitor an demselben Detektorsystem gemessen wurden. Da dies nicht immer gewährleistet werden konnte, erfolgte ein Vergleich der Detektoren. Für den Vergleich Grüner und Grauer Detektor wurde auf beiden ein Flussmonitor aus Mol gemessen. Die Gegenüberstellung des Grünen Detektors und des Probenwechslers erfolgte mit einem Flussmonitor aus München-II. Die Abbildung 6.3 zeigt, dass der Grüne und der Graue Detektor sowie der Grüne Detektor und der Probenwechsler bei Messungen derselben Probe übereinstimmende Ergebnisse liefern. Dies bestätigt, dass die drei Detektorsysteme nebeneinander genutzt werden können.

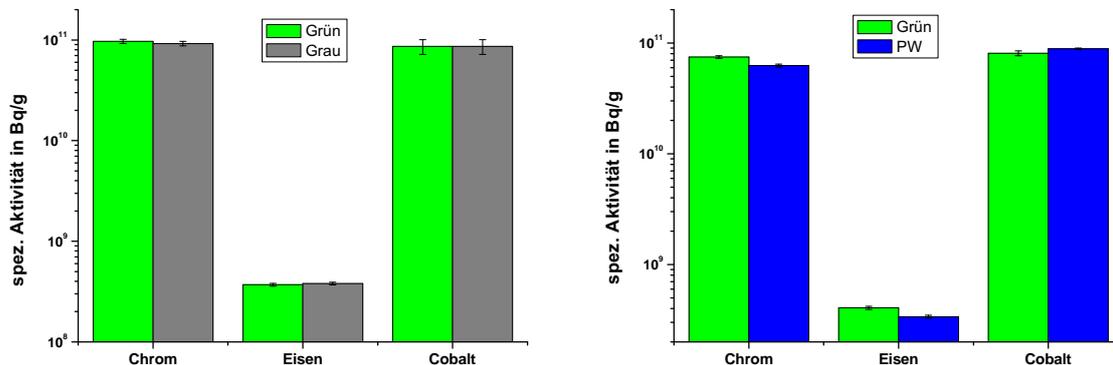


Abbildung 6.3: Vergleich des Grünen und Grauen Detektors (l.) sowie des Grünen Detektors und Probenwechslers (r.).

Ein wichtiger Faktor in der zur Auswertung verwendeten Formel (5.1) ist der Effizienzfaktor (R_ϵ). Er beinhaltet neben den unterschiedlichen Messbedingungen, wie beispielsweise dem Abstand vom Detektor, auch verschiedene Geometrien zwischen Probe und Standard. Die Effizienzkalibrierung des Detektors wurde durch Messen eines Multielementstandards (QCY) mit gleicher Geometrie ($500 \mu\text{l}$) in verschiedenen Positionen angefertigt. Der Standard beinhaltet langlebige Radionuklide mit γ -Energien zwischen 60 keV (^{241}Am) und 1836 keV (^{88}Y), wodurch die Effizienz und die Energie über einen weiten Energiebereich kalibriert werden können. Die Siliciumproben und Flussmonitore, welche als Standards verwendet wurden, konnten allerdings nicht in exakt derselben Geometrie gemessen werden, weshalb ein Geometrieinfluss überprüft werden musste. Der ausschlaggebende Unterschied war die Höhe der Proben, welche durch den flüssigen QCY-Standard nachgestellt werden konnte. Es erfolgte eine Messung von $100 \mu\text{l}$ in Detektorposition 12, da diese Höhe und Messposition der Flussmonitore entsprachen¹. Die Lösung wurde danach mit destilliertem Wasser auf $500 \mu\text{l}$ aufgefüllt, um die Höhe der Siliciumblöckchen nachzustellen, und in Detektorposition 2 gemessen. Die gemessenen Aktivitäten stimmen innerhalb der Unsicherheiten überein, wodurch insgesamt $R_\epsilon = 1$ gesetzt werden kann.

Da das Standardmaterial in einer vernachlässigbar dünnen Aluminiumfolie eingepackt war, ist die γ -Absorption des Standards verschwindend gering, während für die Siliciumstücke mit einer Dicke von 0,5 cm bei geringen γ -Energien durchaus eine Absorption berücksichtigt werden musste. Für ^{51}Cr musste ein Korrekturfaktor von 1,06 verwendet werden, da nur eine γ -Linie bei 320 keV vorhanden ist. Die Absorption wurde für Chrom zu 6 % berechnet [31]. Für alle anderen ausgewerteten Elemente lag die γ -Absorption im Bereich der Messunsicherheit.

Zur Validierung der Messwerte wurden bei einem Großteil der Proben Doppelmessungen durchgeführt, welche zu übereinstimmenden Daten führten.

¹Bei den Flussmonitoren wurde grundsätzlich darauf geachtet, sie aufrecht stehend zu messen, was eher zu einer Vergleichshöhe von $300 \mu\text{l}$ führen würde. Um auch den größtmöglichen Geometrieunterschied zu berücksichtigen, wurde die oben beschriebene konservative Annahme von $100 \mu\text{l}$ gemacht.

Untersuchung der Oberflächenverunreinigung

Die Verarbeitung der Probe bis zur Messung beinhaltet mehrere Schritte, unter anderem Sägen, Bestrahlen und Ätzen. Durch die verschiedenen Bearbeitungen ist es möglich, dass es zu Oberflächenkontaminationen kommt. Auch das tiefere Eindringen dieser Kontamination in die Siliciumprobe durch mechanischen Eintrag beim Sägen oder Eindiffusion während der Bestrahlung ist sehr wahrscheinlich. Mit den in Kapitel 5.2 beschriebenen Proben zur Untersuchung der Eindringtiefe sollten diese Fragestellungen weitestgehend geklärt werden.

Bei Betrachtung der Ausgangskonzentrationen nach der Bestrahlung (Abb. 6.4) zeigt sich ein den Erwartungen entsprechendes Bild. Die Konzentrationen von Cobalt, Chrom und Eisen sind in den nur gesägten Proben ET-1 deutlich höher als in den Proben mit anderen Vorbehandlungen. In allen Proben hat Eisen die höchste Konzentration und nur in den ET-4 (gewafert) Proben liegt die Cobaltkonzentration höher als die des Chroms. Die Eisen und Chromkonzentrationen liegen für die Bearbeitungsarten ET-2 (gesägt, geätzt), ET-3 (gesägt, geschliffen, geätzt) und ET-4 im selben Konzentrationsbereich, welcher für Fz-Si immer noch deutlich zu hoch ist. Bei ET-3 wurde verglichen mit ET-2 nach dem Sägen allerdings bedeutend mehr Material abgetragen (s. Kapitel 5.2). Deshalb wäre zwischen ET-2 und ET-3, ein Unterschied in der Ausgangskonzentration zu erwarten, sofern die Oberflächenkontamination nur aus dem Bandsägen resultiere. Das dieser Argumentation widersprüchliche Ergebnis deutet auf zusätzliche Kontaminationsquellen und eventuelle Eindiffusion während der Bestrahlung hin.

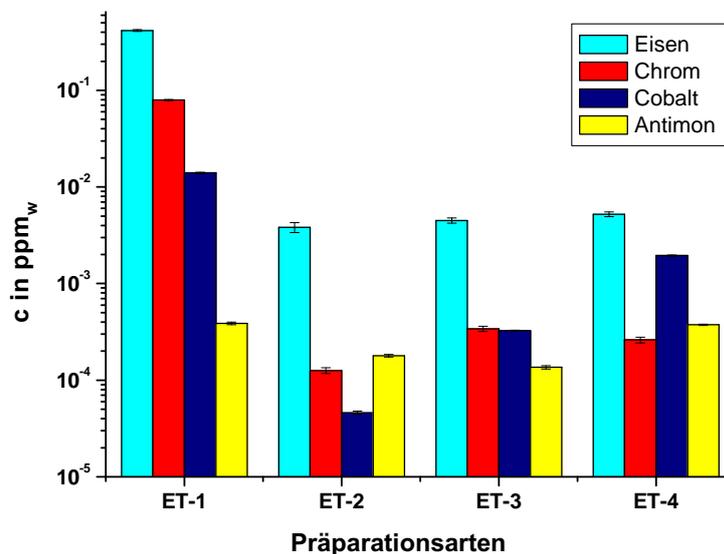


Abbildung 6.4: Oberflächenkontamination an den Proben zur Untersuchung der Eindringtiefe vor dem ersten Ätzschritt.

Abbildung 6.5 zeigt den Konzentrationsverlauf von Eisen, Chrom und Cobalt in einer ET-1-Probe. Die Eisen-, Chrom- und Cobaltkonzentrationen fallen mit zunehmender Ätztiefe deutlich ab. Die Cobaltkurve beginnt auf einem deutlich geringeren Konzentrationsniveau

und hat ein steileres Gefälle. Aufgrund des höheren Diffusionskoeffizienten wäre bei einer reinen Diffusion während der Bestrahlung für Cobalt der größte Eintrag zu erwarten. Im Kurvenverlauf der dargestellten Probe weisen die Konzentrationskurven von Eisen und Chrom einen Sockel auf (Abb. 6.5). Dieser könnte durch eine beim Sägen tiefer eingearbeitete Kontamination entstanden sein. Das der Sockel bei Cobalt weniger stark ausgeprägt ist, spricht ebenfalls für diese Vermutung, da der Cobaltgehalt in den Zusammensetzungen üblicherweise für Sägen verwendeter Stähle geringer als der von Eisen und Chrom ist [103]. Mit dieser Argumentationskette ist davon auszugehen, dass sich das aufgenommene Profil aus verschiedenen Kontaminationen zusammensetzt, darunter wahrscheinlich ein Eintrag durch die Bandsäge und weitere Kontaminationsquellen während der Bestrahlung.

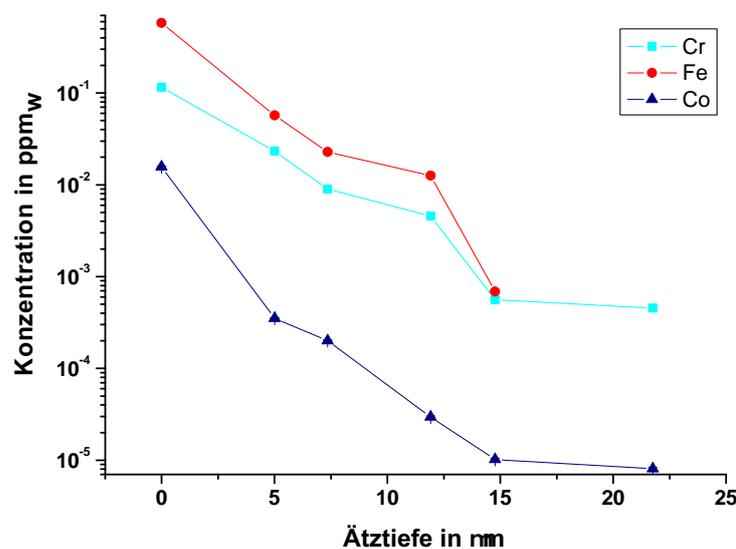


Abbildung 6.5: Konzentrationsverlauf verschiedener Elemente bei Zwiebelätzen an ET-1. Bei einer Ätztiefe von 12 μm ist ein Sockel in der Konzentrationsabnahme zu erkennen.

Insgesamt kann aus den Daten geschlossen werden, dass sich die Oberflächenkontaminationen offensichtlich tief in die Siliciumproben eintragen und berücksichtigt werden müssen. Die Daten aus den gesägten Proben haben selbst nach 25 μm Ätztiefe noch nicht die für FZ-Si erwarteten Verunreinigungskonzentrationen erreicht. Abbildung 6.6 zeigt noch einmal die Ausgangskonzentrationen und die ermittelten Konzentrationen nach starkem Ätzen für die verschiedenen Präparationsarten ET-1, ET-2 und ET-3. Für Cobalt ist bei allen Daten ein deutlicher Unterschied zu erkennen, Eisen und Chrom lagen nach dem langen Ätzschritt größtenteils unterhalb der NWG. Dies macht deutlich, dass bei allen Präparationsmethoden mit einem Eintrag von Kontaminationen zu rechnen ist. Die Messungen belegen darüberhinaus, dass ein Ätzen direkt nach dem Sägen unbedingt nötig ist, das zusätzliche Abschleifen stellt allerdings keine weitere Verbesserung dar.

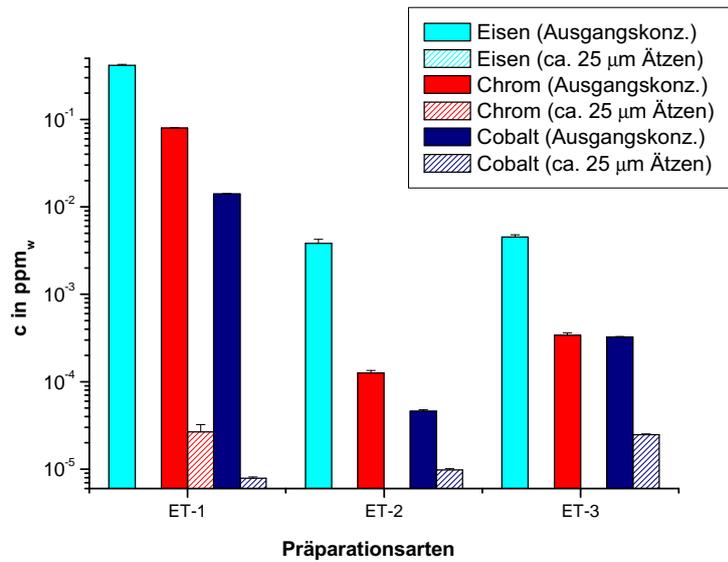


Abbildung 6.6: Ausgangskonzentrationen und Konzentrationen nach einem deutlichen Abätzen in Proben mit den drei Präparationsarten ET-1, ET-2 und ET-3. Die Unterschiede zwischen Ausgangs- und Endkonzentration sind deutlich zu erkennen.

Mit dem Ätzschritt am ISE werden ca. 20 µm abgetragen. Um sicherzugehen, dass keine Kontamination mehr vorliegt, sollte nach der Bestrahlung nochmals mind. 25 µm abgeätzt werden.

Die Datenlage für die einzelnen Elemente wird im Ergebnisteil genauer diskutiert.

6.2 Qualitätssicherung des Phosphordetektors

Kalibrierung des Phosphordetektors

Die Energiekalibrierung des Phosphordetektors wurde mit Konversionselektronen von ²⁰⁷Bi und ¹³⁷Cs vorgenommen [100]. Die beiden Radionuklide haben zusammen vier Energielinien zwischen 460 keV und 980 keV [100]. Bei einer Kalibriergerade, welche nur diese vier Punkte berücksichtigte, zeigten sich in den aufgenommenen β -Spektren allerdings Unstimmigkeiten gegenüber den Literaturwerten, insbesondere bei höheren β -Endpunktenergien. Diese sind in Tabelle 6.3 unter Energie-I gezeigt. Der Plastikszintillator sollte mit einer Dicke von 2 cm Elektronen mit einer Energie bis zu 2000 keV vollständig absorbieren [104]. Das gesamte Messsystem wurde durch elektronisch generierte Pulse verschiedener Pulshöhen getestet. Dies zeigte, dass die Pulshöhen-Kanalbeziehung der Elektronik im betrachteten Energiebereich linear ist (Abb. 6.7).

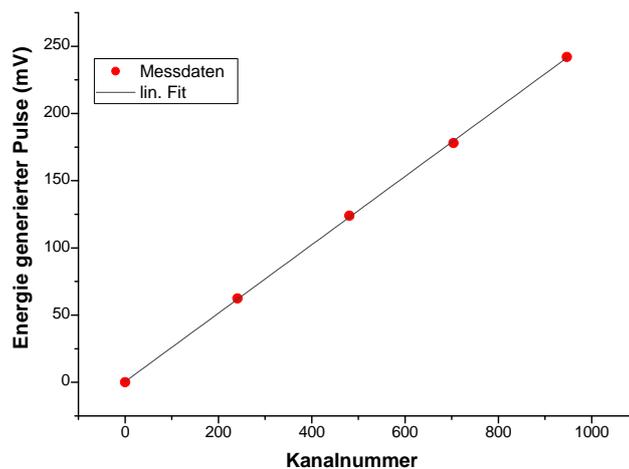


Abbildung 6.7: Linearität des Messsystems, untersucht mit generierten Pulsen.

Um zu überprüfen, ob die Konversionselektronen durch vorherige Streuung an den Detektorwänden bereits Energie abgeben, oder schräg auf den Szintillationskristall treffen und ihn somit wieder verlassen ohne die gesamte Energie deponiert zu haben, wurde eine zusätzliche Messung mit einer Lochblende durchgeführt. Aber auch diese Messung zeigte keine ausreichende Energiekalibrierung.

Da die Energiekalibrierung im oberen Bereich die größten Abweichungen gegenüber den Literaturwerten zeigt, ist davon auszugehen, dass die aufgenommenen Messdaten einen zu geringen Energiebereich abdecken. Um diesem Problem zu begegnen, wurden wie bereits in anderen Publikationen beschrieben [105] auch die β -Endpunktenergien von ^{60}Co und ^{32}P in die Kalibriergerade aufgenommen. In Abbildung 6.8 ist die erzielte Energiekalibrierung gezeigt. In Tabelle 6.2 sind die zugrunde liegenden Daten aufgelistet.

Tabelle 6.2: Gemessene und verwendete Daten zur Energiekalibrierung des β -Detektors.

Nuklid	Kanal	Energie (keV) [80]
-	0	0
^{207}Bi	201	$480,47 \pm 10$
^{207}Bi	328	$554,61 \pm 10$
^{137}Cs	371	$624,22 \pm 10$
^{207}Bi	566	$975,5 \pm 4$
^{60}Co	746	$1490,29 \pm 20$
^{32}P	920	$1710,66 \pm 4$

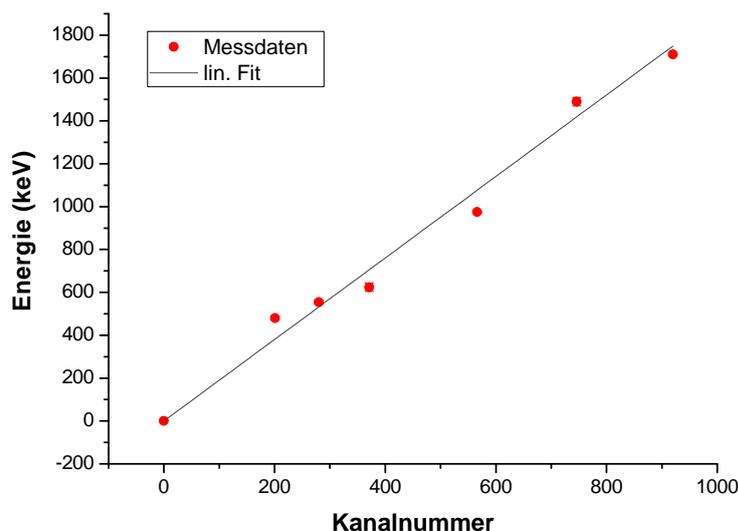


Abbildung 6.8: Kalibriergerade des β -Detektors unter Einbezug der höheren β -Endpunktenergien.

Mit den Daten aus Tabelle 6.2 ergab sich die Kalibriergerade (6.1). Dabei wurde eine Ursprungsgerade angenommen.

$$y = (1,90 \pm 0,06) \cdot x \quad (6.1)$$

Tabelle 6.3 ist zu entnehmen, dass die höheren Energien mit dieser Kalibriergeraden deutlich besser mit den Literaturwerten übereinstimmen. Geringe Abweichungen können unter anderem auch durch die Unsicherheit beim Ablesen des Kanals entstehen.

Tabelle 6.3: Vergleich der Literaturwerte und erzielten β -Endpunktenergien mit verschiedenen Energiekalibrierungen. Energie-I resultiert aus der Energiekalibrierung ohne höhere Energien, Energie-II wurde mit der Kalibrierung (6.1) ermittelt.

Nuklid	Kanal	Energie-I (keV)	Energie-II (keV)	Literaturwert (keV) [80]
^{124}Sb	379	$530 \pm 20,4$	$646,0 \pm 20,4$	$610,6 \pm 15$
^{60}Co	179	$279,24 \pm 10,74$	$340,1 \pm 10,74$	$317,05 \pm 20$
^{60}Co	746	$1163,76 \pm 44,76$	$1417,4 \pm 44,76$	$1490,29 \pm 20$
^{32}P	920	$1435,2 \pm 55,2$	$1748 \pm 55,2$	$1710,66 \pm 20$

Vergleich von Simulation und Messung

Um einen ersten Eindruck zu bekommen, ob die Simulation mit GEANT4 alle relevanten physikalischen Effekte bei der Detektion berücksichtigt, wurde die Effizienz des experimentellen Aufbaus mit der des simulierten Setups verglichen. Die Effizienz des β -Detektors wurde durch die Messung einer aktiven ^{32}P -Probe und anschließendem Vergleich mit der errechneten Gesamtaktivität ermittelt. Zur Berechnung wurde Gleichung (4.1) mit den entsprechenden

Daten der Messung und Bestrahlung verwendet. Das Experiment wurde in der Simulation mit 10^5 -Zerfällen durchgeführt. Tabelle 6.4 zeigt die ermittelten Daten aus dem Experiment und der Simulation.

Tabelle 6.4: Daten zur Effizienzbestimmung des β -Detektors

	Gesamtzählrate (1/h)	detektierte Zählrate (1/h)	Effizienz
Experiment	$9,9 \cdot 10^6$	$2,39 \cdot 10^5 \pm 4,24 \cdot 10^2$	$(2,41 \pm 0,07) \%$
Simulation	10^5	2377	2,37%

Die gemessene und simulierte Effizienz stimmen innerhalb ihrer Unsicherheiten überein. Dies zeigt, dass die Simulation die effizienzbestimmenden Faktoren hinreichend berücksichtigt. Da die Totzeit des β -Detektors bei allen Messungen bei maximal 1% lag, musste diese durch die Simulationen nicht weiter berücksichtigt werden.

Die Simulation des Phosphordetektors wurde in erster Linie herangezogen, um die Absorption der Elektronen in den Siliciumproben zu berücksichtigen. β -Teilchen besitzen gegenüber γ -Strahlung eine deutlich geringere Reichweite, welche stark vom absorbierenden Material abhängt. Bei unterschiedlicher Geometrie von Probe und Standard ist diese Absorption nicht vernachlässigbar und muss durch einen Geometriefaktor ausgeglichen werden. Durch Simulation der Messungen von Probe und Standard ist dieser Faktor bestimmbar. Ein Vergleich der Simulationsdaten mit entsprechenden Messungen, insbesondere in Bezug auf die Absorption der β -Teilchen ist deshalb unerlässlich.

Abbildung 6.10 zeigt die aufgenommenen Daten aus dem in Kapitel 5.6 beschriebenen Experiment zur Überprüfung der β -Absorption. Es wurden zwei Messzyklen durchgeführt. Dabei wurden einseitig mit aktivem Phosphor bedampfte Siliciumwafer gestapelt, wie in Abbildung 6.9 zu sehen ist. Die kam einer Messung verschieden dicker Siliciumproben mit homogen verteiltem Phosphor nahe. Messung 1 umfasste 7 Wafer, für Messung 2 wurde auf 13 Wafer erhöht. In Abbildung 6.9 ist ebenfalls die Simulation dargestellt, welche in Kapitel 5.6 beschrieben wurde.

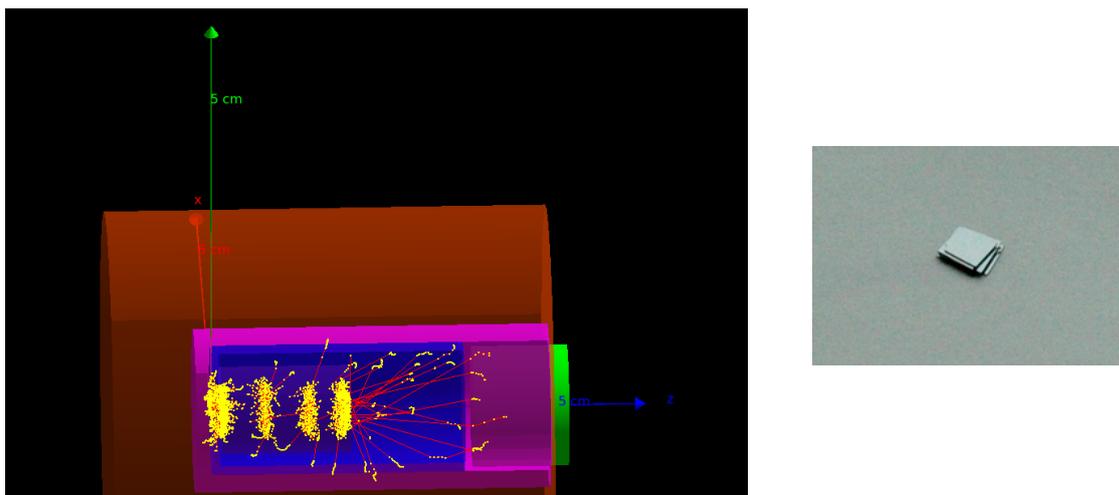


Abbildung 6.9: Links: Simulation des Experiments zur β -Absorption. Zur besseren Visualisierung wurden die Probe und die Abstände der Quellen vergrößert. Rechts: Für das Experiment verwendeter Waferstapel aus 7 Waferstücken

Bis zu einer Siliciumdicke von 1,6 mm ist eine sehr gute Übereinstimmung der experimentellen und simulierten Daten auszumachen. Dies zeigt zum Einen, dass das Experiment reproduziert werden konnte und gibt zum Anderen einen Anhaltspunkt für die Richtigkeit der Simulation. Anhand der Simulationen ist auch eine optimale Dicke der Siliciumprobe ablesbar. Relevant war hierbei, dass die Zählrate durch die zunehmende Phosphorkonzentration zunächst ansteigt, bis die Absorption durch das Silicium die Konzentrationszunahme ausgleicht und die Zählrate somit konstant bleibt. Ab einer Dicke von 2 mm stellt sich eine konstante Zählrate ein (Abb. 6.10). Um die durch die Hochrechnung auf dickere Siliciumproben entstehende Unsicherheit zu vermeiden, sollten daher möglichst Siliciumproben mit einer Dicke von 2 mm gemessen werden.

Ab einer Dicke von 2 mm verlaufen die Daten aus Messung 2 deutlich oberhalb der Simulation. Dies ist durch die experimentellen Bedingungen erklärbar und wird bei einem Vergleich der Simulation mit den realen Proben sichtbar (Abb. 6.9). Durch das manuelle Brechen der Wafer konnten keine exakten Waferstapel hergestellt werden. Die β -Teilchen aus dem aufgedampften Phosphor erhielten somit teilweise nicht die vollständige Absorption, was sich mit steigender Anzahl der Wafer deutlicher auswirkt. Die simulierten Waferstapel waren dahingegen gleichmäßig. Bei der Ermittlung des Geometriefaktors mittels Simulation stimmen die Geometrie von gemessener und simulierter Probe immer überein, da nur komplette Siliciumstücke betrachtet werden.

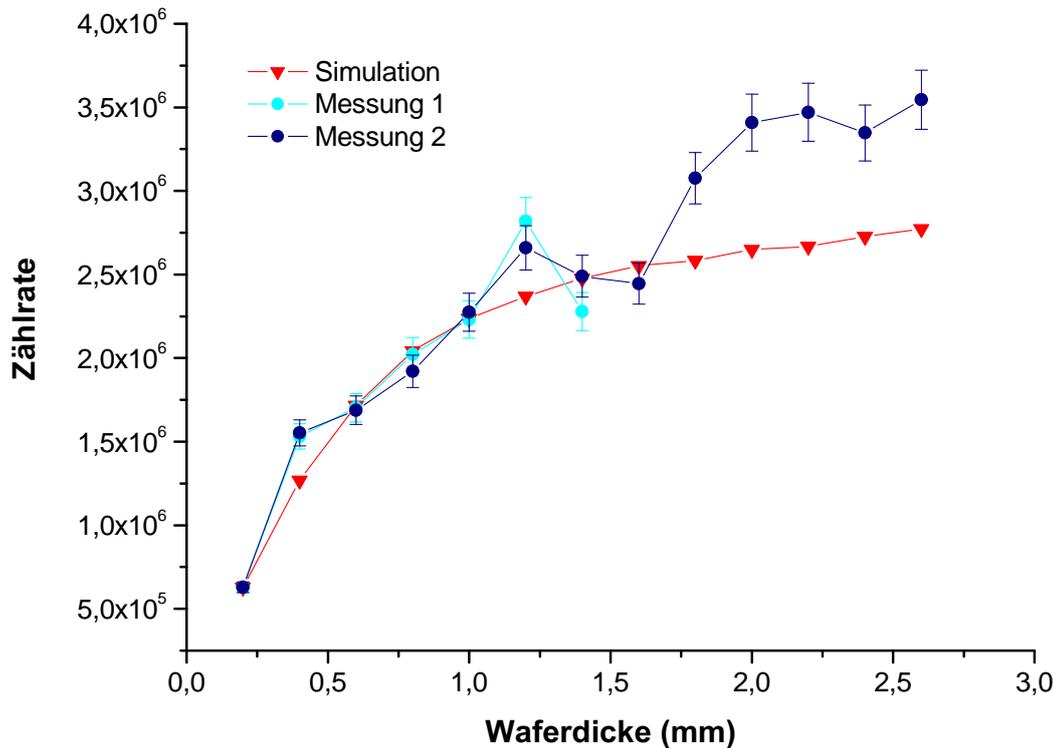


Abbildung 6.10: Vergleich von Simulation und Experiment zur β -Absorption.

6.2.1 ζ -Test zur Konformitätsüberprüfung

Um zu überprüfen, ob ein gemessener Wert (x_P) und ein Referenzwert (x_{Ref}) als verträglich, also konform, angesehen werden können wird, in dieser Arbeit der ζ -Test nach Formel (6.2) verwendet. Dieser wird in der Neutronen Aktivierungsanalyse, insbesondere der γ -Spektroskopie, zur Überprüfung von Messwerten und Referenzstandards eingesetzt [106] [107]. Er kann aber auch zur Konformitätsprüfung zweier unabhängiger Messwerte herangezogen werden. Mit den Unsicherheiten des Messwerts (u_P) und der Referenz (u_{Ref}) berechnet sich der ζ -Wert aus Formel (6.2).

$$\zeta = \frac{|x_P - x_{Ref}|}{\sqrt{u_P^2 + u_{Ref}^2}} \quad (6.2)$$

Der Gleichung kann entnommen werden, dass bei einem hohen ζ -Wert die Differenz der gemessenen Werte stark vom Unsicherheitsbereich abweicht. Folglich gilt: Je höher der ζ -Wert als Vertrauensgrenze festgelegt wird, desto schwächer ist das Kriterium. In Übereinstimmung mit der DIN-Norm für Prüf- und Kalibrierlaboratorien DIN EN ISO/IEC 17025:2005 wird ein ζ -Wert < 2 als vertrauenswürdig angesehen [107]. Bei einem ζ -Wert < 3 ist die Konformität bereits fragwürdig und alle ζ -Werte > 3 zeigen deutlich, dass keine Konformität vorliegt.

Bei dieser Art der Konformitätsprüfung ist allerdings auch zu beachten, dass sehr große Mess-

abweichungen durch sehr große Unsicherheiten kompensiert werden können. Es sollte deshalb vorher geprüft werden, ob eine Anwendung dieses Kriteriums auf den vorliegenden Datensatz sinnvoll ist. Eine mögliche Überprüfung des ζ -Werts auf diese Problematik bietet der Naji-Plot [107].

Der ζ -Test wird in dieser Arbeit zur Überprüfung der Phosphormessungen in Kapitel 8.2.1 eingesetzt.

Fazit

Die Qualitätssicherung dieser Arbeit bezog sich in erster Linie auf die Betrachtung der Flussmonitore aus Mol, München-I und München-II, der Überprüfung der Messsysteme, einer Untersuchung der Oberflächenkontamination und der Validierung der GEANT4-Simulationen.

Die gemessenen Flussmonitore spiegeln die erwarteten Neutronenflüsse wider und unterliegen innerhalb einer Bestrahlungskapsel keinen großen Schwankungen. Dies zeigt, dass sie als Standards für die Auswertung geeignet sind. Die drei verwendeten Detektoren können nebeneinander genutzt und auch verglichen werden. Durch die Untersuchung von Oberflächenkontaminationen wurde deutlich, dass diese nicht vernachlässigbar sind und durch ausreichendes Ätzen von mind. $25\ \mu\text{m}$ Ätztiefe entfernt werden müssen. Eine eindeutige Kontaminationsquelle konnte mit der vorliegenden Datenlage allerdings nicht festgestellt werden, vielmehr liegt die Vermutung nahe, dass der Oberflächenkontamination verschiedenen Ursachen zugrunde liegen.

Zur Energiekalibrierung des β -Detektors wurden neben den Energien der Konversionselektronen von ^{207}Bi und ^{137}Cs auch die β -Endpunktenergien von ^{60}Co und ^{32}P herangezogen. Dadurch konnte eine über den gesamten Energiebereich passende Kalibriergerade ermittelt werden. Bei einem Vergleich von experimentell ermittelter und simulierter Effizienz des β -Detektors, ergab sich eine klare Übereinstimmung. Darüberhinaus konnte mit einem dafür durchgeführten Experiment gezeigt werden, dass die Simulation die β -Absorption richtig darstellt.

