

METALLOXIDE ALS ALTERNATIVE EMITTERSCHICHTEN AUF STRUKTURIERTEM SILIZIUM

Dissertation

zur Erlangung des

Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik
der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt

von Herrn Dipl. Phys. Johannes Ziegler
geboren am 01.10.1979 in Sigmaringen

Gutachter

- 1: Prof. Dr. Ralf B. Wehrspohn, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Deutschland
- 2: Prof. Dr. J. Schilling, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Deutschland
- 3: Prof. Dr. U. Rau, RWTH Aachen Universität, Deutschland

Verteidigungsdatum: 08.07.2019

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	xix
Tabellenverzeichnis	xxi
Abkürzungsverzeichnis	xxvii
1 Einführung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Grundlagen Solarzelle	3
2.1.1 Halbleitergleichungen (eindimensional)	3
2.2 Generation und Rekombination von Ladungsträgern in Silizium	5
2.2.1 Strahlende Rekombination	7
2.2.2 Augerrekombination	7
2.2.3 Rekombination über Störstellen (Shockley-Read-Hall)	9
2.2.3.1 Rekombination über Grenzflächendefekte und Oberflächenpassivierung	11
2.2.4 Ladungsselektive Kontakte	15
2.2.5 Einfluss auf Solarzellenkennlinien	18
3 Experimentelle Methoden	21
3.1 Atomlagenabscheidung	21
3.1.1 Thermischer ALD-Prozess Al_2O_3	22
3.1.2 Thermischer ALD-Prozess ZnO	24
3.1.3 Thermischer ALD-Prozess TiO_2	25
3.1.4 Plasma unterstützter ALD-Prozess MoO_x	25
3.2 Aktivierung der Al_2O_3 Passivierung	27
3.2.1 Mikrowellenaktivierung	28
3.3 Proben Präparation	29
3.3.1 Oberflächenstrukturierung mittels Plasma	29

3.3.2 Nasschemische Vorreinigung	30
3.4 Herstellung von Solarzellenteststrukturen	30
3.4.1 Plasmatexturierte Rückkontakt-Solarzellen mit Silizium-Heterokontakten	30
3.4.2 Zellen mit selektivem MoO _x -Silizium-Heterokontakten	32
4 Charakterisierungsmethoden	37
4.1 Methoden zur effektiven Lebensdauerermessung	37
4.1.1 Charakterisierung der Ladungsträgerrekombination mittels Photoleitfähigkeitsmessung	37
4.1.2 Messung der orts aufgelösten effektiven Lebensdauer über Photolumineszenz-Bilder	39
4.2 Methoden zur Mikrostrukturuntersuchung	40
4.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie	40
4.2.2 Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektroskopie	41
4.2.3 Photoelektronenspektroskopie	41
4.3 Optische Messmethoden	43
4.3.1 Ellipsometrie	43
4.4 Elektrische Messmethoden	46
4.4.1 COCOS	46
4.4.2 Kapazitäts-Spannungs-Messungen	53
4.4.3 Hellkennlinienmessungen	56
5 Ergebnisse	57
5.1 Untersuchungen des Aktivierungsschrittes von ALD-Al ₂ O ₃ passiviertem Silizium	57
5.1.1 Konventionelle Aktivierung im Ofen	57
5.1.2 Aktivierung über Mikrowellenbestrahlung	60
5.1.3 COCOS- und CV-Messungen an aktivierten ALD-Al ₂ O ₃ Proben	64
5.2 Metaloxidmischungen und Schichtsysteme	70
5.2.1 Al ₂ O ₃ & ZnO	71
5.2.2 Al ₂ O ₃ & TiO ₂	77
5.3 Plasma ALD MoO _x -Schichten	82
5.3.1 TOF-SIMS-Messungen der MoO _x -Schichten	82
5.3.2 XPS-Spektren der MoO _x -Schichten	84
5.3.3 Mikrostruktur und Elementanalyse an Zellen mit MoO _x -Schichten	94

5.4	Integration von ALD-Schichten in Solarzellen	99
5.4.1	Al ₂ O ₃ in Rückkontakt-Solarzellen mit Silizium-Heterokontakten	99
5.4.2	MoO _x als eine selektive löcherkontaktbildende Schicht in Silizium-Heterokontakt Solarzellen	103
6	Diskussion	111
6.1	Aluminiumoxid als Passivierung auf strukturiertem Silizium	111
6.2	PE-ALD MoO _x und seine Eignung zur selektiven löcherkontaktbildenden Schicht auf Silizium	117
7	Zusammenfassung und Ausblick	127
	Anhang	141
.1	Eidesstattliche Erklärung	141
.2	Lebenslauf	142
.3	Publikationen des Autors	143

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung unterschiedlicher Rekombinationsmechanismen in Silizium [163].	7
2.2	Einfluss der SRH-Rekombination auf die Lebensdauer im Absorber τ_b am Beispiel von n-dotiertem Silizium ($N_D = 2 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}, N_A = 0 \text{cm}^{-3}$) bei 300 °K für zwei energetisch unterschiedlich liegende Defekte. τ_{Int} ist mit der vereinfachten Parametrisierung, Gl.20 aus Richter <i>et al.</i> [112], berechnet. Die SRH-Lebensdauer ist für eine fiktive Störstellenart, mit symmetrischen Einfangquerschnitten $\sigma_n = \sigma_p = 1 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2$ für eine Störstellendichte $N_t = 9 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-3}$ mit Gl. (2.21) und Gl. (2.22) berechnet.	11
2.3	Skizze der Ladungsdichten und der Bandstruktur nahe der Grenzfläche, die eine fiktive Passivierungsschicht mit negativen ortsfesten Ladungen (ähnlich Al_2O_3) zu p-dotiertem Silizium unter Beleuchtung bildet. Eingezeichnet sind zudem Größen, die die Bestimmung der Oberflächenbandverbiegung Ψ_S zur Berechnung der effektiven Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit nach dem Grirsch-Modell veranschaulichen und im Text erklärt sind.	12
2.4	Illustration von Materialparametern, die im Anderson-Modell oder für den Fall eines Metall-Halbleiterkontaktes verwendet werden, um Ladungsträgerbarrieren im Fall einer Kontaktbildung zu prognostizieren. Die Materialien sind hier gedanklich soweit voneinander getrennt das kein Ladungsträgeraustausch stattfinden soll, als gemeinsamer Bezugspunkt ist die Vakuumenergie E_{vac} gewählt	17
2.5	Schematische Illustration einer sich im Gleichgewicht einstellende Dunkelbandverbiegung für den Fall eines Heterokontaktes zweier Halbleiter mit sich unterscheidenden Materialeigenschaften (wie z.B. Dotierung, Bandlücke etc..). Die Bandoffsets sind in dem hier verwendeten Anderson-Modell aus der Wahl der lokalen Vakuumenergie als Bezugsniveau übernommen. Im Kontaktfall stellt sich, wegen Ladungsträgeraustausch und über Coulombwechselwirkung, eine Bandverbiegung (hier um $q(V_b - V_a)$) ein die auch von der lokalen Vakuumenergie nachgezeichnet wird. Was ein gewähltes ideales Energierferenzniveau, wie z.B. die globale Vakuumenergie $E_{vac,\infty}$ leicht zu illustrieren vermag.	17
2.6	Ersatzschaltbild einer Solarzelle	19
3.1	Verwendeter thermischer ALD Al_2O_3 Prozess mit Angabe der verwendeten Präkursor, Puls- und Spülzeiten.	23

3.2	Mit Ellipsometrie bestimmte orts aufgelöste Schichtdicken zur Homogenitätskontrolle der Abscheidung nach Reaktorumbau. a) Vorderseite und b) Rückseite einer Al_2O_3 Abscheidung 700 Zyklen bei 180°C Reaktortemperatur. Die Abscheidung wurde auf einer 6" Siliziumscheibe ohne vorherige Vorreinigung vorgenommen (abgek. oob engl. out of box wafer). Das dünne ca. $2\pm 0,3$ nm dicke Siliziumoxid wurde in der Auswertung der Ellipsometriemessung unterschlagen und der Al_2O_3 Schichtdicke zugerechnet.	23
3.3	Mittels Ellipsometrie bestimmte Schichtdicken aufgetragen über Anzahl der Zyklen des therm-ALOX Prozess nach Reaktorumbau. Die zur Wachstumsratenbestimmung verwendete Ausgleichsgerade mit Steigung $(1,0(7)\pm 0,02 \text{ \AA}/\text{Zyk.})$ und Offset $(9\pm 6 \text{ \AA})$ ist eingezeichnet.	24
3.4	Verwendeter thermischer ALD ZnO Prozess mit Angabe der verwendeten Präkursor, Puls- und Spülzeiten.	25
3.5	Verwendeter thermischer ALD TiO_2 Prozess mit Angabe der verwendeten Präkursor, Puls- und Spülzeiten.	25
3.6	Beispiel eines PE-ALD MoOx Prozesses (1 Sekunde O_2) mit Angabe der verwendeten Präkursor, Puls- und Spülzeiten.	26
3.7	Beispiel eines PE-ALD MoOx Prozesses (2 Sekunden O_2 & Ar), bei dem ein zusätzlicher Argonplasmaschritt eingebunden wurde, die verwendeten Präkursor, Puls- und Spülzeiten sind angegeben.	26
3.8	MoO_x Schichtdicken mit spektraler Ellipsometrie bestimmt, aufgetragen gegen die Anzahl der Zyklen des PE-ALD Prozesses, für die Prozesse mit 1 Sekunde O_2 und 2 Sekunden O_2	27
3.9	Mit spektraler Ellipsometrie bestimmte Brechungsindizes aufgetragen gegen die Photonenenergie von Schichten, die mit unterschiedlichen PE-ALD MoO_x Prozessen hergestellt werden.	27
3.10	Schematische Darstellung des zur Mikrowellenbestrahlung verwendeten Aufbaus. . . .	28
3.11	Schematischer Querschnitt einer PRECASH Rückkontakt-Solarzelle. Links: mit pyramidalen Oberflächentextur, die mit PECVD $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ Schichtstapel aus Passivierung und Antireflexschicht beschichtet ist (Referenz des Prozesses ohne Anpassungen). Rechts: mittels ICP-RIE texturierter und mit ALD Al_2O_3 passivierter Oberfläche. Unten: schematische Rückseitenaufschicht. [166]	31

3.12	Schematische Abfolge der verwendeten Prozessschritte zur Zellherstellung von PRE-CASH Rückkontakt-Solarzellen mit 1 cm^2 Zellfläche. Der Prozess wurde wie hier veranschaulicht leicht abgewandelt um die mit ALD Al_2O_3 passivierte Plasmatexturen in diesen Zelltyp zu integrieren. Da verschiedene Teile der Prozesskette in unterschiedlichen Laboren ausgeführt wurden, sind die Proben von den Beteiligten an die jeweiligen Labore verschickt worden. In Jena am <i>Institut für Angewandte Physik</i> (abgek. IAP) wurden die Proben mit dem ICP-RIE texturiert. Die Texturierung sowie Passivierung der Referenzen ist am <i>Institut für Solarenergieforschung in Hameln</i> (abgek. ISFH) in Emmerthal realisiert worden. Die Reinigung der Proben mit Plasmatextur vor der Al_2O_3 Beschichtung sowie die Aktivierung der Passivierung geschah an der <i>Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg</i> (abgek. MLU) in Halle. Alle übrigen Prozessschritte wurden am <i>Helmholtz-Zentrum Berlin</i> (abgek. HZB) in Berlin-Adlershof abgearbeitet.	33
3.13	Schematische Abfolge der verwendeten Prozessschritte zur Zellherstellung von Zellen mit 1 cm^2 Zellfläche am HZB. Verschieden PE- ALD MoO_x Schichten wurden mit diesem Prozess getestet.	34
3.14	Schematische Abfolge der verwendeten Prozessschritte zur Zellherstellung von Zellen mit $2x2 \text{ cm}^2$ Zellfläche am ISE (genauere Details zu dem verwendeten Teilprozessen finden sich im Kapitel 3.1.1 Process flow in der Doktorarbeit von Herrn Bivour [16]). Verschieden PE-ALD MoO_x Schichten wurden mit diesem Prozess getestet.	35
4.1	Schematische Skizze des Aufbaus zur effektiven Ladungsträgerlebensdauerberechnung aus der beleuchtungsabhängigen Änderung der Fotoleitfähigkeit einer Lebensdauerprobe.	37
4.2	Energiediagramm der Photoelektronenspektroskopie	42
4.3	Schematische Skizze eines Ellipsometers mit rotierendem Analysator und variablem Einfallswinkeln φ_j	44
4.4	Schematische Skizze des Aufbaus der COCOS Messung mit einer Kelvinsonde wird bei unterschiedlicher Oberflächenladung mit und ohne Beleuchtung die Kontaktpotentialdifferenz V_{CPD} gemessen. Die Halterung der Probe auf einem beweglichen Tisch ermöglicht es die Probe zwischen Ionisator und Spannungsmessung zu verfahren, so dass sukzessives Beladen und Messen möglich ist.	46
4.5	Mit dem Girisch-Modell berechnete Oberflächenbandverbiegung $\Psi_S(Q_C, \Delta n)$ über der Oberflächenladungsdichte Q_C dargestellt. Mit zunehmender Oberflächenladungsdichte Q_C verschiebt sich die Oberflächenbandverbiegung von Akkumulation $\Psi_S < 0$ über Verarmung in Inversion $q \cdot \Psi_S > E_i$. $\Psi_S(Q_C, \Delta n)$ ist hier an der Grenzfläche von Bor dotiertem Silizium (spezifischer Widerstand $1 \Omega \text{ cm}$, $N_A = 1.45 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) zu einer 15 nm dicken Al_2O_3 Schicht mit einer negativen ortsfesten Oxidladungsdichte an der Grenzfläche von $-2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ für drei verschiedene Beleuchtungssituationen ($\Delta n = 0$, $\Delta n = 5 \cdot 10^{11}$ und $\Delta n = 5 \cdot 10^{18}$) berechnet. Die Grenzflächendefektdichte wurde in dieser Rechnung auf Null gesetzt.	48

4.6 Mit dem Girisch-Modell berechnete Kontaktpotentialdifferenz $V_{CPD}(Q_C, \Delta n)$ über der Oberflächenladungsdichte Q_C dargestellt. Für den relativen Verlauf der Kurven ist der globale Offset $\tilde{\Phi}$ unwichtig und wurde deshalb hier Null gesetzt. Die relative Dielektrizitätskonstante der Al_2O_3 -Schicht wurde mit 5,77 abgeschätzt. Die Grenzflächendefektdichte wurde in dieser Rechnung auf Null gesetzt. Deshalb sind keine Ladung in Grenzflächendefekten gespeichert ($Q_{it} = 0$) und $Q_G = -2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} = Q_f$. Mit zunehmender Überschussladungsträgerdichte Δn (\sim Beleuchtungsintensität) nähert sich der Verlauf einer Geraden mit der Steigung C_{ox}^{-1} an. 49

4.7 Potentialkurven einer Cocos-Messung mit(*) und ohne (*) Beleuchtung. Zur Illustration der Auswertung sind die angepassten mit dem Girisch-Modell modellierten Kurven als Linien eingezeichnet. Die aus der simultanen Anpassung an beide Messungen bestimmten Parameter sind im folgenden genannt: $\Delta n = 7.5 \pm 1,7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, $Q_f = -3,0528 \pm 0,0048 \cdot 10^{12} \text{ q cm}^{-2}$, $D_{it_0} = -3,37 \pm 1,7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ $\tilde{\Phi} = 0,818 \pm 0,003 \text{ V}$, $\epsilon_{ox} = 5,68 \pm 0,016$.¹ Zudem ist eine unter Verwendung der Fit-ergebnisse errechnete theoretische Kurve der Probe in Hochinjektion $V_{CPD}(\Delta n \gg 0)$ gezeichnet. Alle anderen in die Rechnung eingehende verwendeten Größen sind in Tabelle 4.1 gelistet. 49

4.8 Hier zur Modellierung von Ladungen in Grenzflächendefektzuständen verwendete Parametrisierung der Grenzflächendefektzustandsdichte D_{it} , gezeichnet relativ zur Lage des intrinsischen Fermi-niveaus im Silizium E_i (verg.Kapitel 2.2.3.1) a) und Wirkungsquerschnitte b). a): Die U-förmige Verteilung setzt sich, einem Vorschlag von Richter *et al.* [111] folgend, aus Defektzuständen in Bandausläufern $D_{it(d,a)t}(E) = A_{(d,a)} \cdot \exp(B_{(d,a)}(E - C_{(d,a)}))$ sowie einem M-förmigen Anteil $D_{itM} = D_{it_0} \cdot \exp(A_m(E - B_m)^2) \cdot f_{cm}(E, C_m) \cdot (1 - f_{cm}(E, C_m))$, mit $f_{cm}(E, C_m) = \frac{1}{\exp(D_m(E - C_m)) - 1}$, zusammen. Zur Anpassung des Modells wird die Amplitude D_{it_0} als freier Parameter genutzt. Alle anderen sind auf folgende von Richter vorgeschlagene Werte festgesetzt: $A_{(d,a)} = 10^{15} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, $B_{(d)} = 40 \text{ eV}$, $B_{(a)} = -40 \text{ eV}$, $C_{(d)} = -\frac{E_g}{2}$, $C_{(a)} = \frac{E_g}{2}$, $A_m = 7 \text{ eV}^{-2}$, $B_m = 0 \text{ eV}$, $C_m = 0,48 \text{ eV}$, $D_m = 63 \text{ eV}^{-1}$. Rechts: Im Modell verwendete Parametrisierung der Wirkungsquerschnitte $\sigma_{(n,p)}(E) = \sigma_0 \exp(-A(E - E_0)^2)$ übernommen von Richter *et al.*(---) sowie Wirkungsquerschnitte (\blacktriangle) von Saint Cast *et al.* [113], die als Referenzdaten der Parametrisierung zugrunde liegen. (Die Parameter sind: für σ_n $\sigma_0 = 9,4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^{-2}$, $A = 80 \text{ eV}^{-2}$, $E_0 = 0,04 \text{ eV}$ und für σ_p $\sigma_0 = 1,3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-2}$, $A = 110 \text{ eV}^{-2}$, $E_0 = -0,15 \text{ eV}$). Zum Vergleich sind diesen, an mit PECVD- Al_2O_3 beschichteten Siliziumproben, bestimmten Wirkungsquerschnitten Ergebnisse von Messungen an anders abgedichteten Proben des gleichen Schichtsystems, Black *et al.* APECVD- Al_2O_3 (\blacksquare), Werner *et al.* PE-ALD- Al_2O_3 (\bullet) gegenübergestellt. 51

4.9 Mit unterschiedlichen Methoden aus den COCOS-Messungen (siehe Abb. 4.7) ermittelte Grenzflächendefektzustandsdichte, aufgetragen über der geschätzten induzierten Oberflächenbandverbiegung Ψ_S 53

4.10 Schematische Skizze einer Teststruktur für die CV-Messung a), entsprechendes Ersatzschaltbild für die niederfrequente und quasi-statische Messung b), Ersatzschaltbild für die hochfrequente Messung c). 54

5.1	Effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger τ_{eff} von Lebensdauerproben, die bei 385 °C in einem Muffelofen unterschiedlich lang temperiert wurden. Gemessen mit QSSPC im transienten Modus (bei $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). [168]	58
5.2	Effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger τ_{eff} von Lebensdauerproben, die für 45 s in einem Muffelofen bei unterschiedlichen Temperaturen temperiert wurden. Gemessen bei $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ mit QSSPC im 'transient' (blaue Punkte) und 'generalized' (grüne Dreiecke). Im generalisierten Modus wurde der optische Faktor mit $f_{\text{opt}} = 0,63$ geschätzt. [168]	58
5.3	Effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger τ_{eff} von Lebensdauerproben, die für 1 min und 10 min in einem Muffelofen bei unterschiedlichen Temperaturen temperiert wurden. Gemessen bei $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ mit QSSPC im 'generalized mode'. Im generalisierten Modus wurde der optische Faktor mit $f_{\text{opt}} = 0,63$ geschätzt.	59
5.4	Effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger τ_{eff} von Lebensdauerproben, die für 5 min in einem Muffelofen bei unterschiedlichen Temperaturen temperiert wurden. Gemessen bei $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ mit QSSPC im 'transient mode'. Die Al_2O_3 -Schichten wurden bei 220 °C abgeschieden und haben Al_2O_3 -Schichtdicken von $\approx 8,5 \text{ nm}$.	59
5.5	Auf die effektive Lebensdauer um ein Injektionsniveau von $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ kalibriertes Photolumineszenz-Bild einer sehr homogenen Lebensdauerprobe, die für 30 min bei 385°C nach einer langen Aufheizphase (89 min) in der ALD-Anlage getempert wurde (links). Das Histogramm und die zugehörige Kastengrafik der gemessenen effektiven Lebensdauerverteilung (rechts). Die Al_2O_3 -Schichten wurden bei 180 °C abgeschieden und haben Al_2O_3 -Schichtdicken von $\approx 15 \text{ nm}$.	60
5.6	Effektive Lebensdauern der Minoritätsladungsträger τ_{eff} von Lebensdauerproben, die 20 s (blaue Punkte), 45 s (grüne Quadrate) und 70 s (rote Dreiecke) mit Mikrowellenstrahlung mit verschiedenen Leistungen beleuchtet wurden. Gemessen mit QSSPC im transienten Modus (bei $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) in der Probenmitte der 6 Zoll Scheibe. [168]	61
5.7	Auf effektive Lebensdauern um $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ kalibrierte PL-Bilder der bei verschiedenen Mikrowellenleistungen und Beleuchtungsdauern aktivierten Lebensdauerproben. Die PL-Bilder der Proben in einer Reihe sind nach zunehmender Beleuchtungsdauer 20 s, 45 s und 70 s) von links nach rechts und in den Spalten von oben nach unten mit zunehmender eingekoppelten Leistung (650 W bis 850 W in 50 W Schritten) geordnet.	62
5.8	Kastengrafik der über kalibrierte PL-Bilder gemessene effektive Lebensdauerverteilung von Mikrowellen aktivierten Lebensdauerproben. Zum Vergleich ist als Referenz (Ref) jeweils auch die sehr homogene konventionell aktivierte Lebensdauerprobe (aus Abb.5.5) mit eingezeichnet. In A) Proben die 20 s, in B) 45 s und in C) 70 s beleuchtet wurden. [168]	63
5.9	Auf die effektive Lebensdauer um ein Injektionsniveau von $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ kalibriertes Photolumineszenz-Bild einer Lebensdauerprobe, die für sec. 45 mit einer Mikrowellenquelle bestrahlt wurde (links). Die in den Aufbau eingekoppelte Leistung der Mikrowellenstrahlung betrug 700 W. Das Histogramm und die zugehörige Kastengrafik der gemessenen effektiven Lebensdauerverteilung (rechts). Die Al_2O_3 -Schichten wurden bei 180 °C abgeschieden und haben Al_2O_3 -Schichtdicken von $\approx 15 \text{ nm}$. [168]	65

5.10	Feste Oxidladungen in der Al_2O_3 Schichten bestimmt aus COCOS-Messungen (siehe Kapitel 4.4.1). Es wurden unterschiedliche Positionen derselben Proben, die für 10 min in einem Muffelofen bei Temperaturen zwischen 200°C und 800°C temperiert wurden, ausgewertet.	65
5.11	Ladungsflächendichte in umladbaren Defektzuständen an Al_2O_3 - Si Grenzfläche bei $\Psi_S = 0$, im Flachbandfall, im Dunkeln. Errechnet aus den Ergebnissen der Kurvenanpassung an COCOS-Messungen (siehe Kapitel 4.4.1). Es wurden unterschiedliche Positionen derselben Proben, die für 10 min in einem Muffelofen bei Temperaturen zwischen 200°C und 800°C aktiviert wurden, ausgewertet.	66
5.12	Grenzflächendefektzustandsdichten D_{it} von Al_2O_3 Schichten auf Silizium. Werte in der Mitte der Siliziumbandlücke, bestimmt aus einer Kurvenanpassung an COCOS-Messungen und mit der Wilson-Methode, wobei eine Korrektur der Hellmessung vorgenommen wurde (siehe Kapitel 4.4.1). Unterschiedliche Positionen derselben Proben, die für 10 min in einem Muffelofen bei Temperaturen zwischen 200°C und 800°C temperiert wurden, sind gezeigt.	67
5.13	Effektive Lebensdauern (bei $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) berechnet aus Ergebnissen der COCOS-Auswertung. Zum Vergleich sind die gemessenen effektive Lebensdauern derselben Proben, die für 10 min in einem Muffelofen bei Temperaturen zwischen 200°C und 800°C temperiert wurden, mit eingezeichnet.	67
5.14	Feste Oxidladungen in Al_2O_3 Schichten, bestimmt aus Hochfrequenz CV-Messungen (siehe Kapitel 4.4.2) unterschiedlichen Kontakten derselben Proben, die für 5 min in einem Muffelofen bei Temperaturen zwischen 450°C und 600°C temperiert wurden.	69
5.15	Beispiel für Defektdichten D_{it} von Al_2O_3 Schichten auf Silizium bestimmt aus quasistatischen CV-Messungen (siehe 4.4.2) aufgetragen gegen den energetischen Abstand zur Siliziumvalenzbandkante. Die Proben wurden für 5 min in einem Muffelofen bei 500°C temperiert.	69
5.16	Mittelwerte der Defektdichte D_{it} von Al_2O_3 Schichten auf Silizium. Wert in der Mitte der Si-Bandlücke bestimmt aus quasistatischen CV-Messungen (siehe 4.4.2) an mindestens 5 unterschiedlichen Kontakten derselben Proben. Die Proben wurden für 5 min in einem Muffelofen bei Temperaturen zwischen 450°C und 600°C temperiert.	70
5.17	Prozessfolge eines thermischen ALD-Prozesses, einer Metalloxidmischschicht, links. In der Tabelle rechts sind Zyklen und Zyklenverhältnisse der beiden verwendeten Prozesse aufgelistet.	71
5.18	Mittels Cauchymodell aus Ellipsometriemessungen bestimmte Schichtdicken der Al_2O_3 & ZnO Oxidmischschichten aufgetragen über dem prozentualen Anteil der Zyklen des ZnO Prozesses. Zum Vergleich ist die einfachste Schichtdickenprognose, basierend auf substratunabhängigem linearem Schichtwachstum und eine sehr einfache substratterminierungssensitive Prognose eingezeichnet.	71

5.19	Effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger τ_{eff} der Lebensdauerproben, passiviert mit Al_2O_3 & ZnO Oxidmischschichten mit verschiedenen Mischungsverhältnissen der Zyklen des ALD-Prozesses. Gemessen an jeweils drei Proben bei $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ mit QSSPC . Proben bis einschließlich 50% sind "transient", über 50 % "generalized" gemessen [118]. Zum Vergleich ist eine mit Modell B (genauerer im Text) errechnete Lebensdauer eingezeichnet. Modell B geht davon aus, dass sich nur die feste Oxidladungsdichte mit zunehmendem Anteil der ZnO Zyklen linear ändert.	72
5.20	Flächenladungsdichte im Oxid von Al_2O_3 & ZnO Oxidmischschichten versus Anteil von ZnO -Zyklen im Prozess. Neben den Mittelwerten ist die Standardabweichung als Fehlerbalken eingezeichnet, welche sich aus der Auswertung von Hochfrequenzmessungen unterschiedlicher Kontakte auf denselben Proben errechnet.	72
5.21	Beispiel für sehr ähnliche Defektdichten D_{it} an einer Al_2O_3 Probe und einer Probe mit 50% ZnO Zyklen im Al_2O_3 & ZnO Prozess. Bestimmt aus quasi-statischen und hochfrequenz CV-Messungen aufgetragen gegen den energetischen Abstand zur Valenzbandkante des Siliziums.	73
5.22	Mit QSSPC transient gemessene Lebensdauerkurve einer mit 189 Zyklen Al_2O_3 passivierten Proben und zwei mit Modellen berechnete Kurven. Der Unterschied zwischen Modell A und Modell B besteht in der Amplitude der verwendeten Wirkungsquerschnittsparametrisierungen. Genauerer findet sich hierzu im Text.	74
5.23	Mit QSSPC (transient) gemessene Lebensdauer bei $\Delta n \approx 10^{15}$ von jeweils drei Proben, die mit einer mit 80 Zyklen Al_2O_3 passiviert sind, in die Al_2O_3 -Schichten sind. Je nach z_u Zyklen Al_2O_3 jeweils 5 Zyklen des ZnO -Prozesses untergemischt. Zum Vergleich sind Ergebnisse aus Modellrechnungen für verschiedene Defektzustandsdichten eingezeichnet. Die Ladungen im Oxid wurden mit den an den CV-Proben bestimmten Q_{OX} Werten genähert.	74
5.24	Flächenladungsdichte im Oxid versus Abstand in Al_2O_3 -Zyklen zwischen ZnO Zwischenschicht und Siliziumgrenzfläche. Neben den Mittelwerten ist die Standardabweichung als Fehlerbalken eingezeichnet, welche sich aus der Auswertung von Hochfrequenzmessungen unterschiedlicher Kontakte auf denselben Proben errechnet.	75
5.25	Feste Oxidladungen Q_{OX} in Al_2O_3 Schichten, die eine ZnO Zwischenschicht (5 Zyklen ZnO -Prozess) im Abstand von ca. 3 nm beinhalten. Q_{OX} ist aus Hochfrequenz CV-Messungen (siehe Kapitel 4.4.2) an unterschiedlichen Kontakten der selben Proben bestimmt. Die Proben sind für 5 min in einem Muffelofen bei Temperaturen zwischen 450°C und 600°C temperiert wurden.	75
5.26	Effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger τ_{eff} von Lebensdauerproben, die für 5 min in einem Muffelofen bei unterschiedlichen Temperaturen temperiert wurden. Gemessen bei $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ mit QSSPC im 'transient mode'. Die Al_2O_3 Schichten mit einer ZnO Zwischenschicht (5 Zyklen ZnO -Prozess) im Abstand von ca. 3 nm wurden bei 220°C abgeschieden und haben Schichtdicken von $\approx 8,5 \text{ nm}$. Mit eingezeichnet sind die, mit Modell B berechnete Werte, wobei die Parameter D_{it_0} und $Q_{\text{OX}} \approx Q_{\text{f}}$ mit den Ergebnissen der CV-Messung (Abb.5.25 und Abb. 5.27) festgelegt wurden. Die mit eingezeichneten Fehlerbalken sind über die Standardabweichung der D_{it_0} Werte berechnet.	76

5.27 Mittelwerte der Defektdichte D_{it} in der Mitte der Si-Bandlücke bestimmt aus quasistatischen CV-Messungen (vergl. Kapitel 4.4.2) von Al_2O_3 mit einer ZnO Zwischenschicht (5 Zyklen ZnO-Prozess) im Abstand von ca. 3 nm zum Silizium. Sie wurden an mindestens 5 unterschiedlichen Kontakten der selben Proben bestimmt. Die Proben wurden für 5 min in einem Muffelofen bei Temperaturen zwischen $450^\circ C$ und $600^\circ C$ temperiert 76

5.28 Prozessfolge eines thermischen ALD-Prozesses einer Metalloxidmischschicht, links. In der Tabelle rechts sind Zyklen und Zyklenverhältnisse der beiden verwendeten Prozesse aufgelistet. 77

5.29 Mittels Cauchymodell aus Ellipsometriemessungen bestimmte Schichtdicken der Al_2O_3 & TiO_2 Oxidmischschichten, aufgetragen über dem prozentualen Anteil der Zyklen des TiO_2 -Prozesses. Zum Vergleich ist die einfachste Schichtdickenprognose basierend auf substratterminierungs unabhängigem Schichtwachstum sowie eine substratterminierungssensitive Prognose eingezeichnet. 77

5.30 Effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger τ_{eff} der Lebensdauerproben passiviert mit $Al_2O_3 - TiO_2$ Mischschichten mit verschiedenen Mischungsverhältnissen der Zyklen des ALD-Prozesses. Gemessen bei $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ mit QSSPC . Proben bis einschließlich 10% sind "transient", alle anderen "generalized" gemessen [118]. Bei Letzteren wurde der optische Faktor mit $f_{opt} = 0,7$ geschätzt. Zum Vergleich sind mit Modell B (genauer im Text) errechnete Lebensdauern eingezeichnet. Im Modell B wird angenommen, dass sich nur die feste Oxidladungsdichte mit zunehmendem Anteil der TiO_2 Zyklen so verändert, wie das über CV-Messungen bestimmte Q_{ox} 78

5.31 Hochfrequenz CV-Kurven von $Al_2O_3 - TiO_2$ Mischschichten mit verschiedenen Mischungsverhältnissen der Zyklen des ALD-Prozesses. In der Legende sind die prozentualen Anteil der TiO_2 -Zyklen im Gesamtprozess der Schichten genannt. Ab einer Zumischung von 5% ist deutlich eine Hysterese zu erkennen. Die Messungen von negativen zu positiven Spannungen wurden zuerst aufgenommen, anschließend die entgegengesetzter Richtung. Die Rampengeschwindigkeit der Messungen betrug $45 \frac{mV}{s}$, die Kontaktfläche der Kontakte 6 mm^2 79

5.32 Flächenladungsdichte im Oxid, Q_{ox} von $Al_2O_3 - TiO_2$ Mischschichten versus Anteil von TiO_2 -Zyklen im Prozess. Neben den Mittelwerten ist die Standardabweichung als Fehlerbalken eingezeichnet, welche sich aus der Auswertung von Hochfrequenzmessungen, von Akkumulation Richtung Inversion gemessen, von unterschiedlichen Kontakten dergleichen Proben errechnet. 79

5.33 Effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger τ_{eff} von Proben passiviert mit einer 198 Zyklen dicken $Al_2O_3 - TiO_2$ Mischschicht, mit einem TiO_2 Zyklenanteil von 40% im ALD-Prozess, die auf eine initiale Al_2O_3 -Schicht mit variierender Dicke abgeschieden wurde. Gemessen bei $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ mit QSSPC . Proben mit Lebensdauern unter $200 \mu s$ sind "generalized" gemessen [118]. Bei diesen wurde der optische Faktor mit $f_{opt} = 0,7$ geschätzt. 80

5.34	Hochfrequenz CV-Kurven Al ₂ O ₃ -TiO ₂ Mischschichten, mit einem TiO ₂ Zyklenteil von 40% im ALD-Prozess, die auf initialen Al ₂ O ₃ -Schichten mit variierenden Dicken abgeschieden wurden. Die Zyklanzahl der initialen Al ₂ O ₃ -Schichten sind in der Legende genannt. Ab einer Dicke von 20 Zyklen ist keine Hysterese mehr zu erkennen. Die Messungen von negativen zu positiven Spannungen wurden zuerst aufgenommen, anschließend die in entgegengesetzter Richtung. Die Rampengeschwindigkeit der Messungen betrug $45 \frac{mV}{s}$, die Kontaktfläche der Kontakte 6 mm ²	80
5.35	Der Metaloxid-Siliziumgrenzfläche zugeordnete Flächenladungsdichte Q _{ox} von Al ₂ O ₃ -TiO ₂ Mischschichten mit einem TiO ₂ -Zyklenteil von 40% im ALD-Prozess, versus der Anzahl der initialen Al ₂ O ₃ -Zyklen, deren Schicht die Mischschicht von der Silizium Grenzfläche trennen. Neben den Mittelwerten ist die Standardabweichung als Fehlerbalken eingezeichnet, welche sich aus der Auswertung von Hochfrequenzmessungen, von Akkumulation Richtung Inversion gemessen, von unterschiedlichen Kontakten dergleichen Proben errechnet.	80
5.36	TOF-Simsmessungen von Al ₂ O ₃ -TiO ₂ Mischschichten mit einem TiO ₂ -Zyklenteil von 40% und 5% im ALD-Prozess. Bei Probe A, mit der höheren Ti Konzentration in der Mischschicht, ist diese auf eine 40 Zyklen dicke Al ₂ O ₃ -Schicht abgeschieden. Bei Probe B ist die Mischschicht mit einem TiO ₂ -Zyklenteil von 5% direkt auf das native Siliziumoxid abgeschieden.	81
5.37	Sekundärionenmassenspektren aus TOF-SIMS-Messungen von, mit verschiedenen MoO _x -Prozessen hergestellten Schichten auf Silizium. Alle Spektren sind unter identischen Bedingungen aufgenommen. Die Detektionsraten verschiedener Ionen aus den Schichten sind über die Rücksputterdauern aufgetragen.	83
5.38	XPS-Spektren der mit unterschiedlich MoO _x -Prozessen hergestellten Schichten. Bei fast allen hier gezeigten Spektren von PE-ALD abgeschiedenen Schichten ist im Spülschritt nach dem Plasmaschritt Sauerstoff beigemischt, bei der 2 Sekunden O₂ & Ar Probe nicht. Oben: Übersichts-Spektren mit Peakzuordnung auf der oberen Energieachse. Mitte: Mit höherer Energieauflösung aufgenommene Detailspektren in den Bereichen des O 1 s Zustandes, des Mo 3 p Dubletts. Unten Detailspektren des Mo 3 d Dubletts und der Valenzbandkante. Im Bereich des Mo 3 p Dubletts ist auch ein der N 1 s Peak sichtbar.	86
5.39	XPS-Spektren der mit verschiedenen PE-ALD-MoO _x -Prozessen hergestellten Schichten, bei denen im Spülschritt nach dem Plasma-Schritt kein Sauerstoff zugemischt wurde. Oben: Übersichts-Spektren mit Peakzuordnung auf der oberen Energieachse. Unten: mit höherer Energieauflösung aufgenommene Detailspektren in den Bereichen des O 1 s Zustandes, des Mo 3 d Dubletts sowie der Valenzbandkante.	87
5.40	Durch schrittweise Ausdünnung induzierte Veränderungen in den XPS-Spektren der Probe 2 Sekunden O₂ , die ohne Sauerstoffbeimischung im Spülschritt nach dem Plasmaschritt abgeschieden ist. Neben dem XPS-Übersichtsspektrum sind Detailspektren der Valenzbandkante, des Mo 3 d Peaks, des O 1 s sowie des Si 2 p Peaks abgebildet. Mit zunehmender Dauer des Ionenbeschusses der Probe wird zunehmend die Reduzierung der MoO _x -Schicht sichtbar.	89

5.41	Konzentrationsverlauf der Schichten ohne Sauerstoffbeimischung im Spülschritt aufgetragen über der Zerstäubungsdauer. Es wurden hierzu die jeweiligen Detailspektren mit dem Kapitel 4.2.3 erläuterten Verfahren zur Bestimmung der Schichtzusammensetzung ausgewertet. Die Schichten mit langem Sauerstoffplasmastrahl sind 10- 11 nm dicker als die Schicht mit kurzem Plasmastrahl die nur 7-8 nm dick ist.	90
5.42	XPS-Spektren einer 155 Zyklen dicken MoO _x -Schichten. Oben: Übersichtsspektren mit Peakzuordnung. Unten: mit höherer Energieauflösung aufgenommene Detailspektren in den Bereichen des Mo3 <i>p</i> Dubletts, des Mo3 <i>d</i> Dubletts, sowie das UPS-Spektrum vom Valenzband.	90
5.43	XPS-Spektren einer 78 Zyklen dicken MoO _x -Schicht. Oben: Übersichtsspektren mit Peakzuordnung, Mitte: mit höherer Energieauflösung aufgenommene Detailspektren in den Bereichen des Mo3 <i>p</i> Dubletts, des Mo3 <i>d</i> Dubletts. Unten: Detailspektren des Si2 <i>p</i> Dubletts sowie das UPS-Spektrum vom Valenzband.	91
5.44	XPS-Spektren des verwendeten Siliziumsubstrates. Oben: Übersichtsspektren mit Peakzuordnung. Unten: mit höherer Energieauflösung aufgenommene Detailspektren in den Bereichen des Si2 <i>p</i> Dubletts sowie das UPS-Spektrum vom Valenzband.	92
5.45	XPS-Detailspektren in den Bereichen des Mo 3 <i>d</i> sowie des Si2 <i>p</i> Dubletts für unterschiedlich dicke, mit dem 2 Sekunde O₂ PE-ALD-Prozess abgeschiedene, MoO _x -Schichten	93
5.46	Mit einer Vorspannung von -7,2 V, aufgenommene UPS-Spektren von unterschiedlich dicken, mit dem 2 Sekunde O₂ PE-ALD Prozess abgeschiedenen, MoO _x -Schichten .Es wurden je an zwei Stellen auf der selben Probe gemessen, die Spektren zeigen so gut wie keine Positionsabhängigkeiten.	94
5.47	TEM Aufnahmen der Schichtabfolge auf der Vorderseite von Solarzellen mit MoO _x -Schicht. Die Aufnahme der Zelle 2 Sekunden O₂ zeigt neben der Schichtfolge ITO\MoO _x \a-Si:H\c-Si zudem noch Ausläufer der Vorderseitenmetallisierung auf der ITO-Schicht.	95
5.48	TEM Aufnahmen der Schichtabfolge auf der Vorderseite von Solarzellen mit MoO _x -Schicht. In dieser Vergrößerung ist gut erkennbar, dass die Si-Schicht, die mittels PECVD aufgebracht wurde, zu Teilen epitaktisch aufgewachsen, teilweise kristallin ist.	95
5.49	Auswertung der orts aufgelösten Spektren der Schichtabfolge auf der Vorderseite einer Solarzelle mit aufgedampfter MoO _x -Schicht. Das parallel mit dem HAADF-Detektor (abgek. engl. high-angle annular dark-field imaging) aufgenommene Bild ist der orts aufgelösten Röntgensignalstärke von elementcharakteristischen Linien gegenübergestellt. Qualitativ liefert die einfache Überlagerung der Emissionsliniensignale zu einem Bild eine Vorstellung von der lokalen Zusammensetzung. Die Linien, die im HAADF-Detektorbild eingezeichnet sind, zeigen jeweils die rechte Begrenzung der Bereiche an, in denen die lokalen Spektren zur Analyse der Zusammensetzung zusammengefasst werden.	96

5.50	Auswertung der ortsaufgelösten Spektren der Schichtabfolge auf der Vorderseite einer Solarzelle mit 2 Sekunden O₂ PE-ALD MoO _x -Schicht. Das parallel mit dem HAADF-Detektor (abgek. engl. high-angle annular dark-field imaging) aufgenommene Bild ist der ortsaufgelösten Röntgensignalstärke von elementcharakteristischen Linien gegenübergestellt. Qualitativ liefert die einfache Überlagerung der Emissionsliniensignale zu einem Bild eine Vorstellung von der lokalen Zusammensetzung. Die Linien, die im HAADF-Detektorbild eingezeichnet sind, zeigen jeweils die rechte Begrenzung der Bereiche an, in denen die lokalen Spektren zur Analyse der Zusammensetzung zusammengefasst werden.	97
5.51	Auswertung der ortsaufgelösten Spektren der Schichtabfolge auf der Vorderseite einer Solarzelle mit 6 Sekunden O₂ PE-ALD MoO _x -Schicht. Das parallel mit dem HAADF-Detektor (abgek. engl. high-angle annular dark-field imaging) aufgenommene Bild ist der ortsaufgelösten Röntgensignalstärke von elementcharakteristischen Linien gegenübergestellt. Qualitativ liefert die einfache Überlagerung der Emissionsliniensignale zu einem Bild eine Vorstellung von der lokalen Zusammensetzung. Die Linien, die im HAADF-Detektorbild eingezeichnet sind, zeigen jeweils die rechte Begrenzung der Bereiche an, in denen die lokalen Spektren zur Analyse der Zusammensetzung zusammengefasst werden.	98
5.52	SEM-Aufnahmen der texturierten Siliziumoberflächen nach Zellprozess.	99
5.53	Interne Quanteneffizienz (IQE) und Reflexion (R) von PRECASH-Zellen mit unterschiedlich texturierten und passivierten Vorderseiten. A _{BSF} bezeichnet hier das Flächenverhältnis des Majoritätenkontakts zum Minoritätenkontakt. Es ist für die jeweilige Zelle in der Legende in Prozent angegeben.	100
5.54	Effektive Lebensdauern τ_{eff} der Siliziumscheiben (FZ,p-type, 2,7 Ω cm) mit vorderseitiger Plasmatextur A und B nach beidseitiger Passivierung mit 20 nm Al ₂ O ₃ . Zudem sind die Lebensdauern der gleichen Proben nach Abscheiden der hier noch vollflächigen, den Minoritätenkontakt bildenden, (n) a-Si:H Schicht gezeigt. Zum Vergleich ist die Lebensdauer (gemessen im 'generalized mode' mit optischer Konstante 0,85) einer Siliziumscheibe (FZ,p-type, 1,4 Ω cm) mit beidseitiger Zufallspyramidentextur und der auch in den Referenzen verwendeten SiO ₂ /SiN _x Passivierung eingezeichnet.	101
5.55	Kenngrößen der Hellkennlinien von PRECASH-Zellen mit unterschiedlichen Vorderseiten und 1 cm ² Zellfläche aufgetragen gegen das Flächenverhältnis des Majoritätenkontakts zum Minoritätenkontakt. Die Hellkennlinien dieser rückseitig kontaktierten Zellen sind wie in Kapitel 4.4.3 erläutert bei Temperaturen im Bereich 25-31,7 °C aufgenommen, der nicht zur Zellfläche gehörige Bereich ist mit Maske abgeschattet. . . .	102
5.56	Hellkennlinie einer PRECASH-Zell mit Textur A gemessen bei 31,1 °C ($\eta = 11.2\%$) und die einer Referenz mit Textur R gemessen bei 25 °C ($\eta = 14.3\%$).	103
5.57	Hellkennlinie einer PRECASH-Zell mit Textur B gemessen bei 30,4 °C ($\eta = 10.3\%$) und die einer Referenz mit Textur R gemessen bei 25,6 °C ($\eta = 12.5\%$)	103
5.58	Zur Prozesskontrolle gemessene effektive Lebensdauern τ_{eff} , in der Mitte von je vier 4 Zoll Siliziumscheiben der vier Gruppen. Links blau: Nach Aufbringen der PECVD a-Si:H Beschichtungen, Rechts grün: Nach Aufbringen der MoO _x - und der ITO-Schicht. Gemessen wurde mit QSSPC im transienten Modus (bei $\Delta n \approx 10^{15}$ cm ⁻³) in der Probenmitte der 4 Zoll Scheiben.	104

5.59 Ergebnisse der Hellkennlinienmessungen der $2 \times 2 \text{ cm}^2$ großen Zellen mit unterschiedlichen Prozessen hergestellter MoO_x -Schichten. Die jeweilige Position der Ergebnisse auf der Gruppenachse macht die unterschiedlichen Kenngrößen einer bestimmten Zelle eindeutig zuordenbar. Die Mittelwerte und Standardabweichungen der Ergebnisse von Zellen der jeweiligen Gruppe sind jeweils mit eingezeichnet. Von jeder Gruppe wurden Zellen auf einer Siliziumscheibe ausgewählt und mit einer Heizplatte bei 180°C jeweils für 15 min getempert. Die dadurch veränderten Kenngrößen der Hellkennlinienmessung sind ebenfalls eingezeichnet (grün). 105