7 Ergebnisse der 3d-Übergangsmetalle

Ein Hauptziel der Arbeit war die präzise Analyse der 3d-ÜM in SoG-Si mittels INAA. Zu Beginn dieses Kapitels werden als Diskussionsgrundlage die bei den Langzeitbestrahlungen erreichten NWG sowie die Ergebnisse der Feedstockanalyse dargestellt. Danach beschäftigt sich das Kapitel hauptsächlich mit den Elementverteilungen in unterschiedlichen vom Fraunhofer ISE gezüchteten Siliciumblöcken. Interessant für die Diskussion sind hierbei die G2-Blöcke 67 und 73, da diese unterschiedlich dotiert wurden und somit eventuelle Rückschlüsse auf das Verhalten der Elemente während der Erstarrung in p- oder n-typ Silicium möglich sind. Diese Blöcke wurden, wie in Kap. 5.4.1 beschrieben, beide am BR2 in Mol bestrahlt. Eine weitere Fragestellung war die nach der Elementverteilung bei Verwendung unterschiedlicher Feedstocks. Antworten geben die Untersuchungen der G1-Blöcke 68 und 96, welche beide am FRM-II in München bestrahlt wurden. Die Unterkapitel widmen sich den einzelnen Elementen Co, Cr, Fe, Mn, Sb und Sc und gehen auch auf die ermittelten physikalischen Größen, wie den Segregationskoeffizienten oder die Rückdiffusion ein. Zusätzlich werden von ISE ausgeführte Simulationen zum Diffusionsprofil der horizontalen Blöcke mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.

7.1 Erreichte Nachweisgrenzen der Bestrahlung

Durch die sehr geringen Konzentrationen im SoG-Si ist die NWG der wichtigsten Elemente ausschlaggebend für die Wahl der Messmethode. In Kapitel 4 wurde bereits gezeigt, dass die NWG der INAA stark von den Bestrahlungs- und Messbedingungen abhängt. Mit dem Ziel, eine möglichst niedrige NWG zu erreichen, wurden diese dementsprechend gewählt. Mit hohen Neutronenfluenzen (s. Tab. 7.1) und Detektoreffizienzen (s. Tab. 5.7) konnten die in Tabelle 7.1 aufgelisteten NWG erzielt werden. Die Berechnung der NWG nach der Norm DIN ISO11929 erfolgte durch das Auswerteprogramm GENIE2000 [108] und wurde von diesem als Aktivität ausgegeben. Analog zur Auswertung der Elementkonzentrationen wurde die Aktivität nach Formel (5.1) in eine Konzentration umgerechnet. Die NWG eines speziellen Elements wird auch durch die Elementzusammensetzung bestimmt, weshalb sie bei verschiedenen Proben variiert. In Tabelle 7.1 sind deshalb die mittleren NWG enthalten. Im weiteren Verlauf des Kapitels wird nach Bedarf auf die NWG in einer bestimmten Probe eingegangen.

Tabelle 7.1: Erreichte mittlere NWG der wichtigsten 3d-ÜM in SoG-Si in a/cm^3

	Mol	München-I	München-II
Neutronenfluenz (n/cm^2)	$5,88 \cdot 10^{19}$	$4,9 \cdot 10^{19}$	$6,65 \cdot 10^{19}$
Cobalt	$1,8 \cdot 10^{10}$	$1,8 \cdot 10^{10}$	$1,4 \cdot 10^{10}$
Eisen	$7,5 \cdot 10^{13}$	$8,0 \cdot 10^{13}$	$1,8 \cdot 10^{13}$
Chrom	$5,6 \cdot 10^{13}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	$1,5 \cdot 10^{12}$
Nickel	$7,9 \cdot 10^{13}$	$1,5 \cdot 10^{15}$	-

Aus Tabelle 7.1 wird ersichtlich, dass die NWG nach Bestrahlung in Mol, München-I und München-II größtenteils in derselben Größenordnung liegen. Für Nickel konnte in Mol allerdings eine deutlich niedrigere NWG erreicht werden, was, wie erwartet, durch den höheren schnellen Neutronenfluss zustande kommt. Für die anderen Elemente konnte in München-II mit der höchsten Neutronenfluenz auch die niedrigste NWG erreicht werden. Besonders bei Chrom ist dies ausschlaggebend. Die schlechtere NWG von Chrom in Mol ist vermutlich durch eine höhere Aktivität von Cobalt und den daraus entstehenden Comptonuntergrund erklärbar. In München-II ist hingegen das Verhältnis der entstehenden Cr- und Co-Aktivitäten für die Cr-Messung günstiger, da ein geringerer schneller Neutronenfluss herrscht. Dies wurde bereits bei der Diskussion der Flussmonitore erwähnt (s. Kap. 6). Cobalt erreicht in allen Bestrahlungen erwartungsgemäß die besten NWG.

7.2 Feedstockmaterial

Das Feedstockmaterial bildet die Grundlage der Kristallisationsversuche und ist neben dem Tiegelssystem für den Gehalt an Verunreinigungen im späteren Solarsilicium verantwortlich. Um Vorhersagen zu dem entstehenden Si-Ingots zu treffen, sind deshalb die Ausgangskonzentrationen des Feedstocks von großem Interesse. Die experimentelle Phase dieser Arbeit wurde deshalb mit der Analyse von sieben verschiedenen Feedstockmaterialien begonnen. Die Bestrahlungen wurden im Zuge von München-I und Mol durchgeführt. Zwei dieser Feedstocks kamen auch für die Herstellung der untersuchten Si-Ingots zum Einsatz (s. Tab. 5.2). Abbildung 7.1 zeigt die gemessenen 3d-Übergangsmetalle und weitere Elemente in den analysierten Feedstocks aus München-I und Mol.

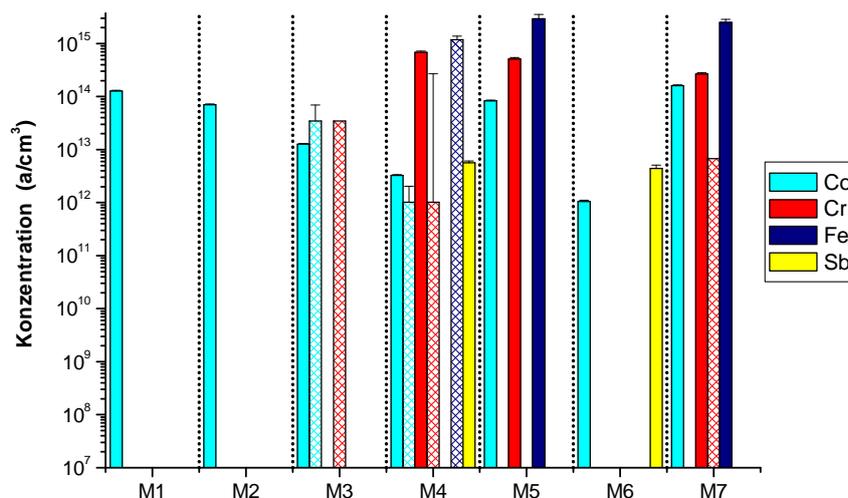


Abbildung 7.1: Elementverteilung in den Feedstocks M1-M7 (Werte aus München-I sind gemustert). Nicht dargestellte Werte liegen unterhalb der NWG.

Alle Feedstocks scheinen eine ähnliche Größenordnung an Verunreinigungen aufzuweisen, obwohl sie unterschiedliche Reinheitsgrade besitzen (s. Tab. 5.1). Laut Herstellerangaben ist der UMG-Feedstock M3 sehr unrein, während M5-M7 einen hohen Reinheitsgrad haben. Die Eisen- und Chromwerte sind insbesondere für den reinen Feedstock M5 deutlich zu hoch. Dieser sollte eine maximale Eisenkonzentration von $1,3 \cdot 10^{14} \text{ a/cm}^3$ enthalten, der Wert wird um das 10-fache überschritten. Das Feedstockmaterial M3 sollte den höchsten Verunreinigungsgrad aufweisen, was allerdings aus den gemessenen Werten nicht hervorgeht. Eine Kontamination durch die Aluminiumfolie als Verpackungsmaterial wäre eine mögliche Erklärung dieser Abweichung. Bei einer Analyse dieses Materials konnte kein Eisen und Chrom detektiert werden, allerdings liegt die Nachweisgrenze für beide Elemente im Bereich der gemessenen Werte. Ein Vergleich der Ergebnisse in München-I und Mol zeigt für die meisten Daten eine gute Übereinstimmung, was auf eine fehlerfreie Messung hindeutet.

Die Materialien wurden ebenfalls am TRIGA Mainz untersucht, allerdings lagen die meisten langlebigen Elemente unterhalb der Nachweisgrenze. In M2 konnte wie erwartet ein sehr hoher Chlorwert von $1 \cdot 10^{19} \text{ a/cm}^3$ detektiert werden, was in der Produktion begründet liegt, da dieser Feedstock aus Trichlorsilan im Wirbelbettverfahren gewonnen wurde (s. Tab. 7.2).

Zusammenfassend zeigt die Feedstockanalyse teilweise mit den Erwartungen übereinstimmende, teilweise aber auch deutlich abweichende Reinheitsgrade. Die Konzentration der Verunreinigungen, speziell von Eisen und Chrom scheint so gering, dass sie größtenteils unterhalb der NWG liegt. Die Unstimmigkeiten sind eventuell durch Kontaminationen mit Verpackungsmaterial erklärbar. Eine mögliche Überprüfung der Daten bieten die Ergebnisse nach der gerichteten Erstarrung. Speziell der Verlauf im oberen Teil des Ingots, welcher hauptsächlich durch Segregation bestimmt wird, ist abhängig von der Ausgangskonzentration des Feedstocks. In einigen Fällen kann auch durch den Fit der Scheilgleichung (3.3) der Faktor C_0

bestimmt werden, welcher die Ausgangskonzentration im Feedstock wiedergeben sollte. Zur Klärung der Abweichungen müssen eventuell weitere Analysen durchgeführt werden.

7.3 Elementverteilungen in den analysierten Siliciumblöcken

7.3.1 Cobaltverteilung in Bl67, Bl68, Bl73 und Bl96

Cobalt konnte in allen Proben problemlos analysiert werden. Abbildung 7.2 zeigt die gemessenen Verteilungen von Cobalt im vertikalen Schnitt des n-typ Blocks 73 und des p-typ Blocks 67. Die vertikalen Schnitte zeigen deutlich das U-förmige Profil aus Diffusion und Segregation. Auch das Konzentrationsniveau, welches am Boden und an der Oberfläche des Ingots bei über 10^{13} a/cm³ und in der Mitte bei 10^{11} a/cm³ liegt, entspricht den erwarteten Werten. Die horizontalen Schnitte der beiden Blöcke sind in 7.3 abgebildet. Die Eindiffusion vom Tiegelrand ist ebenfalls deutlich erkennbar. Auch hier betragen die Konzentrationen zwischen 10^{12} und 10^{11} a/cm³.

Die beiden Kurven des vertikalen Schnitts verlaufen bis auf den ersten Teil, dem Bereich der Eindiffusion aus dem Tiegelsystem, nahezu gleich. In der Mitte sind bei beiden Kurven Unregelmäßigkeiten zu beobachten. Ein leichter Versatz um den Faktor 2 bei einer Höhe von 110 mm in der Kurve von Bl67 ist eventuell auf die verschiedenen Bestrahlungskapseln zurückzuführen, da an dieser Stelle zwei Kapseln aufeinander stoßen. Der Wert von Bl67 VSX (Ingothöhe 110 mm) passt allerdings nicht in diese Argumentation (s. Tab. 5.5). Bei genauere Betrachtung sollten die Proben Bl67 HS9 und Bl67 VSX sowie Bl73 HS9 und Bl73 VSX ähnliche Konzentrationen aufweisen, da sie im Si-Ingots direkt nebeneinander lagen (s. Abb. 5.4). Für Block 73 ist dieser Sachverhalt gegeben (s. Tab. 9.20 und Tab. 9.22 im Anhang), bei Block 67 liegt der Wert in Bl67 VSX deutlich höher (s. Tab. 9.6 und Tab. 9.8 im Anhang). Das deutet auf eine fehlerhafte Messung hin, weshalb der Punkt Bl67 VSX aus der Argumentation ausgeschlossen werden muss. Aufgrund des Sprungs in der Konzentrationskurve wurde bei späteren Bestrahlungen darauf geachtet, möglichst alle Proben aus einem Block in einer Kapsel zu Deponieren.

In Bl73 ist auf Höhe von 203 mm ein deutlicher Konzentrationspeak zu sehen. Dieser könnte eventuell durch eine sehr starke Rückdiffusion erklärt werden. Auch wenn die experimentellen Bedingungen so gleich wie möglich gehalten wurden, kann es zu Abweichungen kommen, die sich im Konzentrationsprofil äußern. Die Konzentrationen in Tiegelnähe liegen bei Block 73 sowohl im vertikalen, als auch im horizontalen Schnitt etwas höher als in Block 67, gleichen sich aber im Verlauf der Kurve bis zur Mitte an. Bis zu einer Höhe von 97 mm wurden die Si-Blöckchen in derselben Kapsel bestrahlt, weshalb ein Versatz aufgrund unterschiedlicher Neutronenflüsse in diesem Fall ausgeschlossen werden kann. Eine mögliche Erklärung wäre eine etwas dickere Si₃N₄ Beschichtung des Tiegels bei Block 73. Die Si₃N₄ Beschichtung stellt die Hauptquelle für Cobalt dar und verarmt während des Kristallisationsprozesses [52]. Durch die dickere Schicht wäre die Verarmung geringer und somit die Konzentration an den Blockrändern höher.

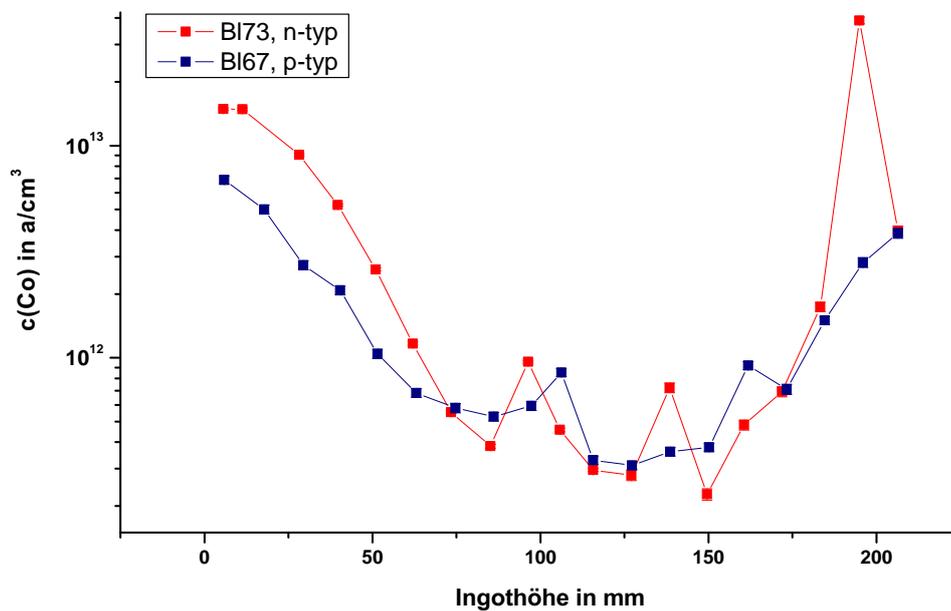


Abbildung 7.2: Co-Konzentration im vertikalen Schnitt der Blöcke 73 (n-typ) und 67 (p-typ).

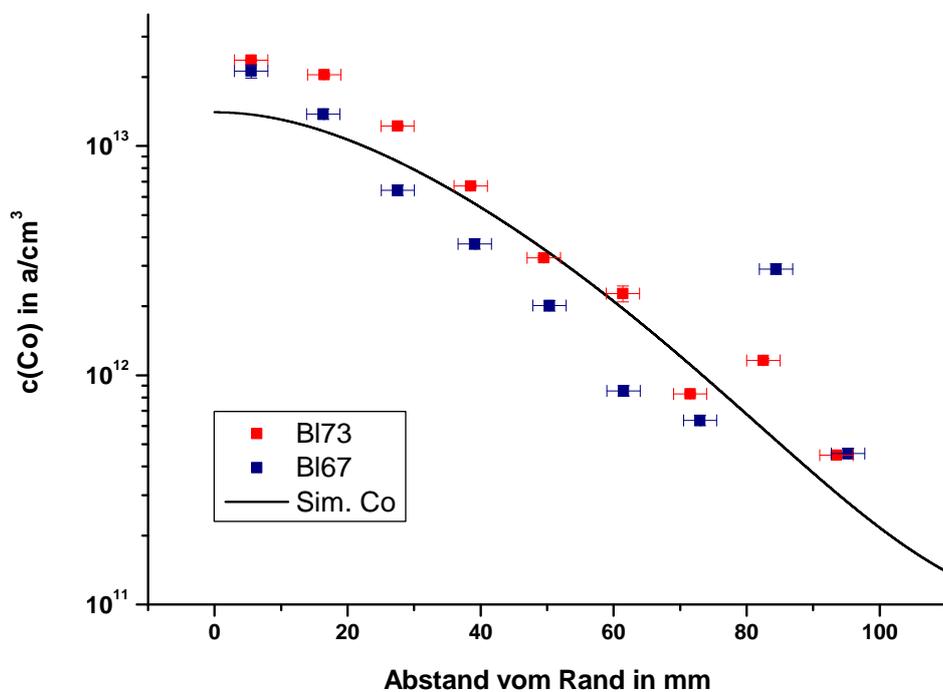


Abbildung 7.3: Gemessene und simulierte Cobaltkonzentration im horizontalen Schnitt der Blöcke 73 (n-typ) und 67 (p-typ).

Insgesamt verlaufen die Konzentrationskurven der beiden Blöcke dennoch sehr ähnlich, woraus geschlossen werden kann, dass die unterschiedlichen Dotierungen keinen Einfluss auf die Cobaltkonzentration haben.

Um den Eintrag der Verunreinigungen per Festkörperdiffusion im horizontalen Schnitt mathematisch zu beschreiben, wurde am Fraunhofer ISE für den horizontalen Schnitt eine Simulation angefertigt. Diese kombiniert den Anteil der Eindiffusion, der Präzipitatbildung und der Segregation unter Berücksichtigung des Temperaturverlaufs und der Ausgangskonzentrationen [67]. Ein Vergleich der Messdaten und der Simulation zeigt eine sehr gute Übereinstimmung (Abb. 7.3). Zu den Daten des n-typ-Blocks 73 ist eine etwas bessere Deckung erkennbar, da die Kristallisationsbedingungen dieses Ingots für die Simulation verwendet wurden. Die leicht höheren Messwerte am Rand des Ingots deuten darauf hin, dass an der Tiegel-Block-Grenzfläche ein Phänomen eintritt, welches durch die Simulation noch nicht vollständig beschrieben wird. An dieser Stelle könnten weitere Untersuchungen ansetzen.

Bei den Bestrahlungen am FRM II in München wurden die zwei G1-Blöcke 96 und 68, welchen unterschiedliche Feedstockmaterialien zugrunde lagen, untersucht. Block 68 wurde auf der Grundlage des UMG-Feedstocks M3 gezüchtet, während Block 96 auf dem reineren Feedstock M5 basiert. Unterschiedliche Ausgangskonzentrationen im Feedstock wirken sich, wie bereits in Kapitel 3 beschrieben, hauptsächlich auf die Konzentrationsverteilung im oberen Teil des Ingots aus. In Abbildung 7.4 ist ein Vergleich der Cobaltkonzentrationen in den beiden G1-Blöcken zu sehen.

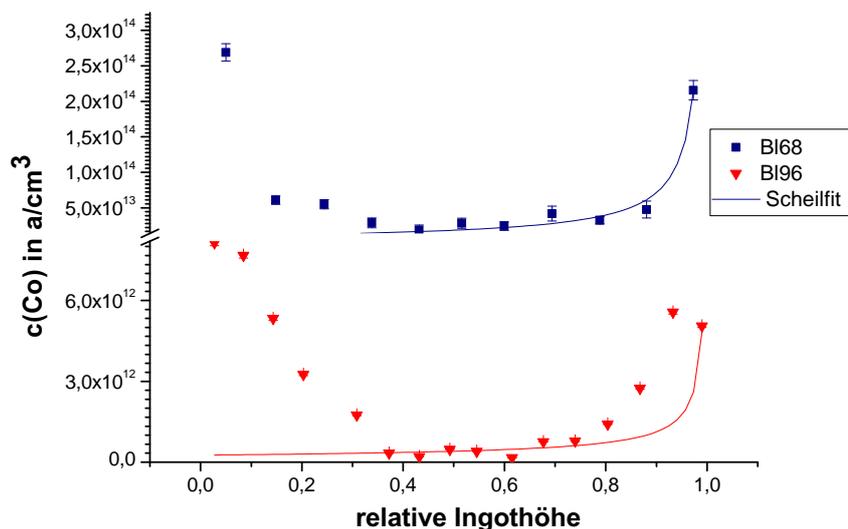


Abbildung 7.4: Co-Konzentration und Fit durch die Scheilgleichung im vertikalen Schnitt von Block 68 und Block 96.

In beiden Kurven ist gut das U-förmige Profil erkennbar. Die Konzentrationen liegen allerdings um das bis zu zehnfache auseinander. In der Mitte des Ingots und an der Ingotkappe ist diese Abweichung durch den verwendeten Feedstock erklärbar. Sie liegt wahrscheinlich in einer höhe-

ren Cobaltkonzentration des Feedstocks M3 begründet, da das Tiegelsystem in diesem Bereich weniger Einfluss auf die Konzentration hat. Die Analyseergebnisse der Feedstockmaterialien (s. Abb. 7.1) zeigen keinen deutlichen Unterschied in der Cobaltkonzentration von M3 und M5. Dieser Widerspruch kann nur durch eine erneute Feedstockanalyse geklärt werden. Am Boden der Ingots hat vorrangig das Tiegelsystem Auswirkungen auf die Cobaltkonzentration. Ob unterschiedliche Ausgangskonzentrationen oder Beschichtungsdicken im Tiegelsystem vorlagen wäre deshalb in weiteren Experimenten zu überprüfen.

Im oberen Teil des Ingots wird die Segregation nicht mehr durch die Festkörpereindiffusion des Tiegels beeinträchtigt. Wie stark sich die Rückdiffusion auf den oberen Teil des Ingots auswirkt, ist bei einem Scheilfit über alle Daten ab einer Höhe von 0,4 mm zu erkennen (Abb. 7.4). Die Werte in der Mitte des Ingots schwanken um den Fit, während im oberen Bereich die Konzentrationen, insbesondere bei B196, deutlich zu hoch liegen. Die aus dem Fit resultierenden Werte für die Fitparameter C_0 und k_{eff} sind

$$\text{für Block 68 } C_0 = 6,5 \cdot 10^{13} \pm 1,3 \cdot 10^{13}, \quad k_{eff} = 0,16 \pm 0,06$$

$$\text{für Block 96 } C_0 = 7,12 \cdot 10^{11} \pm 4,03 \cdot 10^{11}, \quad k_{eff} = 0,37 \pm 0,17$$

Die hohen Unsicherheiten in den Fitparametern kommen zum Einen durch deren starke Korrelation in der Gleichung selbst und zum Anderen durch die nicht der Gleichung entsprechend verlaufenden Daten zustande. Der Literaturwert für den Segregationskoeffizienten von Cobalt in monokristallinem Silicium liegt bei $8 \cdot 10^{-6}$ [109]. Die aus dem Fit hervorgehenden effektiven Segregationskoeffizienten sind bedeutend höher, was hauptsächlich an der nicht in der Scheilgleichung berücksichtigten Rückdiffusion von der Ingotskappe in die Mitte liegt [110] [32]. Daraus wird ersichtlich, dass die Rückdiffusion experimentell von großer Bedeutung ist. Da Cobalt unter den Produktionsbedingungen zu den schnell diffundierenden Elementen gehört [41], ist die Abweichung sehr stark ausgeprägt. Aus diesem Grund kann auch den gefitteten Ausgangskonzentrationen keine Information entnommen werden. Um die Rückdiffusion auch in Simulationen besser berücksichtigen zu können, wurde mit Block 96 die Rückdiffusion von Chrom genauer untersucht. Die Ergebnisse werden im nächsten Kapitel vorgestellt.

7.3.2 Eisen- und Chromverteilung in B167, B168 und B173

Für die Chrom- und Eisenkonzentrationen, welche aus München-I und Mol ermittelt wurden, konnte im Gegensatz zu den Cobaltkonzentrationen im vertikalen Schnitt kein U-förmiges Profil erkannt werden. Abbildung 7.5 zeigt beispielhaft die ermittelte Chromverteilung in B173 und B167. Die Werte schwanken zwischen 10^{14} a/cm³ und 10^{15} a/cm³. Die Kurven verlaufen, abgesehen von dem kapselbedingten Sprung bei 100 mm, nahezu auf einem Konzentrationsniveau. Nach der am Fraunhofer ISE gemessenen Ladungsträgerlebensdauer wären maximal Konzentrationen im Bereich von 10^{12} a/cm³ für Chrom zu erwarten, was im Widerspruch zu den gemessenen Werten steht. Für die Eisenverteilung ergibt sich ein ähnliches Bild.

Im horizontalen Schnitt können erneut die Messungen mit den simulierten Daten [67] verglichen werden. In Abbildung 7.6 ist dies für die Eisenwerte dargestellt. Zu Beginn der Kurve sinken die gemessenen Konzentrationen erwartungsgemäß ab, bis sie bei einer Konzentration von $1 \cdot 10^{14} \text{ a/cm}^3$ ein Plateau erreichen. Es ist zu sehen, dass die Messwerte am äußeren Rand des Ingots sehr gut mit den Simulationsdaten zusammenpassen. Ab einem Randabstand von 40 mm gehen die Werte allerdings signifikant auseinander. Für Chrom konnten im horizontalen Schnitt nur wenige Daten erfasst werden.

Für den Bl68 aus München-I lagen keine Messungen der Ladungsträgerlebensdauer oder Simulationen vor, weshalb kein Vergleich der gemessenen Konzentrationen angestellt werden konnte. Die Chromkurve aus Bl68 wies allerdings auch unerklärlich hohe Konzentrationspeaks auf.

Gegenüber den am Fraunhofer ISE aus den gemessenen Ladungsträgerlebensdauer¹ erwarteten Werten und durchgeführten Simulationen liegen die gemessenen Konzentrationen in den Ingotproben teilweise deutlich höher. Direkt können zwar nur die interstitiell angeordneten Atome gemessen werden². Allerdings ist die Annahme, dass die Differenz zwischen den erwarteten und gemessenen Eisen- und Chromkonzentrationen den Anteil der präzipitierten Elemente widerspiegelt, sehr unwahrscheinlich. Am Rand und an der Kappe sind zwar viele Präzipitate zu erwarten. In der Mitte konnte allerdings bereits experimentell eine geringe Anzahl von Präzipitaten gezeigt werden [52]. Zusätzlich sollte auch bei einem hohen Anteil an Präzipitaten ein U-förmiges Profil entstehen.

Bereits D. MACDONALD berichtete über unstimmmige Analyseergebnisse für Chrom und Eisen in Solarsilicium [32]. Er erwähnte die Möglichkeit einer Oberflächenkontamination, führte diese allerdings auf chemische Nassprozesse, wie beispielsweise das Ätzen zurück [41] [32]. Diese Überlegung wurde ebenfalls überprüft, indem eine Behandlung einer inaktiven Siliciumprobe mit einer Lösung, die zuvor zum Ätzen einer aktiven Siliciumprobe benutzt wurde, erfolgte. An der inaktiven Siliciumprobe konnte auch nach der Behandlung keine Kontamination gemessen werden. Vielmehr liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei den gemessenen Konzentrationen teilweise um Eisen- und Chromkontaminationen vom Sägen während der Probenpräparation handelt. Dies wird untermauert durch die Tatsache, dass die Cobaltwerte insgesamt sehr stimmige Ergebnisse lieferten. Im Gegensatz zu Eisen und Chrom ist Cobalt nur in geringen Konzentrationen im Sägeblatt enthalten [103].

¹Die Ladungsträgerlebensdauer wird am Fraunhofer ISE mit Microwave Photoconductance Decay (MWPCD) oder Quasi Steady State Photoluminescence (QSSPL) bestimmt. Die MWPCD basiert auf der Tatsache, dass eine Änderung der Leitfähigkeit auch eine Änderung der Reflexion von Mikrowellen an dem Material mit sich bringt.

²Die Messung erfolgt über eine durch Licht induzierte Dissoziation von FeB- bzw. CrB-Paare, welche sich im Siliciumgitter befinden. Durch die Veränderung der Ladungsträgerlebensdauer vor und nach Illumination kann auf die interstitielle Elementkonzentration geschlossen werden. [32]

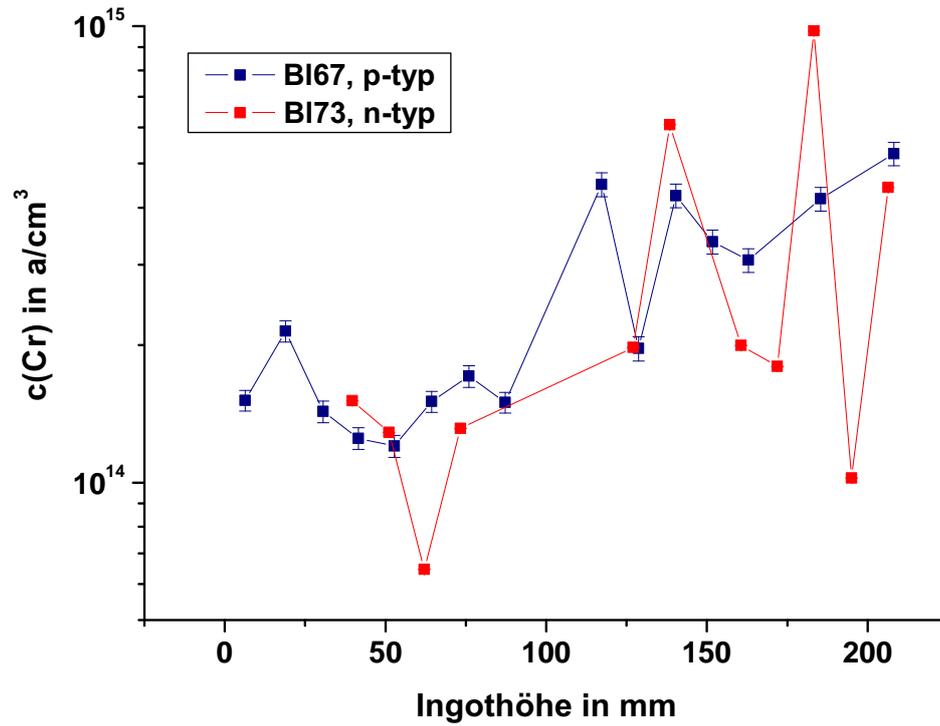


Abbildung 7.5: Verteilung der Chromkonzentrationen im vertikalen Schnitt der Blöcke 67 und 73.

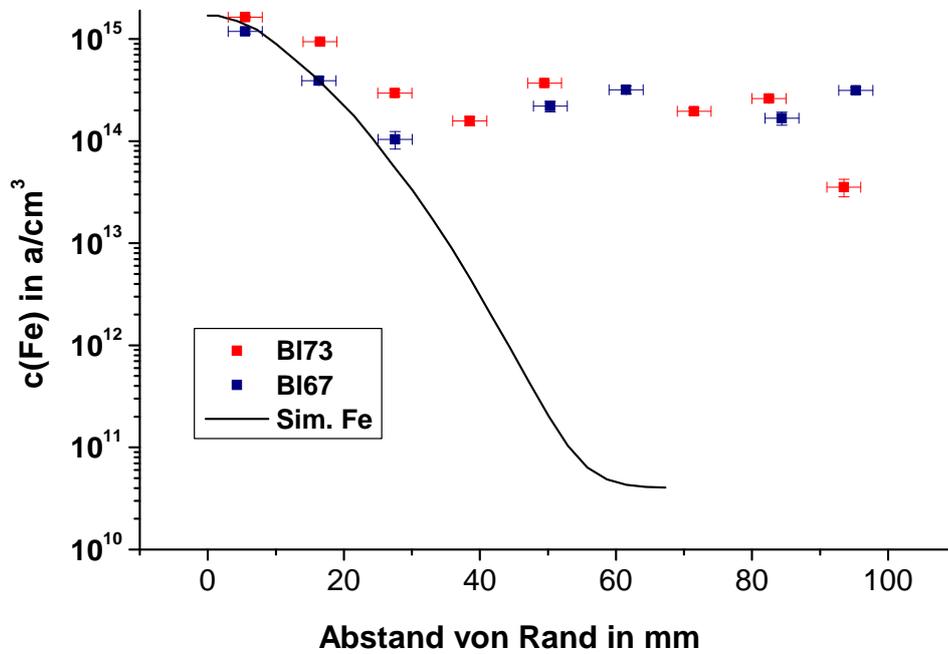


Abbildung 7.6: Gemessene und simulierte [67] Eisenkonzentrationen im horizontalen Schnitt der Blöcke 67 und 73.

Um diese Vermutung näher zu analysieren, müssen die gewonnenen Erkenntnisse aus dem Versuch zur Eindringtiefe hinzugezogen werden. Aus den Abbildungen 7.7 und 7.8 geht hervor, dass die ET-1-Proben eine deutlich höhere Chrom- und Eisenkonzentration an der Oberfläche aufweisen. Während die Ausgangskonzentration von Chrom in den gesägten Proben bei $1,5 \cdot 10^{15} \text{ a/cm}^3$ liegt, ist sie für die beiden anderen Präparationsmethoden um den Faktor 100 geringer. Grundsätzlich verlaufen die Kurven in den ET-2 Proben (gesägt, geätzt) und den ET-3 Proben (gesägt, geschliffen, geätzt) sehr ähnlich. Sie zeigen den detektierbaren Bereich bis zu der Nachweisgrenze für Chrom von $1,5 \cdot 10^{11} \text{ a/cm}^3$. Auch die Daten am Ende der Kurven liegen deutlich über den erwarteten Werten für Chrom in Fz-Si (ca. 10^{10} a/cm^3) [111], weshalb ein weiterer Abfall der Konzentrationskurven anzunehmen ist. Eisen erreicht insgesamt eine höhere Konzentration von bis zu $1 \cdot 10^{16} \text{ a/cm}^3$ beim reinen Sägen, die Werte der Präparationsmethoden weichen aber ebenfalls um einen Faktor von 100 voneinander ab. Die Nachweisgrenze für Eisen lag im Mittel bei $2,5 \cdot 10^{13} \text{ a/cm}^3$, weshalb für die geätzten und geschliffenen Proben nur die Ausgangskonzentration gemessen werden konnte. Allerdings weist auch der letzte Datenpunkt in der Kurve der gesägten Proben zu hohe Werte auf, was ebenfalls auf eine weitere Abnahme schließen lässt. Die Eindringtiefe in ET-1 lässt sich für Chrom auf mindestens $24 \mu\text{m}$ und für Eisen auf mindestens $18 \mu\text{m}$ bestimmen.

Die Proben aus Mol und München-I wurden, wie die Proben ET-2, vor der Bestrahlung gesägt und $20 \mu\text{m}$ geätzt. Nach der Bestrahlung erfolgte ein zweites Ätzen um durchschnittlich $10 \mu\text{m}$. Die Eindringprofile von ET-2 zeigen für Chrom nach $10 \mu\text{m}$ Abätzen eine Konzentration von $1 \cdot 10^{12} \text{ a/cm}^3$. Die Eisenkonzentration beträgt $1 \cdot 10^{13} \text{ a/cm}^3$ an der Oberfläche der ET-2-Proben. Beide Konzentrationen sind so hoch, dass sie sich durchaus auf die Messung auswirken können. Die Werte für Chrom und Eisen in der Mitte von Bl68 aus München-I weisen Konzentrationen in derselben Größenordnung auf, was für Oberflächenkontaminationen spricht. Zwar liegen die Daten aus Mol für beide Elemente deutlich über diesen Werten, durch die unterschiedlichen Bestrahlungsbedingungen sind sie aber nicht direkt vergleichbar. Eine teilweise Verfälschung der Ergebnisse durch Oberflächenkontamination liegt auch hier nahe.

Inwieweit sich diese ermittelten Werte zu ET-1 bis ET-3 aus dem mechanischen Eintrag während der Probenvorbereitung und der Diffusion während der Bestrahlung zusammensetzen, kann mit dieser Versuchsreihe nicht abschließend geklärt werden. Bereits in Kapitel 6.1 wurden Überlegungen diesbezüglich diskutiert. Da für den Eintrag nach Ätzen bzw. Schleifen und Ätzen trotz unterschiedlicher Präparationen eine ähnliche Datenlage zustande kommt, ist eine Diffusion anzunehmen. Andererseits kann mit der temperaturabhängigen Diffusionsgleichung (Formel (3.7)) für Chrom in einem Zeitraum von 8 Tagen bei 100°C nur eine Eindiffusion von $1 \mu\text{m}$ errechnet werden [112]. Unter Berücksichtigung dieser beiden Argumente müsste das ermittelte Profil das Ergebnis einer Kombination aus Eintrag durch Probenpräparation und Diffusion darstellen, was die Folgerung aus Kapitel 6.1 nochmals unterstützt.

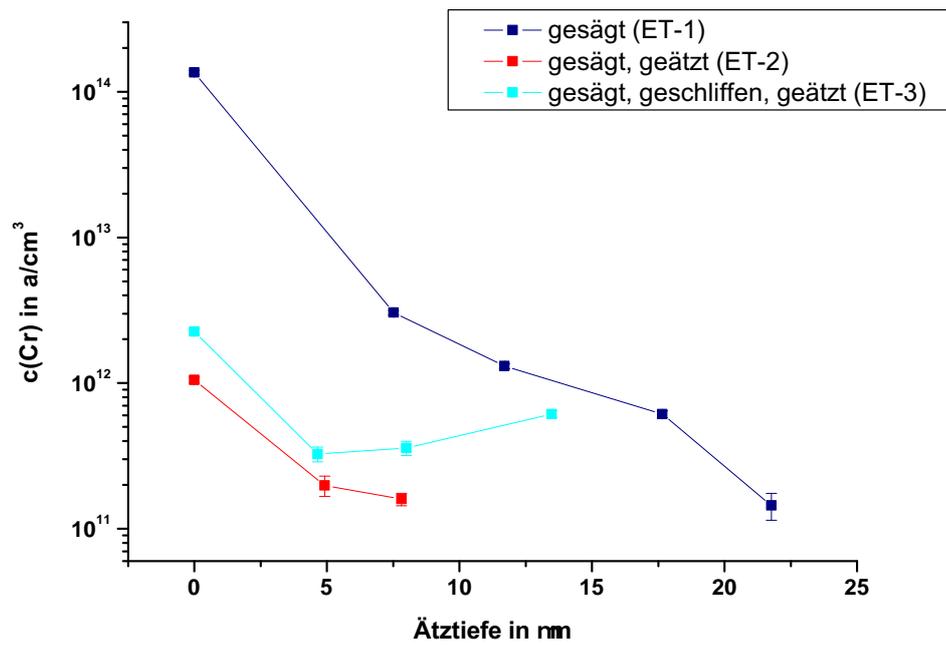


Abbildung 7.7: Eindringtiefe von Chrom nach unterschiedlicher Präparation und Bestrahlung.

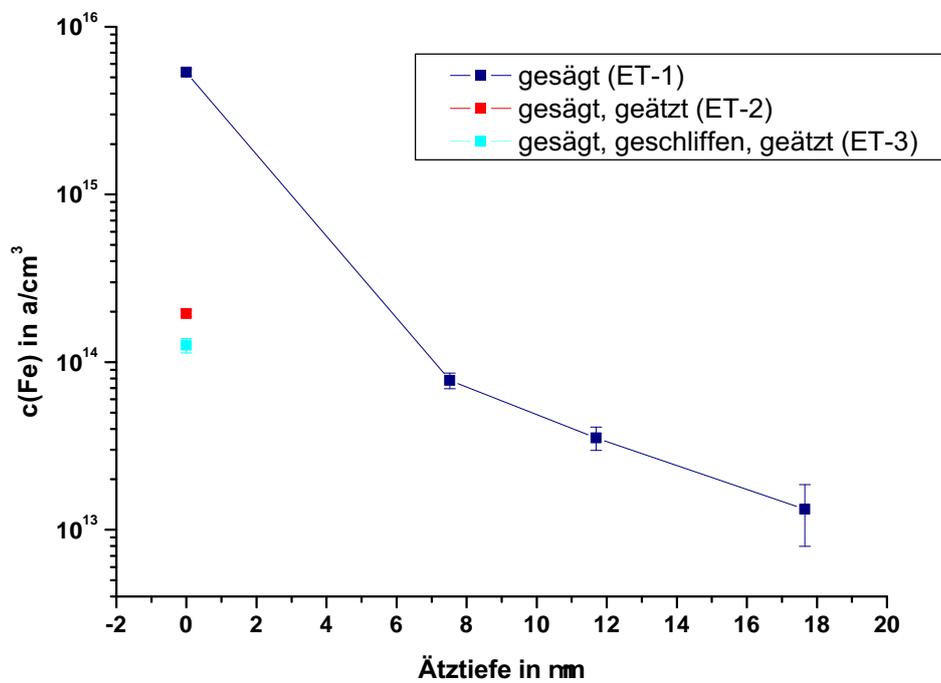


Abbildung 7.8: Eindringtiefe von Eisen nach unterschiedlicher Präparation und Bestrahlung.

Aus dem Experiment zur Eindringtiefe wurden für Cobalt ebenfalls entsprechende Daten gewonnen. Aufgrund der sehr niedrigen NWG war Cobalt auch nach mehreren Ätzschritten noch detektierbar. Nach $15\ \mu\text{m}$ Äztiefe liegt die Cobaltkonzentration bei allen Beprobungsarten bei unter $5 \cdot 10^{11}\ \text{a}/\text{cm}^3$, was in den erwarteten Konzentrationsbereich für Fz-Si fällt [111]. Eine Oberflächenkontamination durch Cobalt ist dementsprechend auszuschließen.

Aus den Ergebnissen dieses Unterkapitels kann geschlossen werden, dass für eine präzise Analyse in dem vorliegenden sehr niedrigen Konzentrationsbereich deutlich mehr Oberfläche abgeätzt werden muss. Dies wurde im zweiten Bestrahlungszyklus München-II für die Untersuchung der Rückdiffusion von Chrom berücksichtigt und umgesetzt.

7.3.3 Rückdiffusion von Chrom und Eisenverteilung in B196

Aufgrund der geschilderten Beobachtungen wurden die Siliciumblöckchen aus München-II bis zu $100\ \mu\text{m}$ tief abgeätzt, um durch Oberflächenkontamination verfälschte Messungen auszuschließen. Bedingt durch die experimentellen Hintergründe von B196 (Kap. 5.2) wurde in der Analyse ein besonderes Augenmerk auf die Chromverteilung gelegt. Abbildung 7.9 zeigt den vertikalen Schnitt aus B196, in welchem deutlich der markante Chrompeak zu sehen ist, welcher aus der absichtlichen Zugabe von Chrom bei einer Erstarrungshöhe von 87 mm resultiert. In der Spitze weist dieser eine Konzentration von $1,2 \cdot 10^{14}\ \text{a}/\text{cm}^3$ auf. Die restliche Konzentrationsverteilung verläuft vor und nach der Chromzugabe größtenteils im erwarteten Bereich und liegt insgesamt um nahezu zwei Größenordnungen niedriger als in den zuvor gemessenen Blöcken. Im nicht absichtlich kontaminierten Teil des Blocks liegen die Chromwerte sogar größtenteils unterhalb der NWG.

Bemerkenswert ist allerdings der Chromwert auf Höhe von 36,9 mm, da hier ein konkreter Wert gemessen werden konnte, während die Konzentrationen in der Umgebung unterhalb der NWG liegen. Diese Auffälligkeit ist ebenfalls in der Eisenkurve (Abb. 7.10) zu beobachten, da in dieser nur am Rand und bei einer Höhe von 36,9 mm und 80,9 mm Fe-Konzentrationen oberhalb der NWG gemessen werden konnten. Die Vermutung, dass an dieser Stelle erneut nicht genug abgeätzt wurde, muss verworfen werden, da ein zweites Ätzen keine Verminderung der Werte erbrachte. Vielmehr kann hier angenommen werden, dass durch die Zugabe der Dotierstoffe, welche auf den Höhen 45 mm und 95 mm erfolgen sollte, Verunreinigungen eingetragen wurden. Dies wird auch durch die Messungen der interstitiellen Eisenkonzentration vom Fraunhofer ISE unterstützt, da an den entsprechenden Stellen erhöhte Konzentrationen von gelöstem Eisen zu finden sind. Für Chrom ist ein ähnliches Verhalten möglich. Insgesamt sind die Daten aus Block 96 somit alle als tatsächliche Konzentrationen des Ingots anzusehen. Das zeigt deutlich, dass die Maßnahme des tieferen Ätzens wirksam war und sich keine Verunreinigungen in der Messung mehr zeigten.

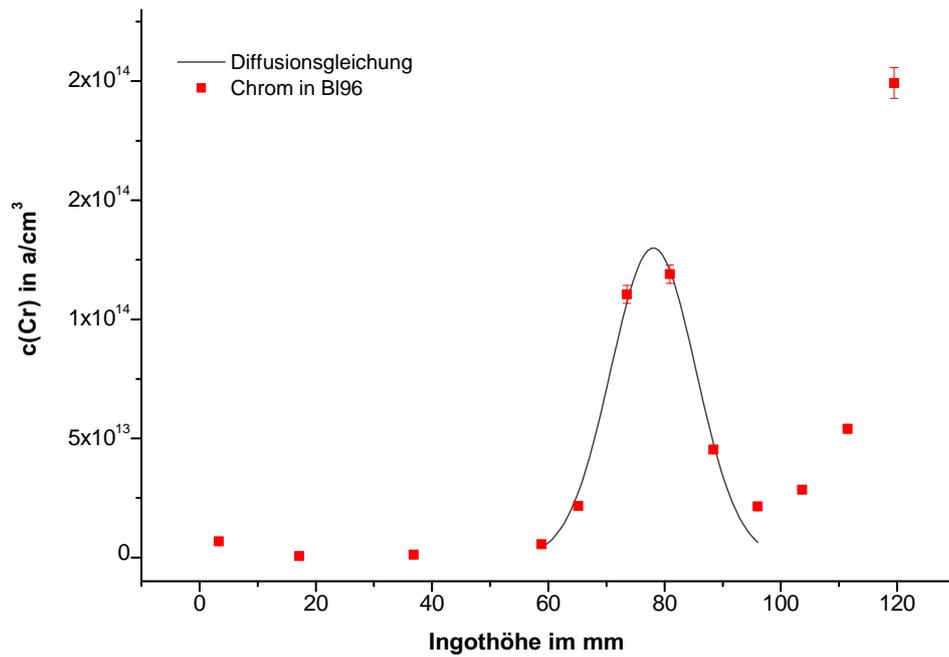


Abbildung 7.9: Chromverteilung und Fit durch die Diffusionsgleichung in Block 96. Der Peak durch zugegebenes Chrom bei 78 mm Ingothöhe ist deutlich erkennbar.

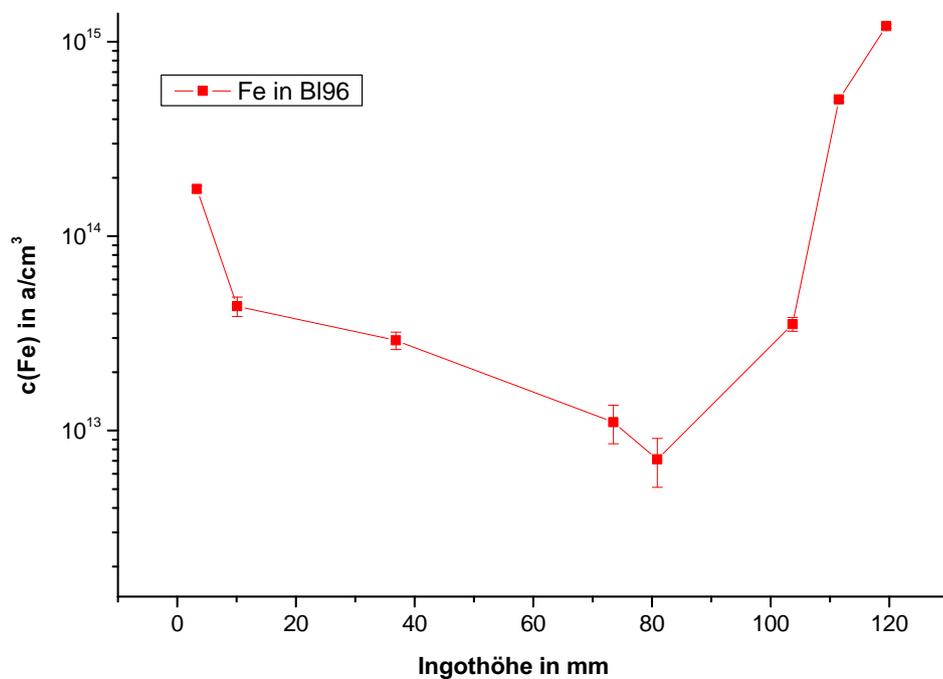


Abbildung 7.10: Eisenverteilung Block 96, auf Höhe von 37 mm und 81 mm sind Konzentrationen außerhalb des erwarteten Bereichs gemessen.

Um Informationen über die Rückdiffusion von Chrom zu bekommen, wurde die Lösung der Diffusionsgleichung (Formel (3.9)) an die Messdaten des Chrompeaks gefittet (Abb. 7.9). Daraus ergab sich die Fitfunktion (7.1). Die Parameter D und t wurde gemeinsam als Dt gefittet um eine Überparametrisierung und zu starke Abhängigkeit zu vermeiden. Die Achsenverschiebung in Richtung x-Achse wurde durch einen zusätzlichen Parameter berücksichtigt.

$$c(x) = \frac{(2,38 \cdot 10^{15} \pm 1,69 \cdot 10^{14})}{2\sqrt{\pi \cdot (26,76 \pm 4,39)}} \cdot \exp\left(-\frac{(x - (78,07 \pm 0,6))^2}{4 \cdot (26,76 \pm 4,39)}\right) \quad (7.1)$$

Der Gleichung kann ein Maximum bei $(78,07 \pm 0,6)$ mm entnommen werden. Die Zugabe des Chroms sollte auf einer Höhe von 87 mm erfolgen. Dieser Wert liegt zwar nicht im Unsicherheitsbereich der ermittelten Höhe, aber unter Berücksichtigung, dass es sich um einen geplanten Wert handelt und auch für die Zuordnung der Siliciumblöcke zu einer Ingothöhe einige Annahmen getätigt werden mussten³, passen die Daten ausreichend gut zusammen. Um aus Gleichung (7.1) die Länge der Rückdiffusion bestimmen zu können, muss zunächst festgelegt werden, ab welchem Konzentrationsniveau die Diffusion keinen oder nur noch minimalen Anteil hat. Da die Chromwerte zu Beginn der Kurve (bei einer Ingothöhe von 51,65) unterhalb der Nachweisgrenze liegen, muss für die Berechnung die NWG dieses Blöckchens ($1,39 \cdot 10^{12}$ a/cm³) als unterste Konzentration herangezogen werden. Durch Gleichsetzen der Fitgleichung mit diesem untersten Wert ergibt sich eine Ingothöhe von $55,45 \pm 0,96$ mm in Richtung der Festkörperdiffusion. Daraus lässt sich eine Diffusionstiefe im festen Teil des Ingots von $(23 \pm 0,36)$ mm bestimmen. Eine erste theoretische Rechnung vom Fraunhofer ISE lieferte eine Rückdiffusionstiefe von 27 mm [52], was im Bereich des experimentell Bestimmten Werts liegt. Da die NWG vermutlich nicht die tatsächliche Untergrenze der Diffusionstiefe darstellt, ist der niedrigere Wert aus der experimentellen Bestimmung erklärbar. Mit dieser Überprüfung der simulierten Daten können weitere Rückschlüsse auf die Rückdiffusion im oberen Teil des Ingots zugelassen und somit genauere Simulationen des Segregationsteils ermöglicht werden.

Weitere Informationen bezüglich der Diffusionsparameter können dem Fit allerdings nicht entnommen werden, da es sich in den beiden Verteilungsrichtungen um unterschiedliche Diffusionsprozesse handelt. In dem unteren Teil des Ingots findet hauptsächlich Festkörperdiffusion statt, während im oberen Teil noch flüssiges Silicium vorhanden ist. Zusätzlich herrscht während der Diffusion keine konstante Temperatur. Die gefittete Funktion stellt deshalb eine Mischung unterschiedlicher physikalischer Prozesse dar.

7.3.4 Weitere Elemente

Manganverteilung

Die Mn-Ergebnisse entsprechen ähnlich der Datenlage für Eisen und Chrom in den B173, B167 und B168 nach den ersten Messungen nicht den Erwartungen. Die ermittelten Graphen in Abbildung 7.11 zeigen keinen U-förmigen Verlauf sondern schwanken zwischen 10^{14} und 10^{13} a/cm³. Nur auf einer Höhe von 106 mm ist ein deutlicher Ausreißer nach oben zu er-

³Unter Anderem wurde durchgehend ein Sägeverschnitt von 2 mm angenommen, welcher jedoch variieren kann.

kennen. Nach einem Abätzen auf insgesamt $30\ \mu\text{m}$ ist in fast allen Proben, bis auf den Wert bei 106 mm, auch unter erneuter Bestrahlung die Nachweisgrenze von $3 \cdot 10^{13}\ \text{a}/\text{cm}^3$ erreicht (Abb. 7.11). Dies zeigt erneut, dass die zuerst gemessenen Daten mit hoher Wahrscheinlichkeit aufgrund einer Oberflächenkontamination entstanden sind. Zusätzlich zeigt dieses Ergebnis, dass Mangan ebenfalls in sehr geringer Konzentration vorliegt, was zu den Erwartungen des Fraunhofer ISE passt. Der einzige auch nach starkem Ätzen gemessene Wert liegt bei $5,4 \cdot 10^{13}$ (106 mm) und ist als wahrer Messpunkt anzusehen.

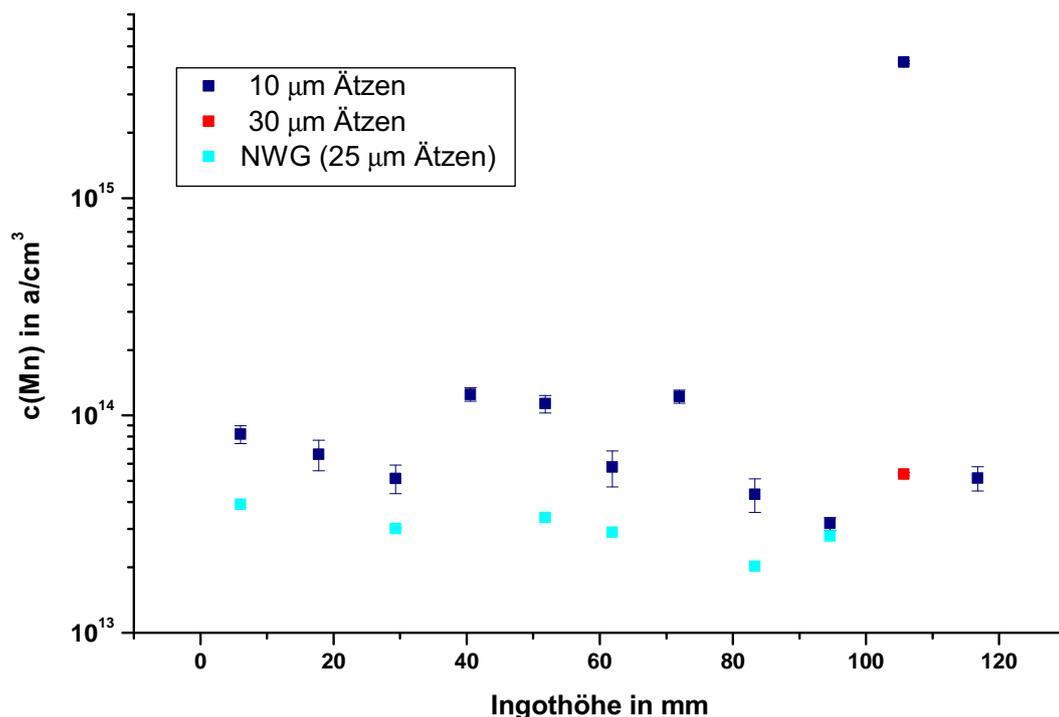


Abbildung 7.11: Mangankonzentration nach unterschiedlichen Ätztiefen im vertikalen Schnitt von B168. Nach dem tieferen Ätzen liegen alle Konzentration bis auf eine unterhalb der NWG.

Scandiumverteilung

Das Element Scandium ist in der Regel in so niedrigen Konzentrationen im Silicium enthalten, dass es für die Herstellung von Solarsilicium keine Relevanz hat [41]. Aufgrund seines hohen Neutroneneinfangquerschnitts von 27 barn bei nur einem stabilen Isotop konnte Scandium, wie in Abbildung 7.12 gezeigt, in allen Ingots sehr gut nachgewiesen werden. In den Blöcken 73 und 68 sind im oberen Teil des Ingots deutliche Segregationsprofile auszumachen, während eine Eindiffusion vom Tiegelrand im unteren Teil nicht auftritt. Explizite Werte für die Diffusivität von Scandium sind noch nicht bekannt, sie werden aber noch niedriger als für Titan ($6 \cdot 10^{-11}$ bei $1100\ ^\circ\text{C}$ [61]) vermutet [41]. In B168 ist zwischen einer relativen Ingothöhe von 0,1 bis 0,4 ein Abfall auszumachen. Da allerdings direkt am Blockrand eine sehr niedrige Konzentration

vorliegt, kann ein Konzentrationspeak bei 0,1 angenommen werden, welcher nicht aus dem Tiegelrand resultiert. Weiterführende Analysen müssten dieses Verhalten genauer ergründen.

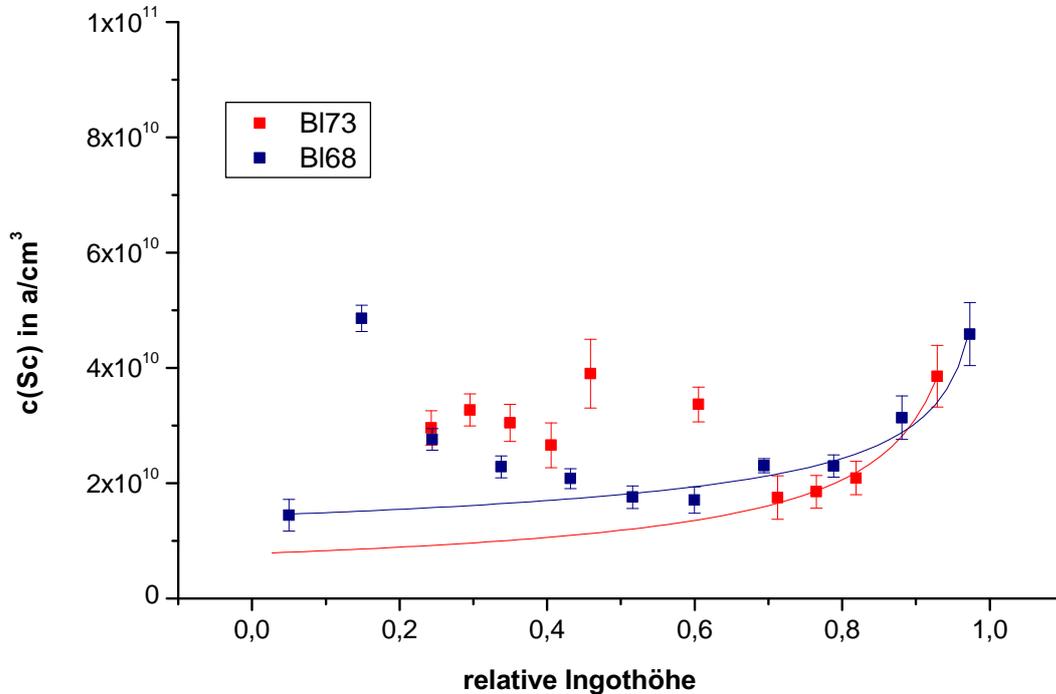


Abbildung 7.12: Scandiumverteilung und Scheilfit in den Blöcken 73 und 68.

Die niedrige Diffusivität erlaubt normalerweise einen Scheilfit über die gesamte Ingothöhe (Abb. 7.12), da weder vom Tiegelrand noch vom oberen Teil des Ingots signifikante Störungen in der Segregationskurve zu erwarten sind. Für den Fit an B173 wurden allerdings nur die oberen vier Werte berücksichtigt, da durch den Kapselersatz die Anfangskonzentration nicht klar ausgemacht werden kann. Aus diesem Grund kann aus dem B173-Fit auch nur der Wert für den Segregationskoeffizienten diskutiert werden. Bei dem Fit an B168 wurden die Daten auf der relativen Ingothöhe von 0,1 bis 0,4 aus der Berechnung herausgenommen, da diese offensichtlich von einem noch unerklärten Konzentrationspeak stammen und somit den Fit verfälschen würden. Die resultierenden Fitparameter sind für

$$\text{Block 68 } C_0 = 2,10 \cdot 10^{10} \pm 1,20 \cdot 10^9, \quad k_{eff} = 0,67 \pm 0,02$$

$$\text{Block 73 } C_0 = 1,95 \cdot 10^{10} \pm 1,47 \cdot 10^9, \quad k_{eff} = 0,40 \pm 0,03$$

Die ermittelten effektiven Segregationskoeffizienten liegen nicht innerhalb ihres Fehlerbereichs und können auch nicht mehr als konform angesehen werden. Insgesamt erscheinen sie, verglichen mit den Segregationskoeffizienten anderer 3d-Übergangsmetalle [61] sehr hoch, allerdings kann durch die fehlende Diffusionskonstante auch kein absoluter Segregationskoeffizient bestimmt werden.

Nickelverteilung

Neben den 3d-ÜM Cobalt, Eisen und Chrom ist auch Nickel für die Solarindustrie von großem Interesse. Mit den Bestrahlungen am Forschungsreaktor BR2 bestand aufgrund der hohen schnellen Neutronenflüsse die Hoffnung, eine ausreichende Nachweisgrenze für Nickel zu erhalten. In B173 konnte Nickel tatsächlich in wenigen Siliciumproben bestimmt werden. Die Konzentration liegt im Mittel bei $5,07 \cdot 10^{13} \text{ a/cm}^3$ und weist eine sehr hohe Unsicherheit zwischen 20 % und 45 % auf. Innerhalb ihrer Unsicherheiten liegen die Werte bereits unterhalb der jeweiligen Nachweisgrenze. Zusätzlich sind Nickelkonzentrationen in dieser Größenordnung nicht zu erwarten und können deshalb bestenfalls als Oberflächenkontamination angesehen werden. Somit konnte trotz der optimierten Bestrahlungsbedingungen keine Nickelkonzentration gemessen werden. Es ist aber die Aussage zulässig, dass sich die tatsächliche Konzentration unterhalb der mittleren Nachweisgrenze von $7,97 \cdot 10^{13} \text{ a/cm}^3$ befindet.

Antimonverteilung

Antimon ist unter den in diesem Kapitel näher betrachteten Elementen das einzige nicht 3d-ÜM. Aufgrund seiner Eigenschaft als Elektronendonator im Siliciumkristall ist dessen Konzentration dennoch von großem Interesse. Da nur in München-II ein Sb-Flussmonitor verwendet wurde, mussten die erhaltenen Aktivitäten aus Mol und München-I mithilfe von Gleichung (4.1) in eine Masse umgerechnet werden. Dazu wurde der jeweils aus dem Fe-Standard ermittelte thermische Neutronenfluss (Φ) verwendet. Um eine Masse zu errechnen, waren noch die Isotopenhäufigkeit und die molare Masse von ^{124}Sb zu berücksichtigen.

In Abbildung 7.13 sind die Konzentrationskurven im vertikalen Schnitt von vier Siliciumingots gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Blöcke in unterschiedlichen Konzentrationsniveaus liegen.

In B168 ist die Antimonkonzentration am niedrigsten. In dem für B168 verwendeten Feedstock M3 konnte keine Antimonkonzentration bestimmt werden, was tatsächlich auf einen sehr niedrigen Gehalt hindeutet und somit zu den Messungen passt. Überraschend ist dabei, dass Feedstock M3 als UMG-Material eigentlich die höchsten Konzentrationen aufweisen sollte. In den B173 und B196 liegt Antimon in einem ähnlichen Konzentrationsbereich, Block 67 liegt, obwohl das gleiche Feedstockmaterial verwendet wurde, etwas oberhalb. Aufgrund der unterschiedlichen experimentellen Bedingungen können allerdings nur schwer Vergleiche angestellt werden.

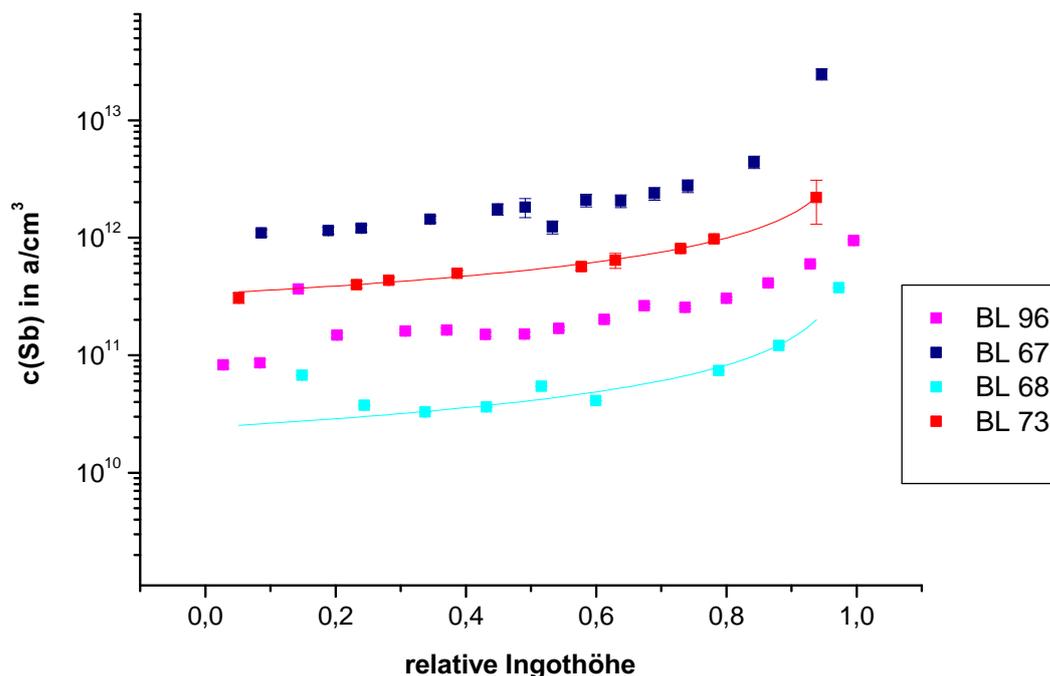


Abbildung 7.13: Antimonverteilung und Scheilfit in verschiedenen Si-Ingots.