5.60 Die Veränderung der Hellkennlinienform durch das Tempern ist hier beispielhaft an je einer Zelle aus jeder Gruppe gezeigt. 107

5.61 Ergebnisse der Hellkennlinienmessungen der $1 \times 1 \text{ cm}^2$ großen Zellen mit unterschiedlichen Prozessen hergestellter MoO_x -Schichten. Die jeweilige Position der Ergebnisse auf der Gruppenachse macht die unterschiedlichen Kenngrößen einer bestimmten Zelle eindeutig zuordenbar. Die Mittelwerte und Standardabweichungen der Ergebnisse von Zellen der jeweiligen Gruppe sind jeweils mit eingezeichnet. Wie auch in der Abb. 3.13 skizzierten Prozesskette erwähnt, sind diese am HZB prozessierten Zellen nach abscheiden der ITO Schicht für 2 min bei 200°C in Luft getempert. [167] 108

5.62 Mit QSSPC transient in der Mitte einer asymmetrisch beschichteten Siliziumscheibe (4 Zoll, n-type, $2,6 \Omega \text{ cm}$, Dicke $260 \mu\text{m}$) gemessene Lebensdauerkurven an verschiedenen Punkten des Zellprozesses (siehe Abb. 3.13). Die Lebensdauerkurve der Probe, die vordeseitig mit dem **2 Sekunden O_2 & Ar** Prozess mit 10 nm MoO_x beschichtet wurde, ist hier gezeigt, da sie nach dem Tempersschritt von allen gemessenen Proben die niedrigsten effektiven Lebensdauern aufweist. 109

5.63 Hellkennlinien aus jeder Gruppe sind sowohl die mit dem höchsten als auch die mit dem niedrigsten Wirkungsgrad gezeichnet. In allen Gruppen zeigen sie eine unterschiedlich stark ausgeprägte S-Form die den Wirkungsgrad der Zellen maßgeblich begrenzt. . . . 109

6.1 Schematische Illustration einer sich im Gleichgewicht einstellender Dunkelbandverbiegung für den Fall eines $\text{MoO}_x/(i) \text{ a-Si:H}/(n) \text{ c-Si}$ Kontaktes. In dieser Illustration sind Materialparameter, wie die Bandlücken $E_{g\text{MoO}_x} = 3,5 \text{ eV}$, $E_{g(i) \text{ a-Si:H}} = 1,7 \text{ eV}$, $E_{g(n) \text{ c-Si}} = 1,1 \text{ eV}$ und der Valenzbandoffset zwischen amorphem und kristallinem Silizium plausibel geschätzt. 119

6.2 Skizze der hier angenommenen Bandoffsets, um in einem Modell mit Schottky-Kontakten den theoretischen Einfluss der Austrittsarbeit W_m auf die Bandverbiegung im $1 \Omega \text{ cm}$ n-dotiertem Siliziumabsorber zu modellieren. Das MoO_x beeinflusst nur über seine Austrittsarbeit den Schottky-Kontakt, den es zu einer 5 nm dicke (i)-a-Si:H Schicht bildet. Die Bandoffsets zum c-Si ergeben sich, dem Anderson-Modell folgend, direkt aus der Elektronenaffinitäten und den gewählten Bandlücken. Als rückseitiger idealer Elektronenkontakt wird ein Schottky-Kontakt zu einem Metall mit niedriger Austrittsarbeit ($4,02 \text{ eV}$) verwendet, wobei die Selektivität dieses Kontaktes noch durch asymmetrische Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten erhöht ist ($S_n = 10^7 \text{ cm/s}$, $S_h = 1 \text{ cm/s}$). 121

6.3 Simulationsergebnisse eines über die Austrittsarbeit induzierten Löcherkontaktes (Schottky-Kontakt) der sich in 5 nm (i)-a-Si:H auf 300 μm , 1 $\Omega\text{ cm}$ (n) c-Si ausbildet. In den Simulationen mit AFORS-HET wird ein Schichtsystem wie in Abb. 6.2 gezeichnet, nachgebildet. Die Dunkelbandverbiegung Ψ_S im c-Si, sowie, die sich bei einer Sonne einstellende offene Klemmenspannung V_{oc} , sind gegen die in den Simulationen variierte Austrittsarbeit W_m aufgetragen. 121

Tabellenverzeichnis

3.1	Zusammenfassung einiger in der Literatur genannten Temperbedingungen, die zur Aktivierung der Al_2O_3 Passivierung genutzt wurden.	28
3.2	Tabellarische Zusammenfassung der hier verwendeten RCA-Reinigung.	30
4.1	Zusammenfassung von allen sonstigen für die Modellierung der Cocos-Messungen verwendeten Parameter und Konstanten, die nicht zur Kurvenanpassung genutzt wurden.	52
5.1	Schichtzusammensetzungen der mit verschiedenen MoO_x -Prozessen hergestellten Schichten. Alle PE-ALD-Schichten, außer der 2 Sekunden O_2 & Ar Probe, sind mit Sauerstoffbeimischung im Spülschritt, nach dem Plasmaschritt hergestellt. Die Ergebnisse der XPS-Spektren von gleichen Proben mit unterschiedlicher Energieauflösung an verschiedenen Teilbereichen variieren, wegen der nicht optimalen Spektrometereichung. In Abb. 5.38 sind die hier ausgewerteten Spektren gezeigt.	85
5.2	Schichtzusammensetzungen der mit verschiedenen PE-ALD - MoO_x -Prozessen hergestellten Schichten, bei denen im Spülschritt nach dem Plasma-Schritt kein Sauerstoff zugemischt wurde. Die Ergebnisse der XPS-Spektren von gleichen Proben mit unterschiedlicher Energieauflösung an verschiedenen Teilbereichen unterscheiden sich, wegen der nicht optimalen Spektrometereichung.	87
5.3	Zusammensetzungen der verschiedenen Teilbereiche, der mit verschiedenen MoO_x -Prozessen hergestellten Solarzellen. Bei allen Zellen mit PE-ALD-Schichten ist im Spülschritt nach dem Plasmaschritt kein Sauerstoff zugemischt. Die Ergebnisse der Auswertung der Röntgenspektren aus den, in den Abb. 5.50, 5.51 und 5.49 markierten Bereichen, der Proben unter Nutzung der Standardrechnung des Spektrometerherstellers sind zusammengefasst. Es wurden die Intensitäten der K-Linien ausgewertet. Eine Referenz für MoO_x mit bekannter Zusammensetzung lag nicht vor.	97

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen: .

<i>et al.</i>	<u>e</u> t <u>a</u> lii
A _{BSF}	Flächenverhältnis des Majoritätenkontakts zum Minoritätenkontakt
a-Si:H	hydrogenisiertes amorphes Silizium
Abb.	<u>A</u> bbildung
abgek.	<u>a</u> bgekürzt
ALD	Atomlagenabscheidung (eng. <u>a</u> tomic <u>l</u> ayer <u>d</u> eposition)
bzw.	<u>b</u> eziehungs <u>w</u> eise
c-Si	kristallines Silizium
ca.	<u>c</u> irca
CCD	eng. <u>c</u> harge <u>c</u> oupled <u>d</u> evice
COCOS	eng. <u>C</u> orona <u>O</u> xide <u>C</u> haracterization <u>O</u> f <u>S</u> emiconductor
CV	Kapazität-Spannung
CVD	chemischen Gasphasenabscheidung (eng. <u>c</u> hemical <u>v</u> apor <u>d</u> eposition)
DEZ	<u>D</u> iethylzink
DI	eng. <u>d</u> e- <u>i</u> onized
EDX	eng. <u>e</u> nergy <u>d</u> ispersive <u>X</u> -ray
eng.	<u>e</u> nglisch
etc.	<u>e</u> t <u>c</u> etera
FZ	eng. <u>f</u> loat <u>z</u> one Si
Gl.	<u>G</u> leichung
gpc	eng. <u>g</u> rowth <u>p</u> er (ALD) <u>c</u> ycle
HAADF	eng. <u>h</u> igh-angle <u>a</u> nnular <u>d</u> ark <u>f</u> ield detector
HF	Fluorwasserstoff
HIT	Heterostruktur mit intrinsischer Zwischenschicht (eng. <u>h</u> etero structur with intrinsic <u>t</u> hin layer)
HZB	<u>H</u> elmholtz- <u>Z</u> entrum <u>B</u> erlin
IAP	<u>I</u> nstitut für <u>A</u> ngewandte <u>P</u> hysik
ICP-RIE	eng. <u>i</u> nductive <u>c</u> oupled <u>p</u> lasma <u>r</u> eactive <u>i</u> on <u>e</u> tching
IPA	Isopropylalkohol
IQE	<u>I</u> nterne <u>Q</u> uanteneffizienz
ISE	Fraunhofer- <u>I</u> nstitut für <u>S</u> olare <u>E</u> nergiesysteme
ISFH	<u>I</u> nstitut für <u>S</u> olarenergieforschung in <u>H</u> ameln
KOH	Kaliumhydroxid
MLU	<u>M</u> artin- <u>L</u> uther- <u>U</u> niversität Halle-Wittenberg
MOS	<u>M</u> etall- <u>O</u> xid- <u>H</u> albleiter (eng. <u>s</u> emiconductor)
oob.	eng. <u>o</u> ut <u>o</u> f <u>b</u> ox

PE-ALD	plasmaunterstützte Atomlagenabscheidung (eng. <u>p</u> lasma <u>e</u> nhanced <u>a</u> tomic <u>l</u> ayer <u>d</u> eposition)
PECVD	plasmaunterstützte chemischen Gasphasenabscheidung (eng. <u>p</u> lasma <u>e</u> nhanced <u>c</u> hemical <u>v</u> apor <u>d</u> eposition)
PIPS	<u>P</u> räzisions- <u>I</u> onenpolitur- <u>S</u> ystem
PL	<u>P</u> hoto <u>l</u> umineszenz
PRECASH	(eng. <u>p</u> oint <u>r</u> ear <u>c</u> ontacted <u>s</u> ilicon <u>h</u> etero <u>j</u> unction)
QFNs	<u>Q</u> uasiferminiveaus
QSSPC	eng. <u>q</u> uasi- <u>s</u> tady- <u>s</u> tate <u>p</u> hoto- <u>c</u> onductance
RCA	eine aufwendige Reinigungsprozedur für Silizium von der Firma Radio Cooperation of America entwickelt
scr	Raumladungszone (eng. <u>s</u> pace <u>c</u> harge <u>r</u> egion)
SEM	Rasterelektronenmikroskop (eng. <u>s</u> canning <u>e</u> lectron <u>m</u> icroscope)
SRH	Shockley-Read-Hall
STEM	eng. <u>s</u> canning <u>t</u> ransmission <u>e</u> lectron <u>m</u> icroscopy
TEM	<u>T</u> ransmission <u>e</u> lektronen <u>m</u> ikroskopie
TMA	<u>T</u> rimethylaluminium
ToF-SIMS	Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektroskopie (eng. <u>t</u> ime <u>o</u> f <u>f</u> light <u>s</u> ecundary <u>i</u> on <u>m</u> ass <u>s</u> pectrometry)
TrPCD	eng. <u>t</u> ransient <u>p</u> hoto- <u>c</u> onductance <u>d</u> ecay
UPS	<u>U</u> ltravioletphotoelektronenspektroskopie
vgl.	<u>v</u> ergleich
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (eng. <u>X</u> -ray <u>p</u> hotoelectron spectroscopy)
z.B.	zum <u>B</u> eispiel
In Gleichungen:	
φ_d	Austrittsarbeit des Analysators d
$\rho_{ox}(x)$	Ladungsverteilung im Oxid
$\tilde{\lambda}(E_Z)$	mittlere freie Weglänge der Photoelektronen aus einem Bestimmten Zustand
I_Z	Intensität der Emissionslinie eines Zustandes
\mathfrak{P}_l	Parametersatz eines Modells zur Beschreibung optischer Eigenschaften einer Schicht l
:=	Definition
ΔV_{CPD}	Unterschied der Kontaktpotentialdifferenzen der COCOS-Messungen im Dunklen und unter hinreichender Beleuchtung
Φ	elektrostatisches Potential
ρ	lokale Ladungsdichte
R_{Auger}	Nettorekombinationsrate der Augerrekombination
$\alpha(\lambda)$	von der Photonenenergie abhängige Absorptionskoeffizienten eines Absorbers
$\alpha_\lambda, \beta_\lambda$	Fourier-Koeffizienten
χ_{HI}	Elektronenaffinität des Halbleiters HI
$\Delta\sigma_{da}$	Änderung der über die Absorberdicke gemittelten Photoleitfähigkeit
ΔE_C	Leitungsbandoffset eines Heterokontaktes zweier Halbleiter
ΔE_V	Valenzbandoffset eines Heterokontaktes zweier Halbleiter
$\Delta n, \Delta p$	generierte Überschussladungsträger im Halbleitervolumen, fern seiner Grenzflächen
$\Delta n_S, \Delta p_S$	Überschussladungsträgerdichte an der Grenzfläche eines Halbleiters
ΔQ_C	Ladungsmenge mit der die Oberfläche bei einer COCOS-Messung umgeladen wird

ϵ_S	die Permittivität des Halbleiters S
η	Wirkungsgrad
γ_{AP}	Winkel zwischen Polariationsebene des Lichtes, welches durch den Analysator gelangt, und der Einfallsebene des Lichtes
γ_{EP}	Winkel zur Einfallsebene des linear polarisierten Lichts nach Durchlaufen des Eingangspolarisators
λ	Wellenlänge von Elektromagnetischerstrahlung
$\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}$	Parameter des Cauchy-Modells
\mathfrak{N}_l	Brechungsindizes einer Schicht l
E_{kin}^d	am Detektor d gemessen kinetische Energie der Elektronen
E_b	Bindungsenergie
$\mu_{p,n}$	Mobilität für Löcher bzw. Elektronen im Halbleiter
Ω	Winkel zwischen Photonen- und Elektronenstrahl
ω	konstante Winkelgeschwindigkeit eines rotierenden Analysator
φ_j	j -ter Einfallswinkel einer Ellipsometriemessungen
Φ_{Bn}	Schottky-Barriere
Φ_{ms}	Differenz der Austrittsarbeiten von Metallelektrode der Kelvinprobe und Silizium
Ψ, Δ	ellipsomerische Winkel
Ψ_S	Oberflächenbandverbiegung
σ_n	Für die jeweiligen Defekte charakteristische Einfangquerschnitte der Elektronen
σ_p	Für die jeweiligen Defekte charakteristische Einfangquerschnitte der Löcher
σ_Z	Wirkungsquerschnitt für den Photoemissionsprozess des Elektrons im jeweiligen Zustand
τ	Lebensdauer von Überschussladungsträgern
τ_{rad}	Lebensdauer begrenzt durch strahlende Rekombination
τ_S	Lebensdauer begrenzt durch Grenzflächenrekombination
τ_{Auger}	Lebensdauer begrenzt durch Augerrekombination
τ_b	Lebensdauer von Ladungsträgern im Absorber
$\tau_{eff,ge}$	unter quasi-statischen Messbedingungen ermittelte effektive Lebensdauer
$\tau_{eff,tr}$	transient bestimmte effektive Lebensdauer
τ_{eff}	effektive Lebensdauer von Überschussladungsträgern
τ_{Int}	intrinsische Lebensdauer
τ_{SRH}	Lebensdauer begrenzt durch SRH-Rekombination
τ_{n0}	für eine betrachtete Störstellenart charakteristische mittlere Einfangzeiten
\tilde{d}_a	Dicke des quasi-neutralen Bereich eines Absorbers
\tilde{r}_p	Fresnel-Reflexionskoeffizient für parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht
\tilde{r}_s	Fresnel-Reflexionskoeffizient für senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht
B	Faktor, der die Übergangswahrscheinlichkeit der strahlenden Rekombination beschreibt
b_{scr}	Ausdehnung der grenzflächennahen Raumladungszone
C_n, C_p	Augerkoeffizienten
C_o	Dichte der Atome mit einem bestimmten Orbitalzustand o
C_{hf}	Kapazität der Teststruktur bei hohen Anregungsfrequenzen
C_{HL}	Kapazitätsanteil des Halbleiters
C_{it}	Kapazitätsanteil von Grenzflächendefektzuständen
C_{lf}	Kapazität der Teststruktur bei hinreichend niedrigen Anregungsfrequenzen
C_{ox}	Kapazität der Oxidschicht

d_a	Absorberdicke
$D_{it}(E)$	kontinuierliche Grenzflächendefektverteilungen
$D_{p,n}$	Diffusionskonstante für Löcher bzw. Elektronen im Halbleiter
E_g	Bandlücke von Silizium
E_i	energetische Lage der Fermienergie in intrinsischem Silizium
E_t	Energetische Lage einer eines Defektes, einer Störstelle
E_Z	Bindungsenergie eines bestimmtem Zustandes Z
E_C	Leitungsbandkante
E_{Fn}, E_{Fp}	Quasiferminiveaus
E_F	Fermienergie
E_{ph}	Photonenenergie
E_{vac}	Vakuumenergie
E_V	Valenzbandkante
FF	Füllfaktor
$G(x)$	Generationsrate der Ladungsträger am Ort x
G_{da}	über Probendicke gemittelte Photogenerationsrate
I_λ	spektral aufgelöste Lichtintensität gemessen im Photodetektor des Ellipsometers
I_{PL}	Photolumineszenz-Signal
$j(V)$	auf die Fläche einer Solarzelle normierte Stromdichte, die diese, bei der Spannung V , liefert
$j_\gamma(\lambda, 0)$	die in einen Absorber eindringende Photonenflussdichte
J_{mpp}	Stromdichte am Arbeitspunkt maximaler Leistung
j_{photo}	durch Lichtabsorption generierte Photostrom einer Solarzelle
J_{sc}	Kurzschlussstromdichte
$j_{i,0}$	Sättigungssperrstrom des i -ten Rekombinationspfades
$\dot{j}_{i,rek}$	Rekombinationsstromdichte einer Solarzelle der über den i -ten Rekombinationspfad abfließt
$j_{n,p}(x)$	lokale Stromdichten am Ort x der Elektronen oder Löcher
k_b	Boltzmann-Konstante
L	Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger im Absorber
L_D	Debyelänge
n	Ladungsträgerdichte der Elektronen
n_0	Ladungsträgerdichte der Elektronen im thermischen Gleichgewicht
n_1, p_1	statistische Faktoren der Shockley-Read-Hall-Rekombination
$n_1(E_t), p_1(E_t)$	die energieabhängigen statistischen Faktoren der SRH-Theorie
N_A^-	Ladungsträgerdichte der ionisierten Akzeptoren
N_C	effektive Zustandsdichte der Ladungsträger im Leitungsband
N_D^+	Ladungsträgerdichte der ionisierten Donatoren
N_i	Ladungsträgerkonzentration im intrinsischem Silizium
n_i	intrinsische Ladungsträgerkonzentration eines Halbleiters
N_R^{+-}	Ladungsträgerdichte der geladenen Rekombinationszentren
n_S, p_S	Ladungsträgerdichten nahe der Grenzfläche eines Halbleiters
N_t	Störstellendichte
N_V	effektive Zustandsdichte der Ladungsträger im Valenzband
$n_{id,i}$	Idealitätsfaktor des i -ten Rekombinationspfades
p	Ladungsträgerdichte der Löcher
p_0	Ladungsträgerdichte der Löcher im thermischen Gleichgewicht

P_{opt}	auf die Zellfläche optisch einstrahlende Leistungsdichte
q	Elementarladung
Q_C	aufgebrachte Flächenladungsdichte Q_C
Q_f	feste Flächenladungsdichte an der Oxid-Silizium-Grenzfläche
Q_G	Flächenladungsdichte auf dem vorderseitigen Metallkontakt einer CV-Teststruktur
Q_{it}	Ladungsmenge in Elementarladungen in geladenen, umladbaren Grenzflächendefekten
Q_{scr}	Ladungsmenge in Elementarladungen im Bereich der Raumladungszone
Q_{FB}	die Ladungsdichte die aufgebracht werden muss, um den Flachbandfall zu erreichen
Q_{tot}	Gesamte Flächenladungsdichte im Oxid
R_i	i-ter Rekombinationspfad
R_p	Parallelwiderstand
R_s	Serienwiderstand
R_{eff}	Gesamtrekombinationsrate
R_{SRH}	Nettorekombinationsrate der Shockley-Read-Hall-Rekombination
R_S	Nettogrenzflächenrekombinationsrate
$R_{n,p}(x)$	Rekombinationsraten von Elektronen n oder Löchern p am Ort x
R_{rad}	Rekombinationsrate der strahlenden Rekombination
$RSF(E_Z)$	relativer Sensitivitätsfaktor
$S = S_{\text{eff}}$	effektive Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit
T	Temperatur
$T_S(E, \Omega)$	Energie und Einfallswinkel abhängiger Korrekturfaktor
$\tau_{\text{eff,PL}}$	aus PL ermittelte effektive Lebensdauer
V_G	Gate-Spannung
V_{mpp}	Spannung am Arbeitspunkt maximaler Leistung
V_{oc}	offene Klemmenspannung
V_{SB}	Spannungsabfall über die Raumladungszone an der Grenzfläche zum Oxid
V_{ex}	maximale abgreifbare Spannung am Halbleiter
V_{impl}	eine theoretische obere Grenze der maximal abgreifbaren Spannung am Halbleiter
v_{th}	mittlere thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger
V_{CPD}	Kontaktpotentialdifferenz zwischen der Siliziumprobe und der Metallelektrode der Kelvinsonde
V_{Fb}	Flachbandspannung
$V_{\text{ox}}(Q_C)$	Spannungsabfall über die Oxidschicht einer COCOS-Probe
W_m	Austrittsarbeit eines Metalls m
x	räumliche Koordinate

Kapitel 1

Einführung

Der Großteil aller in den letzten Jahren hergestellten und installierten Solarzellen nutzen als Basis das Absorbermaterial Silizium [46], was auch darauf hindeutet, dass Silizium kein zu schlechter Absorber ist. Besonders dann nicht, wenn über Texturierung und Antireflexbeschichtung dem Manko, das Silizium als indirekter Halbleiter mit sich bringt, entgegengewirkt wird. Speziell bei dünneren Absorbern sind die Anforderungen an einen optimierteren Lichteinfang zunehmend höher. Auch wenn zurzeit noch Zelltechnologien, die besonders stark von niedrigen Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten profitieren eher die Ausnahme sind, weil andere Rekombinationspfade die Wirkungsgradverluste dominieren. So ist absehbar, dass, wenn der Weg Richtung Kostenminimierung pro Kilowattpeak weiter beschritten wird, Zellkonzepte, die hohe Effizienzen bei niedrigen Material- und Produktionskosten versprechen, benötigt werden.