Da Antimon ähnlich wie Phosphor und Bor eine sehr geringe Diffusivität von $3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ [113] besitzt, kann über den Datensatz ein Fit der Scheilgleichung erfolgen (Abb. 7.13). Für Block 96 ergibt sich kein sehr gut passender Fit, was ebenfalls an den ungewöhnlichen experimentellen Bedingungen liegen kann. Der Fit in Block 67 ist durch die geringe Datenanzahl im oberen Teil des Ingots überparametrisiert und liefert nur Parameterwerte mit sehr hohen Unsicherheiten. Für die anderen Blöcke ergeben sich folgende Fitparameter:

$$\text{Block 68 } C_0 = 1,01 \cdot 10^{11} \pm 2,51 \cdot 10^{10}, \quad k_{eff} = 0,24 \pm 0,02$$

$$\text{Block 73 } C_0 = 1,04 \cdot 10^{12} \pm 1,50 \cdot 10^{11}, \quad k_{eff} = 0,32 \pm 0,01$$

Die Ausgangskonzentration in Block 73 entspricht der gemessenen Konzentration in Feedstock M4 (s. Abb. 7.1), welcher einen ähnlichen Reinheitsgrad wie M5 aufweist, und bildet somit einen Wert, der in die Erwartungen passt. Der Wert für C_0 in Block 68 ist um das zehnfache niedriger als in Block 73. Die effektiven Segregationskoeffizienten liegen höher als der Literaturwert $k = 0,023$ [114], die Abweichung ist aber deutlich geringer als für Cobalt (s. Kapitel 7.3.1).

Fazit

Aus diesem Kapitel geht hervor, dass fast alle 3d-ÜM mittels INAA auch in sehr niedrigen Konzentrationsbereichen gemessen werden konnten. Die ermittelten Cobaltkonzentrationen

entsprechen sowohl in ihrem Verlauf (U-förmiges Profil), als auch in den absoluten Konzentrationen den Erwartungen. Ein Vergleich zwischen Simulationen des Fraunhofer ISE und den Messungen zeigt eine hervorragende Deckung. Die Unstimmigkeiten in den Chrom- und Eisenverteilungen nach der ersten Bestrahlung können mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Oberflächenkontaminationen zurückgeführt werden. Unter Anwendung dieser Erkenntnisse ist es gelungen, in einer zweiten Bestrahlung mit der Theorie konforme Daten für Chrom und Eisen zu ermitteln. Aus diesen war eine Bestimmung der Rückdiffusionslänge unter den experimentellen Bedingungen von Chrom möglich. Auch hier ergibt sich eine deutliche Konformität zwischen dem gemessenen und dem vom Fraunhofer ISE rein theoretisch errechneten Wert. Darüber hinaus konnten noch die Elemente Scandium und Antimon bestimmt werden. Bei einem Fit durch die Scheilgleichung ist bei den Cobaltdaten ein ausschlaggebender Einfluss der Rückdiffusion auf den effektiven Segregationskoeffizienten zu sehen. Für Antimon liegt dieser deutlich näher an den Literaturwerten. Die Bestimmung von Nickel war mit den gewählten Bedingungen nicht möglich. Auch die Mn-Messungen am TRIGA Mainz lagen größtenteils unterhalb der NWG. Bezüglich der Messungen des Feedstockmaterials bleiben einige Diskrepanzen, welche nicht abschließend geklärt werden konnten. Auch von den erwarteten Kurven abweichende Konzentrationspeaks fallen auf, können aber mit dem vorliegenden Datenmaterial nicht abschließend gedeutet werden, wobei eine Messung der Oberflächenkontamination ausgeschlossen werden kann. Ob diese Abweichungen in der Produktion begründet sind, muss in weiteren Versuchen geklärt werden.

8 Ergebnisse der Phosphoranalyse

Ein weiteres Hauptziel dieser Arbeit war die instrumentelle Messung von Phosphor in SoG-Si. In Kapitel 5.6 wurde bereits der dafür entwickelte β - γ -Antikoinzidenz-Detektor beschrieben. Das folgende Kapitel stellt die an diesem Detektor durchgeführten Experimente vor und zeigt die ersten Quantifizierungsversuche von Phosphor in realen Proben.

In einer SoG-Si-Probe wird die NWG dieser Messmethode stark durch das Verhältnis von Phosphor zu anderen Elementen beeinflusst. Im Kontext der Diplomarbeit von K. WELTER [100] wurde deshalb in erster Linie die Fragestellung nach der Messbarkeit von Phosphor mit Antikoinzidenz neben anderen Elementen behandelt. Um die NWG in einer idealen, also außer Phosphor sehr reinen Probe, neben dem aus der Siliciummatrix produzierten Blindwert zu bestimmen, erfolgten zwei Bestrahlungen bei unterschiedlichen Fluenzen. Mit diesen Ergebnissen konnten geeignete Siliciumproben für eine Phosphorbestimmung ausgewählt werden.

8.1 Einfluss anderer Elemente auf die Phosphormessung

Die Ergebnisse dieses Unterkapitels 8.1 wurden sämtlich im Rahmen der Diplomarbeit von K. WELTER [100] erhoben und werden im Folgenden zunächst zusammengefasst. Aus den Messungen aktiver Monoelementstandards konnte zunächst die maximale Unterdrückung bei Verwendung der Antikoinzidenzschaltung ermittelt werden. Eine reine Phosphorprobe zeigt unter Verwendung der Antikoinzidenz bei hohen Aktivitäten (ca. 2100 Bq) eine Signalunterdrückung von maximal 1 %, was auf zufällige Koinzidenzen mit dem Untergrund im NaI(Tl)-Detektor zurückzuführen ist. Um dies zukünftig zu berücksichtigen, wurde der statistischen Unsicherheit der unter Antikoinzidenz aufgenommenen Phosphorspektren eine Unsicherheit von 1 % hinzugefügt.

Bei der Untersuchung der möglichen Störungen des β -Spektrums wurden ausschließlich Radionuklide mit einer HWZ ähnlich oder länger der des Phosphors berücksichtigt, da die Messungen erst nach Abklingen kurzlebiger Elemente erfolgten (s. Tabelle 4.3). Das einzige zum Messzeitpunkt noch nicht abgeklungene Chromisotop ist ^{51}Cr , welches durch Elektroneneinfang zu ^{51}V zerfällt. Erwartungsgemäß zeigte ^{51}Cr somit keinen Effekt auf den β -Detektor, weshalb auch andere Isotope, welche durch Elektroneneinfang zerfallen (z.B. ^{55}Fe), als nicht relevant betrachtet werden können. Wie bereits in Kapitel 4.3 erwähnt, ist ^{59}Fe ein weniger häufiges Isotop und hat einen geringen Einfangquerschnitt. Die durch ^{59}Fe entstehende Aktivität ist deshalb bei dem in Solarsilicium zu erwartenden Anteil so gering, dass die Zählrate im β -Detektor gegenüber Phosphor vernachlässigt werden kann. Für ^{60}Co und ^{124}Sb kann ein deutlicher Effekt durch die Antikoinzidenzschaltung ausgemacht werden. Die Unterdrückung

aller detektierten β -Signale betrug für ^{60}Co bis zu 40 % und für ^{124}Sb bis zu 38 % (Abb. 8.1). Bei Messungen von Elementmischungen mit Phosphor ist erst ab 5 %_{vol.} Cobalt und Antimon auch unter Verwendung der Antikoinzidenz ein deutlicher Einfluss der störenden Nuklide sichtbar (Abb. 8.1) [100]. Dies gibt einen ersten Anhaltspunkt für eine Nachweisgrenze neben anderen Verunreinigungen.

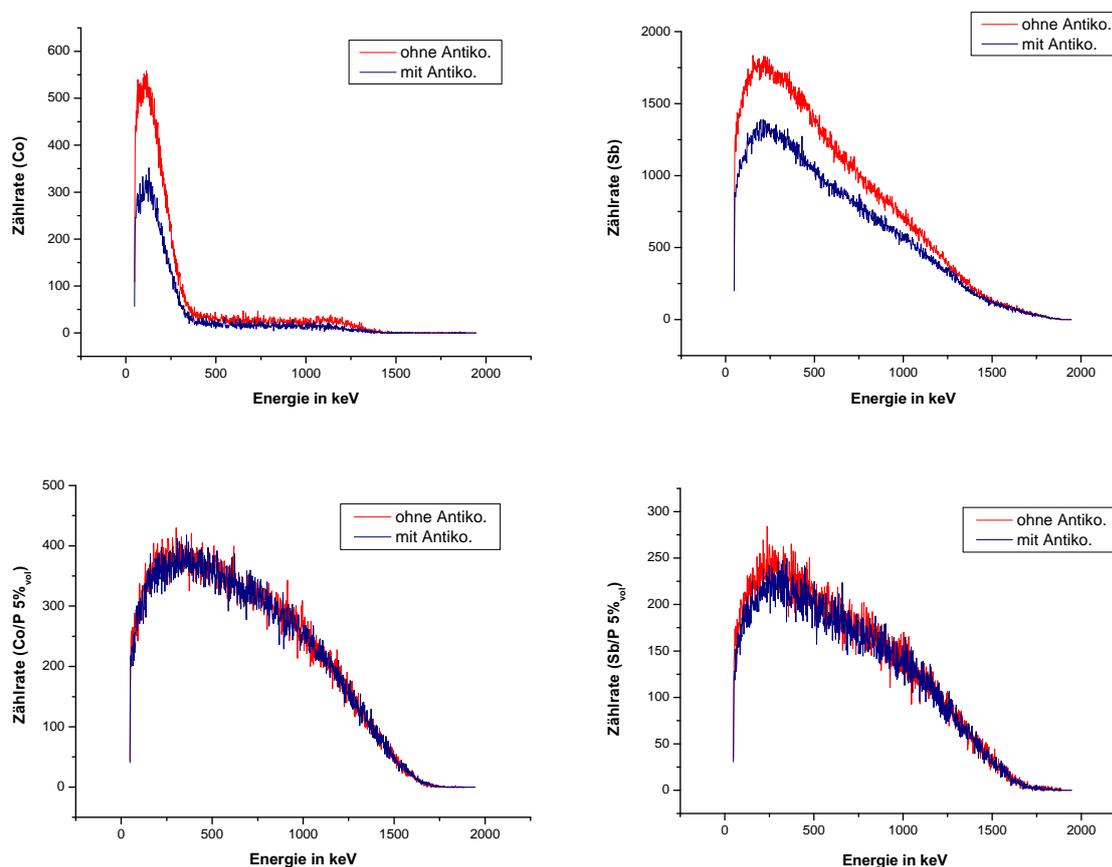


Abbildung 8.1: Oben: β -Spektren von Einzelementstandards von Cobalt (links) und Antimon (rechts) mit und ohne Antikoinzidenz gemessen. Die Unterdrückung ist deutlich zu erkennen. Unten: β -Spektren von Mischungen aus Phosphor mit 5%_{vol.} Cobalt (links) und Phosphor mit 5%_{vol.} Antimon (rechts) mit und ohne Antikoinzidenz. Bei Antimon ist der Effekt gut zu sehen. (Die Quellen hatten verschiedene Aktivitäten, was zu den unterschiedlichen Zählraten führte.)

Der Einfluss von ^{122}Sb auf das Antikoinzidenzspektrum wurde in einer Langzeitmessung ebenfalls untersucht. Dazu wurden, wie in Kapitel 5.6 beschrieben, Intervallmessungen über 50 d durchgeführt und daraus Tageweise eine Halbwertszeit bestimmt. In Abbildung 8.2 sind gemessenen Halbwertszeiten einer aktiven Mischung aus Antimon, Cobalt und Phosphor aufgetragen. Deutlich zu erkennen ist der Einfluss des kürzerlebigen ^{122}Sb zu Beginn der Messung. Daraus ergab sich, dass ein optimaler Messzeitpunkt zur Phosphordetektion bei 19-23 Tagen nach der Bestrahlung liegt. In diesem Zeitraum ist die errechnete Halbwertszeit konform mit der des Phosphors, was auf wenige Störungen durch andere Nuklide hindeutet [100].

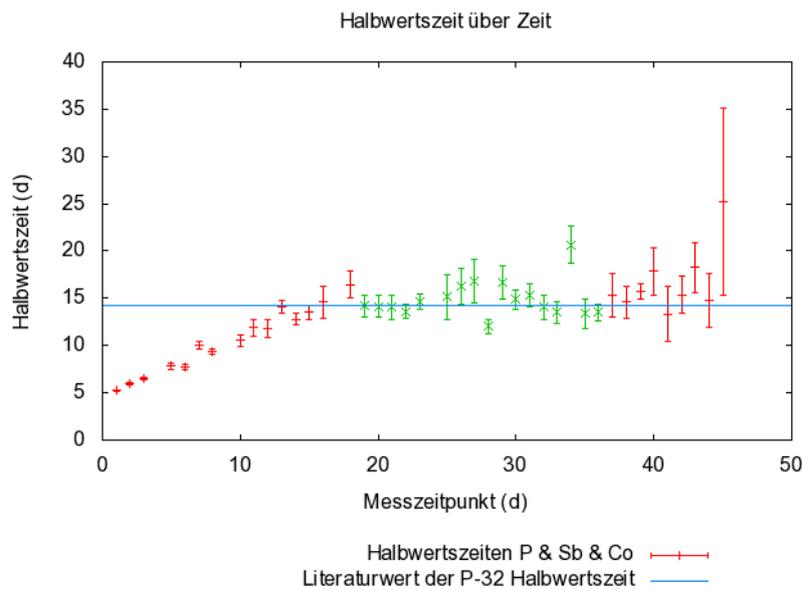


Abbildung 8.2: Gemessene Halbwertszeiten einer Langzeitmessung [100] an einer aktiven Mischung von Antimon, Cobalt und Phosphor. Der optimale Messzeitpunkt für ³²P ist grün dargestellt.

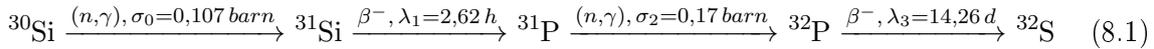
8.2 Nachweisgrenzen der β -Spektroskopie bei unterschiedlicher Bestrahlung

Das Ziel der Waferbestrahlungen in München-II und Mainz-I war eine erste Abschätzung der Nachweisgrenze unter verschiedenen Bestrahlungsbedingungen. Die für dieses Experiment gewählten Wafer waren aus hochreinem Floatzone Silicium mit unterschiedlichen P-Dotierungen hergestellt. Diese Voraussetzungen erlaubten eine Bestimmung der Nachweisgrenze unter Idealbedingungen, ohne Berücksichtigung störender Elemente.

8.2.1 Nachweisgrenze in München-II

Die Messungen der im Zuge von München-II bestrahlten Wafer sollten eine Abschätzung der Nachweisgrenze unter sehr intensiver Bestrahlung liefern. Zusätzlich konnte der für die Betrachtung nötige Blindwert bestimmt werden.

Um den Einfluss der Siliciummatrix im Vorfeld einzuschätzen, wurde die aus der Reaktionskette (8.1) entstehende Phosphorkonzentration in dem Blindwertwafer berechnet. Dafür wurde mit Formel (8.2) [115] die bei Bestrahlungsende vorhandene ³²P-Aktivität rechnerisch ermittelt. Daraus konnte über die Aktivierungsgleichung (4.1) und unter Berücksichtigung der Emissionswahrscheinlichkeit eine zum Zeitpunkt der Messung zusätzlich generierte ³¹P-Konzentration berechnet werden. Diese errechnete Konzentration spiegelt nicht die durch die Siliciummatrix produzierte Menge an ³¹P wider, sondern gibt an, wie viel ³¹P im Silicium enthalten sein müsste, um die zum Bestrahlungsende ermittelte Aktivität zu erreichen.



$$N_2(t) = N_0 \Phi \sigma_0 \cdot \left(1 - \frac{\Lambda_2 \lambda_3}{(\Lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} \cdot \exp(-\lambda_1 t) - \frac{\lambda_1 \lambda_3}{(\lambda_1 - \Lambda_2)(\lambda_3 - \Lambda_2)} \cdot \exp(-\Lambda_2 t) - \frac{\Lambda_2 \lambda_1}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\Lambda_2 - \lambda_3)} \cdot \exp(-\lambda_3 t) \right) \quad (8.2)$$

Φ Neutronenfluss in $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$

N_0 $m\rho N_A$ = Anzahl der Ausgangskerne, berechnet über die Masse (m) und die Dichte (ρ) von Silicium und die Avogadrokonstante N_A

σ_n Einfangquerschnitt in cm^2 (1 barn = 10^{-24} cm^2)

λ_n Zerfallskonstante ($\text{Ln}(2)/\text{Halbwertszeit}$)

Λ_2 $\Phi \cdot \sigma_2$

Die ${}^{31}\text{Si} (n,\gamma) {}^{32}\text{Si}$ Reaktion kann aufgrund ihres niedrigen Einfangquerschnitts von 0,073 barn und der kurzen Halbwertszeit von ${}^{31}\text{Si}$ in der Rechnung vernachlässigt werden. Da gegenüber den entstehenden ${}^{31}\text{Si}$ -Kernen ein deutlicher Überschuss an ${}^{30}\text{Si}$ -Kernen vorliegt, kann die Annahme einer konstanten Anzahl von Ausgangskernen getroffen werden, welche auch Formel (8.2) zugrunde liegt [115].

Insgesamt ergab sich eine theoretische Aktivität von 11 Bq pro mg Silicium und die daraus errechnete zusätzlich generierte Phosphorkonzentration von $0,114 \mu\text{g/g}$ bzw. $5 \cdot 10^{15} \text{ a/cm}^3$. Zur Qualitätskontrolle wurde aus der Zählrate des gemessenen Blindwerts eine Aktivität von $7,54 \pm 0,4 \text{ Bq/mg}$ bestimmt. Diese liegt etwas unter der errechneten Aktivität, aber dennoch in der gleichen Größenordnung. Die nicht berücksichtigte Selbstabsorption oder die Absorption von Elektronen in Silicium ist mit hoher Wahrscheinlichkeit die Erklärung für den niedrigeren Messwert.

Abbildung 8.3 zeigt die gemessenen blindwertkorrigierten, spezifischen Zählraten der unterschiedlichen Dotierungen. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die gemessenen Zählraten der Wafer auf 1 mg Silicium normiert, welche im weiteren Verlauf als spezifische Zählraten bezeichnet wird. Die gemessenen Zählraten liegen alle unterhalb des Blindwerts, was den theoretischen Erwartungen nach obiger Rechnung entsprach. Mit zunehmender Phosphorkonzentration ist ein Anstieg der Zählrate deutlich auszumachen.

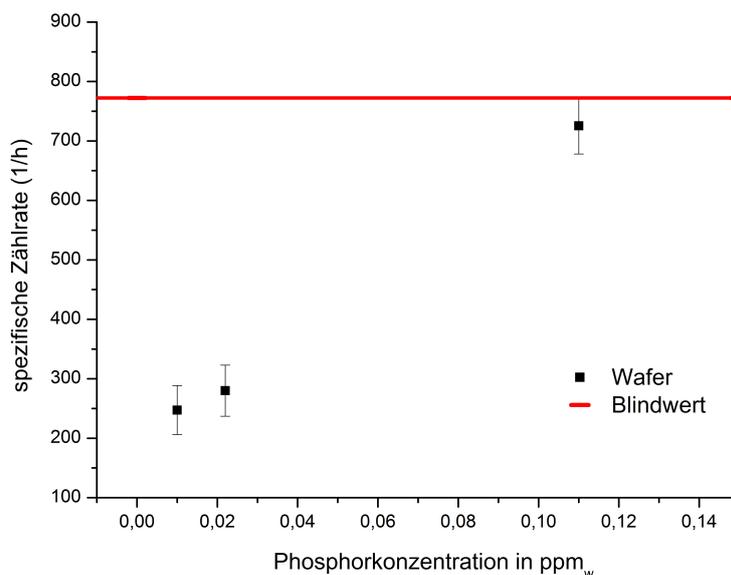


Abbildung 8.3: Spezifische, blindwertkorrigierte Zählraten unterschiedlich dotierter Wafer und gemessener Blindwert.

Um zu ermitteln, bis zu welcher Konzentration den Messdaten vertraut werden kann, ist eine Zuordnung der gemessenen Zählrate zu einer bestimmten Konzentration nötig, um diese mit der eigentlichen Konzentration vergleichen zu können. Zur Kalibrierung wurde dafür die zuvor berechnete Konzentration an ^{31}P der gemessenen Zählrate aus dem Blindwert zugeordnet, da diese ausschließlich aus den generierten Nukliden stammt. Auf dieser Grundlage konnte für die restlichen Wafer eine Konzentration ermittelt werden. In Tabelle 8.1 sind die blindwertkorrigierten, spezifischen Zählraten, die nach obiger Rechnung daraus resultierenden Konzentrationen sowie die Ergebnisse eines Konformitätstests (s. Kap. 6.2.1) zwischen den ermittelten und vorgegeben Konzentrationen aufgelistet.

Tabelle 8.1: Phosphorkonzentrationen in Wafern verschiedener Dotierungen

Konzentration in ppm _w	spez. Zählrate (1/h) [100]	ermittelte Konzentration in ppm _w	ζ -Test
Blindwert	772,23 ± 7,25	0,114	-
0,11 ± 1,1 · 10 ⁻³	725,53 ± 47,4	0,107 ± 0,0083	0,36
0,022 ± 2 · 10 ⁻⁴	279,97 ± 42,9	0,0413 ± 0,0066	2,94
0,011 ± 10 ⁻⁴	247,21 ± 41,3	0,037 ± 0,0063	4,06

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Übereinstimmung der ermittelten und vorgegebenen Konzentrationen mit sinkendem Phosphorgehalt abnimmt. Bei dem Wafer mit der höchsten Konzentration ist eine sehr gute Konformität zwischen den ermittelten und den vorgegebenen Werten vorhanden. Bereits bei dem 0,022 ppm_w-Wafer unterscheiden sich die Werte sichtbar und bei dem 0,011 ppm_w-Wafer tritt dies noch deutlicher hervor. Die Konzentration von 0,022 ppm_w wird durch die ermittelte Konzentration deutlich überschätzt, kann allerdings

aufgrund der höheren Unsicherheit noch als konform angesehen werden. Ab 0,011 ppm_w kann nicht mehr von Konformität gesprochen werden. Aufgrund dieser Überlegungen kann eine Nachweisgrenze deutlich unter 0,022 ppm_w unter diesen Bestrahlungs- und Messbedingungen ausgeschlossen werden. Eine Konzentration um die 0,11 ppm_w ($5 \cdot 10^{15}$ a/cm³) ist hingegen gut quantifizierbar. In einer Masse von 25 mg entspricht dies einer absolut bestimmbaren Phosphormenge von 2,5 ng.

8.2.2 Nachweisgrenze in Mainz-I

Für die Langzeitbestrahlungen am TRIGA Mainz kann nach Formel (8.2) ebenfalls eine zusätzlich aus der Siliciummatrix generierte ³¹P-Konzentration berechnet werden. Aufgrund des niedrigeren Neutronenflusses und der kürzeren Bestrahlungszeit entsteht unter diesen Voraussetzungen eine zusätzliche Phosphoraktivität von $1,48 \cdot 10^{-3}$ Bq/mg, woraus eine Konzentration von 0,0012 ppm_w resultiert. Unter Berücksichtigung der Effizienz des β -Detektors und der für die Messung verwendeten Menge von 275 mg Silicium liegt die zusätzliche Zählrate mit 53 c/h deutlich unter dem Untergrund und kann somit vernachlässigt werden. Dies wird bestätigt durch die Messung der 10 Blindprobenwafer, aus welcher nach Untergrundkorrektur nahezu keine Signale erhalten wurden. Die Daten der Messung von 10 Wafern mit 0,11 ppm_w zeigten nach 19-21 Tagen die am besten zu der von Phosphor passende Halbwertszeit ($14,56 \pm 0,08$ d), was den obigen Ergebnissen zum optimalen Messzeitpunkt entspricht. Auch die Halbwertszeit, welche zum optimalen Messzeitpunkt bestimmt wurde, liegt bereits etwas über dem Literaturwert. Da durch die vernachlässigbare Zählrate aus der Siliciummatrix keine Zuordnung wie in München-I erfolgen konnte, wurde aus der gemessenen Zählrate eine Konzentration zurückgerechnet. Es ergab sich eine Aktivität von $0,2 \pm 0,003$ Bq/mg und eine Konzentration von $0,16 \pm 0,003$ ppm_w. Die bestimmte Konzentration liegt zwar in der gleichen Größenordnung, sie kann allerdings nach ζ -Test mit der eigentlichen Konzentration nicht als konform angesehen werden. Auch hier wird der Wert aufgrund störender Nuklide überschätzt. Daraus lässt sich schließen, dass eine Konzentration von 0,11 ppm_w unter diesen Bedingungen nicht bestimmt werden kann und die Nachweisgrenze am TRIGA Mainz darüber liegt.

8.3 Nachweisgrenzen von FaNGaS und DAA

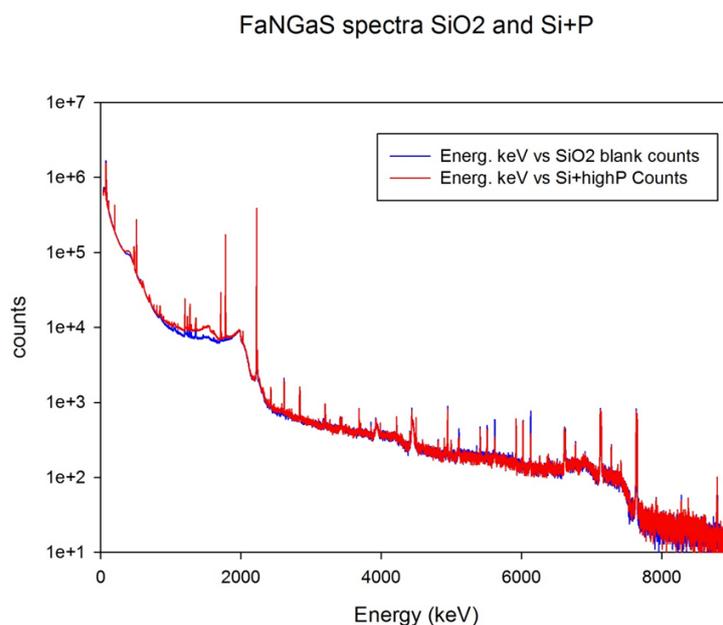
Nachweisgrenze FaNGaS

Bei der Bestimmung von Phosphor mit FaNGaS können besonders bei der Matrix Silicium Interferenzen der γ -Energienlinien auftreten. Hinzu kommt, dass Wasserstoff ebenfalls eine γ -Energie ähnlich der des Phosphors emittiert. In Tabelle 8.2 sind die relevanten Energien von Phosphor, Silicium und Wasserstoff nach einer (n,n' γ)-Reaktion aufgelistet.

Tabelle 8.2: γ -Energienlinien von Phosphor, Silicium und Wasserstoff bei einer Analyse mit FaNGaS. [116]

Element	E_γ in keV	rel. Intensität in %
Si	1262,9	0,6
	1267,8	2,3
	1272,8	4,2
	1778,8	100
	2234,9	2,4
	1267	Single Escape 1778,8
P	1266,7	100
	2233,4	29
H	2223,2	100

In Abbildung 8.4 sind die aufgenommenen Spektren der reinen SiO_2 -Probe und der hochdotierten Siliciumprobe übereinander gelegt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die aufgenommenen Spektren sehr ähnlich verlaufen. Die meisten Peaks werden dementsprechend von Silicium dominiert.

Abbildung 8.4: Mit FaNGaS aufgenommene Spektren der SiO_2 - und hochdotierten P-Proben. Es ist eine deutliche Übereinstimmung auszumachen.

Bei näherer Betrachtung der Energiebereiche um die Phosphorpeaks sind allerdings durchaus Unterschiede zu erkennen. Bei 1266 keV ist im P-Spektrum ein etwas höherer Peak auszumachen, wobei die Escapelinie vom Silicium offensichtlich nicht vernachlässigbar ist (Abb. 8.5 oben). Im höheren Energiebereich ist bei 2233 keV ein ähnliches Verhältnis zu beobachten (Abb. 8.5 unten). Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, dass bei einer P-Konzentration von 100 ppm_w bereits deutliche Störungen durch die Siliciummatrix auftreten. Dadurch ist bei dieser Methode eine Nachweisgrenze im benötigten Bereich von 0,1 ppm_w ak-

tuell auszuschließen. Aus diesem Grund wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit zunächst keine weiteren Experimente durchgeführt. Mit bereits in Planung befindlichen Optimierungen des Messaufbaus [88] könnte allerdings in Zukunft eine bessere NWG erreicht werden.

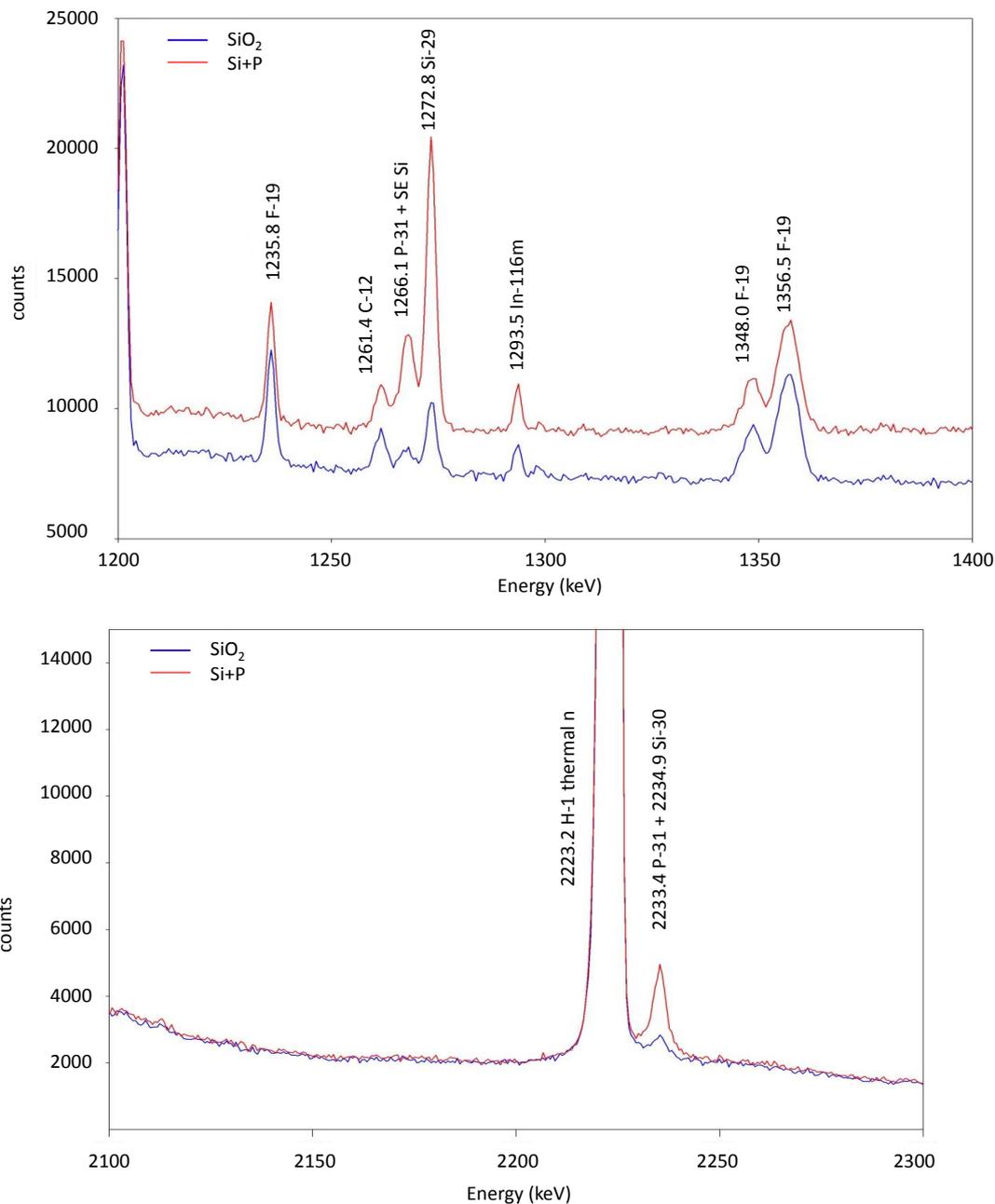


Abbildung 8.5: Nähere Betrachtung der SiO_2 - und P-Spektren in den relevanten Energiebereichen. oben: P-Linie bei 1266 keV und interferierende Escapelinie von Silicium. unten: P-Linie bei 2233 keV mit Si-Linie bei 2234 keV.