Diese Arbeit beschäftigt sich deshalb mit der Untersuchung von mittels Atomlagenabscheidung (abgek. ALD) hergestellten Oxyden auf Silizium und ihrer Eignung als passivierende Schichten. Die Abscheidemethode ALD wurde hier bewusst gewählt, da sie wegen ihrer sequenziellen Unterteilung der Teilreaktion kaum von transportlimitierter Verarmung der Reaktanten betroffen ist, und ermöglicht deshalb homogenes Schichtwachstum auch auf stark strukturierten Oberflächen, wie sie z.B. schwarze Siliziumtexturen aufweisen. Wobei Passivierungsschichten auf solchen schwarzen Oberflächen auch auf Zellebene getestet werden konnten. Für Untersuchungen zum Wirkungsmechanismus von ALD-Passivierungsschichten wurde vorzugsweise auf Proben mit planaren Siliziumoberflächen gearbeitet, weil diese eine bessere Analyse ermöglichen und weil sich ALD-Prozesse mit wenig Aufwand auf stark texturierte Oberflächen anpassen lassen. Untersucht wird der Einfluss der thermischen Aktivierung von ALD- Al_2O_3 -Schichten auf die Oberflächenpassivierung von Silizium. Ein besonderer Augenmerk wird hierbei erstmalig auf die schnelle Aktivierung der Schichten mittels Mikrowellenbestrahlung gelegt, die in kurzen Zeiten Al_2O_3 -Schichten sehr gut aktivieren (siehe Kapitel 5.1.2). Diese Methode wird mit der konventionellen Aktivierung der Schichten im Ofen verglichen. Es zeigt sich, dass über den Aktivierungsschritt sowohl die Chemische als auch die Feldeffektpassivierung beeinflussen lässt. In ähnlichem Maße kann auf diese Größen und damit auch auf die Passivierungseigenschaften von Al_2O_3 basierten Mischschichten über das Zumischen von Zink und Titan im ALD-Prozess Einfluss genommen werden (5.2). Wobei eine entkoppelte Einflussnahme der chemischen Grenzflächenpassivierung sowie der Feldeffektpassivierung nicht möglich scheint.

Letzteres ist insofern wünschenswert, als dass hinreichend starke ortsfeste Ladungen im Oxyd eine Raumladungszone im Silizium erzeugen könnten, die bis in die Inversion reicht und einen diffundierten Emitter im Silizium ersetzen könnte. Dem ähnlich wird in Siliziumheterosolarzellen über dotierte amorphe Siliziumemitterschichten eine ladungstrennende Schicht im kristallinen Silizium erzeugt. In Hinblick auf solche über externe Schichten induzierte Emitteralternativen wurde in dieser Arbeit ein

plasmaunterstützter ALD-Prozess zur Abscheidung von Molybdänoxid entwickelt. Der das Potenzial hat sich konformal über schwarz strukturierte Oberflächen abscheiden zu lassen. Molybdänoxid verfügt über die Eigenschaft, einen Inversionsemittler in n-dotiertem Silizium zu erzeugen. Dies ermöglicht prinzipiell auf dreidimensional strukturierten Oberflächen diesen dreidimensionalen Strukturen nachzeichnende Emitterbereiche. Im Vergleich zu diffundierten Emittlern verspricht dies eine größere Emitteroberfläche, was neben geringerer Emitterabschattung einen inhärenten Vorteil birgt. Auch wenn die hier hergestellten und untersuchten Molybdänoxidschichten noch einer intrinsischen amorphen Siliziumschicht bedürfen, um eine hinreichend geringe Oberflächenrekombination auf Silizium zu erzielen, konnten mit solchen HIT-Zellstrukturen PE-ALD-Molybdänoxide auf Zellebene untersucht werden. In Kapitel 5.3 wird gezeigt, dass sich die Stöchiometrie der Schichten über die Prozessparameter des ALD-Prozesses in gewissen Grenzen einstellen lässt. Zudem ist ein Einfluss auf Zellergebnisse solcher Schichten deutlich, (siehe Kapitel 5.4.2).

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Grundlagen Solarzelle

Aufgabe einer Solarzelle ist es die eingestrahelte Energie des Sonnenlichtes möglichst verlustfrei in elektrischen Strom umzuwandeln, dessen Leistung in Verbrauchern genutzt werden kann. In diesem Kapitel wird das physikalische Prinzip der Solarzelle am Beispiel von siliziumbasierten Solarzellen beschrieben und ein Überblick über die wichtigsten Verlustmechanismen in solchen Solarzellen gegeben. Dabei werden für die Arbeit wichtige Begrifflichkeiten eingeführt. Eine Ausführlichere Darstellungen der Physik von Solarzellen findet sich in einschlägigen Standardwerken wie z.B. von Würfel [163], Wagemann [151], soweit nicht anders angegeben, ist das Folgende aus diesen Werken übernommen. Eine halbleiterbasierte Solarzelle kann als Absorber, indem durch Beleuchtung frei bewegliche Ladungsträger, Elektronen und Löcher, erzeugt werden, mit ladungsselektiven Kontakten für Löcher und Elektronen verstanden werden. In deren Einflussbereich erfolgt eine Trennung der Ladungsträger, wenn diese den Kontaktbereich erreichen können, ohne vorher zu rekombinieren [163] [164]. Um Halbleiterbauelemente wie Solarzellen zu beschreiben, müssen die Ladungsträgerströme im Halbleiter bilanziert werden. Alle Ladungsströme im Halbleitervolumen lassen sich allgemein mit einem Satz nicht linearer, gekoppelter, partieller Differentialgleichungen (Poisson- und Kontinuitätsgleichungen), mit entsprechenden Rand- und Anfangsbedingungen beschreiben [151, S.30-31]. Viele der Koeffizienten in diesem Gleichungssystem sind selbst von den lokalen Ladungsträgerkonzentrationen und damit von der lokalen Überschussladungsträgerdichte und Temperatur abhängig, weshalb geschlossene analytische Lösungen sich nur für Spezialfälle mit geschickter Vernachlässigung einiger Abhängigkeiten erzielen lassen, die als Näherungslösungen Zusammenhänge qualitativ verdeutlichen können. Für quantitative Lösungen werden auch numerische Simulationsmethoden wie z.B. die finiten Elementemethode genutzt, die konkrete Problemstellungen, wie ein bestimmtes Solarzellendesign unter statischen Randbedingungen, auf Basis der Halbleitergleichungen genauer nachbilden können.

2.1.1 Halbleitergleichungen (eindimensional)

Die treibenden Kräfte, die auf die Ladungen im Halbleiter wirken, sind die Gradienten der Löcher-, Elektronendichte sowie der Gradient des elektrostatischen Potentials. Das Potential Φ ist über die Poissongleichung mit der lokalen Ladungsdichte ρ verknüpft. Eindimensional betrachtet, wobei x die räumlichen Koordinate und ϵ_S die Permittivität des Halbleiters bezeichnet, gilt

$$\frac{\partial^2 \Phi(x)}{\partial x^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_S}. \quad (2.1)$$

Die lokale Raumladungsdichte setzt sich aus den freien Ladungsträgerdichten der Elektronen n und der Löcher p sowie aus ortsfesten Ladungen zusammen. Letztere sind ionisierte Donatoren N_D^+ , Akzeptoren N_A^- und innerhalb der Bandlücke liegende geladene Rekombinationszentren N_R^{+-} , deren Nettoladung selbst von ihrer energetischen Lage und den lokalen freien Ladungskonzentrationen abhängt.

$$\rho(x) = q(p - n + N_D^+ - N_A^- \pm N_R^{+-}) \quad (2.2)$$

Die Elementarladung wird hier mit q bezeichnet. Durch Anregung, wie Beleuchtung, können sich die freie Ladungsdichten der Elektronen und Löcher $n = n_0 + \Delta n$ und $p = p_0 + \Delta p$ erhöhen. Wenn, wie in Silizium, die Lebensdauer der generierten Überschussladungsträger¹ Δn , Δp groß gegen die Thermalisierungszeit von angeregten Ladungsträgern in den Bändern ist, können die Dichten der freien Ladungsträger über die Lage ihrer Quasiferminiveaus E_{F_n} , E_{F_p} zur Leitungsbandkante E_C bzw. Valenzbandkante E_V mit

$$n = N_C \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_{F_n}}{k_b T}\right) \quad (2.3)$$

$$p = N_V \cdot \exp\left(\frac{E_V - E_{F_p}}{k_b T}\right) \quad (2.4)$$

berechnet werden. Wobei $k_b T$ die thermische Energie des Halbleiters, mit der Boltzmann-Konstanten k_b und T der Temperatur, ist. N_C und N_V bezeichnen die effektiven Zustandsdichten der Ladungsträger im Leitungs- und Valenzband.² Der sich durch die Erzeugung von Überschussladungsträger einstellende Abstand der Quasiferminiveaus lässt sich durch Multiplikation von Gl. (2.4) mit Gl. (2.3) und Auflösen

$$E_{F_n} - E_{F_p} = k_b T \cdot \ln\left(\frac{np}{n_i^2}\right) \quad (2.5)$$

berechnen³. Er kann als interne Energie der Elektron-Lochpaare im Halbleiter verstanden werden. Die interne Spannung, die sich durch dividieren von Gl. (2.5) mit der Elementarladung q ergibt, wird im folgenden mit V_{impl} bezeichnet und stellt eine obere Grenze für die maximal abgreifbare Spannung V_{ex} am Halbleiter dar. Damit, wie bei einer Solarzelle gewünscht, unter Beleuchtung eine Spannung am Halbleiter abgreifbar wird, muss sich zwischen den Kontakten ein Gradient in den QFNs ausbilden. (Dies kann z.B. durch einen, durch entsprechende Dotierung, erzeugten Wechsel der Majoritätsladungsdichten in verschiedenen Bereichen der Basis erreicht werden).

$$V_{ex} = \frac{1}{q} \int_{vorne}^{hinten} \partial E_{F_n}(x) dx \quad (2.6)$$

Im thermischen Gleichgewicht, ohne angelegte äußere Spannung und ohne Anregung von Ladungsträgern durch Beleuchtung, fallen die QFNs zusammen und liegen auf dem Niveau der Fermienergie E_F . Da sich so kein Gradient in den QFNs ausbildet, bildet sich auch kein abgreifbarer Spannungsunterschied aus.

Um die Gesamtstromdichte am Ort x zu bestimmen, ist es hilfreich die Ladungsträgerstromdichten für Löcher und Elektronen getrennt zu betrachten [137].

$$j_p(x) = q \left(-\mu_p p(x) \frac{\partial \Phi(x)}{\partial x} - D_p \frac{\partial p(x)}{\partial x} \right) = \mu_p p(x) \frac{\partial E_{F_p}(x)}{\partial x} \quad (2.7)$$

¹oder Injektionsdichte

²Die in Gl. (2.4) und Gl. (2.3) genutzte Boltzmann-Näherung ist für moderate Beleuchtungen und Dotierkonzentrationen sinnvoll, solange $|E_{F_{p/n}} - E_{V/C}| > 3k_b T$ gilt.

³In Gl. (2.5) bezeichnet n_i die intrinsische Ladungsträgerkonzentration des Halbleiters. Es wurde die Beziehung $n_i^2 = N_V N_C \cdot \exp\left(\frac{E_V - E_C}{k_b T}\right)$ verwendet.

$$j_n(x) = q \left(-\mu_n n(x) \frac{\partial \Phi(x)}{\partial x} + D_n \frac{\partial n(x)}{\partial x} \right) = \mu_n n(x) \frac{\partial E_{F_n}(x)}{\partial x} \quad (2.8)$$

Sie setzen sich jeweils aus dem sogenannten Feld- und Diffusionsstrom zusammen. Hierbei bezeichnet $\mu_{p,n}$ die Mobilität und $D_{p,n}$ die Diffusionskonstante für Löcher bzw. Elektronen im Halbleiter. Beide Stromanteile (Feld und Diffusion) sind jeweils über die lokale Ladungsträgerdichte direkt miteinander verknüpft. Mit der Einstein-Relation $D_{p,n} = \frac{k_b T \mu_{p,n}}{q}$ und Gl. (2.4) bzw. Gl. (2.3) lassen sich die lokalen Stromdichten (Gl. (2.7) bzw. Gl. (2.8)) direkt über den Gradienten ihrer Quasiferminiveaus bestimmen.

Der lokalen Erzeugung und Vernichtung von Ladungsträgern im Halbleiter wird in den Kontinuitätsgleichungen über Generations- und Rekombinationsraten $G(x)$ und $R_{n,p}(x)$ Rechnung getragen. Es gilt:

$$\frac{\partial j_n(x)}{\partial x} = -q \left(G(x) - R_n(x) - \frac{\partial n(x)}{\partial t} \right) \quad (2.9)$$

$$\frac{\partial j_p(x)}{\partial x} = +q \left(G(x) - R_p(x) - \frac{\partial p(x)}{\partial t} \right). \quad (2.10)$$

2.2 Generation und Rekombination von Ladungsträgern in Silizium

Damit Überschussladungsträger im Absorber (Silizium) einer Solarzelle erzeugt werden, muss die Energie des eingestrahlt Lichtes absorbiert werden. Ist die Energie der in den Absorber eingestrahlt Photonen größer oder gleich der Bandlücke des Halbleiters, können Elektronen-Lochpaare im Halbleiter erzeugt werden. Oft wird die Generationsrate $G(x)$ in einem homogenen Si-Absorber über die in ihm lokal absorbierte Photonenflussdichte ermittelt, wobei die interne Quanteneffizienz mit eins genähert wird. Unter Vernachlässigung von Lichtweg verlängernden Mehrfachreflexionen an den Grenzflächen des Absorbers, folgt aus dem Lambert-Beer-Gesetz [163].

$$G(x) = \int_0^\infty \alpha(\lambda) j_\gamma(\lambda, 0) \exp(-\alpha(\lambda)x) d\lambda. \quad (2.11)$$

Hierbei bezeichnet $\alpha(\lambda)$ den von der Photonenenergie abhängigen Absorptionskoeffizienten des Absorbers, $j_\gamma(\lambda, 0)$, die in den Absorber eindringende Photonenflussdichte und x den Ort, von der beleuchteten Grenzfläche gemessenen. Es sei darauf hingewiesen, dass die Generationsrate direkt proportional zum eingekoppelten Photonenfluss ist. Bei konstanter Beleuchtungsintensität die eingekoppelte Photonenflussdichte zu erhöhen, ist deshalb ein erprobtes Mittel die Generationsrate im Absorber zu erhöhen. Gebräuchliche Methoden, um den Lichteinfall im Absorber zu erhöhen, sind das Aufbringen von Antireflexbeschichtungen auf dem Absorber und/oder die Strukturierung der Absorberoberfläche.

Dem Prozess der Erzeugung von Überschussladungsträger, Löchern und Elektronen, entgegenwirkt deren Vernichtung, auch Rekombination genannt. Hierbei geben Elektronen im Leitungsband des Halbleiters Energie ab, wenn sie mit Elektronenfehlstellen (Löcher) im Valenzband rekombinieren. Da Energie und Impulserhaltung gelten, wird die freiwerdende Energie sowie die Impulsänderung an andere "Mitspieler" wie z.B. Photonen, Phononen oder freie Ladungsträger abgegeben. Die Rekombination beschränkt die durchschnittliche Zeitspanne, die erzeugte Überschussladungsträger in den Bändern des Halbleiters existieren können (leben), bevor das System in den Gleichgewichtszustand mit seiner Umgebung zurückfindet. In diesem ist die thermische Generationsrate G_0 mit der Rekombinationsrate $R_0 = G_0$ im Gleichgewicht und es stellen sich die Ladungsträgerdichten n_0, p_0

ein. Findet eine kontinuierliche Anregung durch konstante Beleuchtung statt, erhöht sich die Generationsrate und die Rekombinationsrate zu \tilde{G} und \tilde{R} . Es stellen sich im angeregten stationären Gleichgewichtszustand erhöhte Ladungsträgerdichten $n = n_0 + \Delta n$ und $p = p_0 + \Delta p$ ein. Die charakteristische Zeitspanne des Relaxationsprozesses von einem Gleichgewichtszustand in den Anderen wird auch Lebensdauer der Überschussladungsträger τ oder kurz Lebensdauer genannt. Sie wird definiert als das Verhältnis der Überschussladungsträgerdichte Δn (oder Δp) zur Nettorekombinationsrate $R(\Delta n, n_0, p_0) = \tilde{R}(\Delta n, n_0, p_0) - G_0(n_0, p_0)$, die die Gesamtrekombinationsrate abzüglich der thermischen Generationsrate ist [109].

$$\tau(\Delta n, n_0, p_0) := \frac{\Delta n}{R(\Delta n, n_0, p_0)} \quad (2.12)$$

Solange der Anteil von in Defektzuständen gefangenen Ladungsträgern klein ist und lokale Ladungsneutralität vorherrscht, ist $\Delta n = \Delta p$ eine gerechtfertigte Annahme, die hier und im Folgenden gemacht wird. Die Gesamtrekombinationsrate R_{eff} ergibt sich aus der Summe der Raten der einzelnen Rekombinationspfade R_i . Wird jedem Pfad eine eigene Lebensdauer τ_i zugeordnet ist die Gesamtlebensdauer, auch effektive Lebensdauer τ_{eff} genannt, wegen Gl. (2.12)

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}(\Delta n, n_0, p_0)} = \sum_i \frac{1}{\tau_i(\Delta n, n_0, p_0)}. \quad (2.13)$$

Die effektive Lebensdauer wird von dem Rekombinationsmechanismus mit der höchsten Rekombinationsrate begrenzt. Allgemein hängen die Rekombinationsraten der unterschiedlichen Rekombinationsmechanismen, wie schon angedeutet, vom zugrunde liegenden Mechanismus selbst, damit auch von Materialeigenschaften wie Dotierung und Defektdichten im Halbleiter, sowie von der Überschussladungsträgerdichte ab. Eine mögliche Klassifizierung der unterschiedlichen Rekombinationsprozesse fußt darin, in welcher Form die Energie des angeregten Zustandes abgegeben wird. Wird sie als Photon emittiert, spricht man von strahlender Rekombination. Wird sie als Wärme an den Kristall über Phononenemission abgegeben, nennt sich dies nichtstrahlende Rekombination. Wenn sie als kinetische Energie von anderen freien Ladungsträgern absorbiert wird, spricht man von Auger-Rekombination. Alle Rekombinationsmechanismen laufen im Halbleiter simultan ab und sind nicht direkt voneinander abhängig.

In Absorbern von Solarzellen ist die Rekombination von Ladungsträgern ein Verlustmechanismus, der die durch kontinuierliche Beleuchtung erzeugbare Überschussladungsträgerdichte limitiert. Nach Gl. (2.5) limitiert die Rekombination deshalb auch die Aufspaltung der Quasiferminiveaus in der Basis, damit mit die an einer Zelle maximal abgreifbare Spannung. Deshalb ist eine weitgehende Minimierung aller Rekombinationspfade im Hinblick auf eine mögliche Optimierung der Energieausbeute von Solarzellen wünschenswert. Weshalb die Klassifizierung in intrinsische und extrinsische Rekombinationsmechanismen auch ihre Berechtigung hat. Zu den Intrinsischen gehören jene, die auch im idealen Absorber (vorstellbarer, perfekter Kristall ohne Defekte) die Relaxation ermöglichen, sich deshalb nicht durch irgendwelche technische Raffinesse beeinflussen lassen. Alle Rekombinationsprozesse über durch prozesstechnische Maßnahmen beeinflussbare Rekombinationspfade (z.B. alle über Defektzustände) werden zu den Extrinsischen gezählt.

Im Folgenden wird näher auf verschiedene Rekombinationspfade, schematisch in Abb.2.1 dargestellt, eingegangen.

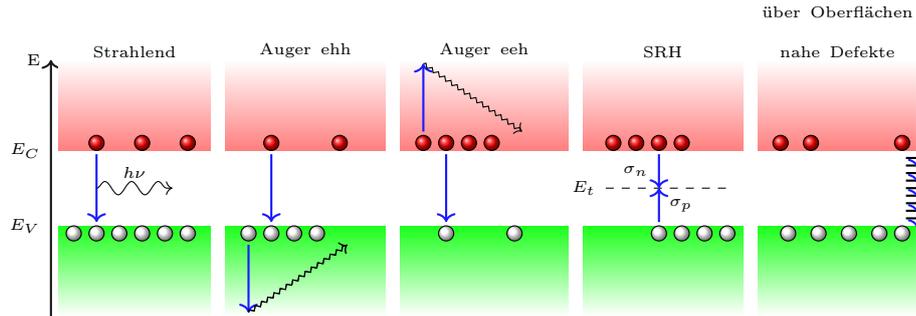


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung unterschiedlicher Rekombinationsmechanismen in Silizium [163].

2.2.1 Strahlende Rekombination

Die spontane strahlende Band-zu-Band-Rekombination ist die direkte Umkehrung des Absorptionsprozesses. Es handelt sich um einen intrinsischen Rekombinationsprozess. Ein Elektron im Leitungsband fällt unter Emission eines Photons, der Energie $E_\gamma \approx E_C - E_V$ in einen unbesetzten Zustand im Valenzband (siehe 2.1). Im Falle eines indirekten Halbleiters, wie Silizium, muss an diesem Prozess noch ein Phonon beteiligt sein, um neben der Energie die Impulserhaltung zu gewährleisten. Die Teilhabe eines weiteren Teilchens (Phonon) reduziert die Rekombinationswahrscheinlichkeit der spontanen strahlenden Rekombination bei indirekten Halbleitern, verglichen mit direkten Halbleitern um mehrere Größenordnungen [109]. Die Rekombinationsrate der strahlenden Rekombination R_{rad} ist direkt proportional zum Produkt der freien Ladungsträgerkonzentrationen [145]

$$R_{rad} = B (np - n_i^2). \quad (2.14)$$

Der Faktor B beschreibt die Übergangswahrscheinlichkeit dieses Rekombinationsmechanismus. Die Lebensdauer der strahlenden Rekombination τ_{rad} ist nach Gl. (2.12) mit $np = (n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p)$ und $n_i^2 = n_0 p_0$

$$\tau_{rad} = \frac{1}{B(n_0 + p_0 + \Delta n)}. \quad (2.15)$$

Im Grenzfall der Niederinjektion ($\Delta n \ll n_0 + p_0$) ist die Lebensdauer der strahlenden Rekombination unabhängig von der Überschussladungsträgerdichte Δn und nur von der Dotierkonzentration abhängig. Im Fall der Hochinjektion ($\Delta n \gg n_0 + p_0$) nimmt sie mit zunehmender Überschussladungsträgerdichte ab. Für Silizium weist B selbst eine Temperatur- sowie Injektionsabhängigkeit auf [3, 115]. Mit zunehmender Temperatur und zunehmender Überschussladungsträgerdichte nimmt B ab. Ursächlich hierfür ist eine zunehmende Abschirmung der Coulombwechselwirkung von Ladungsträgern (Löcher) im Valenz- und (Elektronen) im Leitungsband mit zunehmender Ladungsträgerdichte [3]. In Silizium ist der Verlust durch strahlende Rekombination verglichen mit anderen Rekombinationspfaden eher gering.

2.2.2 Augerrekombination

Ein anderer in Silizium wichtiger intrinsischer Rekombinationsprozess ist die Augerrekombination. Bei diesem Dreiteilchen-Prozess wird die freiwerdende Energie der Band-zu-Band-Relaxation über Wechselwirkung mit freien Ladungsträgern in den Bändern, von diesen absorbiert und anschließend vorwiegend nicht strahlend durch Wechselwirkung mit Phononen an das Kristallgitter abgegeben

(siehe Abb.2.1) [109, 163]. Man unterscheidet je nachdem, ob die freiwerdende Energie an ein Loch oder ein Elektron abgegeben wird, zwischen ehh- (Elektron-Loch-Loch) oder eeh- (Elektron-Elektron-Loch) Augerrekombination. Die Rekombinationsrate der Prozesse ist jeweils proportional zu den Ladungsdichten der beteiligten Ladungsträger. Die Nettorekombinationsrate der Augerrekombination ist demnach

$$R_{\text{Auger}} = R_{\text{ehh}} + R_{\text{eeh}} = C_n(n^2p - n_0^2p_0) + C_p(p^2n - p_0^2n_0). \quad (2.16)$$

Wobei die Proportionalitätsfaktoren C_n und C_p des eeh- und des ehh-Prozesses Augerkoeffizienten genannt werden. Für dotierte Halbleiter ($n_0 + p_0 \gg n_i$) lässt sich über Gl. (2.12) mit $c_1 = C_n n_0^2 + C_p p_0^2$, $c_2 = C_n n_0 + C_p p_0 + \frac{C_n + C_p}{n_0 + p_0}$ und $c_3 = C_n + C_p$ für die Augerrekombination eine Lebensdauer errechnen [117]

$$\tau_{\text{Auger}} = \frac{1}{c_1 + c_2 \Delta n + c_3 \Delta n^2}. \quad (2.17)$$

In Niederinjektion ($\Delta n \ll n_0 + p_0$) ist sie vom Quadrat der Dotierkonzentration und nicht von der Überschussladungsträgerdichte abhängig

$$\text{für } p_0 \gg n_0 \quad \tau_{\text{Auger,Ni}} = \frac{1}{C_p p_0^2} \quad \text{und für } n_0 \gg p_0 \quad \tau_{\text{Auger,Ni}} = \frac{1}{C_n n_0^2}. \quad (2.18)$$

In Hochinjektion ($\Delta n \gg n_0 + p_0$) nimmt sie, unabhängig von der Dotierung, invers proportional zum Quadrat der Überschussladungsträgerdichte ab. Der Faktor $C_a := c_3 = C_n + C_p$ wird deshalb auch ambipolarer Auger-Koeffizient genannt

$$\tau_{\text{Auger,Hi}} = \frac{1}{C_a \Delta n^2}. \quad (2.19)$$

Für hoch dotiertes Silizium, mit Dotierkonzentrationen größer als $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, sind die Augerkoeffizienten unabhängig von der Dotierkonzentration und vom Injektionsniveau im Silizium konstant [34]⁴. In weniger stark dotiertem Silizium zeigen die Augerkoeffizienten eine Abhängigkeit von den Ladungsträgerdichten. Sichtbar wird dies zum einen dadurch, dass an solchem Material die Abnahme der in Niederinjektion gemessenen Lebensdauern mit zunehmender Dotierung einen schwächeren Abfall zeigt als von Gl. (2.18), mit den an höher dotiertem Material bestimmten Konstanten vorhergesagt [34, 109]. Zum anderen deuten auch Messungen des ambipolaren Augerkoeffizienten im Injektionsbereich unterhalb von 10^{18} cm^{-3} darauf hin, dass in Silizium mit moderater Dotierung ($< 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) die Augerrekombination, verglichen mit hoch dotiertem Silizium, erhöht ist [109, 130]. Eine plausible Erklärung für die erhöhte Augerrekombination in Silizium geben Hangleiter und Häcker mit ihrer Theorie der Coulomb verstärkten Augerrekombination [49]. Sie berücksichtigen die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern in den Bändern. Aufgrund derer erhöht sich die Wahrscheinlichkeit in der näheren Umgebung eines Elektrons ein Loch zu finden. Genauso wird die Wahrscheinlichkeit gleich geladene Ladungsträger nahe beieinander zu finden geringer. Dies korreliert die lokalen Ladungsträgerdichten von Löcher und Elektronen. Durch diese Wechselwirkung entstehen lokale Inhomogenitäten in den Ladungsträgerdichten, die zu einer stärkeren Augerrekombination führen können, da sie stark von diesen abhängt [10]. Um diese Verstärkung in die Theorie ohne Ladungsträgerwechselwirkung zu integrieren, werden die Augerkoeffizienten C_n und C_p mit von den Ladungsträgerdichten abhängigen Verstärkungsfaktoren g_{eeh} bzw. g_{ehh} multipliziert. Hangleiter und Häcker haben diese Abhängigkeit der Verstärkungsfaktoren für schwach dotiertes Silizium mit einem quantenstatistischen Ansatz berechnet. Ohne dabei freie Parameter zu nutzen, erreichen sie eine qualitativ gute Übereinstimmung mit Lebensdauermessungen [49, 60]. Eine allgemeine quantitative theoretische Berechnung der Augerrekombination in Silizium ist derzeit schwer möglich, auch weil neben der Coulomb-Verstärkung

⁴Häufig zitierte Werte für Augerkoeffizienten $C_p = 2.8 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ und $C_n = 9.9 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ sind von Dziewior und Schmidt an hoch dotiertem Silizium bei 300 °K gemessen [34]

Augerrekombinationspfade mit Phononen [43, 75] oder Störstellen⁵ [76] Beteiligung zu berücksichtigen sind, und noch nicht alle beteiligten Prozesse vollständig verstanden sind [112]. Quantitativ wird die Augerrekombinationsrate in Silizium als Funktion der Dotierung und Überschussladungsdichte gut über empirische Parametrisierungen, basierend auf der oben vorgestellten Theorie, von effektiven Lebensdauermessungen an hochreinem Silizium, bei dem extrinsische Rekombinationspfade möglichst effektiv unterdrückt wurden, beschrieben [68, 112]. Die intrinsischen Rekombinationsprozesse Auger- und strahlende Rekombination gemeinsam sind eine theoretisch erreichbare untere Grenze für Rekombinationsverluste. Ihre Bestimmung ist deshalb für die Abschätzung oberer Grenzen erreichbarer Wirkungsgrade von Solarzellen wichtig.

2.2.3 Rekombination über Störstellen (Shockley-Read-Hall)

In realen Absorbern findet, neben den intrinsischen Rekombinationsprozessen, zu einem erheblichen Teil, Ladungsträger-Rekombination über Störstellen im Absorber und an den Grenzflächen des Absorbers statt. Als Störstellen oder Defekte werden Zustände bezeichnet, die energetisch innerhalb der Bandlücke des Halbleiters liegen. Sie werden durch Abweichungen von der perfekten Kristallgitterstruktur, wie Fehlstellen, nicht durch Atome besetzte Gitterplätze oder Versetzungsfehler (Dislokationen), sowie durch den Einbau von Fremdatomen, Verunreinigungen im Kristall, erzeugt. Diese Defektzustände können, wie in Abb.2.1 schematisch dargestellt, sowohl Löcher wie Elektronen einfangen, weshalb sie als Rekombinationszentren dienen. Die Rekombination über solche Defekte geschieht in einem Zweistufenprozess. Ein Elektron aus dem Leitungsband wird im Defektzustand eingefangen und rekombiniert im zweiten Schritt mit einem Loch im Valenzband bzw. umgekehrt. Dabei kann die Energie- und Impulsdifferenz über Phononen nicht strahlend ans Gitter abgegeben werden (Multiphononenprozesse) [108, 121, 145]. Zudem ist auch strahlende und Augerrekombination über Störstellen in Silizium beobachtbar [28, 50]. Eine auf rein statistische Betrachtungen basierende Theorie zur Beschreibung von Rekombinationsprozessen über Störstellen, die ohne die oft nicht vollständig vorhandene Information, welche „Mitspieler“ an diesem Rekombinationsprozess mit welcher Wahrscheinlichkeit beteiligt sind, eine quantitative Vorhersage über die Rekombinationsrate erlaubt, wurde zeitgleich von Shockley und Read-Jr. [126] sowie Hall [48] entwickelt. Ihr zufolge ist die Nettorekombinationsrate R_{SRH} über eine energetisch bei der Energie E_t gelegenen Störstellensorte

$$R_{SRH} = \frac{v_{th} N_t (np - n_i^2)}{\sigma_p^{-1}(n + n_1) + \sigma_n^{-1}(p + p_1)}, \quad (2.20)$$

hier bezeichnet N_t die Störstellendichte, v_{th} die mittlere thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger⁶, σ_p und σ_n sind die für die jeweiligen Defekte charakteristische Einfangquerschnitte der Löcher und Elektronen. Die Ladungsdichten,

$$n_1 = N_C \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_t}{k_b T}\right) \quad \text{und} \quad p_1 = N_V \cdot \exp\left(-\frac{E_t - E_V}{k_b T}\right). \quad (2.21)$$

auch statische Faktoren genannt, sind von der energetischen Lage der Störstelle zur jeweiligen Bandkante abhängig. Mit den für die betrachtete Störstellenart charakteristischen mittleren Einfangzeiten

⁵ein nicht intrinsischer Rekombinationspfad

⁶Die mittleren thermischen Geschwindigkeiten unterscheiden sich für Löcher und Elektronen in Silizium bei 300 °K geringfügig [44]. Näherungsweise gilt für beide Ladungsträger $v_{th} \approx 1.86 \cdot 10^7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$

$\tau_{n0} = (N_t \sigma_n v_{th})^{-1}$ und $\tau_{p0} = (N_t \sigma_p v_{th})^{-1}$ und Gl. (2.12) lässt sich der SRH-Rekombination folgende Lebensdauer zuordnen:

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{n0}(n_0 + n_1 + \Delta n) + \tau_{p0}(p_0 + p_1 + \Delta n)}{p_0 + n_0 + \Delta n}. \quad (2.22)$$

Von denen zur Herleitung von (2.22) gemachten vereinfachenden Annahmen (Shockley und Read-Jr [126]), ist $\Delta n = \Delta p$, dass keine Ladungsträger in Störstellen eingefangen werden ohne hinreichend schnell zu rekombinieren, eine die in Silizium nicht für beliebig hohe Störstellendichten gut erfüllt wird. Die obere Grenze bis zu welcher Störstellendichte das SRH-Model in Silizium anwendbar ist, ist selbst von der Dotierkonzentration und der Störstellensorte, genauer ihrer energetischen Lage und den Einfangquerschnitten abhängig [82]. Da in dieser Arbeit hochreines Silizium (Fz-Si) verwendet wird, darf davon ausgegangen werden, dass diese Grenze nicht überschritten ist.

Im Grenzfall der Niederinjektion ($\Delta n \ll n_0 + p_0$) ist die SRH-Lebensdauer einer bestimmten Störstellenart nur von der Dotierkonzentration abhängig. Gl. (2.22) vereinfacht sich

$$\text{zu} \quad \tau_{SRH, Ni} = \tau_{p0} \frac{n_1}{p_0} + \tau_{n0} \left(1 + \frac{p_1}{p_0}\right) \quad \text{für} \quad p_0 \gg n_0 \quad (2.23)$$

$$\text{bzw. zu} \quad \tau_{SRH, Ni} = \tau_{n0} \frac{p_1}{n_0} + \tau_{n0} \left(1 + \frac{n_1}{n_0}\right) \quad \text{für} \quad n_0 \gg p_0. \quad (2.24)$$

Im Hochinjektionsbereich ($\Delta n \gg n_0 + p_0$) ist die SRH-Lebensdauer unabhängig von der Dotierung konstant. Gl. (2.22) vereinfacht sich zu

$$\tau_{SRH, Hi} = \tau_{n0} + \tau_{p0}. \quad (2.25)$$

Speziell im niedrigen und mittleren Injektionsbereich dominiert in moderat dotiertem Silizium ($n_0 + p_0 < 10^{16}$) die SHR-Rekombination die Lebensdauer im Absorber τ_b . Diese lässt sich nach Gleichung (2.13) über die Summe aller bis hierhin besprochenen Rekombinationsmechanismen darstellen

$$\tau_b^{-1} = \tau_{rad}^{-1} + \tau_{Auger}^{-1} + \tau_{SRH}^{-1} = \tau_{Int}^{-1} + \tau_{SRH}^{-1}. \quad (2.26)$$

Die intrinsische Lebensdauer τ_{Int} , die sich aus Auger- und strahlender Rekombination ergibt, ist in diesem Bereich deutlich größer und deshalb nicht dominierend. Beispielhaft ist dies für den Fall eines n-dotierten Silizium Absorbers in Abb.2.2 gezeigt⁷.

Neben den Einfangquerschnitten und der Störstellendichte beeinflusst die energetische Lage der Defekte die SRH-Lebensdauer maßgeblich. Störstellen mit ähnlichen Einfangquerschnitten, die energetisch nahe der Bandmitte liegen, sind rekombinationsaktiver als flache Störstellen, welche nahe den Bandkanten liegen. Durch die Verwendung von hoch reinem monokristallinem Silizium, (Fz-Si) lässt sich die Störstellendichte und damit die SRH-Rekombination über Defekte im Absorbermaterial soweit minimieren, dass sie nicht der dominante extrinsische Rekombinationspfad ist. Denn neben den eben besprochenen Rekombinationszentren im Kristall ist Rekombination über Grenzflächenzustände ein weiterer extrinsischer Rekombinationsmechanismus, auf dem im Folgenden genauer eingegangen wird.

⁷Zur Berechnung der SRH-Lebensdauer verwendete Konstanten bei 300 °K: $v_{th} \approx 1.86 \cdot 10^7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ (Mittelwert der thermischen Geschwindigkeiten beider Ladungsträger), $n_i = 1.07 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ und $E_G = E_C - E_V = 1.1242 \text{ eV}$ [44]

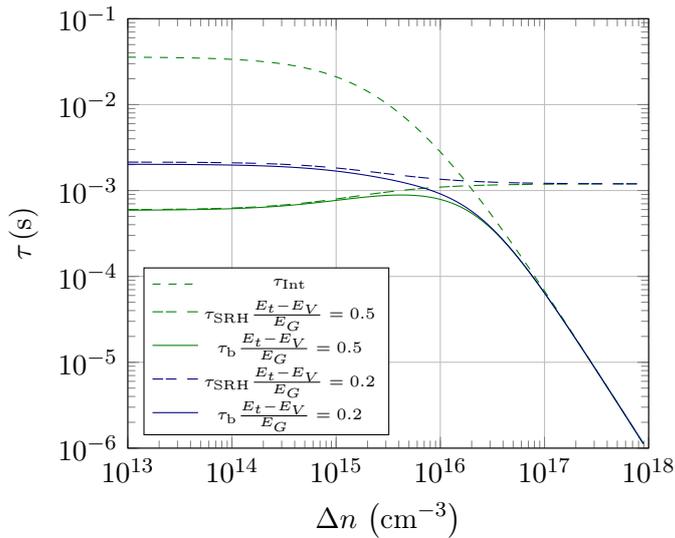


Abbildung 2.2: Einfluss der SRH-Rekombination auf die Lebensdauer im Absorber τ_b am Beispiel von n-dotiertem Silizium ($N_D = 2 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$, $N_A = 0 \text{cm}^{-3}$) bei 300 °K für zwei energetisch unterschiedlich liegende Defekte. τ_{Int} ist mit der vereinfachten Parametrisierung, Gl.20 aus Richter *et al.* [112], berechnet. Die SRH-Lebensdauer ist für eine fiktive Störstellenart, mit symmetrischen Einfangquerschnitten $\sigma_n = \sigma_p = 1 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2$ für eine Störstellendichte $N_t = 9 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-3}$ mit Gl. (2.21) und Gl. (2.22) berechnet.

2.2.3.1 Rekombination über Grenzflächendefekte und Oberflächenpassivierung

An den Oberflächen eines kristallinen Halbleiters ist die symmetrische Kristallstruktur unterbrochen, dadurch gestört. An nicht abgesättigten Bindungen können verschiedenste Fremdatome adsorbiert sein. Diese mit Fremdatomen gesättigten und ungesättigte Oberflächenbindungen, sowie verspannte Bindungen erzeugen an den Grenzflächen des Halbleiters Zustände, Grenzflächendefekte, die auch innerhalb der Bandlücke des Halbleiters liegen können. Wie Defektzustände im Halbleiter sind diese rekombinationsaktiv. Rekombination über solche grenzflächennahen Zustände wird auch Oberflächenrekombination genannt. An Siliziumgrenzflächen sind solche Defekte meist energetisch kontinuierlich verteilt. Obwohl wie in der schematischen Skizze Abb. 2.1 angedeutet, auch Rekombinationspfade über mehrere Defektzustände denkbar sind [163], ist die SRH-Theorie zur Beschreibung der Rekombinationsrate über kontinuierliche Grenzflächendefektverteilungen $D_{\text{it}}(E)$ übertragbar, wenn solch komplizierte Rekombinationspfade vernachlässigt werden. Die Nettogrenzflächenrekombinationsrate R_S ist nach Girisch *et al.* [42]

$$R_S = (n_S p_S - n_i^2) v_{\text{th}} \int_{E_V}^{E_C} \frac{D_{\text{it}}(E_t)}{\sigma_p^{-1}(E_t)(n_S + n_1(E_t)) + \sigma_n^{-1}(E_t)(p_S + p_1(E_t))} dE_t. \quad (2.27)$$

Wobei nun die Ladungsträgerdichten nahe der Grenzfläche n_S und p_S in Gleichung (2.27) eingehen und $n_1(E_t)$ sowie $p_1(E_t)$ die energieabhängigen statistischen Faktoren der SRH-Theorie sind (Gl.(2.21)). Hier sei drauf hingewiesen, dass aus Gleichung (2.27) schon direkt zwei Strategien zur Minimierung der Grenzflächenrekombination ableiten lassen. Sowohl eine Reduktion der Grenzflächendefektdichte $D_{\text{it}}(E)$ als auch Reduktion einer Ladungsträgersorte an der Grenzfläche führen zur Abnahme der Grenzflächenrekombinationsrate. Erstere Strategie ist auch unter dem Begriff "Chemische-Passivierung" bekannt. Hierbei wird die Grenzflächendefektdichte $D_{\text{it}}(E)$ reduziert, indem ungesättigte Bindungen an der Grenzfläche mit geeigneten Fremdatomen, z.B. Wasserstoff, Stickstoff oder Sauerstoff, gesättigt werden und sich dadurch die energetische Defektverteilung im Bereich um die Bandlückenmitte reduziert. Die Reduktion einer Ladungsträgersorte im grenzflächennahen Bereich kann durch zusätzliche hohe Dotierung des Siliziums in diesem Bereich und/oder über die Coulombwechselwirkung der grenzflächennahen Ladungsträger im Silizium mit Ladungen in einer auf die Grenzfläche aufgetragenen dielektrischen Schicht erreicht werden. Letzteres wird "Feldefekt-Passivierung" genannt. Werden dielektrischen Schichten oder Schichtsysteme auf Siliziumgrenzflächen genutzt, um R_S zu minimieren, spielen beide Mechanismen zusammen und sind zudem zu einem gewissen Grad auch über die Eigenschaften der Schicht, des Schichtsystems gekoppelt. Solche Schichten

werden Passivierungsschichten oder stärker verkürzt Passivierung genannt.

Analog zu Gl. (2.12) kann der Grenzflächenrekombinationsrate, anstelle einer Lebensdauer, eine Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S zugeordnet werden

$$S = \frac{R_S}{\Delta n_S}. \quad (2.28)$$

Die Überschussladungsträgerdichte Δn_S an der Grenzfläche ist typischerweise nicht gleich der Überschussladungsträgerdichte Δn im Volumen. Da die Ladungsträgerdichten an der Grenzfläche zu einer anderen dielektrischen Schicht durch die Wechselwirkung mit Ladungen in diesem Material und denen in den Grenzflächendefekten beeinflusst ist (Feldeffekt), genauso wie von Materialparametern der Passivierungsschicht, die den sich ausbildenden Heteroübergang mit beeinflussen. Dies spiegelt sich in der Bandstruktur in einer von null verschiedenen Oberflächenbandverbiegung Ψ_S im Silizium wider (siehe auch Abb.2.3). Numerische Simulationen, basierend auf den Halbleitergleichungen, Poisson- und Kontinuitätsgleichung, lassen eine genaue quantitative Berechnung der Oberflächenbandverbiegung und der Oberflächenrekombinationsrate zu, wenn alle Materialparameter gut bekannt sind.

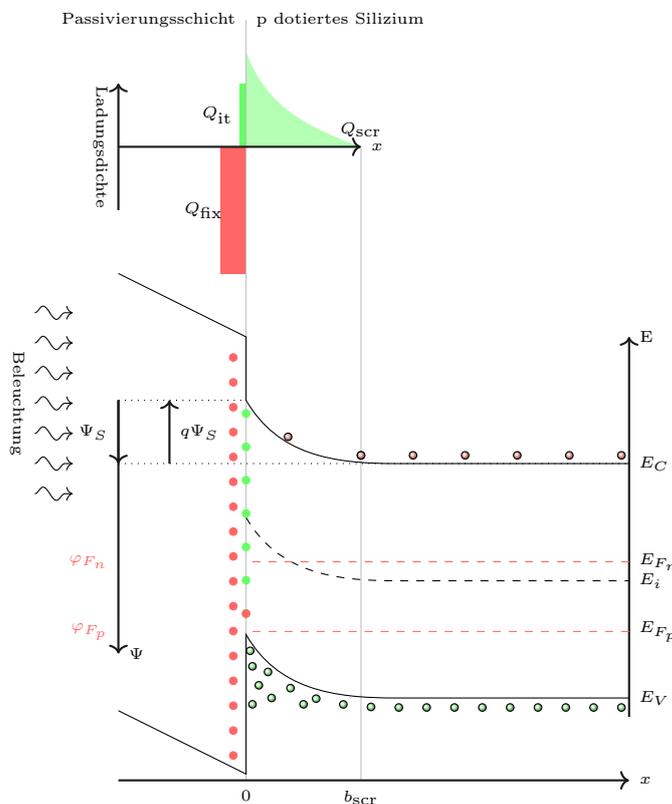


Abbildung 2.3: Skizze der Ladungsdichten und der Bandstruktur nahe der Grenzfläche, die eine fiktive Passivierungsschicht mit negativen ortsfesten Ladungen (ähnlich Al_2O_3) zu p dotiertem Silizium unter Beleuchtung bildet. Eingezeichnet sind zudem Größen, die die Bestimmung der Oberflächenbandverbiegung Ψ_S zur Berechnung der effektiven Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit nach dem Grirsch-Modell veranschaulichen und im Text erklärt sind.