Nachweisgrenze der DAA

Abbildung 8.6 zeigt die eingemessenen und ermittelten Konzentrationen der Proben mit unterschiedlichem P-Gehalt bei Bestimmung mit der DAA. Es ist deutlich zu erkennen, dass die gemessenen Werte bei allen Konzentrationen unter den vorgegebenen liegen. Für 1 ppm_w

stimmen der ermittelte und vorgegebene Werte innerhalb der Unsicherheit gut überein. Für die anderen beiden Konzentrationen ist die Übereinstimmung nicht so gut gegeben.

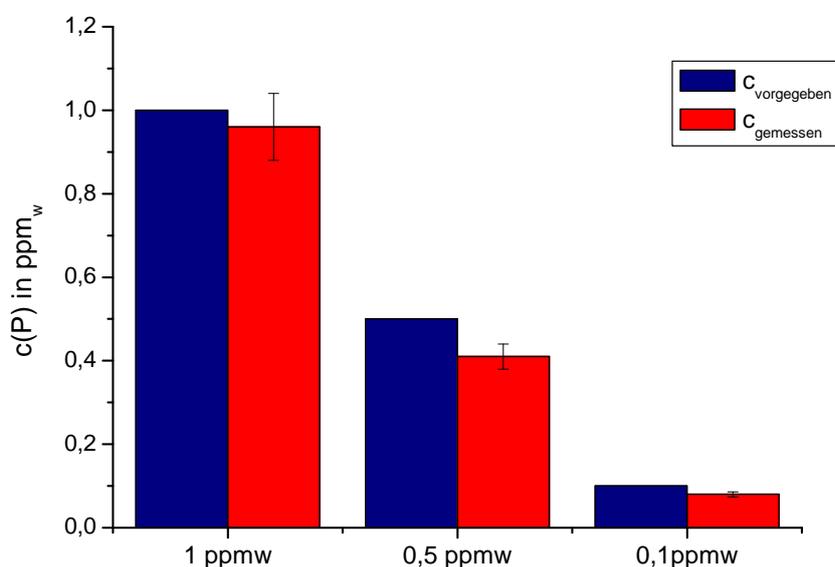


Abbildung 8.6: Vorgegebene und gemessene Konzentration der Phosphorbestimmung mit DAA. Bei 1 ppm_w ist deutlich die Übereinstimmung zu erkennen.

In Tabelle 8.3 sind die gemessenen Daten und der zugehörige ζ -Wert aufgelistet. Die Werte zeigen, dass ab 0,5 ppm_w die Konformität nicht mehr vorliegt.

Tabelle 8.3: Daten der Phosphorbestimmung mit DAA und ζ -Werte

$c_{\text{vorgegeben}}$ in ppm _w	c_{gemessen} in ppm _w	ζ -Wert
1	0,96 ± 0,08	0,5
0,5	0,41 ± 0,03	3
0,1	0,08 ± 0,006	3,33

Bei einer Messung mehrerer Proben mit einer P-Konzentration von 0,1 ppm_w zeigt sich, dass die ermittelte Konzentration stark um den Sollwert schwankt und somit nicht für eine präzise Analyse herangezogen werden kann. Mit einer Konzentration von 1 ppm_w hingegen sind die gemessenen Werte auch bei mehreren Proben im Bereich des Sollwerts.

Insgesamt ist den Ergebnissen somit zu entnehmen, dass die NWG unter den gewählten Bedingungen bei 1 ppm_w Phosphor in der 20 ml Lösung liegt. Dies entspricht einer Masse von 20 μg Phosphor, was in einer durchschnittlichen Siliciumprobe mit 1,4 g ca. 14 ppm_w wären. Diese NWG ist für die Messung an Solarsilicium deutlich zu hoch, weshalb die Methode in dieser Arbeit ebenfalls nicht weiter verfolgt wurde.

8.4 Quantifizierung von Phosphor in unterschiedlichen Siliciumproben

Insgesamt wurde an drei Siliciumproben aus gerichteter Erstarrung ein Bestimmungsversuch der Phosphorkonzentration vorgenommen. Die Proben B196-1 und B196-16 wurden gewählt, da sie durch ihre Lage im Siliciumingot (s. Kap. 5.2) zwei unterschiedliche Verhältnisse der Verunreinigungen zu Phosphor im Siliciumingot repräsentieren. Die Bestrahlung fand unter München-II statt. Die Probe ZBS-10 konnte für eine Quantifizierung unter den Bestrahlungsbedingungen am TRIGA Mainz verwendet werden, da eine Phosphorkonzentration weit über der Nachweisgrenze zu erwarten war. Die Quantifizierung der Phosphorproben brachte zwei Probleme mit sich. Zum Einen gestaltete es sich schwierig, genau validierte Standards einer geeigneten Konzentration von homogen verteiltem Phosphor in Silicium zu erhalten. Zum Anderen musste die Absorption der Elektronen durch das Silicium berücksichtigt werden, falls der Standard und die Probe nicht in exakt derselben Geometrie vorlägen. Die folgenden Unterkapitel zeigen, wie diesen beiden Problemen begegnet wurde, und welche Ergebnisse zustande kamen.

8.4.1 Berechnung der Phosphorkonzentration aus der Zählrate

Da erst nach der Probenbeschaffung festgelegt werden konnte, welche Proben sich zur Phosphorbestimmung eignen, war es für beide Experimente zur endgültigen Phosphorbestimmung nicht mehr möglich, Probe und Standard in der gleichen Geometrie zu erhalten. Die Probe war immer deutlich dicker als der Standard, welcher in der optimalen Dicke von 2 mm (s. Kap.6) gewählt wurde. Zur Berücksichtigung dieser Geometrieunterschiede und insbesondere der unterschiedlichen Absorption der Elektronen, wurde mit den GEANT4-Simulationen ein Simulationsfaktor (s) ermittelt. Dazu wurde jeweils die gleiche Anzahl von Zerfällen, homogen verteilt in Standard (St) und Probe (P), unter Verwendung der tatsächlichen Geometrien und Messpositionen simuliert. Die detektierten Ereignisse (sim_i) wurden dann durcheinander geteilt (Formel (8.3)). Der Simulationsfaktor drückt somit das Verhältnis der detektierten Signale bei gleicher Anzahl von Zerfällen aus. Durch dieses Vorgehen muss keine Korrektur der Raumwinkeleffizienz für den Simulationsfaktor vorgenommen werden.

$$s = \frac{sim_{St}}{sim_P} \quad (8.3)$$

Bedingt durch die unterschiedliche Masse und Konzentration von Standard und Probe, müssen die Zerfälle auf die gleiche Anzahl normiert werden. Dies geschieht, indem die spezifische Zählrate (z_i), welche bereits auf die Masse normiert ist, noch durch die Konzentration geteilt wird. Aufgrund der unterschiedlichen Absorption sind die daraus erhaltenen Zerfälle der Probe noch mit dem Simulationsfaktor zu multiplizieren. Insgesamt resultiert daraus Gleichung (8.4). Über diese Gleichung kann auch die Berechnung des Blindwerts in der Probe und des Standards erfolgen, sofern anhand einer Blindprobe unter gleichen Bestrahlungsbedingungen eine spezifische Zählrate (z_{bw}) bestimmt wurde. Dazu kann die Tatsache, dass in Probe bzw. Standard und Blindprobe eine übereinstimmende ^{31}P -Konzentration generiert wird, ausgenutzt werden ($c_P = c_{bw}$). Die endgültige Formel (8.5) entspricht Gleichung (5.2), welche auch

zur Berechnung der Metallkonzentrationen verwendet wird. Die Messungen wurden immer im Abstand von 1 mm vom Detektorkopf des Plastiksintillators durchgeführt, weshalb keine weitere Effizienzkorrektur nötig war. Mit dieser Formel (8.5) konnte für alle Proben unabhängig von deren Bestrahlungsbedingungen eine quantitative Bestimmung erfolgen.

$$\frac{z_{St}}{c_{St}} = s \cdot \frac{z_P}{c_P} \quad (8.4)$$

$$c_P = s \cdot \frac{c_{St} \cdot (z_P - bw_P)}{z_{St} - bw_{St}} \quad (8.5)$$

8.4.2 Phosphorbestimmung in Proben aus München-II

Die beiden Proben B196-1 und B196-16 aus München-II liefern mit einer maximalen Abweichung von 2% keinen ausschlaggebenden Unterschied in den jeweiligen Messungen mit und ohne Antikoinzidenz [100], was auf einen geringen Einfluss der Störnuklide im β -Spektrum schließen lässt. Die aus einem über mehrere Messtage angefertigten exponentiellen Fit resultierenden Halbwertszeiten liegen für beide Proben in der Größenordnung des Phosphors (Tab. 8.4) [100]. Deshalb ist davon auszugehen, dass hauptsächlich Phosphor gemessen wurde.

Tabelle 8.4: Phosphormessungen an B196-1 und B196-16. Der ζ -Wert ist in Bezug auf die Rechnung angegeben.

Probe	Messeinheit	spez. Zählrate, BW korrigiert (c/mg)	HWZ in d gefit- tet [100]	Konzentration in ppm _w	Konzentration in ppm _w (geplant)	ζ -Wert
B196-1	mit Antiko.	142,94 ± 22,52	14,34 ± 0,01	0,10 ± 0,02		0,22
	ohne Antiko.	151,72 ± 19,76	-	0,11 ± 0,02	0,17	0,07
	Rechnung	149,71 ± 21,84	-	0,11 ± 0,02		-
B196-16	mit Antiko.	1743,43 ± 37,58	14,27 ± 0,05	1,23±0,08		0,53
	ohne Antiko.	1775,29 ± 26,86	-	1,25±0,08	1,28	0,04
	Rechnung	1773,12±41,70	-	1,25±0,09		-

Im Folgenden wird auf einen Versuch eingegangen, mit welchem die Ergebnisse der Antikoinzidenzmessung rechnerisch überprüft wurden. Dazu wurden die aus der γ -Spektroskopie ermittelten Elementkonzentrationen verwendet. Aus diesen konnte eine Zählrate der Störnuklide errechnet werden. Dabei wurden die Emissionswahrscheinlichkeiten der γ -Linien, die Effizienz des β -Detektors und über Simulationen die Absorption der Elektronen im Silicium berücksichtigt. Die Werte sind in Tabelle 8.4 aufgelistet (Rechnung) und in Abbildung 8.7 verdeutlicht. Ein Vergleich der drei Resultate zeigt, dass Antikoinzidenzmessung, normale β -Messung und errechnete Zählrate konform sind (Abb. 8.7). Die Messung mit Antikoinzidenz zeigt die wenigsten Signale, die normale Messung die meisten. Die Rechnung liegt mit ihrem Absolutwert in beiden Proben näher an der normalen Messung und liefert für diese einen besseren ζ -Wert. Dies ist durch die experimentell bedingt günstigen Verhältnisse von Phosphor zu anderen Elementen erklärbar. Da die Phosphorkonzentration im oberen Teil des Ingots erhöht wurde, haben die Störnuklide nur einen geringen Anteil am β -Spektrum, wodurch sich die systematische Unterdrückung von 1 % Phosphor unter der Antikoinzidenzmessung deutlicher

auf die Gesamtzählrate auswirkt.

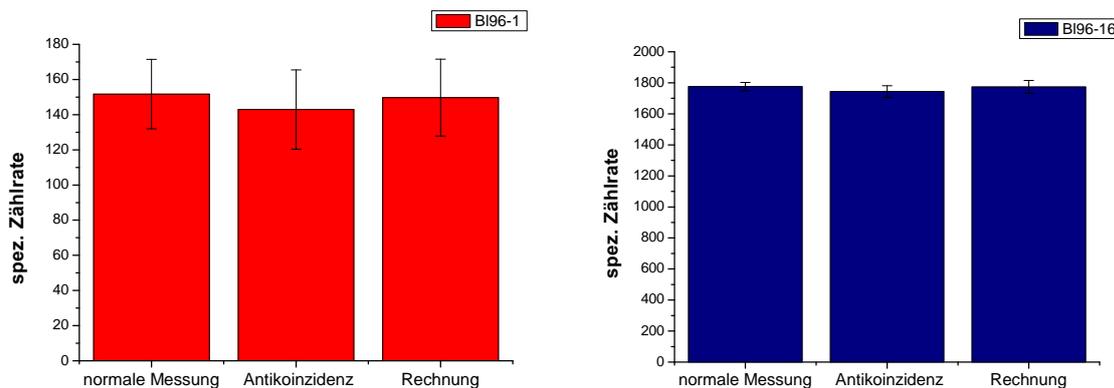


Abbildung 8.7: Vergleich unterschiedlicher Zählratenbestimmungen in B196-1 (l.) und B196-16 (r.).

Da nach bisherigen Ergebnissen die Messung des 0,11 ppm_w-Wafers aus München-I eine vertrauenswürdige Zählrate lieferte, konnten diese Werte als Standard zur Quantifizierung der Proben B196-1 und B196-16 herangezogen werden. Die Wafer und die Probe wurden allerdings nicht unter denselben Bedingungen bestrahlt, weshalb ein Flussfaktor von 0,7 in Gleichung (8.5) aufgenommen wurde. Der Blindwert der Probe wurde wie beschrieben aus der Blindprobe der Waferbestrahlung ermittelt. Der Simulationsfaktor wurde für beide Proben zu $s = 6,6$ bestimmt.

In Abbildung 8.8 sind die durch β -Spektroskopie analysierten Phosphorkonzentrationen und die vom Fraunhofer ISE geplanten Phosphor- und Borwerte dargestellt, welche zuvor in Tabelle 8.4 gezeigt wurden.

Für die Konzentrationen in B196-1 resultieren aufgrund der niedrigen Zählrate im Vergleich zum Blindwert (Abb. 8.7) erhebliche Unsicherheiten von bis zu 18%. Der geplante Wert in B196-1 liegt dennoch nicht mehr im Unsicherheitenbereich des gemessenen Wertes (Abb. 8.8). Die gemessene und geplante Phosphorkonzentration in B196-16 passt hingegen im Rahmen der Unsicherheit sehr gut zusammen.

Die aufgetragenen Daten vom Fraunhofer ISE spiegeln allerdings keine gemessene Konzentration wider, sondern die aus verschiedenen Faktoren vor dem Experiment errechnete. Diese geplanten Daten können deshalb durchaus von den tatsächlichen Werten abweichen.

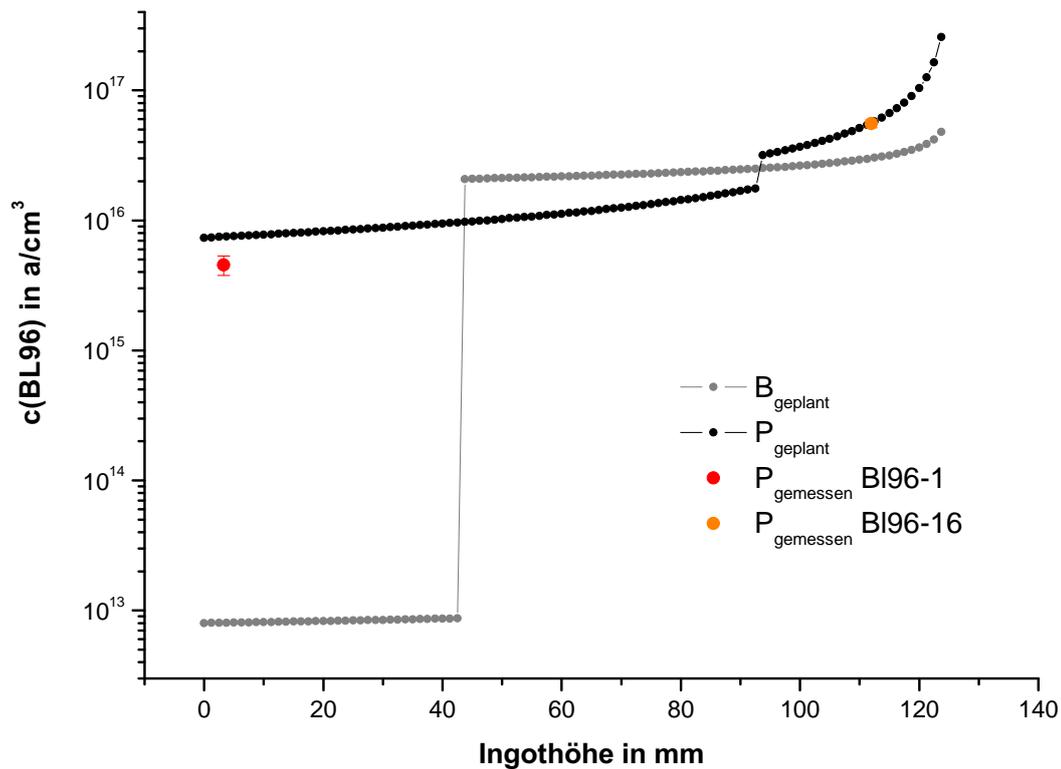


Abbildung 8.8: Geplante und gemessene Dotierungen in Block 96. BI96-16 stimmt sehr gut mit den geplanten Daten überein.

Durch Widerstandsmessungen des Fraunhofer ISE kann auch nach dem Experiment auf die enthaltene Bor- oder Phosphorkonzentration geschlossen werden. Formel (8.6) zeigt den Zusammenhang zwischen dem spez. Widerstand (ρ) und der Ladungsträgerkonzentration. Bei Dotierungen ist die Annahme zulässig, dass die Ladungsträgerkonzentration der Dotierstoffkonzentration entspricht. Da der Widerstand allerdings durch alle Dotierstoffe beeinflusst wird, ist die Bestimmung einer speziellen Dotierstoffkonzentration nur möglich, wenn ein Dotierstoff nahezu ausschließlich vorliegt. Im unteren Teil des Ingots BI96 ist das 10^3 -fache an Phosphor gegenüber Bor enthalten (Abb. 8.8), weshalb der Widerstandswert als zusätzlicher Anhaltspunkt über die Phosphorkonzentration dienen kann. Entsprechende Widerstandsmessungen des Fraunhofer ISE am Boden von Block 96 lieferten einen Wert von etwa $\rho = 1,044 \Omega\text{cm}$.

$$\rho = \frac{1}{(n_e \mu_e + n_h \mu_h) \cdot e} \quad (8.6)$$

n_e, n_h Ladungsträgerkonzentration

μ_e, μ_h Ladungsträgerbeweglichkeit ($\mu_e = 1450 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_h = 500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ in Si bei 300 K [117])

e Elementarladung ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)

Nach Formel (8.6) kann unter der Annahme, dass die Ladungsträgerkonzentration der Löcher nahe 0 ist ($n_h = 0$), eine Abschätzung der Phosphorkonzentration für B196-1 errechnet werden. Die Rechnung führt zu einer Konzentration von etwa $4,12 \cdot 10^{15} \text{ a/cm}^3$, was mit der gemessenen Phosphorkonzentration von $(4,55 \cdot 10^{15} \pm 7,76 \cdot 10^{14}) \text{ a/cm}^3$ übereinstimmen würde. Dies liefert einen Hinweis darauf, dass die Phosphorkonzentration tatsächlich etwas niedriger als der geplante Wert liegt.

Die gemessenen Widerstandswerte können im Fall von B196-16 nicht als weitere Quelle herangezogen werden, da die Phosphor- und Borkonzentrationen in einer ähnlichen Größenordnung vorliegen und Bor nicht mehr vernachlässigt werden kann. Die für n-typ Silicium vergleichsweise hohe Konzentration kommt durch die erneute Zugabe von Phosphor bei einer Höhe von 95 mm während der Erstarrung zustande.

8.4.3 Phosphorbestimmung in Proben aus Mainz-II

Für die Bestrahlung am TRIGA Mainz war eine deutlich höhere Dotierung als Standard nötig, da, wie bereits gezeigt, $0,1 \text{ ppm}_w$ sehr nah an der NWG liegt und somit die Zählrate des Standards mit einer hohen Unsicherheit belastet wäre. Aus diesem Grund wurden die höchsten zu diesem Zeitpunkt verfügbaren Dotierungen von $0,39 \text{ ppm}_w$ und $0,2 \text{ ppm}_w$ gewählt. Alle Proben aus Mainz-II wurden ausschließlich unter Antikoinzidenz und der $0,2 \text{ ppm}_w$ -Standard mit geringer Häufigkeit gemessen. Aus statistischen Gründen konnte deshalb die prozentuale Unterdrückung und die Halbwertszeit dieses Standards nicht angegeben werden. Die zum optimalen Messzeitpunkt ermittelten Halbwertszeiten für die ZBS-Probe und für den $0,39 \text{ ppm}_w$ -Standard betragen $14,34 \text{ d}$ und $14,5 \text{ d}$. Beide Zahlen liegen etwas höher als der Literaturwert. Die Gesamtzählrate der Proben wurde durch Aufsummieren über die gesamte Energie der einzelnen Spektren und anschließendes Mitteln dieser Werte über den optimalen Zeitraum bestimmt. Die spezifischen Zählraten der Probe, wie auch der beiden Standards, sind deutlich niedriger als in München-II, liegen aber über dem Untergrund. Ähnlich wie für die München-II-Proben kann mit Formel (8.5) eine Phosphorkonzentration in ZBS-10 bestimmt werden. Da der Blindwert nicht zu berücksichtigen ist, sind $\text{bw}_{St} = \text{bw}_P = 0$. Der Simulationsfaktor betrug $s = 1,4$. Mit den verschiedenen Standards wurden zwei Phosphorkonzentrationen im obersten Block des ZBS-Ingots berechnet (Tabelle 8.5).

Tabelle 8.5: Ermittelte Phosphorkonzentrationen in ZBS-10 mit zwei Standards

Probe	spez. Zählrate	HWZ gefittet (d)	c(ZBS-10) in ppm_w (gemessen)	c(ZBS-10) in ppm_w (geplant)
ZBS-10	$273,7 \pm 4,2$	14,34	-	$1,75 \pm 0,04$
$0,39 \text{ ppm}_w$	$87,2 \pm 1,6$	14,5	$1,69 \pm 0,04$	-
$0,20 \text{ ppm}_w$	$46,9 \pm 0,9$	-	$1,62 \pm 0,04$	-

Die beiden ermittelten Konzentrationen stimmen im Rahmen der Unsicherheiten gut überein, wodurch eine zusätzliche Qualitätssicherung des Wertes gegeben ist. Der durch das Fraunhofer ISE geplante Wert auf der Ingothöhe des Probenstücks passt im Rahmen der Unsicherheiten sehr gut zu den beiden experimentell ermittelten Daten. In Abbildung 8.9 sind die gesamten

geplanten Verteilungskurven des Phosphors und des Bors im ZBS-Ingots sowie die gemessenen Werte für Phosphor und Bor in Block ZBS-10 gezeigt. Anhand dieser Graphik wird deutlich, dass der oberste Teil des ZBS-Blocks in diesem Projekt mittels INAA auf die Dotierstoffe hin analysiert werden konnte.

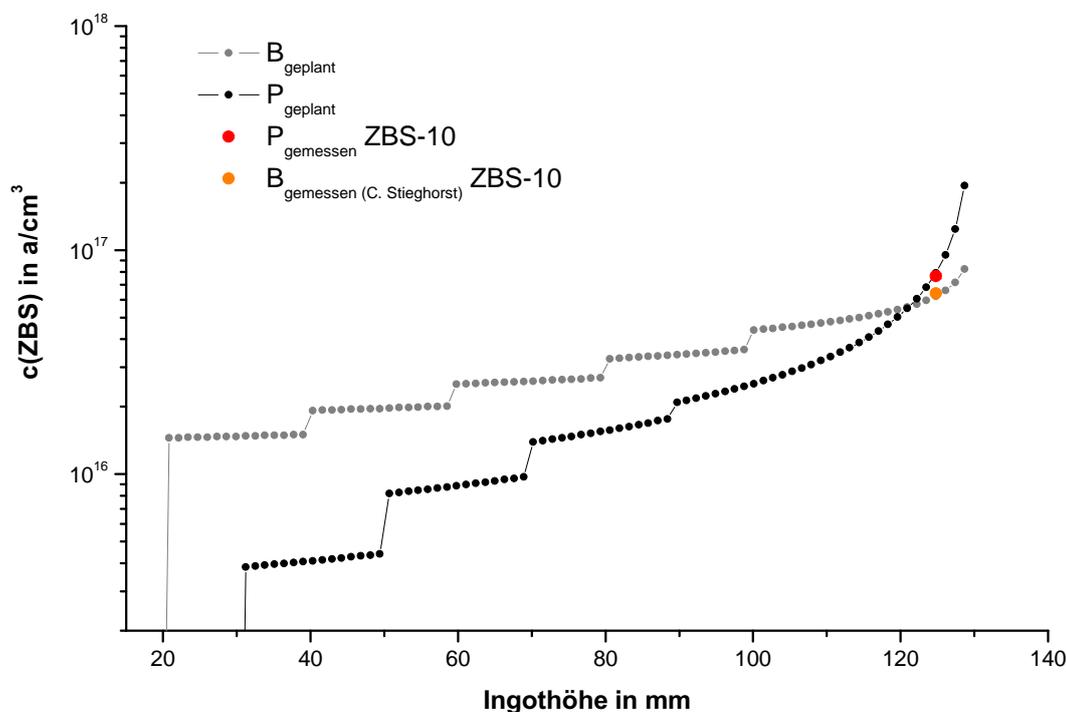


Abbildung 8.9: Geplante und gemessene Dotierungen im Zebrastreifenblock.

Fazit

Mit den vorliegenden Daten kann die Aussage getroffen werden, dass das Ziel der instrumentellen Messung von Phosphor in SoG-Si mit Erfolg erreicht wurde. Das entwickelte Setup zur β - γ -Antikoinzidenz-Messung eignet sich nach den bisherigen Untersuchungen sehr gut für die Analyse von Phosphor neben anderen Elementen, insbesondere den in Solarsilicium erwarteten. Bis zu einem Anteil von 5 %_{vol} Co oder Sb zu P kann eine Quantifizierung erfolgen, während die Elemente Fe und Cr gar keine Auswirkung auf die Messung haben. Neben dieser Messgrenze bezüglich anderer Elemente hängt die absolute Nachweisgrenze der Phosphorkonzentration stark von den Bestrahlungsbedingungen ab. Bei hohen Neutronenfluenzen wie in München-II wird die NWG hauptsächlich durch den aus der Siliciummatrix entstehenden Blindwert bestimmt. Bei einer Fluenz von $4,9 \cdot 10^{19} \text{ n/cm}^2$ liegt die NWG bei $0,022 \text{ ppm}_w$, wobei aufgrund des hohen Blindwerts große Unsicherheiten entstehen. $0,11 \text{ ppm}_w$ ist hingegen sehr gut quantifizierbar. Mit niedrigeren Fluenzen ($7,3 \cdot 10^{17} \text{ n/cm}^2$) am TRIGA Mainz ist der Blindwert vernachlässigbar klein, allerdings kann eine NWG unter $0,11 \text{ ppm}_w$ ausgeschlossen werden. Sowohl mit Bestrahlungen am FRM-II, als auch am TRIGA Mainz ermöglichte die neue Weiterentwicklung der β - γ -Antikoinzidenz die Messung von Phosphorkonzentrationen

in realen Siliciumproben. Diese Messergebnisse konnten bereits durch theoretische Werte validiert werden.

Weitere Analysemethoden zur Phosphorbestimmung (FaNGaS und DAA) zeigten unter den verwendeten Bedingungen weit höhere NWG, weshalb sie zunächst nicht weiter verfolgt wurden.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung von multikristallinem Silicium für die Photovoltaikanwendung mittels Methoden der Neutronenaktivierungsanalyse. Sie bildet einen Teil des „Solarprojekts“ (DFG-Projekt HA 5471/4-1) der Johannes Gutenberg-Universität Mainz und des Fraunhofer Instituts für Solare Energiesysteme in Freiburg. Das Ziel dieses Projekts ist die Erforschung von Herstellungsverfahren und Analysemethoden für Solarsilicium, um kostengünstigeres Silicium bei mindestens gleichbleibender Effizienz der Solarzelle gewinnen zu können. Ein wichtiger Faktor für eine hohe Effizienz ist die Reinheit des Siliciums. Insbesondere die 3d-Übergangsmetalle (3d-ÜM) wirken sich negativ auf die Effizienz der Solarzelle aus. Dotierstoffe wie Bor und Phosphor sind hingegen in einem bestimmten Konzentrationsbereich notwendig.

Am Fraunhofer Institut wird die gerichtete Erstarrung zur Kristallisation, als Teil eines Herstellungsprozesses von Solarsilicium, erforscht. Während der Erstarrung reichern sich die Verunreinigungen in der flüssigen Phase an (Segregation), was eine Aufreinigung zur Folge hat. Gleichzeitig tritt allerdings eine Eindiffusion von Verunreinigungen in das Silicium auf. Um die Kristallisationsmethode weiterzuentwickeln, ist eine präzise Analyse der 3d-ÜM und Dotierstoffe im Siliciumingot erforderlich.

Gemeinsam mit der Dissertation von C. STIEGHORST [31] war es deshalb das Ziel, einen Großteil der 3d-ÜM, Bor und Phosphor in Solarsilicium mittels Methoden der Neutronenaktivierung zu quantifizieren. Die Hauptziele dieser Arbeit waren dabei die Bestimmung von Konzentrationsprofilen der 3d-ÜM in Siliciumingots mittels instrumenteller Neutronenaktivierungsanalyse und die Entwicklung einer Messmethode für Phosphor in Solarsilicium, da es als reiner β -Emitter nicht mit den Standardmethoden gemessen werden kann.

Analyse der 3d-Übergangsmetalle

Für die Analyse der 3d-ÜM wurden aus fünf Siliciumingots horizontale und vertikale Schnitte herausgesägt. Durch diese Beprobung konnten sowohl Eindiffusions-, als auch Segregationsprofile erhalten werden. Zusätzlich erfolgte eine Analyse verschiedener Ausgangsmaterialien (Feedstock) der Siliciumproduktion. Für die Untersuchung der 3d-ÜM wurden zwei Langzeitbestrahlungen an dem Forschungsreaktor FRM-II in München und eine am BR2 in Mol durchgeführt, um die langlebigen Isotope von Cobalt, Eisen, Chrom und Nickel detektieren zu können. Für das kurzlebige Isotop von Mangan wurden die Proben mit der Rohrpost am TRIGA Mainz bestrahlt. Um Oberflächenkontaminationen zu entfernen, erfolgte vor jeder Messung ein Ätzschritt, dessen Länge sich an den vorherigen Ergebnissen orientierte.

Eine umfassende Untersuchung der Eindringtiefe von Oberflächenkontaminationen nach unterschiedlichen Beprobungsarten wurde durch schrittweises Ätzen durchgeführt. Für die Messungen und Bestrahlungen wurde darüberhinaus eine ausführliche Qualitätssicherung vorgenommen. Dadurch ist es gelungen, einige Unstimmigkeiten in den Konzentrationskurven zu erklären. Dennoch blieben in einigen Spektren bislang ungeklärt hohe Konzentrationspeaks bestehen.

Von den 3d-ÜM konnten Cobalt, Eisen und Chrom in einem niedrigen Konzentrationsbereich instrumentell gemessen werden. Die erreichten NWG lagen für Cobalt bei $1,4 \cdot 10^{10} \text{ a/cm}^3$, für Eisen bei $1,84 \cdot 10^{13} \text{ a/cm}^3$ und für Chrom bei $1,5 \cdot 10^{12} \text{ a/cm}^3$. Für Cobalt lag die NWG somit deutlich unterhalb der Konzentrationen im analysierten Solarsilicium (niedrigster Wert ca. $2 \cdot 10^{11} \text{ a/cm}^3$). Die Eisen- und Chromkonzentrationen im Solarsilicium lagen mit weniger als 10^{13} a/cm^3 bereits im Bereich oder unterhalb der NWG, konnten aber teilweise bestimmt werden. Die Bestimmung von Nickel und Mangan war mit den gewählten Bedingungen nicht realisierbar. Die Nickelkonzentration lag unterhalb der erreichten NWG von $7,9 \cdot 10^{13} \text{ a/cm}^3$. Die ermittelten Cobaltdaten der horizontalen Schnitte zeigen mit Simulationen der Eindiffusion aus dem Tiegel vom Fraunhofer ISE eine deutliche Deckung. In einem eigens dafür durchgeführten Experiment vom Fraunhofer ISE, bei welchem während der Erstarrung Chrom zugegeben wurde, war es mit den gemessenen INAA-Daten möglich, die Eindiffusionstiefe des Chroms in multikristallines Silicium zu bestimmen. Auch hier ergab sich eine Übereinstimmung mit am ISE theoretisch errechneten Werten. Durch die Analyse mit der INAA konnten somit verschiedene Simulationen vom Fraunhofer ISE verifiziert werden.

Als direkte Maßnahme für zukünftige Analysen wäre eine weitere Optimierung der Ni-Messung von großem Interesse. Aufgrund der niedrigen γ -Energie des zur Detektion verwendeten ^{58}Co könnte durch eine Anti-Compton-Einrichtung während der γ -Spektroskopie eine bessere NWG erreicht werden. Dies würde sich auch positiv auf die Cr-Messung auswirken. Für die Mn-Messung könnte eine Verlängerung der Bestrahlungsdauer von Vorteil sein, wie es bereits in anderen Publikationen erwähnt wurde [7].