Näherungsweise liefert, für viele Passivierungsschichten auf Silizium, auch ein halbempirisches Modell von Girisch *et al.* [42], welches von Aberle *et al.* [1] für den lichtinduzierten nicht Gleichgewichtsfall erweitert wurde, eine oft qualitativ gute Beschreibung der injektionsabhängigen effektiven Oberflächenrekombination

$$S_{\text{eff}} = \frac{R_S}{\Delta n(b_{\text{scr}})} = \frac{R_S}{\Delta n}. \quad (2.29)$$

Die zur Berechnung von R_S (Gl. (2.27)) benötigten oberflächennahen Ladungskonzentrationen

$$n_S = n \cdot \exp\left(\frac{q\Psi_S}{k_b T}\right) \quad \text{und} \quad p_S = p \cdot \exp\left(-\frac{q\Psi_S}{k_b T}\right). \quad (2.30)$$

hängen von der Oberflächenbandverbiegung ab. Unter der Annahme von flachen Quasiferminiveaus E_{F_n}, E_{F_p} insbesondere auch im Bereich der Raumladungszone (eng. *space charge region* abgek. *scr*)⁸ (Gl. (2.31) und Gl. (2.31)) lässt sich die Oberflächenbandverbiegung Ψ_S iterativ aus der Bedingung der sich einstellenden Ladungsneutralität (Gl. (2.33)) berechnen, indem ausgehend von einer initialen Schätzung die Oberflächenbandverbiegung solange variiert wird bis $\delta \approx 0$.

$$\varphi_{F_n} = -\frac{E_i}{q} - \frac{k_b T}{q} \ln\left(\frac{n}{n_i}\right) \quad (2.31)$$

$$\varphi_{F_p} = -\frac{E_i}{q} + \frac{k_b T}{q} \ln\left(\frac{p}{n_i}\right) \quad (2.32)$$

Die Fermienergie von intrinsischem Silizium ist hier mit E_i bezeichnet.

$$\delta = Q_{\text{scr}}(\Psi_S, \varphi_{F_n}, \varphi_{F_p}) + Q_{\text{it}}(\Psi_S, \varphi_{F_n}, \varphi_{F_p}) + Q_{\text{fix}} \approx 0. \quad (2.33)$$

Die Ladungen in Elementarladungen Q_{scr} im Bereich der Raumladungszone lassen sich nach Girisch *et al.* [42] mit

$$Q_{\text{scr}}(\Psi_S, \varphi_{F_n}, \varphi_{F_p}) = \frac{-\Psi_S}{|\Psi_S|} \cdot \sqrt{2k_b T \epsilon_0 \epsilon_{\text{Si}} n_i F(\Psi_S, \varphi_{F_n}, \varphi_{F_p})} \quad (2.34)$$

und

$$F(\Psi_S, \varphi_{F_n}, \varphi_{F_p}) = e^{\frac{q(\varphi_{F_p} - \Psi_S)}{k_b T}} - e^{\frac{q\varphi_{F_p}}{k_b T}} + e^{\frac{q(\Psi_S - \varphi_{F_n})}{k_b T}} - e^{-\frac{q\varphi_{F_n}}{k_b T}} + \frac{q\Psi_S(N_A - N_D)}{n_i k_b T} \quad (2.35)$$

berechnen. Wobei ϵ_0 ⁹ die elektrische Feldkonstante und ϵ_{Si} ¹⁰ die Dielektrizitätskonstante von Silizium ist. Die Ladungen in geladenen Grenzflächendefekten Q_{it} setzt sich aus Ladungen in donator- und akzeptorartigen Grenzflächenzuständen zusammen [42],

$$Q_{\text{it}}(\Psi_S, \varphi_{F_n}, \varphi_{F_p}) = -q \int_{E_v}^{E_C} f_n(E_t) D_{\text{it},A}(E_t) dE_t + q \int_{E_v}^{E_C} f_p(E_t) D_{\text{it},D}(E_t) dE_t. \quad (2.36)$$

Mit den vereinfachenden Annahmen, dass die energetische Verteilung der Defektzustände innerhalb der Bandlücke sich nicht mit ihrem Ladungszustand ändert, dass Zustände, die näher am Valenzband liegen, akzeptorartig und solche die näher am Leitungsband, donatorartig sind, sowie mit konkreten Annahmen über $D_{\text{it}}(E_t)$, $\sigma_p(E_t)$, $\sigma_n(E_t)$ lassen sich mit Besetzungsfunktionen für Elektronen

$$f_n(E_t) = \frac{\sigma_n(E_t)n_S + \sigma_p(E_t)p_1(E_t)}{\sigma_n(E_t)(n_S + n_1(E)) + \sigma_p(E_t)(p_S + p_1(E))} \quad \text{und Löcher} \quad f_p(E_t) = 1 - f_n(E_t) \quad [42] \quad (2.37)$$

eine Ladungsmenge in den Grenzflächendefektzuständen errechnen. Es sei darauf hingewiesen, dass für manche Passivierungsschichten auf Silizium, wie zum Beispiel für gut passivierendes intrinsisches amorphes Silizium ((i) a-Si:H) auf kristallinem Silizium (c-Si) in der Literatur auch andere, zum Teil nuanciertere Modelle zur Beschreibung der Ladungsbesetzung von Grenzflächenzuständen verwendet werden, was auch eine Modifikation von Gl. (2.27) erforderlich machen kann [77, 96, 134, 135]. Über

⁸Diese Annahme impliziert, dass Rekombinations- und Generationsrate im Bereich der Raumladungszone, verglichen mit den Raten im Volumen, vernachlässigbar sind. Diese Annahme kann bei sehr hohen Grenzflächenladungsdichten kritisch sein [1, 42].

⁹ $\epsilon_0 = 552634.96 \frac{q}{V_{cm}}$

¹⁰ $\epsilon_{\text{Si}} = 11.9$

die von Girisch vorgeschlagene iterative Minimierung von Gl. (2.33) lässt sich die Oberflächenbandverbiegung Ψ_S bestimmen. Damit kann über Gl. (2.30) die Ladungsträgerkonzentrationen an der Grenzfläche und mit Gl. (2.27) eine injektionsabhängige Grenzflächenrekombinationsrate errechnet werden. Unter Verwendung der Überschussladungsträgerdichte im Halbleitervolumen Δn Gl. (2.29) kann die Rekombination an der wirklichen Grenzfläche einer Gedachten im Halbleitervolumen, gerade außerhalb des durch die Oberflächenbandverbiegung beeinflussten Bereiches zugeschrieben werden. Eine so definierte effektive Oberflächenrekombination Gl. (2.29) schreibt alle grenzflächennahen Ladungsträgerrekombinationen der Rekombination über Grenzflächendefekte zu und ermöglicht es diese in Abhängigkeit der Überschussladungsträgerdichte im Halbleitervolumen zu fassen.

Die Oberflächenrekombination kann als ein von anderen Rekombinationsmechanismen Unabhängiger aufgefasst werden. Es lässt sich ihr deshalb nach Gl. (2.13) auch eine limitierende Lebensdauer

$$\tau_S(\Delta n) = \left(\frac{1}{\tau_{\text{eff}}(\Delta n)} - \frac{1}{\tau_b(\Delta n)} \right)^{-1} \quad (2.38)$$

zuordnen.

Für Lebensdauerproben, Siliziumabsorber mit der Dicke d_a , deren beide Grenzflächen mit identisch hergestellten Passivierungsschichten beschichtet sind, ist eine geläufige, auch hier gemachte Annahme, dass die effektive Oberflächenrekombination an beiden Grenzflächen näherungsweise gleich ist, $S_{\text{eff}} = S_{\text{eff}_1} = S_{\text{eff}_2}$ gilt. Für spezielle Fälle wie diesen, der einfach experimentell realisierbar ist, lassen sich für die Halbleitergleichungen mit entsprechenden Anfangs- und Randbedingungen, unter Vernachlässigung der Wechselwirkung der Ladungsträger mit elektrischen Feldern im Halbleiter, analytische Lösungen finden. [79,117,132]. Wird die effektive Oberflächenrekombination an den Grenzen zum quasi-neutralen Bereich des Absorbers mit der Dicke $\tilde{d}_a = d_a - 2b_{\text{scr}}$, wobei $b_{\text{scr}}(\Delta n)$ die Ausdehnung der grenzflächennahen Raumladungszone bezeichnet, verwendet, so ist nach Sproul *et al.* [132]

$$\tau_S(\Delta n) \approx \frac{\tilde{d}_a}{2S_{\text{eff}}(\Delta n)} + \frac{1}{D_{p,n}} \left(\frac{\tilde{d}_a}{\pi} \right)^2, \quad (2.39)$$

eine gute Näherung¹¹. Da $D_{p,n}$ die Diffusionskonstante der Minoritätsladungsträger bzw. in Hochinjektion die ambipolare Diffusionskonstante, in Wirklichkeit wegen der Injektionsabhängigkeit der Mobilitäten in Silizium auch eine Injektionsabhängigkeit aufweist [133], ist Gl. (2.39) etwas komplizierter als sie auf den ersten Blick scheint. Für hinreichend kleine Oberflächenrekombinationsraten $S_{\text{eff}} < \frac{D_{p,n}}{4\tilde{d}_a}$ wird der Beitrag der zu den Grenzflächen hin diffundierenden Ladungsträger vernachlässigbar klein. In diesem Fall ist

$$\tau_S(\Delta n) \approx \frac{\tilde{d}_a}{2S_{\text{eff}}(\Delta n)}, \quad (2.40)$$

eine von der Ladungsträgerdiffusion unabhängige Näherung. Bei der Analyse von gemessenen effektiven Lebensdauern wird meist \tilde{d}_a mit d_a genähert, was bei moderat dotierten Siliziumabsorbern mit Dicken $d_a > 200 \mu\text{m}$ für viele Passivierungsschichten, für die $2b_{\text{scr}}(\Delta n) \ll d_a$ auch in Niedereinjektion noch eine hinreichend gute Näherung ist. Aus Gl. (2.39) und Gl. (2.40) ist sofort ersichtlich, dass die effektive Lebensdauer mit abnehmender Absorberdicke zunehmend auch durch die Oberflächenrekombinationsrate begrenzt wird. Speziell in immer dünner werdenden texturierten Absorbern mit großem Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis, wie sie in Siliziumsolarzellen verwendet werden, ist die Rekombination über Grenzflächendefekte ein häufig limitierender Verlustmechanismus.

¹¹Nach Sproul *et al.* [132] beträgt die Abweichung von der exakten Lösung weniger als 5% relativ.

2.2.4 Ladungsselektive Kontakte

Unter einem ladungsselektiven Kontakt versteht man ein Bereich im Absorber einer Solarzelle der für positiv/negativ geladene Ladungsträger eine möglichst hohe Leitfähigkeit, genauso wie er für negativ/positiv geladene Ladungsträger eine möglichst niedrige Leitfähigkeit aufweist, sodass idealer Weise in diesem Bereich einer der beiden zum Gesamtstrom beitragenden Teilströme Gl 2.9 oder 2.10 vernachlässigbar klein wird. Erreicht wird dies meistens indem über Beeinflussung der lokalen Ladungsträgerdichten im Absorber ein solcher Kontaktbereich erzeugt wird. Das Dotieren des Absorbers ist ein häufig beschrittener Weg um so einen ein selektiven Minoritätenkontakt (häufig Emitter genant) sowie einen selektiven Majoritätenkontakt (auch eng. back surface field ,BSF genannt) zu realisieren. Ein leicht anderer Ansatz ist es die lokale Ladungsträgerkonzentration im Absorber über funktionale Schichten, die auf den Absorber aufgebracht werden zu beeinflussen. Letzterer Ansatz, der auch im Rahmen dieser Arbeit gewählt wurde, hat diverse inhärente Vorteile, die da wären:

- Die Prozesse zur Abscheidung der Schichten finden, verglichen mit den Temperaturen die zur Eindiffusion von z.B. Phosphor oder Bor in Silizium verwendet werden, bei niedrigen Temperaturen statt.
- Im Vergleich zu Bereichen mit eindiffundierten Fremdatomen erzeugten Ladungsträgerkonzentrationsunterschiede im Absorber, weisen Bereiche mit von außen induzierten Ladungsträgerkonzentrationsunterschieden im Absorber häufig in diesen niedrigere rekombinationsaktive Defektzustandsdichten auf. Insbesondere sind Bereiche mit sehr hohen Dotantenkonzentrationen, die primär nur den Absorber beschatten, in induzierten Minoritätenkontakt kein Thema.
- Die im Silizium induzierten Bereiche lokaler Ladungsträgerkonzentrationsunterschiede folgen auch bei Oberflächenstrukturen mit hohen Aspektverhältnissen weitgehend deren Geometrien, solange diese homogen beschichtet sind. Was auch eine größere ladungsträgersammelnde Minoritätenkontakfläche mit sich bringt. Bei einer gezielten Eindiffusion von Fremdatomen ist es prinzipiell bestimmt, über denkbare technologische Kniffe, wie z.B. lokal abgestimmter Anpassung der Dotanten im Reservoir und/oder der Temperaturen, was bei nahe aneinanderliegenden Bereichen nicht einfach ist, vielleicht möglich einen ähnlichen Verlauf zu erzielen. Leider ist dies mit nicht unerheblichen mehr Aufwand verbunden.

Die Herausforderungen die dieser Ansatzes mit sich bringt sind, hauptsächlich mit diversen, in Teilen nicht immer parallel beliebig gut realisierbaren, Anforderungen an die Ladungstrennung indizierende Schichten verbunden. Im Idealfall sind diese für Sonnenlicht mit einer Energie größer der Bandlückenenergie des Absorbers transparent und verfügen über eine sehr hohe Leitfähigkeit, diese sollte Arbeitspunkt unabhängig hoch sein, für die Ladungsträgersorte, die am jeweiligen Kontakt die Majorität stellende Ladungsträgersorte ist, am Minoritätenkontakt sind das natürlich die Minoritäten der Basis. Zudem sollte die Schicht Grenzflächendefekte möglichst gut passivieren und Ladungsträgerrekombination über diese genauso wie über rekombinationsaktive Zustände in ihr selbst weitgehendst reduzieren. Um all diesen Anforderungen möglichst gerecht zu werden, wird in vielen realisierten Anwendungen nicht nur eine einzelne Schicht zur Kontaktbildung verwendet, sondern oft wird ein mehr oder minder optimiertes Schichtsystem, dessen Schichten miteinander sowie mit der Basis wechselwirken, verwendet [8, 16, 27, 55, 138]. Ein Recht guten Überblick über Vielfalt und Funktionsweise von Minoritätenkontakten die sich in Solarzellen nutzen lassen und nach

dem Schema Leiter/Isolator/Absorber(Halbleiter) (eng. conductor/insulator/semiconductor, CIS) aufgebaut findet sich auch in einem Review von Singh *et al.* [127]. Im wesentlichen induzieren alle diese Kontaktsysteme eine so deutliche Verarmung der Majoritäten der Basis unterhalb des Kontaktes das sich eine Inversion ausbildet, wodurch ein pn-Übergang geschaffen wird. Eine Ursache, welche die Ausbildung einer solchen Verarmung die bis an die Inversion hinreicht begünstigt ist, wie schon in Kapitel 2.2.3.1 erläutert, eine vorteilhafte Verteilung von nicht umladbaren Ladungen im Schichtsystem, genauso wie eine in Abhängig von der Dotierung der Basis passend gewählte Austrittsarbeit der leitfähigen Schicht auf dem Isolator. Damit über den Kontakt nun auch Stromleitung möglich ist, bedarf es noch eines im Arbeitsbereich des Kontaktes hinreichend funktionalen Leitungsmechanismus, idealer weise für die Minoritätsladungsträger der Basis. Wie genau dieser Leitungsmechanismus der die Barriere, den Isolator überbrückt gestaltet ist stark von der verwendeten Isolatorschicht selbst, ihrer Dicke, der sich einstellenden Bandstruktur abhängig. Direktes Tunneln durch die Barriere ein dünnes Oxid oder Tunneln über mehrerer, nahe genug bei einander liegende, energetisch günstig liegende Defektzustände, sind genauso, wie thermische Emission über mehr oder minder passend liegende Barrieren, Leitungsmechanismen, die zur Leitfähigkeit eines solchen Kontaktes mit beitragen können.

Um die Fragestellung nach der sich einstellende Bandstruktur mit den sich bei einem solchen Kontakt einstellenden Sprüngen zwischen den Bändern der verschieden Festkörper, zu klären, ist ein fester Bezugspunkt vonnöten. Das im thermischen Gleichgewicht die Lage des Fermiveaus in beiden Festkörpern die selbe sein muss klärt nicht wie sich die Bänder zueinander anordnen wenn sie einen Kontakt bilden [147]. Eine historisch frühe Antwort auf diese Frage ist, für den speziellen Fall des Metall-Halbleiterkontaktes in der Schottky-Mott-Regel [90, 119] für reine Halbleiterheteroübergänge im Anderson-Modell [5] gegeben. Beide nutzen die lokale Vakuumenergie E_{vac} als Bezugspunkt, von der aus lässt sich die energetische Lage von Leitungs- und Valenzband eines Halbleiters aber auch die Lage der Fermienergie in einem Metall betrachten. Der Abstand der Leitungsbandkante des Halbleiters entspricht der Elektronenaffinität χ_{HL} . Analog kann die Austrittsarbeit W_m eines Metalls, als der energetische Abstand der Fermienergie im Metall zur Vakuumenergie definiert werden. Solange die Materialien keinen Kontakt bilden ist dies sehr einfach darstellbar (vgl. Abb.2.4). Anhand dieser Stütze lassen sich, wenn genügend Materialparameter der Halbleiter wie Elektronenaffinität, Bandlücken, Dotierung, etc.. bekannt sind Leitungsbandoffset sowie Valenzbandoffset einfach ablesen und als Parameter des Kontaktes für den Fall einer Kontaktbildung dieser Materialien verwenden.

$$\Delta E_C = q(\chi_a - \chi_b) \quad (2.41)$$

Der Valenzbandoffset ΔE_V wird analog dazu bestimmt. Bei der Kontaktbildung passen sich im Gleichgewicht die Bänder über die lokale Ladungsverteilung am Kontakt, im Material, dem entsprechend an (vgl. Kapitel 2.1.1), was sich in der Dunkelbandverbiegung, beispielhaft für einen Halbleiter-Halbleiter-Heterokontakt in Abb.2.5 illustriert, zeigt.

Die Konstruktion der sich einstellende Bandstruktur eines Metall-Halbleiter Kontaktes, der Schottky-Mott-Regel folgend, funktioniert nach dem selben Prinzip. Weil ein Metall keine Bandlücke aufweist, ist die Austrittsarbeit W_m der Materialparameter, der Anstelle der Dotierung und Elektronenaffinität eines Halbleiters die Lage der Fermienergie bezüglich der lokalen Vakuumenergie festlegt (vgl. Abb.2.4). Sie geht deshalb in die Barrierenhöhe, die Elektronen aus dem Metall überwinden müssen, wenn sie auf diesem Weg ins Leitungsband eines n-dotieren Halbleiters gelangen sollen, mit ein. Diese Schottky-Barriere Φ_{Bn} kann als ein Äquivalent zum Leitungsbandoffsets ΔE_C im Heteroübergang gesehen werden und ist analog zu Gl.(2.41)

$$\Phi_{Bn} = q(W_m - \chi_b). \quad (2.42)$$

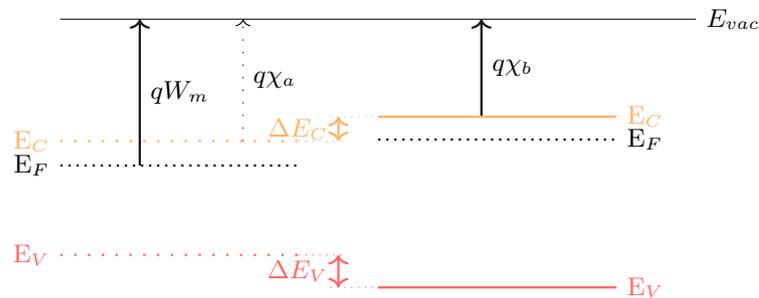


Abbildung 2.4: Illustration von Materialparametern, die im Anderson-Modell oder für den Fall eines Metall-Halbleiterkontaktes verwendet werden, um Ladungsträgerbarrieren im Fall einer Kontaktbildung zu prognostizieren. Die Materialien sind hier gedanklich soweit voneinander getrennt das kein Ladungsträgeraustausch stattfinden soll, als gemeinsamer Bezugspunkt ist die Vakuumenergie E_{vac} gewählt

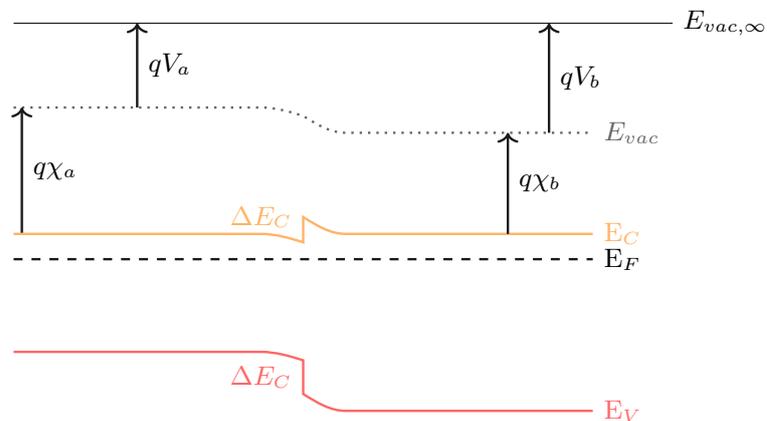


Abbildung 2.5: Schematische Illustration einer sich im Gleichgewicht einstellende Dunkelbandverbiegung für den Fall eines Heterokontaktes zweier Halbleiter mit sich unterscheidenden Materialeigenschaften (wie z.B. Dotierung, Bandlücke etc.). Die Bandoffsets sind in dem hier verwendeten Anderson-Modell aus der Wahl der lokalen Vakuumenergie als Bezugsniveau übernommen. Im Kontaktfall stellt sich, wegen Ladungsträgeraustausch und über Coulombwechselwirkung, eine Bandverbiegung (hier um $q(V_b - V_a)$) ein die auch von der lokalen Vakuumenergie nachgezeichnet wird. Was ein gewähltes ideales Energiereferenzniveau, wie z.B. die globale Vakuumenergie $E_{vac,\infty}$ leicht zu illustrieren vermag.

Es sei hier kurz angemerkt, dass diese Vorhersage der Schottky-Barrierenhöhe mit Gl. (2.42), genauer deren linearen Abhängigkeit, mit einer Steigung um eins, von der Austrittsarbeit des Metalls mit einigen experimentellen Befunden nicht gut vereinbar ist [144]. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung wurde 1947 von Bardeen *et al.* [7] vorgeschlagen. Indem er Grenzflächenzustände die geladen und umgeladen werden können mit einbezog, also eine Grenzflächenladungsdichte in Erwägung zog, schlug er einen Mechanismus vor, der das über die Austrittsarbeit induzierte Feld mit zunehmender Dichte mehr und mehr abzuschirmen vermag. Bei ausreichender Dichte von Grenzflächenzuständen lässt sich so auch das vollständige Verschwinden der Abhängigkeit der Barrierenhöhe von der Austrittsarbeit des Metalls erklären. Dieses Phänomen ist auch unter dem englischen Begriff "Fermi level pinning" bekannt. Diese Lösung über ein zusätzliches von Oberflächeneigenschaften induziertes Dipol deutet auch schon ein Problem des so eben betrachteten Prinzips zur Konstruktion, der sich über einen Heterokontakt einstellende Bandstruktur an. Die eingehenden, betrachteten Materialparameter sind über die Betrachtung von Festkörper, die über eine hinreichende räumliche Homogenität verfügen, gut definierte Größen (wie z.B. an einem unendlich ausgedehnten perfekten Kristall). Eigenschaften die Oberflächen induziert sind bleiben mit diesem einfachen Modellansatz unberücksichtigt. Einen umfassenden Überblick über das momentane Verständnis von Metall-Halbleiter Heterokontakten, insbesondere über unterschiedliche Ursachen für an Oberflächen induzierten Dipolen findet sich bei Tung *et al.* [144].

2.2.5 Einfluss auf Solarzellenkennlinien

Der in einer Solarzelle generierte Strom, der meist auf die Fläche der Zelle normiert wird, also eine Stromdichte $j(V)$ ist, ist von der an die Zelle angelegten Spannung V abhängig. Er setzt sich aus dem über Lichtabsorption generierten Photostrom j_{photo} und den zuvor besprochenen Verlustströmen der diversen Rekombinationspfade $j_{i,\text{rek}}(V)$ zusammen. Da letztere von den lokalen Ladungsträgerkonzentrationen abhängen sind, sind sie auch spannungsabhängig

$$j(V) = \sum_i j_{i,\text{rek}}(V) - j_{\text{photo}}, \quad (2.43)$$

was letztlich auch zur externen Spannungsabhängigkeit der Stromdichte einer Solarzelle führt. Häufig weist die Spannungsabhängigkeit der diversen Rekombinationspfade eine Diodencharakteristik

$$j_{i,\text{rek}} = j_{i,0} \left(\exp \frac{qV}{n_{id,i} k_B T} - 1 \right), \quad (2.44)$$

auf. Wobei $j_{i,0}$ der Sättigungssperrstrom des Rekombinationspfades und $n_{id,i}$ sein Idealitätsfaktor ist. Beide sind für den jeweiligen Rekombinationspfad typische Konstanten, die sich mit gewissen Einschränkungen, Annahmen, für spezielle Rekombinationswege auch theoretisch herleiten lassen [125, 163]. Bei Solarzellen, die effizient arbeiten, ist es oft möglich obige Summanden auf einige wenige, d.h. meistens zwei, die im betrachteten Spannungsbereich die dominantesten Rekombinationspfade beschreiben, zu begrenzen. So ist es möglich ein einfaches Ersatzschaltbild (siehe Abb.2.6) zur Beschreibung für Solarzellen zu verwenden, indem ohmsche Widerstandsverluste des Stroms über Kontakte, Basis und über alle sonstigen diversen funktionalen Schichten der Zellen mit einem in Serie geschalteten Widerstand R_s beschrieben werden und ein Parallelwiderstand R_p einer realen Isolation zwischen Majoritäten und Minoritätenkontakt Rechnung trägt.

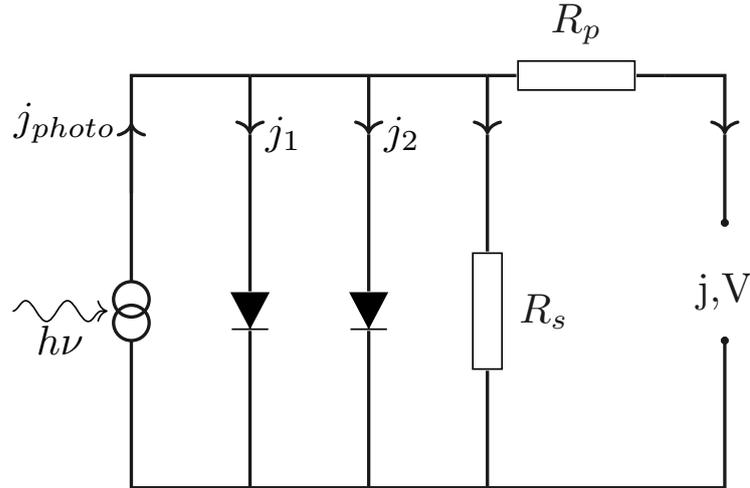


Abbildung 2.6: Ersatzschaltbild einer Solarzelle

$$j(V) = j_{1,0} \left(\exp \frac{q(V - j(V)R_s)}{n_{id,1}k_B T} - 1 \right) + j_{2,0} \left(\exp \frac{q(V - j(V)R_s)}{n_{id,2}k_B T} - 1 \right) + \frac{V - j(V)R_s}{R_p} - j_{\text{photo}}, \quad (2.45)$$

Der Photostrom j_{photo} wird im Rahmen dieses Modells als eine bei konstanter Beleuchtung konstante Stromquelle beschrieben. Um eine, über obiges Modell beschriebene, Hellkennlinie in ihren Grundzügen in einige wenige aussagekräftige Kenngrößen zu fassen, werden typischerweise die Kurzschlussstromdichte J_{sc} , die offene Klemmenspannung V_{oc} , der Füllfaktor FF sowie der Wirkungsgrad η , betrachtet. Als Füllfaktor einer Hellkennlinie wird das Verhältnis ihrer maximal erreichten Leistung, das Produkt der Stromdichte J_{mpp} und Spannung V_{mpp} am Maximum der Leistungskurve (engl. maximal power point), zum Produkt aus Kurzschlussstromdichte und offener Klemmenspannung

$$FF = \frac{J_{\text{mpp}} V_{\text{mpp}}}{J_{\text{sc}} V_{\text{oc}}} \quad (2.46)$$

bezeichnet. Der Wirkungsgrad¹² ist das Verhältnis der maximalen Leistungsdichte der Hellkennlinie zur optisch eingestrahler Leistungsdichte P_{opt}

$$\eta = \frac{FF J_{\text{sc}} V_{\text{oc}}}{P_{\text{opt}}}. \quad (2.47)$$

¹²Damit Wirkungsgrade von Solarzellen untereinander sinnvoll vergleichen lassen, wird bevorzugt eine Lichtquelle verwendet, die eine Leistungsdichte von 100 mW/cm^2 aufweist und dem AM1.5g-Spektrum möglichst nahe kommt. Wird die Zelle während der Messung noch durch Kühlung bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten, spricht man gerne auch von Hellkennlinienmessungen bei Standardtestbedingung.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

3.1 Atomlagenabscheidung

Atomlagenabscheidung (engl. atomic layer deposition abgek. ALD) ist ein sequentielles Verfahren, das sich zur gut kontrollierbaren Abscheidung von sehr dünnen Schichten eignet. Es handelt sich hierbei um eine spezielle Variante der chemischen Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapor deposition, abgek.CVD). Ein ALD-Prozess nutzt selbstlimitierte Oberflächenreaktionen von häufig zwei unterschiedlichen Vorstufenmolekülen, die in Gasphase separat zur Oberfläche gelangen¹, um ein Material auf dieser abzuscheiden [105]. Die klare zeitliche oder räumliche Trennung² der Teilreaktionen voneinander und deren Selbstlimitierung unterscheidet einen ALD-Prozess von seinem verwandten CVD-Prozess, bei dem alle Teilreaktionen simultan ablaufen. Die serielle ausgeführten Einzelschritte eines ALD-Prozesses werden sooft zyklisch wiederholt bis die gewünschte Schichtdicke abgeschieden ist. In Hinblick auf die in dieser Arbeit verwendeten ALD-Prozesse, die in Einkammerreaktoren gefahren werden, wird das Schema eines idealen ALD-Zyklus, die sich mehrfach wiederholende Prozesssequenzabfolge, beschrieben und die Funktion der einzelnen Schritte benannt.

- i Der erste Reaktant **A** gelangt in Gasphase an die Substratoberfläche, wo er zum Teil adsorbiert wird und reagiert, chemisorbiert. Dadurch wird die Oberflächenterminierung verändert, so dass durch geschickte Wahl des Reaktanten **A** und der Prozessbedingungen (Druck, Temperatur, etc..) diese Oberflächenreaktion sich selbst limitiert. Es kann deshalb, und wird auch meist, ein Überangebot des Reaktanten, über einen längeren Zeitraum zur Verfügung gestellt werden. Ohne das sich dies merklich auf das Schichtwachstum im Prozess auswirkt. Dies hat zur Folge, dass das Schichtwachstum in ALD-Prozessen nur selten durch den Transportmechanismus des Reaktanten zur Oberfläche begrenzt wird.
- ii In einem Spülschritt werden in Folge nicht an die Oberfläche gebundene Produkte des Reaktanten sowie der nicht reagierte Anteil des Reaktanten selbst vorzugsweise mit einem Inertgas (z.B. Argon), oder mit einem anderen Gas, mit dem der Reaktant selbst nicht reagiert (z.B. Stickstoff), aus dem Reaktor gespült.
- iii Der zweite Reaktant **B** wird in Gasphase an die Substratoberfläche transportiert, wo er vorzugsweise an der von Reaktant **A** erzeugten Oberflächenterminierung chemisorbiert und diese

¹oder die Oberfläche zu ihnen

²eine räumliche Trennung impliziert natürlich auch eine zeitliche, weil das Substrat auf dessen Oberfläche abgeschieden werden soll, in räumlich getrennten Bereiche geschleust werden muss.

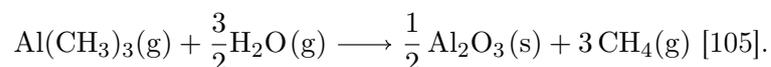
so verändert, dass Reaktant **A** wieder mit ihr reagieren kann. Prinzipiell vollkommen analog zu Schritt (i)

- iv Ein zweiter Spülschritt, oft sehr ähnlich zum ersten Spülschritt (ii), wird ausgeführt, um die Kammer und die Substratoberfläche vom nicht reagierten Reaktant **B** und seinen flüchtigen Produkten zu befreien.

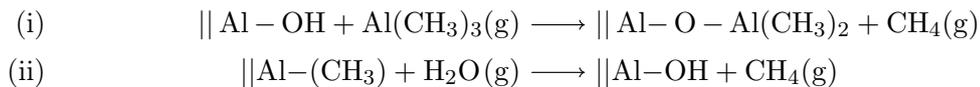
Auch in idealen ALD-Prozessen wird so pro Zyklus maximal eine Monolage, oft deutlich weniger, des Materials auf der Substratoberfläche abgeschieden [105]. Weshalb die Wachstumsrate solcher Prozesse verglichen mit denen anderer Abscheidungsverfahren tendenziell eher niedrig ist. Ein entscheidender Vorteil von ALD-Prozessen, der auf die Selbstlimitierung der Oberflächenreaktionen rückführbar ist, ist ihre Eignung zur homogenen konformalen Beschichtung von schwer zu beschichtenden Oberflächen, mit hohen Aspektverhältnissen und ihre hervorragende Kontrollierbarkeit der Schichtdicken auch bei sehr dünne Schichten [41, 101, 102]. Wegen des zyklischen Charakters von ALD-Abscheidungen nimmt die Schichtdicke einer so abgeschiedenen Schicht pro Zyklus zu. Es ist deshalb auch üblich die Wachstumsrate anstatt in nm pro min in nm pro durchlaufenen Zyklus als gpc (engl. growth rate per cycle) anzugeben. Die durchschnittliche Schichtdickenzunahme pro durchlaufenen Zyklus lässt sich durch Schichtdickenmessungen bestimmen. Hierzu wurden in dieser Arbeit spektrale Ellipsometrie auf flachen Siliziumsubstraten genutzt, oder die Schichtdicke an TEM-Querschnitten gemessen. Ideale ALD-Prozesse sind gerade wegen der geforderten Selbstlimitierung und der strikten Trennung der Teilreaktionen ziemlich robust gegen absichtliche oder zufällig herbeigeführte Änderungen im Prozess. Speziell ihre Wachstumsrate pro Zyklus ändert sich nur sehr geringfügig, wenn nach den ersten paar Zyklen die Oberflächenterminierung stabilisiert ist. Allerdings ist es fast immer möglich reale ALD-Prozesse durch Veränderung der Abscheideparameter in einen Bereich zu schieben, indem sie den Forderungen an den idealen ALD-Prozess nicht mehr genügen, und nicht alle ALD-Prozesse haben Prozessfenster, in denen sie die recht strikten Forderung nach Selbstlimitierung der Oberflächenreaktionen gänzlich erfüllen [41]. Der Bereich in dem reale ALD-Prozesse Druckänderungen, Temperaturänderungen, Gasflussschwankungen, Mengenveränderungen des Präkursors und Veränderung der Spülzeiten verkraften und trotzdem noch das gewünschte Material mit konstanter Wachstumsrate pro Zyklus und sehr ähnlichen physikalischen Eigenschaften abscheiden, nennt sich gemeinhin das Prozessfenster des ALD-Prozesses. In den folgenden Unterkapiteln wird detaillierter auf die hier zur Beschichtung von Silizium verwendeten ALD-Prozesse und ihre Prozessparameter eingegangen.

3.1.1 Thermischer ALD-Prozess Al_2O_3

Zur Abscheidung von Aluminiumoxid wurde in dieser Arbeit ein thermischer ALD-Prozess genutzt, der als Präkursor Trimethylaluminium (abgek. TMA) $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ und Wasser H_2O verwendet [56]. Eine detaillierte Beschreibung dieses Prozesses findet sich in den Übersichtsartikeln von Puuren *et al.* [105] und George *et al.* [41]. In Letzterem wird dieser Prozess gar als „Model ALD-Prozess“ bezeichnet, weil er einem idealen ALD-Prozess (siehe allgemein gehaltene Beschreibung oben) ziemlich nahekommt und in den letzten Jahrzehnten detailliert untersucht wurde. Die Gesamtreaktion, die letztlich zur Abscheidung von Aluminiumoxid auf der Oberfläche eines Substrates (hier fast immer kristalline Siliziumscheiben) führt, ist



Diese stark exotherme Reaktion wird im ALD-Zyklus durch Spülschritte (ii) und (iv) zeitlich in zwei Teilreaktionen auf der Oberfläche getrennt [41]. Deren für die Abscheidung wichtigsten Oberflächenreaktionen sind



wobei \parallel die Oberflächenterminierung andeuten soll [105]. Beide Oberflächenreaktionen sind selbstlimitiert und durch die Bildung der sehr starken Aluminiumsauerstoffbindung effizient [41]. In der Arbeit wurden die thermischen ALD-Schichten Al_2O_3 , wenn nicht anders angegeben, in einer ALD-Anlage TFS200³ der Firma Beneq abgeschieden. Der oben beschriebene und hier verwendete thermische Al_2O_3 Prozess wurde im Rahmen der Doktorarbeit von Herrn Otto [98] auf dieser Anlage eingefahren und auf $1 \Omega \text{cm}$ mit Bor dotiertem FZ-Silizium sowohl bezüglich Homogenität als auch auf effektive Lebensdauer hin untersucht und optimiert. Aufbauend auf diesen Ergebnissen (Kapitel 6.1 in Doktorarbeit von Herrn Otto [98]) wurden zur Abscheidung von Al_2O_3 der in Abb. 3.1 dargestellte Prozess verwendet.

Dauer eines Zyklus 3,4 s

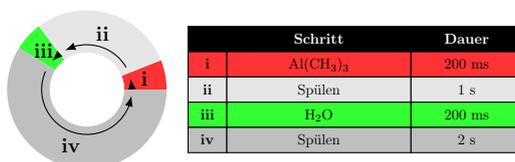


Abbildung 3.1: Verwendeter thermischer ALD Al_2O_3 Prozess mit Angabe der verwendeten Präkursoren, Puls- und Spülzeiten.

Im Laufe dieser Arbeit wurde der Reaktor dieser Anlage um eine hydraulische Be- und Entladeeinheit erweitert. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass durch den Umbau die nominellen Gasflüsse des Spül- und Trärgases (N_2) durch den Reaktor halbiert, sowie die Höhe der Abstandshalter zur simultanen beidseitigen Beschichtung angepasst wurden, um eine gute räumlich homogene Abscheidung auf der Gesamtfläche (8 Zoll Durchmesser rund) mit neuem Reaktor zu gewährleisten. Mit angepassten Gasflüssen ist die Standardabweichung der Schichtdicken, aus ortsaufgelösten Ellipsometriemessungen, unter einem Prozent relativ (vergleiche Abb.3.2). Die Wachstumsrate dieses Prozesses

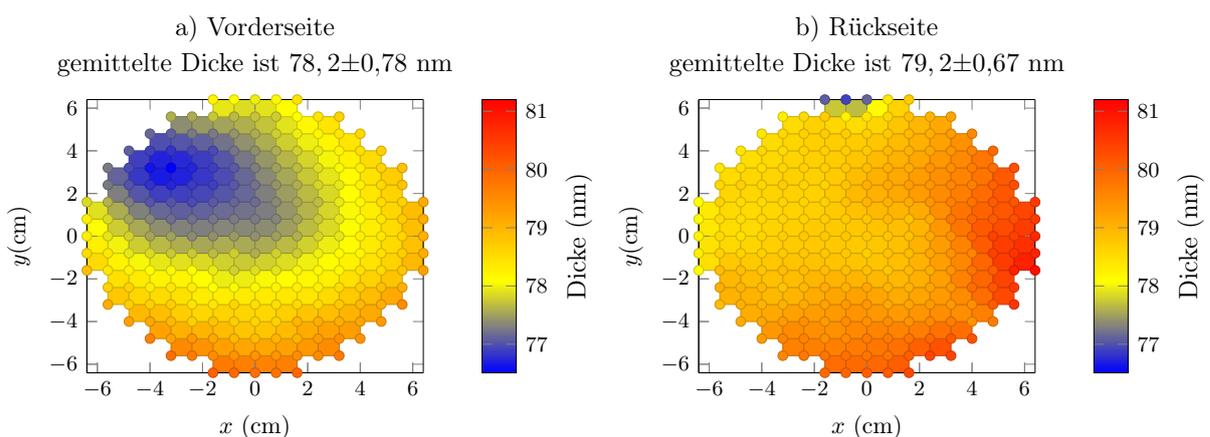


Abbildung 3.2: Mit Ellipsometrie bestimmte ortsaufgelöste Schichtdicken zur Homogenitätskontrolle der Abscheidung nach Reaktorumbau. a) Vorderseite und b) Rückseite einer Al_2O_3 Abscheidung 700 Zyklen bei 180°C Reaktortemperatur. Die Abscheidung wurde auf einer 6'' Siliziumscheibe ohne vorherige Vorreinigung vorgenommen (abgek. oob engl. out of box wafer). Das dünne ca. $2 \pm 0,3 \text{ nm}$ dicke Siliziumoxid wurde in der Auswertung der Ellipsometriemessung unterschlagen und der Al_2O_3 Schichtdicke zugerechnet.

³Thin Film System 200

nach dem Umbau ist $1,0(7)\pm 0,02 \text{ \AA}/\text{Zyk.}$ bei einer einstellbaren Reaktortemperatur von $180 \pm 5^\circ\text{C}$ (diese entspricht der Substrattemperatur). Diese Wachstumsrate wurde über lineare Regression an mittels Ellipsometrie bestimmten Schichtdicken bestimmt (Abb. 3.3). Der sichtbare Offset der Regressionsgeraden $9\pm 6 \text{ \AA}$ lässt sich durch eine sich vor der eigentlichen Abscheidung aufwachsende nativen Oxidschicht, deren Dicke nicht bei allen Proben identisch ist erklären. Die Siliziumsubstrate wurden kurz vor der Abscheidung für 1 min in verdünnter Flusssäure (Hf 1 Vol. - %) von Siliziumdioxid befreit, danach in DI-Wasser auf einen Leitwert größer als $15 \text{ M}\Omega$ gespült. Die Zeiten zwischen HF-Dip und Abscheidung sowie auch die Spüldauer variieren geringfügig von Probe zu Probe, was den Offset dieser Messung erklärt. Im Rahmen der Genauigkeit der verwendeten Messmethode konnte keine Änderung der Wachstumsrate durch den Umbau ausgemacht werden. Innerhalb des verwendeten

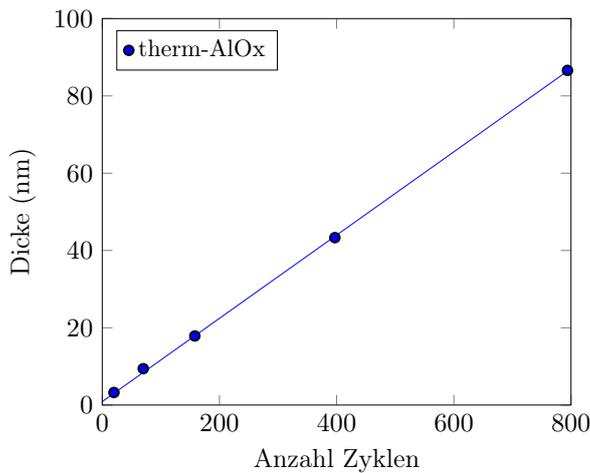
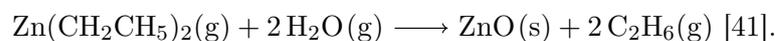


Abbildung 3.3: Mittels Ellipsometrie bestimmte Schichtdicken aufgetragen über Anzahl der Zyklen des therm-AlOx Prozess nach Reaktorumbau. Die zur Wachstumsratenbestimmung verwendete Ausgleichsgerade mit Steigung ($1,0(7)\pm 0,02 \text{ \AA}/\text{Zyk.}$) und Offset ($9\pm 6 \text{ \AA}$) ist eingezeichnet.

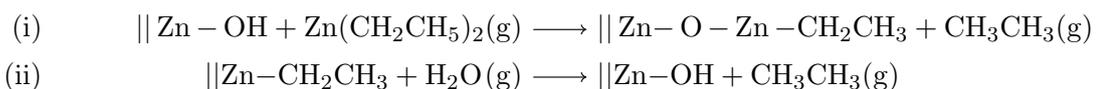
Temperaturbereichs zwischen 180°C und 260°C ist die Wachstumsrate dieses Prozesses stabil [98]. Auf nicht texturierten Proben wurde bei manchen Abscheidungen die Pulszeit der Präkursor auf 150 ms verkürzt. Dies verändert weder signifikant die Wachstumsrate noch beeinträchtigt es die räumliche Homogenität der Abscheidung.

3.1.2 Thermischer ALD-Prozess ZnO

Der hier verwendete thermische ALD-Prozess zur Abscheidung von Zinkoxid ZnO setzt als Präkursor Diethylzink ($\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, DEZ) und Wasser (H_2O) ein. Die exotherme Gesamtreaktion ist



Als wichtigste Oberflächenreaktionen, die zur Schichtabscheidung im thermischen ALD-Prozess durch N_2 Spülschritte getrennt beitragen, werden



vorgeschlagen [97]. Im Temperaturbereich $85\text{--}250^\circ\text{C}$ scheidet dieser weit verbreitete thermische ALD-Prozess kristalline Zinkoxidschichten ab [101, 146]. Die Wachstumsrate des genutzten Prozesses (vgl. Abb. 3.4) beträgt $1,6(6)\pm 0,02 \text{ \AA}/\text{Zyk.}$ bei einer Reaktortemperatur von 220°C .

Dauer eines Zyklus 6,4 s

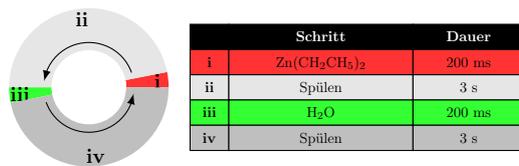


Abbildung 3.4: Verwendeter thermischer ALD ZnO Prozess mit Angabe der verwendeten Präkursor, Puls- und Spülzeiten.

3.1.3 Thermischer ALD-Prozess TiO₂

Als Präkursor zur Abscheidung von TiO₂ mittels thermischer ALD wurden Titan-tetrachlorid (TiCl₄) und Wasser (H₂O) verwendet. Die Gesamtreaktion



ist exotherm [41]. Der Prozess, wie in Abb. 3.5 dargestellt, wurde hier bei einer Substrattemperatur 220 °C auf der ALD-Anlage TFS200 realisiert. Bei dieser Temperatur wurden anhand von Ellipsometriemessungen (vgl. Kapitel 4.3.1) Wachstumsraten von $1,1(6) \pm 0,02 \text{ \AA}/\text{Zyk.}$ bestimmt.

Dauer eines Zyklus 6,4 s

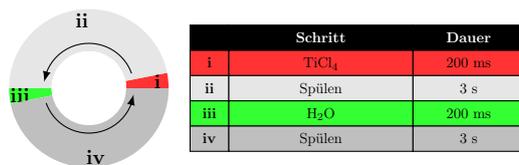


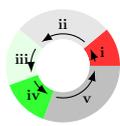
Abbildung 3.5: Verwendeter thermischer ALD TiO₂ Prozess mit Angabe der verwendeten Präkursor, Puls- und Spülzeiten.