In weiteren Analysen wäre es wichtig, den Ursprung der hohen Konzentrationspeaks zu klären, um diese bei der Produktion vermeiden zu können. Auch eine erneute Analyse des Feedstocks, eventuell im Vergleich mit anderen Methoden, wäre von Vorteil, um bestehende Unstimmigkeiten zu beseitigen.

Eine Kombination aus Massenspektroskopie, beispielsweise ICP-MS oder LA-ICP-MS, und INAA könnte als gegenseitige Ergänzung und Überprüfung der Messdaten eine noch präzisere und vollständigere Analyse von Solarsilicium erbringen. Besonders bei der Detektion von Nickel wäre die Massenspektroskopie sehr hilfreich.

Analyse von Phosphor

Für die Bestimmung des Phosphorgehalts aus dem β -Spektrum wurde eine Apparatur für β - γ -Antikoinzidenz-Messungen aufgebaut. Da die aus den Verunreinigungen erzeugten Nuklide

γ - und β - Strahlung fast gleichzeitig emittieren, konnten daraus resultierende Störungen des Phosphorspektrums unterdrückt werden.

Die Tests des Phosphordetektors zeigten, dass schon mit diesem ersten Setup eine Unterdrückung von bis zu 40 % der von Cobalt und Antimon emittierten Elektronen möglich ist. Bis zu einem Anteil von 5 %_{vol} Cobalt und Antimon zu Phosphor kann eine Phosphormessung erfolgen. Andere Radionuklide zeigten wenig Einfluss auf das Phosphorspektrum. Die unter den verwendeten experimentellen Bedingungen niedrigste NWG in reinem Silicium liegt bei unter 0,1 ppm_w ($4,5 \cdot 10^{15}$ a/cm³). Die Anforderung an die NWG von 0,1 ppm_w bis 0,05 ppm_w für die Analyse von Phosphor wurde somit erreicht.

Da aus der Siliciummatrix zusätzliches ³²P resultiert, wurde das Ausmaß dieser generierten Konzentration, insbesondere auf die NWG, genauer untersucht. Berechnungen und Experimente ergaben, dass bei einer Neutronenfluenz von $4,9 \cdot 10^{19}$ cm⁻² ein Blindwert von 0,11 ppm_w Phosphor entsteht.

Mit Hilfe einer GEANT4-Simulation war es möglich, die β -Absorption in Silicium zu berücksichtigen und somit unterschiedliche Geometrien von Probe und Standard zu verwenden. Die Simulation wurde mit einem dedizierten Experiment überprüft und zeigte eine deutliche Übereinstimmung.

An drei Siliciumproben aus gerichteter Erstarrung konnte abschließend eine Quantifizierung von Phosphor durchgeführt werden. Die erhaltenen Daten passten sehr gut mit theoretischen vom Fraunhofer ISE zusammen.

Insgesamt ist es somit im Rahmen dieser Arbeit gelungen, Phosphor in Solarsilicium mit der Methode der β - γ -Antikoinzidenz instrumentell zu quantifizieren.

Für eine effizientere Eliminierung der störenden Elemente wäre eine weitere Verbesserung des Detektoraufbaus denkbar. Besonders die Effizienz des β -Detektors könnte durch einen ebenfalls mit Bohrloch versehenen Plastiksintillator noch deutlich erhöht werden, da dies nahezu eine 4π -Geometrie ermöglicht [118]. Auch eine Verbesserung des γ -Detektors durch höhere Effizienz oder die Verwendung mehrerer γ -Detektoren [85] würde die Eliminierung verbessern. Diese Vorschläge hätten auch eine niedrigere NWG für Phosphor zur Folge, da eine höhere Statistik erzielt würde. Eine komplette Analyse des ZBS-Ingots wäre eventuell interessant, um die geplante Kurve der Kristallisation zu überprüfen. Ebenso wäre eine Phosphoranalyse in unreinerem Material, beispielsweise Feedstock, aufschlussreich, da somit die Verunreinigungsgrenze in Siliciumproben bestimmbar wäre. Um die GEANT4-Simulationen noch realitätsgetreuer zu gestalten, wäre eine Berücksichtigung der Totzeit und des Szintillationsprozesses sinnvoll.

Fazit

In Kombination mit den Ergebnissen von C. STIEGHORST konnten somit die Elemente Scandium, Chrom, Eisen, Cobalt, Antimon, Phosphor und Bor in Solarsilicium mittels Methoden der Neutronenaktivierung bis zu einem sehr niedrigen Konzentrationsbereich analysiert werden. Gemeinsam stellen diese Arbeiten, als Abschluss des Solarprojekts auf Seiten der Universität Mainz, eine präzise Analysemethode für Solarsilicium dar. Die verschiedenen Anwendungen

der INAA ermöglichen, die Konzentration der meisten Verunreinigungen und der wichtigsten Dotierstoffe im Solarsilicium zu bestimmen. Für das Fraunhofer ISE ergibt sich somit eine umfassende Analysemöglichkeit, welche auch in Zukunft in Zusammenarbeit mit der Universität Mainz herangezogen werden soll.

Abkürzungsverzeichnis

3d-ÜM	3d-Übergangsmetalle
BR2	Belgian Research Reaktor 2
DAA	Derivative Activation Analysis
EG-Si	Electronic Grade Silicon
FaNGaS	Fast Neutron Gamma Spectroscopy
FRM-II	Forschungsreaktor München - II
Fz-Si	Floatzone Silicium
INAA	Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse
Fraunhofer ISE	Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme
MG-Si	Metallurgical Grade Silicon
NAA	Neutronenaktivierungsanalyse
NWG	Nachweisgrenze
PGAA	Prompt Gamma Aktivierungsanalyse
RLZ	Raumladungszone
SoG-Si	Solar Grade Silicon
TRIGA Mainz	Training Research Isotopes General Atomics Mainz
UMG-Si	Upgraded Metallurgical Grade Silicon
ZBS-Block	Zebrastreifen Block

Abbildungsverzeichnis

1.1	Anlagen zur Energiegewinnung in Deutschland. Links: Photovoltaikanlage und Windkraftwerke in Wörrstadt. Rechts: Staumauer des Edersees am Wasserkraftwerk Hemfurth (Quelle: [6], leicht abgeändert).	2
1.2	Entwicklung der maximal gemessenen Effizienzen unterschiedlicher Photovoltaiksysteme seit 1975. (This plot is courtesy of the National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO. [30])	6
1.3	Ausschnitt aus der Karlsruher Nuklidkarte (nach [33]), gelbe Pfeile zeigen die Reaktionskette von ^{30}Si zu ^{32}P	8
2.1	Links: Diamantstruktur mit Tetraederlücken, rechts: Substitutioneller Einbau der Dotierstoffe, blaue Kugeln symbolisieren Elektronen, rote Kugeln Löcher. Durch Phosphor wird ein zusätzliches Elektron geliefert, durch Bor ein Loch.	12
2.2	Aufbau und Funktionsweise einer Solarzelle. Von links nach rechts erfolgt der im Text beschriebene Ablauf zur Stromgewinnung von Induktion der Ladungsträger durch Lichteinfall, über Trennung der Ladungsträger bis zum Erreichen der Kontakte. Blaue Kugeln symbolisieren Elektronen, rote Kugeln Löcher.	13
2.3	Links: Darstellung der strahlenden und SRH-Rekombination im Ortsdiagramm. Rechts: Strahlende Rekombination im direkten Halbleiter (blaues E_v) im Impulsraum, Rekombination im indirekten Halbleiter (gelbes E_v) unter Zuhilfenahme eines Phonons. (Nach [47]) Blaue Kugeln symbolisieren Elektronen, rote Kugeln Löcher.	15
3.1	Schritte der gerichteten Erstarrung am Fraunhofer ISE (v.l.n.r.): Tiegelsystem mit Feedstock, VGF Ofen am Fraunhofer ISE, fertiger Si-Ingot (B168). (Die Bilder wurden bereitgestellt durch das Fraunhofer ISE.)	19
3.2	Sicht in den VGF Ofen am Fraunhofer ISE von unten. In der Mitte ist der Deckenheizer zu sehen, der Mantelheizer liegt an den Seiten. Darum befindet sich zur Isolierung die sogenannte Hotbox und dann der wassergekühlte Kessel. (Das Bild wurde bereitgestellt vom Fraunhofer ISE.)	20
3.3	Schematische Darstellung eines Tiegels mit Silicium während Gerichteter Erstarrung und Verlauf der Scheilgleichung bei $k \ll 1$	22
3.4	Von F. KOENN gemessene Cobaltverteilung in einem Ingots aus gerichteter Erstarrung [8]. Das typische U-Profil ist deutlich zu erkennen. Die Eindiffusion am Boden des Ingots ist rot dargestellt, die Segregation blau.	26

4.1	Häufiger Verlauf der Neutronenaktivierung. Die zur Analyse verwendeten Emissionsprodukte und entsprechenden Anwendungen der INAA sind rot geschrieben.	30
4.2	Sicht auf die Forschungsreaktoren BR2 (Quelle: © SCK • CEN), FRM-II (Quelle: Photographie of Munich: © Jürgen Neuhaus/FRM-II,TUM) und TRIGA Mainz (Quelle: Fotos/© Thomas Hartmann,JGU) (v.l.n.r.).	37
5.1	Experimenteller Ablauf zur Analyse von SoG-Si mittels Anwendungen der NAA im Flussdiagramm. Der rot markierte Verlauf zur Analyse mit γ - und β -Detektion wurde in dieser Arbeit durchgeführt und ist im weiteren Text beschrieben. Erklärungen der Begriffe finden sich in den einzelnen Unterkapiteln. Die Analyse mit PGAA wird in der Dissertation von C. STIEGHORST erläutert [31].	42
5.2	Analysierte Feedstockmaterialien M1-M7 (v.l.n.r.).	43
5.3	Photolumineszenzbild des Zebrastrreifenblocks.	45
5.4	Horizontale und vertikale Scheibe des G2-Blocks 67 (l.) und Siliciumproben des vertikalen (r.o.) und horizontalen (r.u.) Schnitts.	46
5.5	Ablauf der Sägung des horizontalen und vertikalen Schnitts des G1-Blocks 68: Vom ganzen Ingot bis zu den fertigen Probenstückchen (v.l.n.r.).	47
5.6	Typischer Wafer vom Fraunhofer ISE	48
5.7	Packplan der Bestrahlungskapseln	51
5.8	Links: Äußere Bleiburg von Detektor Grün, im Hintergrund steht Detektor Grau. Rechts: Probenpositionen mit Probenhalter, links ist der Detektorkopf zu sehen.	54
5.9	Automatischer Probenwechsler mit Aufsicht auf das Probenkarussell (rot umrandet). Die Proben werden vom Karussell aus über die obere Schienenführung zum Detektor transportiert. Rechts im Bild ist das Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff zur Kühlung des Detektors erkennbar. Unterhalb des Tisches steht die Elektronik zur Bedienung.	54
5.10	Schaltplan des Phosphordetektors: Die Detektoren sind gestrichelt dargestellt und die Probe liegt horizontal im NaI-Detektor (dunkelgrau). Die wichtigsten Module für die Koinzidenzschaltung sind rot umrandet. AMP: Amplifier, TS-CA: Timing Single Channel Analyser, MCA: Multi Channel Analyser, PSz: Plastik Szintillator	58
5.11	Sicht auf das Antikoinzidenzdetektorsystem.	60
5.12	NaI-Detektor mit Bohrloch.	60
5.13	NIM-Standardmodule der Antikoinzidenzschaltung.	60
5.14	Simulation des β - γ -Antikoinzidenzdetektors mit quaderförmiger Probe im Bohrloch und homogen verteilter Quelle. Für die Abbildung wurden 100 Zerfälle simuliert.	61
6.1	Ermittelter Neutronenfluss aus der Bestrahlung Mol.	67
6.2	Ermittelter Neutronenfluss aus den Bestrahlungen München-I und München-II.	68

6.3	Vergleich des Grünen und Grauen Detektors (l.) sowie des Grünen Detektors und Probenwechslers (r.).	69
6.4	Oberflächenkontamination an den Proben zur Untersuchung der Eindringtiefe vor dem ersten Ätzschritt.	70
6.5	Konzentrationsverlauf verschiedener Elemente bei Zwiebelätzen an ET-1. Bei einer Ätztiefe von $12\ \mu\text{m}$ ist ein Sockel in der Konzentrationsabnahme zu erkennen.	71
6.6	Ausgangskonzentrationen und Konzentrationen nach einem deutlichen Abätzen in Proben mit den drei Präparationsarten ET-1, ET-2 und ET-3. Die Unterschiede zwischen Ausgangs- und Endkonzentration sind deutlich zu erkennen.	72
6.7	Linearität des Messsystems, untersucht mit generierten Pulsen.	73
6.8	Kalibriergerade des β -Detektors unter Einbezug der höheren β -Endpunktenergien.	74
6.9	Links: Simulation des Experiments zur β -Absorption. Zur besseren Visualisierung wurden die Probe und die Abstände der Quellen vergrößert. Rechts: Für das Experiment verwendeter Waferstapel aus 7 Waferstücken	76
6.10	Vergleich von Simulation und Experiment zur β -Absorption.	77
7.1	Elementverteilung in den Feedstocks M1-M7 (Werte aus München-I sind gemustert). Nicht dargestellte Werte liegen unterhalb der NWG.	81
7.2	Co-Konzentration im vertikalen Schnitt der Blöcke 73 (n-typ) und 67 (p-typ).	83
7.3	Gemessene und simulierte Cobaltkonzentration im horizontalen Schnitt der Blöcke 73 (n-typ) und 67 (p-typ).	83
7.4	Co-Konzentration und Fit durch die Scheilgleichung im vertikalen Schnitt von Block 68 und Block 96.	84
7.5	Verteilung der Chromkonzentrationen im vertikalen Schnitt der Blöcke 67 und 73.	87
7.6	Gemessene und simulierte [67] Eisenkonzentrationen im horizontalen Schnitt der Blöcke 67 und 73.	87
7.7	Eindringtiefe von Chrom nach unterschiedlicher Präparation und Bestrahlung.	89
7.8	Eindringtiefe von Eisen nach unterschiedlicher Präparation und Bestrahlung.	89
7.9	Chromverteilung und Fit durch die Diffusionsgleichung in Block 96. Der Peak durch zugegebenes Chrom bei 78 mm Ingothöhe ist deutlich erkennbar.	91
7.10	Eisenverteilung Block 96, auf Höhe von 37 mm und 81 mm sind Konzentrationen außerhalb des erwarteten Bereichs gemessen.	91
7.11	Mangankonzentration nach unterschiedlichen Ätzstiefen im vertikalen Schnitt von Bl68. Nach dem tieferen Ätzen liegen alle Konzentration bis auf eine unterhalb der NWG.	93
7.12	Scandiumverteilung und Scheilfit in den Blöcken 73 und 68.	94
7.13	Antimonverteilung und Scheilfit in verschiedenen Si-Ingots.	96

8.1	Oben: β -Spektren von Einzelelementstandards von Cobalt (links) und Antimon (rechts) mit und ohne Antikoinzidenz gemessen. Die Unterdrückung ist deutlich zu erkennen. Unten: β -Spektren von Mischungen aus Phosphor mit 5% _{vol} Cobalt (links) und Phosphor mit 5% _{vol} Antimon (rechts) mit und ohne Antikoinzidenz. Bei Antimon ist der Effekt gut zu sehen. (Die Quellen hatten verschiedene Aktivitäten, was zu den unterschiedlichen Zählraten führte.) . . .	100
8.2	Gemessene Halbwertszeiten einer Langzeitmessung [100] an einer aktiven Mischung von Antimon, Cobalt und Phosphor. Der optimale Messzeitpunkt für ^{32}P ist grün dargestellt.	101
8.3	Spezifische, blindwertkorrigierte Zählraten unterschiedlich dotierter Wafer und gemessener Blindwert.	103
8.4	Mit FaNGaS aufgenommene Spektren der SiO_2 - und hochdotierten P-Proben. Es ist eine deutliche Übereinstimmung auszumachen.	105
8.5	Nähere Betrachtung der SiO_2 - und P-Spektren in den relevanten Energiebereichen. oben: P-Linie bei 1266 keV und interferierende Escapelinie von Silicium. unten: P-Linie bei 2233 keV mit Si-Linie bei 2234 keV.	106
8.6	Vorgegebene und gemessene Konzentration der Phosphorbestimmung mit DAA. Bei 1 ppm _w ist deutlich die Übereinstimmung zu erkennen.	107
8.7	Vergleich unterschiedlicher Zählratenbestimmungen in B196-1 (l.) und B196-16 (r.).	110
8.8	Geplante und gemessene Dotierungen in Block 96. B196-16 stimmt sehr gut mit den geplanten Daten überein.	111
8.9	Geplante und gemessene Dotierungen im Zebrastreifenblock.	113
9.1	Flussdiagramm mit Reaktionsgleichungen zur Herstellung der Antimon-Molybdatophosphorsäure mit anschließender Bestrahlung und Auswertung	136

Tabellenverzeichnis

3.1	Segregationskoeffizienten k der häufigsten 3d-ÜM und Dotierstoffe in monokristallinem Silicium [60] [61]	21
3.2	Diffusionskoeffizienten D der häufigsten 3d-ÜM und Dotierstoffe in monokristallinem Silicium [41] [64] [61] [65]	24
4.1	Verwendete Kernreaktionen, Einfangquerschnitte und Messmethoden zur Analyse der Dotierstoffe und 3d-ÜM.	32
4.2	Daten der relevanten Elemente in der Messung der 3d-ÜM.	33
4.3	Daten der relevanten Elemente in der Phosphormessung.	35
4.4	Bestrahlungspositionen der Forschungsreaktoren und die lokalen thermischen und schnellen Neutronenflüsse (Φ) [92] [97] [90]	39
5.1	Übersicht der analysierten Feedstockmaterialien	43
5.2	Übersicht der analysierten Siliciumingots.	44
5.3	Anzahl der gewonnenen Proben pro Block und Probenbezeichnung.	47
5.4	Übersicht der Proben zur Untersuchung der Eindringtiefe	48
5.5	Eckdaten der durchgeführten Langzeitbestrahlungen	49
5.6	Übersicht verwendeter Standards und Masse der Flussmonitore	51
5.7	Übersicht der verwendeten Messtechnik	55
5.8	Verwendete γ -Energienlinien der durch INAA ermittelten Elemente	55
6.1	Übersicht der verwendeten Flussmonitore in den jeweiligen Bestrahlungskapseln am FRM-II und BR2	65
6.2	Gemessene und verwendete Daten zur Energiekalibrierung des β -Detektors.	73
6.3	Vergleich der Literaturwerte und erzielten β -Endpunktenergien mit verschiedenen Energiekalibrierungen. Energie-I resultiert aus der Energiekalibrierung ohne höhere Energien, Energie-II wurde mit der Kalibrierung (6.1) ermittelt.	74
6.4	Daten zur Effizienzbestimmung des β -Detektors	75
7.1	Erreichte mittlere NWG der wichtigsten 3d-ÜM in SoG-Si in a/cm^3	80
8.1	Phosphorkonzentrationen in Wafern verschiedener Dotierungen	103
8.2	γ -Energienlinien von Phosphor, Silicium und Wasserstoff bei einer Analyse mit FaNGaS. [116]	105
8.3	Daten der Phosphorbestimmung mit DAA und ζ -Werte	107
8.4	Phosphormessungen an B196-1 und B196-16. Der ζ -Wert ist in Bezug auf die Rechnung angegeben.	109
8.5	Ermittelte Phosphorkonzentrationen in ZBS-10 mit zwei Standards	112

9.1	Elementkonzentrationen in B167 VS _{unten} 1-B167 VS _{unten} 8 in ppm _w	138
9.2	Elementkonzentrationen in B167 VS _{unten} 9-B167 VS _{oben} 5' in ppm _w	139
9.3	Elementkonzentrationen in B167 VS _{oben} 4'-B167 VS _{oben} 1' in ppm _w	140
9.4	Elementkonzentrationen in B167 HS1-9 in ppm _w	141
9.5	Elementkonzentrationen in B167 VS _{unten} 1-B167 VS _{unten} 8 in a/cm ³	142
9.6	Elementkonzentrationen in B167 VS _{unten} 9-B167 VS _{oben} 5' in a/cm ³	143
9.7	Elementkonzentrationen in B167 VS _{oben} 4'-B167 VS _{oben} 1' in a/cm ³	144
9.8	Elementkonzentrationen in B167 HS1-9 in a/cm ³	145
9.9	Elementkonzentrationen in B168 VS _{unten} 1-B168 VSX in ppm _w	146
9.10	Elementkonzentrationen in B168 VS _{oben} 5'-B168 VS _{oben} 1' in ppm _w	147
9.11	Elementkonzentrationen in B168 HS1-7 in ppm _w	148
9.12	Elementkonzentrationen in B168 VS _{unten} 1-B168 VSX in a/cm ³	149
9.13	Elementkonzentrationen in B168 VS _{oben} 5'-B168 VS _{oben} 1' in a/cm ³	150
9.14	Elementkonzentrationen in B168 HS1-7 in a/cm ³	151
9.15	Elementkonzentrationen in B173 VS _{unten} 1-B173 VS _{unten} 8 in ppm _w	152
9.16	Elementkonzentrationen in B173 VS _{unten} 9-B173 VS _{oben} 5' in ppm _w	153
9.17	Elementkonzentrationen in B173 VS _{oben} 4'-B173 VS _{oben} 1' in ppm _w	154
9.18	Elementkonzentrationen in B173 HS1-9 in ppm _w	155
9.19	Elementkonzentrationen in B173 VS _{unten} 1-B173 VS _{unten} 8 in a/cm ³	156
9.20	Elementkonzentrationen in B173 VS _{unten} 9-B173 VS _{oben} 5' in a/cm ³	157
9.21	Elementkonzentrationen in B173 VS _{oben} 4'-B173 VS _{oben} 1' in a/cm ³	158
9.22	Elementkonzentrationen in B173HS1-9 in a/cm ³	159
9.23	Elementkonzentrationen in B196 VS1-8 in ppm _w	160
9.24	Elementkonzentrationen in B196 VS9-16 in ppm _w	161
9.25	Elementkonzentrationen in B196 VS1-8 in a/cm ³	162
9.26	Elementkonzentrationen in B196 VS9-16 in a/cm ³	163

Literaturverzeichnis

- [1] *Homepage des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie*. <http://www.bmwi.de>. 18.11.2015.
- [2] *Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien-EEG 2014*.
- [3] *Erneuerbare Energien: Innovation durch Forschung, Jahresbericht 2013 zur Forschungsförderung*. http://www.ptj.de/lw_resource/datapool/_items/item_6626/bmwi_jahresbericht_2013_innovation-durch-forschung.pdf, 2014. 05.01.2016.
- [4] MAUBACH, K.D.: *Energiewende*. Springer-Verlag, Wiesbaden, 2013.
- [5] *Fakten - Die wichtigsten Daten zu erneuerbaren Energien*, 2014.
- [6] SCHMIDT, DIRK: *Edersee Sperrmauer von Uhrenkopf*. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pano_edersee_sperrmauer_von_uhrenkopf_ds_10_2008.jpg. 13.04.2016.
- [7] HAMPEL, J.: *Neutronenaktivierungsanalyse an Silicium und Siliciumcarbid*. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2008.
- [8] KOENN, F.: *Instrumental Neutron Activation Analysis of silicon for photovoltaic applications*. Materthesis, Fachhochschule Aachen, 2011.
- [9] EINSTEIN, A.: *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichts betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*. *Annalen der Physik*, 17:132–148, 1905.
- [10] CHAPIN, D. M., C.S. FULLER und G.L. PEARSON: *A new silicon p-n junction for converting Solar Radiation into Electrical Power*. *Journal of Applied Physics*, 25:676, 1954.
- [11] CUMMEROW, R.L.: *Photovoltaic effect in p-n Junctions*. *Physical Review*, 95:16–21, 1954.
- [12] SHOCKLEY, W. und H.J. QUEISSER: *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*. *Journal of Applied Physics*, 32:510, 1961.
- [13] KRUG, W.: *Solartechnik*. Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, 1996.
- [14] GREEN, M.A.: *The Path to 25 of Silicon Cell Evolution*. *Progress in Photovoltaic*, 17:183–189, 2009.
- [15] FISCHER, H. und W. PSCHUNDER: *Low-Cost Solar Cells Based on Large-Area Unconventional Silicon*. *Journal of Electron Devices*, 24:438–442, 1977.

- [16] GOETZBERGER, A., J. LUTHER und G. WILLEKE: *Solar cells: past, present, future*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 74:1–11, 2002.
- [17] HOFSTETTER, J., J.F. LELIEVRE, C. DEL CANIZO und A. LUQUE: *Acceptable contamination levels in solar grade silicon: From feedstock to solar cell*. Materials Science and Engineering, 159:299–304, 2008.
- [18] YUGE, N., M. ABE, K. HANAZAWA, H. BABA, N. NAKAMURA, Y. KATO, Y. SAKAGUCHI, S. HIWASA und F. ARATANI: *Purification of Metallurgical-Grade Silicon up to Solar Grade*. Progress in Photovoltaics, 9:203–209, 2001.
- [19] WAGEMANN, H.G. und H. ESCHRICH: *Photovoltaik*. Vieweg-Verlag, Wiesbaden, 2010.
- [20] GOETZBERGER, A. und J. KNOBLOCH B. VOSS: *Sonnenenergie: Photovoltaik*. Teubner Studienbücher, Stuttgart, 1994.
- [21] FERREIRA, J., O. PALAIS, M. PASQUINELLI und D. BARAKEL: *Is n-type multicrystalline silicon the best candidate for short-term high-efficiency lower-cost solar cells?* International Conference on Renewable Energies and Power Quality, 2010.
- [22] COTTER, J.E., J.H. GUO, P.J. COUSIN, M.D. ABBOTT, F.W. CHEN und K.C. FISHER: *p-type versus n-type Silicon Wafers: Prospects for High-Efficiency Commercial Silicon Solar Cells*. IEEE Transactions on Electronic Devices, 53:1893–1901, 2006.
- [23] GREEN, M.A., K. EMERY, Y. HISHIKAWA, W. WARTA und E. D. DUNLOP: *Solar cell efficiency tables (Version 45)*. Progress in Photovoltaics, 23:1–9, 2015.
- [24] COTAL, H., C. FETZER, J. BOISVERT, G. KINSEY, R. KING, P. HEBERT, H. YOON und N. KARAM: *III-V multijunction solar cells for concentrating photovoltaics*. Energy and Environmental Science, 2:174–192, 2009.
- [25] *Weltrekord mit Sonnenlicht*. Physik Journal 15, 4:14, 2016.
- [26] KAZIM, S., M.K. NAZEERUDDIN, M. GRÄTZEL und S. AHMAD: *Perowskit als Lichtabsorptionsmaterial: Ein Durchbruch in der Photovoltaik*. Angewandte Chemie, 126:2854–2867, 2014.
- [27] COONTZ, R.: *Science's Top 10 Breakthroughs of 2013*. <http://www.sciencemag.org/news/2013/12/sciences-top-10-breakthroughs-2013>. 25.1.2016.
- [28] LOTSCH, B.V.: *Ein Klassiker im neuen Gewand: Perowskit-Solarzellen*. Angewandte Chemie, 126:647–649, 2014.
- [29] MEEKIN, D.P., G. SADOUGHI, W. REHMAN, G.E. EPERON, M. SALIBA, M.T. HÖRANTNER, A. HAGHIGHIRAD, N. SAKAI, L. KORTE, B. RECH, M.B. JOHNSTON, L.M. HERZ und H.J. SNAITH: *A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells*. Science, 351:151–155, 2016.
- [30] *Homepage National Renewable Energy Laboratory*. www.nrel.gov. 23.11.2015.

- [31] STIEGHORST, C.: *Neutronenaktivierungsanalyse in Archäometrie und Solarenergieforschung*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2016.
- [32] MACDONALD, D., A. CUEVAS, A. KINOMURA, Y. NAKANO und L.J. GEERLIGS: *Transition-metal profiles in a multicrystalline silicon ingot*. Journal of Applied Physics, 97, 2005.
- [33] MAGILL, J., G. PFENNIG und J. GALY: *Karlsruher Nuklidkarte*, 2006. 7. Auflage.
- [34] AGOSTINELLI, S. ET AL.: *Geant4 - a simulation toolkit*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, 506:250, 2003.
- [35] RIEDEL, E. und C. JANIAK: *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, 2007.
- [36] GREEN, M.A.: *Intrinsic concentration, effective densities of states, and effective mass in silicon*. Journal of Applied Physics, 67:2944, 1990.
- [37] WIEHL, N.: *Untersuchung des Lösungsverhaltens der 3d-Metalle Cr, Mn, Fe, Co, Ni und Cu in Silizium mit Hilfe der Neutronenaktivierung*. Dissertation, Universität zu Köln, 1982.
- [38] BEELER, F., O.K. ANDERSEN und M. SCHEFFLER: *Electronic and magnetic structure of 3d-transition metal point defects in silicon calculated from first principles*. Physical Review B, 41:1603–1623, 1990.
- [39] ISTRATOV, A.A., T. BUONASSISI, R. J. MCDONALD, A.R. SMITH, R. SCHINDLER, J. RAND, J.P. KALEJS und E.R. WEBER: *Metal content of multicrystalline silicon for solar cells and its impact on minority carrier diffusion length*. Solid State Phenomena, 95-96:175–180, 2004.
- [40] FAHEY, P.M., P.B. GRIFFIN und J.D. PLUMMER: *Point defects and dopants diffusion in silicon*. Reviews of Modern Physics, 61:289, 1989.
- [41] GRAFF, K.: *Metal Impurities in Silicon-Device Fabrication*. Springer-Verlag, Heidelberg, 2000.
- [42] HUNKLINGER, S.: *Festkörperphysik*. Oldenbourg-Verlag, München, 2007.
- [43] GROSS, R. und A. MARX: *Festkörperphysik*. Oldenbourg-Verlag, München, 2012.
- [44] STAISS, F.: *Photovoltaik*. Vieweg-Verlag, Wiesbaden, 1996.
- [45] SHOCKLEY, W. und W.T. READ: *Statistics of the Recombination of Holes and Electrons*. Physical Review, 87:835–842, 1952.
- [46] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 2*. Springer-Verlag, Heidelberg, 2002.
- [47] WERNER, P.: *Technologie der III/V-Halbleiter*. Springer-Verlag, Heidelberg, 1997.

- [48] MACDONALD, D. und L.J. GEERLIGS: *Recombination activity of interstitial iron and other transition metal point defects in p- and n-type crystalline silicon*. Applied Physics Letters, 85:4061–4063, 2004.
- [49] HALL, R.N.: *Electron-Hole Recombination in Germanium*. Physical Review, 83:387, 1952.
- [50] SAH, C.T. und W. SHOCKLEY: *Electron-Hole Recombination Statistics in Semiconductors through Flaws with Many Charge Conditions*. Physical Review, 109:1103–1115, 1958.
- [51] JACKSON, K.A.: *Kinetic Processes*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2010.
- [52] SCHOEN, J.: *mündliche Mitteilung*. Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme, Freiburg, 2016.
- [53] PATTERSON, W. und S. ENGLER: *Die Gerichtete Erstarrung als Voraussetzung zur Herstellung dichter Gußstücke*. Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen. VS Verlag für Sozialwissenschaften, 1966.
- [54] MARTORANO, M.A., J.B. FERREIRA NETO, T.S. OLIVEIRA und T.O. TSUBAKI: *Refining of metallurgical silicon by directional solidification*. Materials Science and Engineering, 176:217–226, 2011.
- [55] LAN, C.W., W.C. LAN, T.F. LEE, A. YU, Y.M. YANG, W.C. HSU, B. HSU und A. YANG: *Grain control in directional solidification of photovoltaic silicon*. Journal of Crystal Growth, 360, 2012.
- [56] *Homepage Fraunhofer ISE*. www.ise.fraunhofer.de. 8.10.2015.
- [57] BURTON, J.A., R.C. PRIM und W.P. SLICHTER: *The Distribution of Solute in Crystals Grown from the Melt. Part I. Theoretical*. The Journal of Chemical Physics, 21:1987, 1953.
- [58] HAMPEL, J.: *HCL Gas Gettering of 3d Transition Metals for Crystalline Silicon Solar Cell Concepts*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2012.
- [59] HOPKINS, R.H.: *Impurities in Silicon Solar Cells*. Proceedings of the Flat-Plate Solar Array Project Workshop on Crystal Growth for High Efficiency Silicon Solar Cell, Seiten 215–233, 1984.
- [60] YOSHIKAWA, T. und K. MORITA: *Refining of silicon during its solidification from a Si-Al melt*. Journal of Crystal Growth, 311:776–779, 2009.
- [61] WEBER, E.R.: *Transition Metals in Silicon*. Journal of Applied Physics A, 30:1–22, 1983.
- [62] SCHEIL, E. *Zeitschrift für Metallkunde*, 34:70–72, 1943.

- [63] FREDRIKSSON, H. und U. AKERLIND: *Solidification and crystallization Processing*. Wiley Verlag, Chichester, 2012.
- [64] KURTZ, A.D. und R. YEE: *Diffusion of Boron into Silicon*. Journal of Applied Physics, 31:303–305, 1960.
- [65] FULLER, C.S. und J. A. DITZENBERGER: *Diffusion of Donor and Acceptor Elements in Silicon*. Journal of Applied Physics, 27:544–554, 1956.
- [66] LANDAU, L.D. und E.M. LIFSCHITZ: *Lehrbuch der theoretischen Physik-Hydrodynamik*. Akademie Verlag, Berlin, 1991.
- [67] SCHOEN, J., F. SCHINDLER, W. KWAPIL, M. KNÖRLEIN, P. KRENCKEL, S. RIEPE, W. WARTA und M.C. SCHUBERT: *Identification of the most relevant metal impurities in mc n-type silicon for solar cells*. Solar Energy Materials Solar Cells, 2015.
- [68] HEVESY, G. DE und H. LEVI: *Action of slow Neutrons on Rare Earth Elements*. Nature, 137:185, 1936.
- [69] LIESER, K. H. und J.V. KRATZ: *Nuclear and radiochemistry: fundamentals and applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [70] HARBOTTLE, G. und L. HOLMES: *The History of the Brookhaven National Laboratory Project in Archeological Chemistry, and Applying Nuclear Methods to the Fine Arts*. Archeometry, 49:185–199, 2007.
- [71] KARCHES, B.: *Untersuchung spätlatene- frühkaiserzeitlicher Glasperlen auf ihre Elementzusammensetzung mittels INAA*. Examensarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2012.
- [72] REVEL, G. und S. AYRAULT: *Comparative use of INAA and ICP-MS Methods for Enviromental Studies*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 244:73–80, 2000.
- [73] ORDOGH, M. und V. UPOR-JUVANCZ: *Activation analysis of high purity silicon*. Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, 26:253–258, 1961.
- [74] CORTE, F. DE, A. SPEEKE und J. HOSTE: *Activation analysis of high-purity silicon*. Journal of Radioanalytical Chemistry, 9:9–17, 1971.
- [75] WIEHL, N., U. HERPERS und E. WEBER: *Study on the Solid Solubility of Transition Metals in High-Purity Silicon by Instrumental Neutron Activation Analysis and Anticompton-Spectrometry*. Journal of Radioanalytical Chemistry, 72:69–78, 1982.
- [76] BÖTTGER, M.L., S. NIESE, D. BIRNSTEIN und W. HELBIG: *Activation Analysis: The most important Method for Control of Purity of Semiconductor Silicon*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 130:417–423, 1989.

- [77] REVEL, G., N. DESCHAMPS, C. DARDENNE, J.L. PASTOL, B. HANIA und H. NGUYEN DINH: *Characterization of solar grade silicon by Neutron activation analysis*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 85:137–150, 1984.
- [78] GREENBERG, R.R., P. BODE und E. A. DE NADAI FERNANDES: *Neutron activation analysis: A primary method of measurement*. Spectrochimica Acta, 66:193–241, 2011.
- [79] DUNWORTH, J.V.: *The Application of the Method of Coincidence Counting to Experiments in Nuclear Physics*. Review of Scientific Instruments, 11:167, 1940.
- [80] *National Nuclear Data Center-Brookhaven*. www.nndc.bnl.gov/nudat2/. 10.12.2015.
- [81] KUDĚJOVÁ, P.: *Two new installations for non-destructive sample analysis: PIXE and PGAA*. Dissertation, Universität Köln, 2005.
- [82] ALFASSI, Z. B. und N. LAVI: *Simultaneous Determination of Sodium, Magnesium, Aluminium, Silicon and Phosphorus by INAA using Reactor and Epithermal Neutrons*. Analyst, 109:959–962, 1984.
- [83] WECKWERTH, G.: *Anwendung der instrumentellen beta-Spektrometrie im Bereich der Kosmochemie, insbesondere zur Messung von Phosphorgehalten*. Diplomarbeit, Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, 1983.
- [84] WEGINWAR, R. G., D.L. SAMUDRALWAR und A.N. GARG: *Determination of Phosphorus in biological samples by thermal neutron activation followed by beta-counting*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 133:317–324, 1989.
- [85] PALAZZOLO, M., P.PRATI, G. RICCO und M.TAIUTI: *A Beta Spectrometer for Monitoring Environmental Matrices*. Health Physics, 62:155–161, 1992.
- [86] BHANDARI, N.: *A Selective and Versatile Low Level Beta-, X-, and Gamma-Ray Detector Assembly*. Nuclear Instruments and Methods, 67:251–256, 1969.
- [87] AHMED, M.R., KH.I. SHAKARCHI, S. AL-NAJJAR, M.A. AL-AMILI, L.I. GOVOR und A.M. DEMIDOV: *Investigation of Gamma-Ray Spectra from the Inelastic Scattering of Reactor Fast Neutrons*. Nuclear Instruments and Methods, 117:533–539, 1974.
- [88] ROSSBACH, M., T. RANDRIAMALALA, E. MAUERHOFER, ZS. REVAY und S. SÖLLRADL: *Prompt and delayed inelastic scattering reactions from fission neutron irradiation-first results of FaNGaS*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Seiten 1–6, 2015. online: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10967-015-4665-5>.
- [89] ARUNACHALAM, J., A. JOHN und S. GANGADHARAN: *Derivative Activation Analysis of Phosphorus at ppb levels in water samples*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 155:33–43, 1991.
- [90] PONSARD, B.: *Production of radioisotopes in the BR2 high-flux reactor for application in nuclear medicine and industry*. Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals, 50:333–337, 2007.

- [91] *BR2 brochure - Research Reactor with multiple applications.* www.sckcen.be/en/Research/Infrastructure/BR2. 20.10.2015.
- [92] LIN, X., R. HENKELMANN, A. TÜRLER und H. GERSTENBERG: *Neutron flux parameters at irradiation positions in the new research reactor FRM-II.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 564:641–644, 2006.
- [93] BÖNING, K. und J. NEUHAUS (Herausgeber): *Neutron Beams of FRM-II at the Technische Universität München*, Band 455. IAEA technical report series, 2007.
- [94] *Homepage FRM-II.* www.frm2.tum.de. 21.10.2015.
- [95] *Homepage der Kernchemie Universität Mainz.* <http://www.kernchemie.uni-mainz.de/>. 21.10.2015.
- [96] EBERHARDT, K. und N. TRAUTMANN: *Neutron Activation Analysis at the TRIGA Mark II Research Reactor of the University of Mainz.* IAEA technical report series, 455:537–545, 2007.
- [97] *Technische Unterlagen für Bestrahlungen am FR TRIGA Mainz*, 1989.
- [98] STEIGNER, U.: *Provinienzanalyse an archäologischen Säulenfragmenten mittels Neutronenaktivierungsanalyse.* Examensarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2012.
- [99] LEO, W.R.: *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments.* Springer-Verlag, Heidelberg, 1948.
- [100] WELTER, K.: *Qualitative Voruntersuchungen zur Entwicklung einer aktivierungsanalytischen Methode für die Bestimmung der Phosphorkonzentration in n-Typ Solarsilicium.* Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2015.
- [101] GRYNTAKIS, E.M. und J.I. KIM: *A Compiltation of Resonance Integrals, Part I.* Journal of Radioanalytical Chemistry, 29:175–224, 1976.
- [102] *Neutron Activation Analysis Online.* <http://www.naa-online.net/>. 25.01.2016.
- [103] *Schematischer Stammbaum der austenitischen rostfreien Stähle.* http://www.dew-stahl.com/fileadmin/files/dew-stahl.com/documents/Publika\discretionary{-}{-}{-}tionen/Werstoffdiagramm/05_austenitische_Staehle_de.pdf. 20.01.2016.
- [104] *National Institute of Standards and Technology - ESTAR: Stopping Power and Range Tables for Electrons.* http://physics.nist.gov/cgi-bin/Star/e_table.pl. 11.04.2016.
- [105] WOHN, F.K., J.R. CLIFFORD, G.H. CARLSON und W.L. TALBERT JR.: *A Plastic Scintillation Detector for Beta-Ray Spectrum Measurements.* Nuclear Instruments and Methods, 101:343–352, 1972.

- [106] DUNG, H.M., M.C. FREITAS, M. BLAAUW, S.M. ALMEIDA, I.DIONISIO und N.H. CANHA: *Quality control and performance evaluation of k0-based neutron activation analysis at the Portuguese research reactor*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, 622:392–398, 2010.
- [107] KOSTER-AMMERLAAN, M.J.J. und P. BODE: *Improved accuracy and robustness of NAA results in a large throughput laboratory by systematic evaluation of internal quality control data*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 280, 2009.
- [108] *Genie 2000 3.2 Customization Tools Manual*. Canberra Industries, United States of America, 2009.
- [109] AMMON, W. VON und H. HERZER: *The production and availability of high resistivity silicon for detector application*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, 226:94–102, 1984.
- [110] KVANDE, R., L.J. GEERLIGS, G. COLETTI, L. ARNBERG, M. DI SABATINO, E.J. OVRELID und C.C. SWANSON: *Distribution of iron in multicrystalline silicon ingots*. Journal of Applied Physics, 104, 2008.
- [111] RIEPE, S.: *mündliche Mitteilung*. Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme, Freiburg, 2016.
- [112] NAKASHIMA, H., T. SADOH, H. KITAGAWA und K. HASHIMOTO: *Diffusion and Electrical Properties of 3d Transition-Metal Impurity Series in Silicon*. Materials Science Forum, 143-147:761–766, 1994.
- [113] BENNET, R.J. und C. PARISH: *Determination of Diffusion, Partition and Sticking Coefficients for Boron, Phosphorus and Antimony in Silicon*. Solid-State Electronics, 18:833–838, 1975.
- [114] HALL, R.N.: *Segregation of Impurities during the growth of Germanium and Silicon Crystals*. The Journal of Physical Chemistry, 57:836–839, 1953.
- [115] SEELMANN-EGGEBERT, W., J. FLEGENHEIMER und G. PFENNIG (Herausgeber): *Die mathematische Behandlung der Zerfalls- und Bildungsgesetze der Radioaktivität mit grafisch gelösten Beispielen*, Karlsruhe, 1962. Kernreaktor Bau- und Betriebs-Gesellschaft m.b.H.
- [116] ROSSBACH, M.: *mündliche Mitteilung*. Institute of Energy and Climate Research, Nuclear Waste Management and Reactor Safety, Forschungszentrum Jülich, 2015.
- [117] MADELUNG, O.: *Grundlagen der Halbleiterphysik*. Springer-Verlag, Heidelberg, 1970.
- [118] MISHRA, U.C. und R. KERALA VARMA: *Low-Level Beta Activity Measurement of solid samples using Plastic Scintillator Anticoincidence*. Nuclear Instruments and Methods, 24:473–476, 1963.

Anhang

Anhang A - Zusatzinformationen zu Experimenten

Versuchsbeschreibung der DAA

Zuerst wird ein Mischreagenz hergestellt: 0,62 g Ammoniumheptamolybdat (VI)-Tetrahydrat wurden in 50 ml deionisiertem Wasser ($18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ bei 25°C) gelöst und mit 8 ml konz. H_2SO_4 versetzt. Zu dieser Lösung wird unter Erhitzen 0,101 g Kalium-Antimon-Tartrat gegeben. Die Lösung wird in einem Messkolben auf 100 ml mit deionisiertem Wasser aufgefüllt.

Von diesem Mischreagenz werden 3 ml in 20 ml der zu analysierenden Phosphorlösung gegeben und danach 1 ml 1%ige Ascorbinsäure. Nach ca. 15 min Rühren dieser Mischung werden 50-65 mg Sephadex (G-25) hinzugegeben und weitere 45 min gerührt. Das Sephadex (Dextran-Epichlorhydrin-Copolymer) dient zur Absorption des Komplexes. Der Rückstand wird über einen Filter abgesaugt und mit 1%iger H_2SO_4 gewaschen. Nach Trocknung des des Feststoffs wurde dieser in ein Probenröhrchen überführt.

Anhang B - Datentabellen

Die folgenden Tabellen enthalten die gemessenen Elementkonzentrationen in allen Siliciumproben. Die Tabellen sind nach den einzelnen Ingotblöcken eingeteilt und numerisch sortiert. Es werden immer zuerst die ermittelten Daten des vertikalen Schnitts vom Ingotboden (VSu) zur Ingotkappe (VSo) hin angegeben, gefolgt vom horizontalen Schnitt (HS) vom Ingotrand zur Ingotmitte hin. In dieser Reihenfolge sind als erstes die Konzentrationen in ppm_w , danach in a/cm^3 aufgelistet. Unter der gemessenen Elementkonzentration stehen die absolute Unsicherheit (Uabs) in der entsprechenden Einheit und die relative Unsicherheit (Urel) in %. Für Proben, in welchen die Elementkonzentration nicht ermittelt werden konnte, ist die NWG dieser Probe notiert, welche keine Unsicherheit aufweist.

Tabelle 9.1: Elementkonzentrationen in Bl67 VS_{unten,1}-Bl67 VS_{unten,8} in ppm_w

Bez.	Bl67 VSu1	Bl67 VSu2	Bl67 VSu3	Bl67 VSu4	Bl67 VSu5	Bl67 VSu6	Bl67 VSu7	Bl67 VSu8
Ingoth. (mm)	5,92	17,76	29,61	41,45	53,29	65,13	76,97	88,82
	c(ppm _w)							
Sc	6,23E-07	7,18E-07	2,58E-06	3,78E-07	3,94E-07	5,75E-07	4,90E-07	3,89E-07
Uabs (Sc)	1,14E-07	1,05E-07	-	7,31E-08	7,56E-08	9,55E-08	8,65E-08	7,61E-08
Urel(%)	18,32%	14,64%	-	19,31%	19,18%	16,61%	17,65%	19,56%
Cr	5,61E-03	7,95E-03	5,30E-03	4,63E-03	4,45E-03	5,57E-03	6,33E-03	5,55E-03
Uabs (Cr)	2,50E-04	3,58E-04	2,45E-04	2,12E-04	2,07E-04	2,52E-04	2,91E-04	2,47E-04
Urel(%)	5,19%	5,32%	5,46%	5,41%	5,51%	5,28%	5,44%	5,17%
Fe	9,36E-03	6,41E-03	2,64E-03	4,55E-03	1,82E-03	3,84E-03	3,55E-03	4,77E-03
Uabs (Fe)	6,19E-04	5,51E-04	3,64E-04	4,65E-04	3,13E-04	4,44E-04	2,81E-04	4,09E-04
Urel(%)	6,61%	8,59%	13,81%	10,23%	17,18%	11,58%	7,91%	8,57%
Co	3,12E-04	2,27E-04	1,24E-04	9,43E-05	4,73E-05	3,09E-05	2,63E-05	2,39E-05
Uabs (Co)	1,57E-05	1,19E-05	6,49E-06	4,95E-06	2,50E-06	1,59E-06	1,41E-06	1,24E-06
Urel(%)	5,04%	5,23%	5,24%	5,25%	5,28%	5,15%	5,35%	5,16%
Ni	1,19E-03	1,02E-03	3,59E-03	8,59E-04	1,01E-03	4,91E-04	4,27E-04	3,26E-04
Uabs (Ni)	2,90E-04	1,55E-04	-	1,22E-04	1,88E-04	1,73E-04	1,72E-04	9,60E-05
Urel(%)	24,48%	15,23%	-	14,22%	18,49%	35,21%	40,25%	29,48%
Sb	9,16E-06	9,52E-05	5,57E-05	9,96E-05	1,04E-04	1,35E-05	1,25E-04	1,46E-05
Uabs (Sb)	-	6,53E-06	-	6,80E-06	6,98E-06	-	8,24E-06	-
Urel(%)	-	6,86%	-	6,82%	6,69%	-	6,61%	-

Tabelle 9.2: Elementkonzentrationen in Bl67 VS_{untten}9-Bl67 VS_{oben}5' in ppm_w

Bez.	Bl67 VSu9	Bl67 VSX	Bl67 VS09'	Bl67 VS08'	Bl67 VS07'	Bl67 VS06'	Bl67 VS05'
Ingoth. (mm)	101	112,5	124,34	136,18	148,03	159,87	171,71
			c(ppm _w)				
Sc	1,90E-06	1,70E-02	4,77E-07	4,40E-07	8,08E-07	8,46E-07	1,43E-06
Uabs (Sc)	-	-	-	8,10E-08	1,23E-07	1,18E-07	1,18E-07
Urel (%)	-	-	-	18,40%	15,24%	14,00%	8,24%
Cr	7,52E-02	9,34E-02	1,67E-02	7,29E-03	1,58E-02	1,25E-02	1,14E-02
Uabs (Cr)	-	-	2,08E-03	9,13E-04	1,96E-03	1,56E-03	1,42E-03
Urel (%)	-	-	6,03%	6,11%	5,95%	6,07%	5,98%
Fe	1,72E-02	1,98E-02	3,61E-03	3,10E-03	3,44E-03	5,13E-03	5,53E-03
Uabs (Fe)	2,50E-04	-	7,02E-04	4,73E-04	5,21E-04	6,65E-04	6,03E-04
Urel (%)	1,46%	-	19,43%	15,26%	15,13%	12,96%	10,90%
Co	2,69E-05	4,36E-05	1,68E-05	1,59E-05	1,85E-05	1,93E-05	4,71E-05
Uabs (Co)	1,40E-06	2,37E-06	9,23E-07	8,68E-07	1,01E-06	1,05E-06	2,52E-06
Urel (%)	5,22%	5,43%	5,48%	5,46%	5,43%	5,36%	5,28%
Ni	7,08E-04	9,40E-04	4,82E-04	1,61E-04	1,95E-04	1,83E-04	3,02E-04
Uabs (Ni)	-	-	-	7,07E-05	9,45E-05	-	-
Urel (%)	-	-	-	44,00%	48,58%	-	-
Sb	1,51E-04	1,58E-04	1,07E-04	1,81E-04	1,79E-04	2,06E-04	2,40E-04
Uabs (Sb)	1,68E-05	1,41E-05	6,58E-06	1,09E-05	1,08E-05	1,24E-05	1,44E-05
Urel (%)	11,11%	8,92%	6,15%	6,01%	6,02%	6,00%	5,99%

Tabelle 9.3: Elementkonzentrationen in Bl67 VS_{oben,4}-Bl67 VS_{oben,1} in ppm_w

Bez.	Bl67 VS04'	Bl67 VS03'	Bl67 VS02'	Bl67 VS01'
Ingoth. (mm)	183,55	195,39	207,24	219,08
	c(ppm _w)			
Sc	1,51E-06	1,32E-06	1,01E-06	2,29E-06
Uabs (Sc)	6,38E-08	1,27E-07	1,35E-07	-
Urel(%)	4,22%	9,63%	13,35%	-
Cr	1,06E-02	1,55E-02	7,52E-03	1,94E-02
Uabs (Cr)	5,23E-04	1,93E-03	3,67E-04	1,11E-03
Urel(%)	4,96%	5,96%	4,96%	5,89%
Fe	7,32E-03	7,75E-03	8,81E-03	1,89E-02
Uabs (Fe)	8,86E-04	7,92E-04	1,02E-03	1,42E-03
Urel(%)	12,10%	10,21%	11,59%	7,50%
Co	2,90E-05	7,68E-05	1,15E-04	1,58E-04
Uabs (Co)	1,53E-06	4,11E-06	5,98E-06	8,21E-06
Urel(%)	5,28%	5,35%	5,21%	5,21%
Ni	3,11E-04	1,89E-04	3,12E-04	5,65E-04
Uabs (Ni)	-	5,23E-05	-	-
Urel(%)	-	27,64%	-	-
Sb	2,01E-05	3,82E-04	2,43E-05	2,14E-03
Uabs(Sb)	-	2,24E-05	-	1,11E-04
Urel(%)	-	5,85%	-	5,21%

Tabelle 9.4: Elementkonzentrationen in BI67 HS1-9 in ppm_w

Bez.	BI67 HS1	BI67 HS2	BI67 HS3	BI67 HS4	BI67 HS5	BI67 HS6	BI67 HS7	BI67 HS8	BI67 HS9
Ingoth. (mm)	5,5	16,35	27,55	39,1	50,35	61,5	73	84,4	95,25
	c (ppm _w)								
Sc	2,94E-06	1,56E-06	2,14E-06	2,86E-06	4,55E-06	3,34E-06	3,80E-06	1,89E-06	2,96E-06
Uabs (Sc)	-	2,32E-07	2,18E-07	2,60E-07	2,85E-07	2,24E-07	2,35E-07	3,73E-07	2,42E-07
Urel(%)	-	14,88%	10,19%	9,08%	6,26%	6,70%	6,18%	19,80%	8,17%
Cr	3,7E-02	1,6E-02	4,72E-03	1,99E-03	4,7E-03	8,4E-03	1,05E-02	3,21E-02	1,01E-02
Uabs (Cr)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Urel(%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	4,63E-02	1,52E-02	4,03E-03	5,60E-03	8,59E-03	1,24E-02	4,68E-03	6,53E-03	1,22E-02
Uabs (Fe)	2,56E-03	1,41E-03	7,85E-04	-	1,04E-03	1,14E-03	-	9,44E-04	8,78E-04
Urel(%)	5,53%	9,28%	19,46%	-	12,13%	9,20%	-	14,44%	7,19%
Co	8,89E-04	5,79E-04	2,69E-04	1,57E-04	8,45E-05	3,59E-05	2,67E-05	1,22E-04	1,91E-05
Uabs (Co)	3,97E-05	3,01E-05	1,41E-05	8,17E-06	4,44E-06	1,89E-06	1,41E-06	6,61E-06	1,03E-06
Urel(%)	4,47%	5,19%	5,23%	5,20%	5,25%	5,26%	5,28%	5,41%	5,36%
Ni	7,80E-03	2,01E+01	3,66E-03	4,00E-03	2,45E-03	4,20E-03	3,69E-03	8,89E-03	4,68E-03
Uabs (Ni)	2,10E-03	2,95E-01	1,05E-03	1,06E-03	1,03E-03	1,13E-03	-	-	-
Urel(%)	26,85%	1,47%	28,60%	26,44%	41,84%	26,94%	-	-	-
Sb	1,15E-01	1,75E-02	3,82E-02	4,91E-02	3,89E-02	1,15E-05	1,24E-05	8,66E-02	1,20E-05
Uabs (Sb)	6,93E-03	-	1,69E-03	2,17E-03	1,72E-03	-	-	3,95E-03	-
Urel(%)	6,02%	-	4,42%	4,42%	4,42%	-	-	4,56%	-

Tabelle 9.5: Elementkonzentrationen in Bl67 VS_{unten}, 1-Bl67 VS_{unten} 8 in a/cm³

Bez.	Bl67 VSu1	Bl67 VSu2	Bl67 VSu3	Bl67 VSu4	Bl67 VSu5	Bl67 VSu6	Bl67 VSu7	Bl67 VSu8
Ingoth. (mm)	5,92	17,76	29,61	41,45	53,29	65,13	76,97	88,82
	c (a/cm ³)							
Sc	1,95E+10	2,24E+10	8,06E+10	1,18E+10	1,23E+10	1,80E+10	1,53E+10	1,21E+10
Uabs (Sc)	3,57E+09	3,29E+09	-	2,28E+09	2,36E+09	2,98E+09	2,70E+09	2,38E+09
Urel(%)	18,32%	14,64%	-	19,31%	19,18%	16,61%	17,65%	19,56%
Cr	1,51E+14	2,15E+14	1,43E+14	1,25E+14	1,20E+14	1,51E+14	1,71E+14	1,50E+14
Uabs (Cr)	7,86E+12	1,14E+13	7,82E+12	6,77E+12	6,62E+12	7,94E+12	9,30E+12	7,75E+12
Urel(%)	5,19%	5,32%	5,46%	5,41%	5,51%	5,28%	5,44%	5,17%
Fe	2,35E+14	1,61E+14	6,63E+13	1,14E+14	4,58E+13	9,65E+13	8,92E+13	1,20E+14
Uabs (Fe)	1,56E+13	1,38E+13	9,16E+12	1,17E+13	7,86E+12	1,12E+13	7,06E+12	1,03E+13
Urel(%)	6,61%	8,59%	13,81%	10,23%	17,18%	11,58%	7,91%	8,57%
Co	7,43E+12	5,40E+12	2,95E+12	2,25E+12	1,13E+12	7,37E+11	6,26E+11	5,70E+11
Uabs (Co)	3,75E+11	2,82E+11	1,56E+11	1,18E+11	5,96E+10	3,79E+10	3,35E+10	2,95E+10
Urel(%)	5,04%	5,23%	5,24%	5,25%	5,28%	5,15%	5,35%	5,16%
Ni	2,84E+13	2,44E+13	8,58E+13	2,05E+13	2,43E+13	1,18E+13	1,02E+13	7,79E+12
Uabs (Ni)	6,94E+12	3,71E+12	-	2,92E+12	4,49E+12	4,14E+12	4,11E+12	2,30E+12
Urel(%)	24,48%	15,23%	-	14,22%	18,49%	35,21%	40,25%	29,48%
Sb	1,06E+11	1,10E+12	6,43E+11	1,15E+12	1,20E+12	1,55E+11	1,44E+12	1,69E+11
Uabs (Sb)	-	7,53E+10	-	7,84E+10	8,05E+10	-	9,50E+10	-
Urel(%)	-	6,86%	-	6,82%	6,69%	-	6,61%	-

Tabelle 9.6: Elementkonzentrationen in Bl67 VS_{unten}9-Bl67 VS_{oben}5' in a/cm³

Bez.	Bl67 VSu9	Bl67 VSX	Bl67 VS09'	Bl67 VS08'	Bl67 VS07'	Bl67 VS06'	Bl67 VS05'
Ingoth. (mm)	101	112,5	124,34	136,18	148,03	159,87	171,71
	c(a/cm ³)						
Sc	5,93E+10	5,32E+14	1,49E+10	1,37E+10	2,52E+10	2,64E+10	4,45E+10
Uabs (Sc)	-	-	-	2,53E+09	3,84E+09	3,70E+09	3,67E+09
Urel (%)	-	-	-	18,40%	15,24%	14,00%	8,24%
Cr	2,03E+15	2,52E+15	4,50E+14	1,97E+14	4,25E+14	3,37E+14	3,07E+14
Uabs (Cr)	-	-	2,71E+13	1,20E+13	2,53E+13	2,05E+13	1,83E+13
Urel (%)	-	-	6,03%	6,11%	5,95%	6,07%	5,98%
Fe	4,32E+14	4,97E+14	9,08E+13	7,79E+13	8,66E+13	1,29E+14	1,39E+14
Uabs (Fe)	6,29E+12	-	1,76E+13	1,19E+13	1,31E+13	1,67E+13	1,52E+13
Urel (%)	1,46%	-	19,43%	15,26%	15,13%	12,96%	10,90%
Co	6,40E+11	1,04E+11	4,01E+11	3,79E+11	4,40E+11	4,61E+11	1,12E+11
Uabs (Co)	3,34E+10	5,65E+10	2,20E+10	2,07E+10	2,40E+10	2,50E+10	6,01E+10
Urel (%)	5,22%	5,43%	5,48%	5,46%	5,46%	5,43%	5,36%
Ni	1,69E+13	2,25E+13	1,15E+13	3,85E+12	4,65E+12	4,38E+12	7,22E+12
Uabs (Ni)	-	-	-	1,69E+12	2,26E+12	-	-
Urel (%)	-	-	-	44,00%	48,58%	-	-
Sb	1,74E+12	1,82E+12	1,23E+12	2,09E+12	2,06E+12	2,38E+12	2,77E+12
Uabs (Sb)	1,94E+11	1,62E+11	7,59E+10	1,26E+11	1,24E+11	1,43E+11	1,66E+11
Urel (%)	11,11%	8,92%	6,15%	6,01%	6,02%	6,00%	5,99%

Tabelle 9.7: Elementkonzentrationen in Bl67 VS_{oben,4'}-Bl67 VS_{oben,1'} in a/cm³

Bez.	Bl67 VSo4'	Bl67 VSo3'	Bl67 VSo2'	Bl67 VSo1'
Ingoth. (mm)	183,55	195,39	207,24	219,08
	c(a/cm ³)			
Sc	4,73E+10	4,11E+10	3,16E+10	7,15E+10
Uabs (Sc)	1,99E+09	3,96E+09	4,22E+09	-
Urel(%)	4,22%	9,63%	13,35%	-
Cr	2,90E+14	4,18E+14	2,03E+14	5,25E+14
Uabs (Cr)	-	2,49E+13	-	3,09E+13
Urel(%)	-	5,96%	-	5,89%
Fe	1,84E+14	1,95E+14	2,21E+14	4,75E+14
Uabs (Fe)	2,23E+13	1,99E+13	2,57E+13	3,57E+13
Urel(%)	12,10%	10,21%	11,59%	7,50%
Co	6,90E+11	1,83E+12	2,73E+12	3,75E+12
Uabs (Co)	3,64E+10	9,78E+10	1,42E+11	1,96E+11
Urel(%)	5,28%	5,35%	5,21%	5,21%
Ni	7,44E+12	4,53E+12	7,46E+12	1,35E+13
Uabs (Ni)	-	1,25E+12	-	-
Urel(%)	-	27,64%	-	-
Sb	2,31E+11	4,41E+12	2,80E+11	2,47E+13
Uabs(Sb)	-	2,58E+11	1,18E+10	1,29E+12
Urel(%)	-	5,85%	4,22%	5,21%

Tabelle 9.8: Elementkonzentrationen in BI67 HS1-9 in a/cm³

Bez.	BI67 HS1	BI67 HS2	BI67 HS3	BI67 HS4	BI67 HS5	BI67 HS6	BI67 HS7	BI67 HS8	BI67 HS9
Ingoth. (mm)	5,5	16,35	27,55	39,1	50,35	61,5	73	84,4	95,25
	c (a/cm ³)								
Sc	9,19E+10	4,88E+10	6,68E+10	8,95E+10	1,42E+11	1,04E+11	1,19E+11	5,89E+10	9,25E+10
Uabs (Sc)	-	7,26E+09	6,81E+09	8,12E+09	8,89E+09	7,00E+09	7,35E+09	1,17E+10	7,56E+09
Urel(%)	-	14,88%	10,19%	9,08%	6,26%	6,70%	6,18%	19,80%	8,17%
Cr	9,89E+14	4,37E+14	1,27E+14	5,37E+13	1,27E+14	2,28E+14	2,83E+14	8,65E+14	2,73E+14
Uabs (Cr)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Urel(%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	1,16E+15	3,83E+14	1,01E+14	1,41E+14	2,16E+14	3,13E+14	1,18E+14	1,64E+14	3,07E+14
Uabs (Fe)	6,44E+13	3,55E+13	1,97E+13	-	2,62E+13	2,88E+13	-	2,37E+13	2,21E+13
Urel(%)	5,53%	9,28%	19,46%	-	12,13%	9,20%	-	14,44%	7,19%
Co	2,12E+13	1,38E+13	6,42E+12	3,74E+12	2,01E+12	8,55E+11	6,35E+11	2,91E+12	4,56E+11
Uabs (Co)	9,47E+11	7,16E+11	3,36E+11	1,95E+11	1,06E+10	4,50E+10	3,35E+10	1,57E+11	2,44E+10
Urel(%)	4,47%	5,19%	5,23%	5,20%	5,25%	5,26%	5,28%	5,41%	5,36%
Ni	1,87E+14	4,80E+17	8,75E+13	9,58E+13	5,87E+13	1,00E+14	8,82E+13	2,13E+14	1,12E+14
Uabs (Ni)	5,01E+13	7,06E+15	2,50E+13	2,53E+13	2,45E+13	2,71E+13	-	-	-
Urel(%)	26,85%	1,47%	28,60%	26,44%	41,84%	26,94%	-	-	-
Sb	1,33E+15	2,02E+14	4,41E+14	5,67E+14	4,48E+14	1,33E+11	1,43E+11	9,99E+14	1,38E+11
Uabs (Sb)	8,00E+13	-	1,95E+13	2,50E+13	1,98E+13	-	-	4,56E+13	-
Urel(%)	6,02%	-	4,42%	4,42%	4,42%	-	-	4,56%	-

Tabelle 9.9: Elementkonzentrationen in BI68 VS_{unter,1}-BI68 VSX in ppm_w

Bez.	BI68 VSu1	BI68 VSu2	BI68 VSu3	BI68 VSu4	BI68 VSu5	BI68 VSX
Ingoth. (mm)	6	17,8	29,3	40,55	51,8	61,9
	c(ppm _w)					
Sc	4,62E-07	1,56E-06	8,83E-07	7,31E-07	6,66E-07	5,63E-07
Uabs (Sc)	8,85E-08	7,28E-08	5,99E-08	6,14E-08	5,50E-08	6,29E-08
Urel(%)	19,15%	4,68%	6,79%	8,40%	8,27%	11,17%
Cr	7,48E-04	1,29E-03	3,34E-04	3,20E-04	6,99E-04	2,01E-04
Uabs (Cr)	3,87E-05	6,58E-05	1,76E-05	1,80E-05	3,53E-05	1,30E-05
Urel(%)	5,18%	5,12%	5,28%	5,61%	5,05%	6,47%
Fe	1,07E-02	2,42E-03	2,19E-03	1,15E-03	7,47E-04	1,12E-03
Uabs (Fe)	4,84E-04	2,34E-04	2,59E-04	2,74E-04	2,72E-04	2,80E-04
Urel(%)	4,52%	9,67%	11,86%	23,83%	36,43%	25,00%
Co	4,83E-04	3,19E-04	2,79E-04	1,63E-04	1,33E-04	1,02E-04
Uabs (Co)	1,44E-05	1,06E-05	8,35E-06	5,43E-06	4,00E-06	3,07E-06
Urel(%)	2,99%	3,31%	2,99%	3,32%	3,00%	3,02%
Sb	6,71E-06	5,88E-06	3,25E-06	2,86E-06	3,15E-06	4,71E-06
Uabs(Sb)	-	4,42E-07	3,17E-07	2,88E-07	2,90E-07	4,36E-07
Urel(%)	-	7,52%	9,77%	10,07%	9,20%	9,26%

Tabelle 9.10: Elementkonzentrationen in Bl68 VS_{oben,5}-Bl68 VS_{oben,1} in ppm_w

Bez.	Bl68 VS05'	Bl68 VS04'	Bl68 VS03'	Bl68 VS02'	Bl68 VS01'
Ingoth. (mm)	71,95	83,3	94,6	105,7	116,75
	c (ppm _w)				
Sc	5,46E-07	7,38E-07	7,36E-07	1,00E-06	1,47E-06
Uabs (Sc)	7,24E-08	3,97E-08	6,16E-08	1,21E-07	1,76E-07
Urel(%)	13,25%	5,38%	8,37%	12,03%	11,98%
Cr	1,70E-04	2,86E-03	7,42E-04	9,07E-04	1,69E-02
Uabs (Cr)	1,21E-05	1,46E-04	3,82E-05	4,70E-05	8,26E-04
Urel(%)	7,13%	5,10%	5,14%	5,19%	4,89%
Fe	9,66E-04	1,66E-03	1,29E-03	1,89E-03	8,58E-03
Uabs (Fe)	2,42E-04	4,16E-04	2,11E-04	4,73E-04	5,47E-04
Urel(%)	25,00%	25,00%	16,34%	25,00%	6,37%
Co	8,53E-05	9,20E-05	2,09E-04	7,03E-04	1,53E-03
Uabs (Co)	2,91E-06	3,07E-06	6,93E-06	2,10E-05	4,57E-05
Urel(%)	3,41%	3,33%	3,31%	2,98%	2,98%
Sb	3,55E-06	7,69E-06	6,42E-06	1,05E-05	3,26E-05
Uabs (Sb)	4,54E-07	-	4,34E-07	6,82E-07	1,94E-05
Urel(%)	12,78%	-	6,76%	6,52%	59,41%

Tabelle 9.11: Elementkonzentrationen in Bi68 HS1-7 in ppm_w

Bez.	Bi68 HS1	Bi68 HS2	Bi68 HS3	Bi68 HS4	Bi68 HS5	Bi68 HS6	Bi68 HS7
Ingoth. (mm)	6,15	19,05	31,45	44,55	57,8	71,35	84,35
	c (ppm _w)						
Sc	8,61E-07	5,69E-07	8,97E-07	4,09E-07	5,11E-07	3,52E-07	1,00E-07
Uabs (Sc)	1,05E-07	-	6,66E-08	5,10E-08	4,53E-08	2,48E-08	-
Urel(%)	12,16%	-	7,42%	12,48%	8,87%	7,04%	-
Cr	5,50E-04	4,87E-04	3,19E-04	2,64E-04	2,39E-04	4,38E-04	5,19E-04
Uabs (Cr)	2,96E-05	2,75E-05	1,74E-05	1,54E-05	1,29E-05	2,25E-05	2,83E-05
Urel(%)	5,38%	5,66%	5,47%	5,84%	5,38%	5,13%	5,45%
Fe	2,72E-02	7,41E-03	9,15E-04	1,09E-03	8,65E-04	1,11E-03	1,36E-03
Uabs (Fe)	9,25E-04	4,68E-04	1,74E-04	-	-	-	1,65E-04
Urel(%)	3,40%	6,32%	19,03%	-	-	-	12,15%
Co	8,25E-04	4,90E-04	2,84E-04	1,67E-04	1,53E-04	1,02E-04	1,09E-04
Uabs (Co)	2,72E-05	1,63E-05	8,48E-06	5,01E-06	4,58E-06	3,07E-06	3,62E-06
Urel(%)	3,30%	3,32%	2,99%	3,00%	3,00%	3,01%	3,33%
Sb	2,32E-06	3,63E-06	5,52E-06	3,03E-06	1,25E-06	2,68E-06	6,32E-06
Uabs(Sb)	-	-	-	1,04E-06	-	-	1,01E-06
Urel(%)	-	-	-	34,16%	-	-	16,00%

Tabelle 9.12: Elementkonzentrationen in Bl68 VS_{unten,1}-Bl68 VSX in a/cm³

Bez.	Bl68 VSu1	Bl68 VSu2	Bl68 VSu3	Bl68 VSu4	Bl68 VSu5	Bl68 VSX
Ingoth. (mm)	6	17,8	29,3	40,55	51,8	61,9
	c (a/cm ³)					
Sc	1,44E+10	4,86E+10	2,76E+10	2,28E+10	2,08E+10	1,76E+10
Uabs (Sc)	2,77E+09	2,27E+09	1,87E+09	1,92E+09	1,72E+09	1,96E+09
Urel(%)	19,15%	4,68%	6,79%	8,40%	8,27%	11,17%
Cr	2,02E+13	3,47E+13	9,03E+12	8,65E+12	1,89E+13	5,42E+12
Uabs (Cr)	1,05E+12	1,78E+12	4,76E+11	4,86E+11	9,54E+11	3,51E+11
Urel(%)	5,18%	5,12%	5,28%	5,61%	5,05%	6,47%
Fe	2,69E+14	6,09E+13	5,50E+13	2,89E+13	1,88E+13	2,82E+13
Uabs (Fe)	1,22E+13	5,89E+12	6,52E+12	6,88E+12	6,84E+12	7,05E+12
Urel(%)	4,52%	9,67%	11,86%	23,83%	36,43%	25,00%
Co	1,15E+13	7,61E+12	6,65E+12	3,89E+12	3,17E+12	2,42E+12
Uabs (Co)	3,43E+11	2,52E+11	1,99E+11	1,29E+11	9,53E+10	7,31E+10
Urel(%)	2,99%	3,31%	2,99%	3,32%	3,00%	3,02%
Sb	7,74E+10	6,78E+10	3,75E+10	3,29E+10	3,64E+10	5,43E+10
Uabs(Sb)	-	5,09E+09	3,66E+09	3,32E+09	3,35E+09	5,03E+09
Urel(%)	-	7,52%	9,77%	10,07%	9,20%	9,26%

Tabelle 9.13: Elementkonzentrationen in Bl68 VS_{oben,5'}-Bl68 VS_{oben,1'} in a/cm³

Ingoth. (mm)	Bl68 VS05'	Bl68 VS04'	Bl68 VS03'	Bl68 VS02'	Bl68 VS01'
	71,95	83,3	94,6	105,7	116,75
	c (a/cm³)				
Sc	1,71E+10	2,30E+10	2,30E+10	3,14E+10	4,59E+10
Uabs (Sc)	2,26E+09	1,24E+09	1,92E+09	3,77E+09	5,49E+09
Urel(%)	13,25%	5,38%	8,37%	12,03%	11,98%
Cr	4,60E+12	7,74E+13	2,00E+13	2,45E+13	4,56E+14
Uabs (Cr)	3,28E+11	3,95E+12	1,03E+12	1,27E+12	2,23E+13
Urel(%)	7,13%	5,10%	5,14%	5,19%	4,89%
Fe	2,43E+13	4,18E+13	3,25E+13	4,76E+13	2,16E+14
Uabs (Fe)	6,07E+12	1,05E+13	5,32E+12	1,19E+13	1,37E+13
Urel(%)	25,00%	25,00%	16,34%	25,00%	6,37%
Co	2,03E+12	2,19E+12	4,99E+12	1,68E+13	3,66E+13
Uabs (Co)	6,93E+10	7,31E+10	1,65E+11	5,00E+11	1,09E+12
Urel(%)	3,41%	3,33%	3,31%	2,98%	2,98%
Sb	4,09E+10	8,87E+10	7,41E+10	1,21E+11	3,76E+11
Uabs (Sb)	5,23E+09	-	5,01E+09	7,86E+09	2,24E+11
Urel(%)	12,78%	-	6,76%	6,52%	59,41%

Tabelle 9.14: Elementkonzentrationen in B168 HS1-7 in a/cm³

Bez.	B168 HS1	B168 HS2	B168 HS3	B168 HS4	B168 HS5	B168 HS6	B168 HS7
Ingoth. (mm)	6,15	19,05	31,45	44,55	57,8	71,35	84,35
	c (a/cm ³)						
Sc	2,69E+10	1,78E+10	2,80E+10	1,28E+10	1,60E+10	1,10E+10	3,13E+09
Uabs (Sc)	3,27E+09	-	2,08E+09	1,59E+09	1,42E+09	7,74E+08	-
Urel(%)	12,16%	-	7,42%	12,48%	8,87%	7,04%	-
Cr	1,49E+13	1,31E+13	8,61E+12	7,14E+12	6,46E+12	1,18E+13	1,40E+13
Uabs (Cr)	7,99E+11	7,44E+11	4,71E+11	4,17E+11	3,47E+11	6,06E+11	7,64E+11
Urel(%)	5,38%	5,66%	5,47%	5,84%	5,38%	5,13%	5,45%
Fe	6,84E+14	1,86E+14	2,30E+13	2,73E+13	2,17E+13	2,80E+13	3,42E+13
Uabs (Fe)	2,32E+13	1,18E+13	4,38E+12	-	-	-	4,15E+12
Urel(%)	3,40%	6,32%	19,03%	-	-	-	12,15%
Co	1,96E+13	1,17E+13	6,76E+12	3,98E+12	3,64E+12	2,43E+12	2,59E+12
Uabs (Co)	6,49E+11	3,88E+11	2,02E+11	1,19E+11	1,09E+11	7,31E+10	8,62E+10
Urel(%)	3,30%	3,32%	2,99%	3,00%	3,00%	3,01%	3,33%
Sb	2,68E+10	4,18E+10	6,36E+10	3,50E+10	1,44E+10	3,09E+10	7,29E+10
Uabs(Sb)	-	-	-	1,20E+10	-	-	1,17E+10
Urel(%)	-	-	-	34,16%	-	-	16,00%

Tabelle 9.15: Elementkonzentrationen in BI73 VS_{unten}1-BI73 VS_{unten}8 in ppm_w

Bez.	BI73 VSu1	BI73 VSu2	BI73 VSu3	BI73 VSu4	BI73 VSu5	BI73 VSu6	BI73 VSu7	BI73 VSu8
Ingoth. (mm)	5,65	11,3	28,2	39,7	51,05	62,05	73,4	85,15
	c(ppm _w)							
Sc	6,37E-06	1,15E-06	9,80E-07	7,07E-07	9,47E-07	1,05E-06	9,76E-07	8,51E-07
Uabs (Sc)	2,72E-07	-	-	-	9,54E-08	8,92E-08	1,03E-07	1,24E-07
Urel(%)	4,28%	-	-	-	10,07%	8,52%	10,54%	14,57%
Cr	3,90E-03	3,61E-03	3,16E-03	5,60E-03	4,75E-03	2,38E-03	4,86E-03	3,39E-03
Uabs (Cr)	-	-	-	2,77E-04	2,43E-04	1,28E-04	2,43E-04	-
Urel(%)	-	-	-	4,95%	5,12%	5,41%	4,99%	-
Fe	1,77E-02	8,29E-03	3,94E-03	8,40E-03	1,06E-02	2,82E-03	3,17E-03	2,51E-03
Uabs (Fe)	8,98E-04	6,39E-04	5,35E-04	4,68E-04	4,55E-04	3,01E-04	2,81E-04	3,19E-04
Urel(%)	5,07%	7,71%	13,56%	5,56%	4,31%	10,68%	8,87%	12,74%
Co	6,26E-04	6,25E-04	3,80E-04	2,21E-04	1,10E-04	4,91E-05	2,33E-05	1,61 E-05
Uabs (Co)	1,89E-05	2,05E-05	1,15E-05	6,69E-06	3,63E-06	1,65E-06	7,37E-07	5,83E-07
Urel(%)	3,03%	3,28%	3,03%	3,03%	3,31%	3,35%	3,17%	3,62%
Ni	3,39E-03	1,78E-03	1,26E-03	1,80E-03	2,02E-03	1,05E-03	1,52E-03	2,28E-03
Uabs (Ni)	-	6,23E-04	5,80E-04	4,27E-04	1,88E-04	3,71E-04	-	-
Urel(%)	-	35,05%	46,06%	23,71%	9,33%	35,23%	-	-
Sb	5,79E-08	2,68E-05	8,93E-06	8,30E-06	3,46E-05	3,75E-05	7,38E-06	4,31E-05
Uabs (Sb)	-	2,76E-06	-	-	2,37E-06	2,36E-06	-	2,53E-06
Urel(%)	-	10,32%	-	-	6,85%	6,30%	-	5,87%

Tabelle 9.16: Elementkonzentrationen in BI73 VS_{unten}, 9-BI73 VS_{oben}5' in ppm_w

Bez.	BI73 VSu9	BI73 VSX	BI73 VS09'	BI73 VS08'	BI73 VS07'	BI73 VS06'	BI73 VS05'
Ingoth. (mm)	96,35	105,85	115,7	127,1	138,5	149,6	160,6
	c (ppm _w)						
Sc	1,25E-06	2,24E-06	4,75E-07	1,08E-06	1,11E-06	5,61E-07	5,93E-07
Uabs (Sc)	1,91E-07	-	-	9,66E-08	-	1,20E-07	9,02E-08
Urel(%)	15,32%	-	-	8,97%	-	21,42%	15,22%
Cr	3,93E-03	2,29E-01	4,46E-03	6,24E-03	1,92E-02	6,24E-03	6,31E-03
Uabs (Cr)	-	-	-	3,30E-04	1,03E-03	-	3,33E-04
Urel(%)	-	-	-	5,29%	5,34%	-	5,27%
Fe	6,91E-03	6,99E-02	6,41E-03	5,55E-03	1,42E-02	7,30E-03	1,16E-02
Uabs (Fe)	5,54E-04	-	2,70E-04	7,34E-04	7,70E-04	9,85E-04	7,57E-04
Urel(%)	8,01%	-	4,21%	13,21%	5,43%	13,50%	6,50%
Co	4,03E-05	1,92E-05	1,24E-05	1,18E-05	3,04E-05	9,56E-06	2,03E-05
Uabs (Co)	1,26E-06	6,35E-07	1,17E-06	4,58E-07	9,83E-07	4,35E-07	7,21E-07
Urel(%)	3,14%	3,30%	9,41%	3,89%	3,24%	4,55%	3,56%
Ni	2,02E-03	1,05E-02	2,20E-03	2,29E-03	3,10E-03	3,19E-03	1,05E-03
Uabs (Ni)	8,23E-04	-	-	-	-	-	2,21E-04
Urel(%)	40,64%	-	-	-	-	-	20,99%
Sb	8,52E-06	4,16E-05	6,23E-06	4,92E-05	5,57E-05	1,18E-05	6,99E-05
Uabs (Sb)	-	-	-	3,53E-06	8,06E-06	-	3,68E-06
Urel(%)	-	-	-	7,18%	14,46%	-	5,27%

Tabelle 9.17: Elementkonzentrationen in BI73 VS_{oben,4'}-BI73 VS_{oben,1'} in ppm_w

Bez.	BI73 VS04'	BI73 VS03'	BI73 VS02'	BI73 VS01'
Ingoth. (mm)	171,9	183,3	195	206,4
	c(ppm _w)			
Sc	6,69E-07	8,30E-07	1,23E-06	5,77E-07
Uabs (Sc)	9,23E-08	-	1,72E-07	-
Urel(%)	13,80%	-	13,91%	-
Cr	5,67E-03	3,09E-02	3,24E-03	1,40E-02
Uabs (Cr)	3,04E-04	1,64E-03	1,25E-04	7,13E-04
Urel(%)	5,36%	5,32%	3,87%	5,10%
Fe	9,07E-03	2,06E-02	4,75E-03	3,10E-02
Uabs (Fe)	9,15E-04	8,79E-04	4,13E-05	1,29E-03
Urel(%)	10,09%	4,27%	0,00%	4,17%
Co	2,91E-05	7,31E-05	1,64E-03	1,67E-04
Uabs (Co)	9,88E-07	2,22E-06	3,47E-05	5,32E-06
Urel(%)	3,39%	3,04%	2,12%	3,19%
Ni	2,39E-03	4,01E-03	1,87E-03	2,18E-03
Uabs (Ni)	-	-	-	-
Urel(%)	-	-	-	-
Sb	8,44E-05	1,46E-05	1,21E-05	1,91E-04
Uabs(Sb)	4,69E-06	-	-	7,76E-05
Urel(%)	5,56%	-	-	40,69%

Tabelle 9.19: Elementkonzentrationen in BI73 VS_{unten}-1-BI73 VS_{unten}8 in a/cm³

Bez.	BI73 VSu1	BI73 VSu2	BI73 VSu3	BI73 VSu4	BI73 VSu5	BI73 VSu6	BI73 VSu7	BI73 VSu8
Ingoth. (mm)	5,65	11,3	28,2	39,7	51,05	62,05	73,4	85,15
	c (a/cm ³)							
Sc	1,99E+11	3,61E+10	3,06E+10	2,21E+10	2,96E+10	3,27E+10	3,05E+10	2,66E+10
Uabs (Sc)	8,50E+09	-	-	-	2,98E+09	2,79E+09	3,21E+09	3,87E+09
Urel(%)	4,28%	-	-	-	10,07%	8,52%	10,54%	14,57%
Cr	1,05E+14	9,74E+13	8,53E+13	1,51E+14	1,28E+14	6,42E+13	1,31E+14	9,15E+13
Uabs (Cr)	-	-	-	7,49E+12	6,56E+12	3,47E+12	6,56E+12	-
Urel(%)	-	-	-	4,95%	5,12%	5,41%	4,99%	-
Fe	4,45E+14	2,08E+14	9,92E+13	2,11E+14	2,66E+14	7,10E+13	7,97E+13	6,30E+13
Uabs (Fe)	2,26E+13	1,61E+13	1,35E+13	1,18E+13	1,14E+13	7,58E+12	7,06E+12	8,03E+12
Urel(%)	5,07%	7,71%	13,56%	5,56%	4,31%	10,68%	8,87%	12,74%
Co	1,49E+13	1,49E+13	9,04E+12	5,25E+12	2,61E+12	1,17E+12	5,53E+11	3,83E+11
Uabs (Co)	1,90E+11	2,33E+11	1,16E+11	6,79E+10	4,24E+10	2,00E+10	8,78E+09	8,38E+09
Urel(%)	1,27%	1,57%	1,28%	1,29%	1,62%	1,72%	1,59%	2,19%
Ni	8,10E+13	4,25E+13	3,02E+13	4,31E+13	4,83E+13	2,52E+13	3,64E+13	5,45E+13
Uabs (Ni)	-	1,49E+13	1,39E+13	1,02E+13	4,50E+12	8,88E+12	-	-
Urel(%)	-	35,05%	46,06%	23,71%	9,33%	35,23%	-	-
Sb	6,68E+08	3,09E+11	1,03E+11	9,57E+10	3,99E+11	4,33E+11	8,51E+10	4,98E+11
Uabs (Sb)	-	3,19E+10	-	-	2,74E+10	2,73E+10	-	2,92E+10
Urel(%)	-	10,32%	-	-	6,85%	6,30%	-	5,87%

Tabelle 9.20: Elementkonzentrationen in BI73 VS_{unten}9-BI73 VS_{oben}5' in a/cm³

Bez.	BI73 VSu9	BI73 VSX	BI73 VSo9'	BI73 VSo8'	BI73 VSo7'	BI73 VSo6'	BI73 VSo5'
Ingoth. (mm)	96,35	105,85	115,7	127,1	138,5	149,6	160,6
	c (a/cm ³)						
Sc	3,90E+10	7,01E+10	1,48E+10	3,37E+10	3,47E+10	1,75E+10	1,85E+10
Uabs (Sc)	5,97E+09	-	-	3,02E+09	-	3,75E+09	2,82E+09
Urel(%)	15,32%	-	-	8,97%	-	21,42%	15,22%
Cr	1,06E+14	6,19E+15	1,20E+14	1,69E+14	5,19E+14	1,69E+14	1,70E+14
Uabs (Cr)	-	-	-	8,92E+12	2,77E+13	-	8,98E+12
Urel(%)	-	-	-	5,29%	5,34%	-	5,27%
Fe	1,74E+14	1,76E+15	1,61E+14	1,40E+14	3,57E+14	1,83E+14	2,93E+14
Uabs (Fe)	1,39E+13	-	6,79E+12	1,84E+13	1,94E+13	2,48E+13	1,90E+13
Urel(%)	8,01%	-	4,21%	13,21%	5,43%	13,50%	6,50%
Co	9,58E+11	4,57E+11	2,95E+11	2,79E+11	7,22E+11	2,27E+11	4,82E+11
Uabs (Co)	1,46E+10	8,95E+09	4,85E+09	1,59E+10	3,77E+10	1,40E+10	2,64E+10
Urel(%)	1,52%	1,96%	1,64%	5,69%	5,22%	6,16%	5,47%
Ni	4,84E+13	2,52E+14	5,27E+13	5,48E+13	7,42E+13	7,64E+13	2,52E+13
Uabs (Ni)	1,97E+13	-	-	-	-	-	5,29E+12
Urel(%)	40,64%	-	-	-	-	-	20,99%
Sb	9,82E+10	4,79E+11	7,19E+10	5,67E+11	6,42E+11	1,36E+11	8,06E+11
Uabs (Sb)	-	-	-	4,07E+10	9,29E+10	-	4,25E+10
Urel(%)	-	-	-	7,18%	14,46%	-	5,27%

Tabelle 9.21: Elementkonzentrationen in BI73 VS_{oben,4'}-BI73 VS_{oben,1'} in a/cm³

Bez.	BI73 VS04'	BI73 VS03'	BI73 VS02'	BI73 VS01'
Ingoth. (mm)	171,9	183,3	195	206,4
	c (a/cm ³)			
Sc	2,09E+10	2,59E+10	3,86E+10	1,80E+10
Uabs (Sc)	2,88E+09	-	5,36E+09	-
Urel(%)	13,80%	-	13,91%	-
Cr	1,53E+14	8,34E+14	8,74E+13	3,78E+14
Uabs (Cr)	8,21E+12	4,44E+13	3,38E+12	1,93E+13
Urel(%)	5,36%	5,32%	3,87%	5,10%
Fe	2,28E+14	5,18E+14	1,19E+14	7,79E+14
Uabs (Fe)	2,30E+13	2,21E+13	1,04E+12	3,25E+13
Urel(%)	10,09%	4,27%	0,87%	4,17%
Co	6,92E+11	1,74E+12	3,89E+13	3,97E+12
Uabs (Co)	3,71E+10	8,86E+10	1,41E+12	2,08E+11
Urel(%)	5,36%	5,10%	3,63%	5,23%
Ni	5,72E+13	9,60E+13	4,49E+13	5,22E+13
Uabs (Ni)	-	-	-	-
Urel(%)	-	-	-	-
Sb	9,74E+11	1,68E+11	1,39E+11	2,20E+12
Uabs(Sb)	5,41E+10	-	-	8,95E+11
Urel(%)	5,56%	-	-	40,69%

Tabelle 9.23: Elementkonzentrationen in BI96 VS1-8 in ppm_w

Bez.	BI96 VS1	BI96 VS2	BI96 VS3	BI96 VS4	BI96 VS6	BI96 VS7	BI96 VS8	BI96 VS9
Ingoth. (mm)	3,3	10,1	17,15	24,25	36,85	44,5	51,65	58,85
	c(ppm _w)							
Sc	1,16E-07	1,39E-07	2,01E-07	1,04E-07	3,80E-07	1,40E-07	6,29E-08	4,51E-07
Uabs (Sc)	-	1,38E-08	1,35E-08	-	1,18E-08	-	6,78E-09	2,32E-08
Urel(%)	-	9,91%	6,72%	-	3,10%	-	10,78%	5,15%
Cr	2,48E-04	4,84E-05	2,03E-05	6,73E-05	4,10E-05	5,25E-05	5,16E-05	2,04E-04
Uabs (Cr)	9,86E-06	-	4,65E-06	-	4,38E-06	-	-	9,28E-06
Urel(%)	3,98%	-	22,91%	-	10,68%	-	-	4,55%
Fe	6,96E-03	1,73E-03	8,65E-04	1,01E-03	1,16E-03	8,07E-04	6,38E-04	8,01E-04
Uabs (Fe)	2,75E-04	1,98E-04	-	-	1,18E-04	-	-	-
Urel(%)	3,96%	11,44%	-	-	10,16%	-	-	-
Co	3,42E-04	3,22E-04	2,24E-04	1,37E-04	7,34E-05	1,42E-05	8,80E-06	1,99E-05
Uabs (Co)	4,52E-06	4,30E-06	3,03E-06	1,90E-06	1,06E-06	3,35E-07	2,48E-07	3,99E-07
Urel(%)	1,32%	1,34%	1,35%	1,39%	1,44%	2,36%	2,82%	2,01%
Sb	7,15E-06	7,45E-06	3,18E-05	1,29E-05	1,39E-05	1,41E-05	1,30E-05	1,31E-05
Uabs(Sb)	4,28E-07	5,15E-07	9,55E-07	5,97E-07	5,08E-07	5,93E-07	5,61E-07	5,77E-07
Urel(%)	5,98%	6,92%	3,01%	4,63%	3,65%	4,20%	4,30%	4,41%

Tabelle 9.24: Elementkonzentrationen in BI96 VS9-16 in ppm_w

Bez.	BI96 VS10	BI96 VS11	BI96 VS12	BI96 VS13	BI96 VS14	BI96 VS15	BI96 VS16	BI96 VS17
Ingoth. (mm)	65,15	73,5	80,9	88,4	96,05	103,7	111,5	119,5
	c(ppm _w)							
Sc	5,67E-08	1,53E-07	2,21E-07	5,77E-08	9,02E-08	1,54E-07	2,41E-07	6,03E-07
Uabs (Sc)	-	5,18E-09	9,40E-09	-	5,47E-09	9,30E-09	-	1,68E-08
Urel(%)	-	3,39%	4,26%	-	6,06%	6,04%	-	2,78%
Cr	8,03E-04	4,09E-03	4,41E-03	1,68E-03	7,91E-04	1,05E-03	2,00E-03	7,38E-03
Uabs (Cr)	2,74E-05	1,38E-04	1,45E-04	5,56E-05	2,73E-05	3,55E-05	6,63E-05	2,41E-04
Urel(%)	3,42%	3,38%	3,28%	3,32%	3,45%	3,37%	3,32%	3,27%
Fe	5,21E-04	4,39E-04	2,83E-04	5,01E-04	6,22E-04	1,40E-03	2,01E-02	4,79E-02
Uabs (Fe)	-	9,85E-05	7,99E-05	-	-	1,15E-04	5,56E-04	1,22E-03
Urel(%)	-	22,44%	28,22%	-	-	8,19%	2,77%	2,55%
Co	1,68E-05	7,11E-06	3,18E-05	3,29E-05	5,93E-05	1,15E-04	2,34E-04	2,12E-04
Uabs (Co)	3,37E-07	1,21E-07	5,28E-07	5,40E-07	7,34E-07	1,60E-06	3,13E-06	2,42E-06
Urel(%)	2,00%	1,71%	1,66%	1,64%	1,24%	1,39%	1,34%	1,14%
Sb	1,47E-05	1,75E-05	2,29E-05	2,22E-05	2,64E-05	3,57E-05	5,17E-05	8,22E-05
Uabs(Sb)	5,25E-07	4,93E-07	6,93E-07	6,72E-07	6,92E-07	9,68E-07	1,31E-06	1,81E-06
Urel(%)	3,57%	2,81%	3,03%	3,03%	2,63%	2,71%	2,53%	2,21%

Tabelle 9.25: Elementkonzentrationen in BI96 VS1-8 in a/cm³

Bez.	BI96 VS1	BI96 VS2	BI96 VS3	BI96 VS4	BI96 VS6	BI96 VS7	BI96 VS8	BI96 VS9
Ingoth. (mm)	5,65	11,3	28,2	39,7	62,05	73,4	85,15	96,35
	c (a/cm ³)							
Sc	3,63E+09	4,34E+09	6,27E+09	3,23E+09	1,19E+10	4,37E+09	1,96E+09	1,41E+10
Uabs (Sc)	-	4,30E+08	4,22E+08	-	3,68E+08	-	2,12E+08	7,26E+08
Urel(%)	-	9,91%	6,72%	-	3,10%	-	10,78%	5,15%
Cr	6,69E+12	1,31E+12	5,48E+11	1,82E+12	1,11E+12	1,42E+12	1,39E+12	5,51E+12
Uabs (Cr)	2,66E+11	-	1,26E+11	-	1,18E+11	-	-	2,51E+11
Urel(%)	3,98%	-	22,91%	-	10,68%	-	-	4,55%
Fe	1,75E+14	4,36E+13	2,17E+13	2,55E+13	2,91E+13	2,03E+13	1,60E+13	2,01E+13
Uabs (Fe)	6,93E+12	4,99E+12	-	-	2,96E+12	-	-	-
Urel(%)	3,96%	11,44%	-	-	10,16%	-	-	-
Co	8,14E+12	7,68E+12	5,34E+12	3,26E+12	1,75E+12	3,38E+11	2,10E+11	4,75E+11
Uabs (Co)	1,08E+11	1,03E+11	7,22E+10	4,52E+10	2,52E+10	7,97E+09	5,91E+09	9,52E+09
Urel(%)	1,32%	1,34%	1,35%	1,39%	1,44%	2,36%	2,82%	2,01%
Sb	8,25E+10	8,59E+10	3,66E+11	1,49E+11	1,61E+11	1,63E+11	1,50E+11	1,51E+11
Uabs(Sb)	4,93E+09	5,95E+09	1,10E+10	6,89E+09	5,86E+09	6,84E+09	6,47E+09	6,65E+09
Urel(%)	5,98%	6,92%	3,01%	4,63%	3,65%	4,20%	4,30%	4,41%

Tabelle 9.26: Elementkonzentrationen in BI96 VS9-16 in a/cm³

Bez.	BI96 VS10	BI96 VS11	BI96 VS12	BI96 VS13	BI96 VS14	BI96 VS15	BI96 VS16	BI96 VS17
Ingoth. (mm)	105,85	115,7	127,1	138,5	149,6	160,6	171,9	183,3
	c (a/cm ³)							
Sc	1,77E+09	4,77E+09	6,89E+09	1,80E+09	2,82E+09	4,81E+09	7,52E+09	1,88E+10
Uabs (Sc)	-	1,62E+08	2,94E+08	-	1,71E+08	2,90E+08	-	5,24E+08
Urel (%)	-	3,39%	4,26%	-	6,06%	6,04%	-	2,78%
Cr	2,17E+13	1,10E+14	1,19E+14	4,53E+13	2,14E+13	2,84E+13	5,40E+13	1,99E+14
Uabs (Cr)	7,41E+11	3,74E+12	3,90E+12	1,50E+12	7,37E+11	9,60E+11	1,79E+12	6,51E+12
Urel (%)	3,42%	3,38%	3,28%	3,32%	3,45%	3,37%	3,32%	3,27%
Fe	1,31E+13	1,10E+13	7,12E+12	1,26E+13	1,56E+13	3,53E+13	5,05E+14	1,20E+15
Uabs (Fe)	-	2,48E+12	2,01E+12	-	-	2,89E+12	1,40E+13	3,07E+13
Urel (%)	-	22,44%	28,22%	-	-	8,19%	2,77%	2,55%
Co	4,01E+11	1,69E+11	7,58E+11	7,83E+11	1,41E+12	2,74E+12	5,57E+12	5,06E+12
Uabs (Co)	8,02E+09	2,89E+09	1,26E+10	1,29E+10	1,75E+10	3,82E+10	7,45E+10	5,77E+10
Urel (%)	2,00%	1,71%	1,66%	1,64%	1,24%	1,39%	1,34%	1,14%
Sb	1,69E+11	2,02E+11	2,64E+11	2,56E+11	3,04E+11	4,12E+11	5,96E+11	9,48E+11
Uabs (Sb)	6,05E+09	5,69E+09	8,00E+09	7,75E+09	7,98E+09	1,12E+10	1,51E+10	2,09E+10
Urel (%)	3,57%	2,81%	3,03%	3,03%	2,63%	2,71%	2,53%	2,21%

Versicherung

für das Gesuch um Zulassung zur Promotion in dem Fachbereich 09

Hiermit versichere ich, Barbara Karches, gemäß §10 Abs. 3d der Promotionsordnung vom 24.07.2007

Ich habe die jetzt als Dissertation vorgelegte Arbeit selbst angefertigt und alle benutzten Hilfsmittel (Literatur, Apparaturen, Material) in der Arbeit angegeben.

Ich habe oder hatte die jetzt als Dissertation vorgelegte Arbeit nicht als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung eingereicht.

Ich hatte weder die jetzt als Dissertation vorgelegte Arbeit noch Teile davon bei einer anderen Fakultät bzw. einem anderen Fachbereich als Dissertation eingereicht.

Ort, Datum

Unterschrift