3.1.4 Plasma unterstützter ALD-Prozess MoO_x

In Anlehnung an den von Bertuch *et al.* [15] veröffentlichten thermischen ALD-Prozess zur Abscheidung von MoO_x der Bis(tert-butylimido)bis(dimethylamido)molybdenum ((NtBu)₂(NMe₂)₂Mo) und Ozon(O₃) als Vorläuferstoffe verwendet, wurde unter Verwendung desselben Molybdänpräkursors ein neuartiger plasmaunterstützter ALD-Prozess (englisch: plasma-enhanced atomic layer deposition, PE-ALD)) zur Abscheidung von Molybdänoxid MoO_x entwickelt. Der Vorteil des plasmaunterstützten Prozesses ist, dass die Energie, die zur Bildung des MoO_x Schicht benötigt wird, nicht alleine über die Substrattemperatur zur Verfügung gestellt werden muss. In dem hier untersuchten PE-ALD-Prozess [167] bringen die Sauerstoffmoleküle, Atome, die von einer induktiv gekoppelten Plasmaquelle stark angeregt werden, bevor sie auf die Probenoberfläche gelangen selbst Energie mit, sodass auch bei niedrigen Substrattemperaturen (weniger als 200 °C) eine hinreichend hohe Wachstumsrate mit diesem Prozess erzielen lässt. Dies ist für den Einsatz einer MoO_x-Schicht als ladungsselektive Schicht auf einer passivierenden intrinsischen amorphen Siliziumschicht ((i) a-Si:H) wichtig, weil letztere, wenn sie für lange Dauern bei hohen Temperaturen, um 200 °C, gehalten wird, ihre herausragende Passivierungseigenschaft verlieren kann [160]. Die Molybdänoxid-Schichten sind auf einem FlexAL ALD-Reaktor mit induktiver Plasmaheizung der Firma Oxford Instruments abgeschieden. Vor Abscheidung wird der Reaktorraum auf einen Startdruck unterhalb von 0,7 mPa abgepumpt und das Substrat auf eine stabilisierte Temperatur von 180 °C, wenn nicht anders angegeben, geheizt. Wegen des niedrigen Dampfdrucks des Molybdänpräkursors ist dieser auf 50 °C geheizt und die Präkursorflasche wird im Puls-Schritt (i) mit Argon durchspült, um genügend Präkursor in den Reaktorraum auf

die Substratoberfläche zu transportieren. In einem zweiten Schritt (ii), dem Spülschritt wird der Reaktorraum mit Argon durchspült um den überschüssigen Molybdänpräkursor aus ihm zu entfernen. In diesem Schritt wird zum Ende hin der Argongasfluss durch die Plasmaquelle mit Sauerstoff ersetzt (iii), sodass sich während des Schrittes der Sauerstofffluss stabilisieren kann, bevor im nächsten Schritt (iv) das Sauerstoffplasma über dem Substrat gezündet wird und brennt. Hierzu wurde, wenn nicht explizit anders angegeben, eine Plasmaleistung von 300 W auf die induktive Plasmaheizung gegeben. In einem letzten Schritt (v) wird der Reaktorraum wieder durch Argonspülung vom angeregten Sauerstoff befreit, bevor die eben beschriebene Gesamtsequenz wie in Abb.3.6 angedeutet zyklisch wiederholt wird. Als Variationen dieses Prozesses wurden unterschiedliche Brenndauern des Sauerstoffplasmas untersucht, sowie der Einfluss eines zusätzlichen Argon-Plasma-Schrittes der sich wie in Abb.3.7 in die Grundsequenz einbetten lässt. Während der Beschichtung wird die Plasmaquelle immer mit einem konstanten Gasfluss von 60 sccm durchflossen. Dies soll gewährleisten, dass sich die Gasflüsse in der Reaktorkammer beim Wechsel der Schritte nicht allzu abrupt ändern. Während des Einlassens des Molybdänpräkursors und dem anschließenden Spülschritt (Schritte i-ii) wurde hierzu immer Ar verwendet, obwohl angenommen werden kann, dass Sauerstoff alleine bei den hier herrschenden Bedingungen nicht mit dem Molybdänpräkursor reagieren würde. Bei der Stabilisierung des Sauerstoffgasflusses durch die Quelle und beim Plasmaschritt (Schritte iii-vi) wird immer auf O₂ gewechselt. Im Spülschritt nach dem Plasmaschritt (v) wird die Plasmaquelle weiter mit Sauerstoff durchflossen, sodass dem Argonfluss (100 sccm), der primär zum Spülen der Kammer genutzt wird, dieser Sauerstoff zugemischt wird. Wenn es explizit erwähnt ist, wurde in diesem Schritt ebenfalls zu Argon gewechselt.

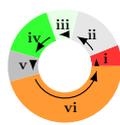
Dauer eines Zyklus 7,2 s



Schritt	Dauer	Plasma-Quelle	
i	C ₁₂ H ₃₀ N ₄ Mo	800 ms	Ar
ii	Spülen	2 s	Ar
iii	Stabilisation	1,2 s	O ₂
iv	O ₂ -Plasma	1 s	O ₂
v	Spülen	2,2 s	O ₂

Abbildung 3.6: Beispiel eines PE-ALD MoO_x Prozesses (1 Sekunde O₂) mit Angabe der verwendeten Präkursor, Puls- und Spülzeiten.

Dauer eines Zyklus 13,2 s



Schritt	Dauer	Plasma-Quelle	
i	C ₁₂ H ₃₀ N ₄ Mo	800 ms	Ar
ii	Spülen	2 s	Ar
iii	Stabilisation	1,2 s	O ₂
iv	O ₂ -Plasma	2,0 s	O ₂
v	Spülen	1,2 s	Ar
vi	Ar-Plasma	6 s	Ar

Abbildung 3.7: Beispiel eines PE-ALD MoO_x Prozesses (2 Sekunden O₂ & Ar), bei dem ein zusätzlicher Argonplasmaschritt eingebunden wurde, die verwendeten Präkursor, Puls- und Spülzeiten sind angegeben.

Die Wachstumsrate wurde für Prozesse mit (1 Sekunde O₂) und (2 Sekunden O₂) mit Ellipsometriemessungen an unterschiedlich dicken Proben bestimmt. Wie Abb.3.9 zeigt ist die Wachstumsrate mit $0,6(5) \pm 0,08 \text{ \AA}/\text{Zyk.}$ für beide Prozesse nahezu identisch.

Dass die Schichten der unterschiedlichen Prozesse sich nicht vollständig gleichen, deutet sich allerdings auch an den über die Ellipsometriemessungen bestimmten Brechungsindizes in Abb.3.9 an. Die MoO_x Schichten wurden bei der Auswertung dieser Ellipsometriemessungen mit dem Tauc-Lorentz Model, das wenn notwendig mit einem Gauß-Oszillator ergänzt wurde, um Absorption innerhalb der Bandlücke des Tauc-Lorentz Models zu beschreiben [21, 65].

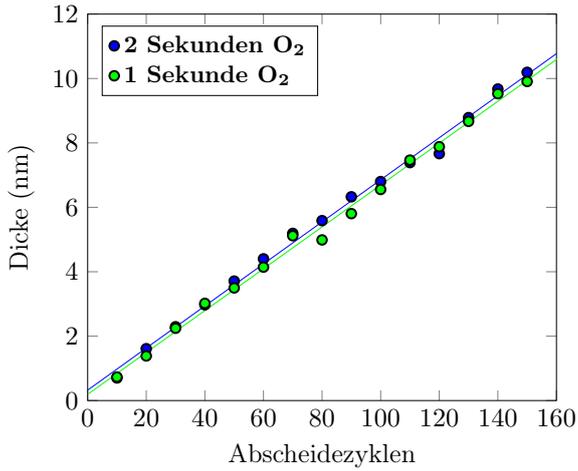


Abbildung 3.8: MoO_x-Schichtdicken mit spektraler Ellipsometrie bestimmt, aufgetragen gegen die Anzahl der Zyklen des PE-ALD Prozesses, für die Prozesse mit 1 Sekunde O₂ und 2 Sekunden O₂.

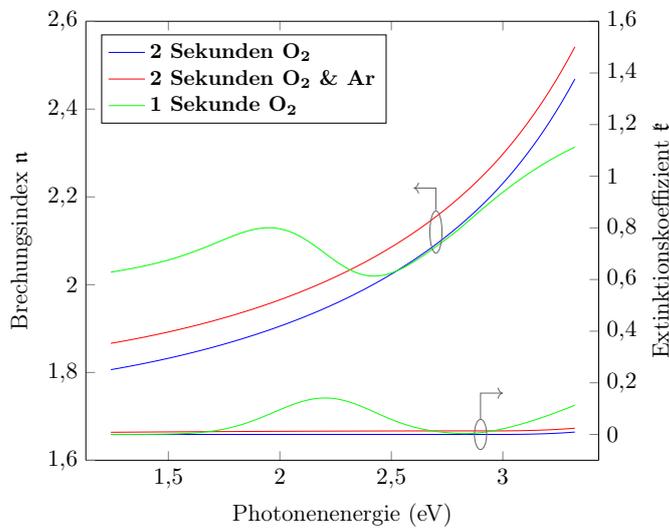


Abbildung 3.9: Mit spektraler Ellipsometrie bestimmte Brechungsindizes aufgetragen gegen die Photonenenergie von Schichten, die mit unterschiedlichen PE-ALD MoO_x-Prozessen hergestellt werden.

3.2 Aktivierung der Al₂O₃ Passivierung

Damit sich die sehr guten passivierenden Eigenschaften von Al₂O₃ auf Silizium vollständig ausbilden, ist nach der Abscheidung ein Aktivierungsschritt notwendig. In diesem werden die Schichten üblicherweise für einige Minuten (ca 10 - 45 min) auf moderate Temperaturen im Bereich von 300-500 °C erhitzt [2, 11, 30, 58, 102, 156]. Durch den Tempersschritt ist eine sehr deutliche Reduktion der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit erreichbar. Was sowohl auf eine Verbesserung der chemischen Passivierung als auch auf eine Verstärkung der Feldeffekt-Passivierung durch das Tempern hindeutet. In vielen Fällen, speziell in mittels thermischer ALD abgeschiedenen Al₂O₃Schichten ist eine deutliche Zunahme der negativen ortsfesten Ladungen in der Schicht nahe der Grenzfläche zum Silizium Q_{fix} , durch den Tempersschritt, beobachtbar [2, 32, 55, 57]. Zudem ist eine Verbesserung der chemischen Passivierung, durch die simultane Reduktion von rekombinationsaktiven Oberflächendefektzuständen $D_{\text{it}}(E)$ während des Temperns möglich [30, 32]. Obgleich die grundlegenden Mechanismen, die zur Ausbildung der ortsfesten Ladung Q_{fix} führen nicht gänzlich verstanden sind⁴, ist unstrittig, dass der Aktivierungsschritt die Lebensdauer von mit Al₂O₃ passiviertem Silizium direkt über seinen Einfluss sowohl auf Q_{fix} im Oxid, als auch auf $D_{\text{it}}(E)$ maßgeblich beeinflusst. Die effektive Lebensdauer bzw. die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit ist deshalb häufig die Zielgröße, auf die der Tempersschritt optimiert wird. Der Aktivierungsschritt geschieht meist in einem Ofen, in dem die Proben

⁴Der momentane Stand der Diskussion wird im Übersichtsartikel von Dingemans *et al.* [30] abgebildet.

erhitzt werden. Die verwendeten Atmosphären, Dauern und Temperaturen, die üblicherweise genutzt werden, unterscheiden sich trotzdem eher geringfügig. Ein Überblick über die von verschiedenen Gruppen verwendeten Temperbedingungen ist in Tabelle 3.1 gegeben. Auch bei der Integration von Al_2O_3

Tabelle 3.1: Zusammenfassung einiger in der Literatur genannten Temperbedingungen, die zur Aktivierung der Al_2O_3 Passivierung genutzt wurden.

Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	Dauer (min)	Atmosphäre	Ref.
440-500	nicht erwähnt	Formiergas $\text{N}_2:\text{H}_2$	[11]
450	30	N_2	[58]
350-500	30	Luft oder Ar	[102]
425	15	nicht erwähnt	[156]
300-500	10	N_2	[31]

Passivierungsschichten in Siliziumsollarzellen wird häufig ein separater Aktivierungsschritt während des Herstellungsprozesses durchgeführt [104, 149, 166]. Je nachdem, welcher Zellprozess genutzt wird, ist es auch möglich diesen Aktivierungsschritt in andere Temperschnitte, wie z.B. Kontaktfeuern oder Aufbringen des Antireflexnitrits, zu integrieren [116]. Der Einfluss der Atmosphäre, in welcher der Temperschnitt ausgeführt wird, auf die effektive Lebensdauer ist gering. Deutlicheren Einfluss haben die Dauer und Temperatur des Temperschnittes (siehe Kapitel 5.1) [98], weshalb in dieser Arbeit vorzugsweise die Al_2O_3 Passivierung in natürliche Umgebungsatmosphäre (Luft) aktiviert wird. Zur thermischen Aktivierung wurde hier ein Muffelofen verwendet. Die Proben wurden, wenn nicht anders angegeben, in den auf eine feste Temperatur (Standard: 385°C) vorgeheizten Ofen gelegt und dort die angegebene Zeit (Standard: 30 min) auf dieser Temperatur gehalten. Als Alternative zur Aktivierung im Ofen wurde hier erstmals das Aktivieren der Al_2O_3 Passivierung durch Mikrowellenbestrahlung untersucht.

3.2.1 Mikrowellenaktivierung

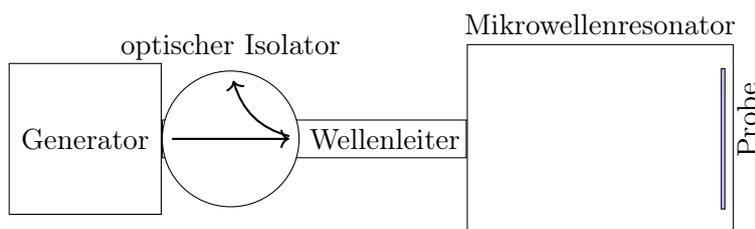


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung des zur Mikrowellenbestrahlung verwendeten Aufbaus.

Zur Bestrahlung der Lebensdauerproben wurde ein Aufbau, in Abb. 3.10 schematisch dargestellt, verwendet. Die Mikrowellenstrahlung mit einer Frequenz von 2,45 GHz wird mit einem Magnetron, Mikrowellengenerator, kontinuierlich erzeugt. Sie wird durch einen optischen Isolator, der die rückreflektierte Leistung absorbiert, und einen rechteckigen Wellenleiter über ein Fenster (Innenabmessungen des Wellenleiters sowie Fensters sind $8,6 \times 4,3 \text{ cm}^2$) in den Resonatorraum aus Edelstahl (Innenmasse $20 \times 19 \times 24 \text{ cm}^3$) geführt. Die zu aktivierenden Lebensdauerproben sind in einem Abstand von ca. 21,5 cm beinahe normal zur Beleuchtung (Abweichung ca. $\leq 2^{\circ}$) zentriert positioniert. Sie sind wie im Muffelofen mit Luft umgeben. Die vom Generator ins System eingekoppelte Leistung (max. 850 W), sowie die Beleuchtungsdauer sind wählbar und wurden im Experiment (siehe Kapitel 5.1.2) variiert. Während der Bestrahlung heizt sich die Lebensdauerprobe sehr schnell auf. Die Erwärmung der Siliziumproben erfolgt über den Anteil der elektromagnetischen Strahlung, die im Silizium und in der passivierenden Schicht absorbiert wird. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Großteil

der beobachtbaren Änderung der Oberflächerekombinationsgeschwindigkeit aufgrund von thermisch induzierten Veränderungen in der Al_2O_3 -Schicht und der Grenzfläche zum Silizium geschieht. Obwohl auch eine direkte Wechselwirkung von Ladungen und Dipolen in der Al_2O_3 -Passivierungsschicht mit der einfallenden elektromagnetischen Wellen nicht ausgeschlossen werden kann. Dafür spricht die mit diesem Aufbau realisierte inhomogene, weil eher einseitige Beleuchtung der Proben. Anders als beim Tempern im Ofen, bei dem der gesamte Ofeninnenraum aufgeheizt wird und sich die Probe relativ nahe am thermischen Gleichgewichtszustand mit ihrer Umgebung befindet, erwärmt die elektromagnetische Strahlung die Siliziumscheiben direkt, während sich die Temperatur der Umgebung der Probe (Luft und metallische Abschirmung) vergleichsweise langsam, nur geringfügig aufheizt. Bei der Mikrowellenaktivierung der Probe befindet sich diese im Nichtgleichgewicht mit ihrer Umgebung. Das Aufheizen des Siliziums bei niedrigen Temperaturen (niedriger als $500\text{ }^\circ\text{C}$) ist zeitlich nicht linear und hängt sowohl von der Probentemperatur als auch von ihrer Dotierung ab. Die Heizung im Silizium erfolgt über das Zusammenspiel von freier Ladungsträgerabsorption und induktiver Widerstandsheizung [165, 169]. Eine Messung der Probentemperatur während des Aufheizens ist schwierig. Ein Petier-Element an der Rückseite der Siliziumscheibe koppelt über das Kabel, welches als Antenne fungiert, einen nicht unerheblichen Anteil der Mikrowellenleistung aus dem Resonator aus, was die Messung und das Aufheizen der Probe beeinflusst. Eine optische Messung der Temperatur über die abgestrahlte Infrarotstrahlung mit einem Pyrometer ist mit dem verwendeten Aufbau so nicht möglich. Eine Abschätzung basierend auf Temperaturmessungen am mit Mikrowellen geheizten Silizium von Zhang *et al.* [165] legt die Vermutung nahe, dass bei den hier verwendeten Leistungen 650-850 W Maximaltemperaturen niedriger als $700\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht werden.

3.3 Proben Präparation

Zur Herstellung von Lebensdauerproben, an denen primär der Einfluß der passivierenden Schicht bzw. deren thermische Nachbehandlung auf die effektiven Lebensdauern untersucht wird, werden in dieser Arbeit FZ Siliziumscheiben verwendet deren oberflächennahe ersten 2 nm vom Hersteller der Scheiben in einer nicht näher bekannten nass-chemischen Lösung auf oxidiert wurden. Diese initiale Oxidschichten auf den Proben sind, sowohl von ihrer Dicke wie auch von ihren chemischen Passivierungseigenschaften von Probe zu Probe hinreichend ähnlich. Weshalb sich solche Proben sehr gut zur Untersuchung an nicht texturierten Lebensdauerproben eignen. Anders als bei texturierten Proben, ist eine weitere chemische Voreinigung nicht zwingend erforderlich und wurde, wenn nicht explizit erwähnt, auch nicht vorgenommen. Zur beidseitigen symmetrischen Beschichtung der Lebensdauerproben wurde bei Beschichtungen mit thermischen ALD-Schichten die Scheiben auf Quarzglasstücke gelagert, sodass simultan beide Seiten der Proben im gleichen Prozess beschichtet werden. Bei der Verwendung von anderen Beschichtungsmethoden werden beide Seiten der Probe mit dem selben Prozess nacheinander beschichtet.

3.3.1 Oberflächenstrukturierung mittels Plasma

Die Oberflächenstrukturierung von Silizium ist ein häufig genutztes Verfahren, um den Lichteinfall in Siliziumabsorbern zu erhöhen. Oberflächenstrukturen, die sich in einem weiten Wellenlängenbereich durch besonders niedrige Reflexion auszeichnen, werden auch unter dem Sammelbegriff schwarzes Silizium zusammengefasst. Verschiedene Verfahren bieten die Möglichkeit eine solche Strukturierung der Oberfläche mit hohen Aspektverhältnissen, im Größenbereich von einigen Nanometern zu ermöglichen. Ein guter Überblick verschiedener schwarzen Oberflächenstrukturen, sowie ein Vergleich, der

neben den Optischen auch Passivierungseigenschaften mit einbezieht, findet sich bei Otto *et al.* [99]. In dieser Arbeit wurde, neben der als Referenzstruktur dienenden zufallspyramidalen KOH:IPA Textur, Plasmatexturen verwendet, die über ein induktiv beheiztes Plasma aus SF₆:O₂ die Oberfläche strukturieren. Dieses von Jansen *et al.* [63] erstmals im Detail untersuchte Ätzverfahren kombiniert chemischen und physikalischen Siliziumabtrag, so dass der Ätzprozess stark anisotrop werden kann. Das SF₆ sowie das O₂ werden in Plasma angeregt, dass sich Radikale bilden. Speziell die F· - Radikale lösen Si aus der Oberfläche und bilden flüchtiges SiF₄. Dieses kann bei hinreichend niedrigen Temperaturen auf der Oberfläche im Zusammenwirken mit O· Radikalen eine Schutzschicht gegen das chemische Ätzen aus SiO_xF_y bilden, die dem gerichteten physikalischen Abtrag durch auf die Oberfläche beschleunigten Ionen ausgesetzt ist und dadurch abgetragen wird. Ähnliches gilt für das sich bildendes SiO₂. Da die Plasmaionen-Impulse Vorzugsrichtungen aufweisen, ist der Gesamtätzabtrag anisotrop. Der hier verwendete ICP-RIE (*engl.* inductive coupled plasma reactive ion etching) SF₆:O₂ Prozess wurde am Institut für Angewandte Physik (IAP) an einer Plasmaätzenanlage SSI-500 C" der Firma Sentech Instruments Berlin durchgeführt. Die so erzeugten Oberflächenstrukturen (vgl. 5.52) wurden bei unterschiedlichen Prozessdrücken bei Oberflächentemperaturen über 20°C erzeugt.

3.3.2 Nasschemische Vorreinigung

Zur Reinigung von Siliziumoberflächen wurde wenn nicht anders angegeben eine RCA Reinigung verwendet [67]. Diese Aneinanderreihung von nasschemischen Reinigungsschritten gliedert sich wie folgt. Im ersten Schritt, auch Standardschritt SC1 genannt werden, die Siliziumoberflächen in einer heißen (°C80) alkalischen Lösung aus NH₄OH:H₂O₂:H₂O für 10 min auf-oxidiert. Die Oxidschicht auf der Probenoberfläche wird vor und nach jedem Schritt in DI-Wasser sauber gespült, bis das abfließende Wasser einen hohen Leitwert (größer 15 MΩ erreicht. Durch ein einmütiges Bad in einer HF-haltigen Lösung wird das Oxid entfernt bevor im Standardschritt SC2 in einem heißen Bad (°C80) in einer sauren Lösung aus HCl:H₂O₂:H₂O ein neues aufwächst. Dieses dünne Oxid wird, wenn nicht explizit anders erwähnt, nach dem Auf-Leitwertspülen, vor dem Aufbringen einer passivierenden Schicht auf der Siliziumoberfläche belassen. In Tabelle 3.2 sind die verwendeten Zusammensetzungen der hier verwendeten RCA-Reinigung zusammen gefasst.

Tabelle 3.2: Tabellarische Zusammenfassung der hier verwendeten RCA-Reinigung.

Reinigungsschritt	Dauer (min)	in Wasser gelöst	Konzentration [%voll]
HF-Dip	1	HF	1%
SC1	10	NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O	25%:30%:45%
HF-Dip	1	HF	1%
SC2	10	HCl:H ₂ O ₂ :H ₂ O	37%:30%:23%

3.4 Herstellung von Solarzellenteststrukturen

3.4.1 Plasmatexturierte Rückkontakt-Solarzellen mit Silizium-Heterokontakten

Um von den vielversprechenden Eigenschaften, die da wären, herausragend niedrige optische Verluste aufgrund sehr niedriger Rückreflexion vom, und guter Lichteinkopplung ins Silizium, im für Siliziumsolarzellen interessanten Wellenlängenbereich, zu profitieren [100], ist es notwendig die Prozessschritte zur Herstellung solcher schwarzen Oberflächen, inklusive denen, die für eine hinreichend

gute Oberflächenpassivierung benötigt werden, so in einen Zellprozess zu integrieren, dass die Oberflächenpassivierung sowie die optischen Eigenschaften der Oberflächen weitestmöglich erhalten bleibt. Hierzu wurde als Solarzellstruktur ein vorhandenes Zellkonzept gewählt, welches am Helmholtz-Zentrum Berlin (abgek. HZB) unter dem Namen PRECASH (*engl. point rear contacted silicon heterojunction*) entwickelt wird [51]. Dieses Zellkonzept platziert alle ladungsselektiven Kontakte, inklusive ihrer Metallisierung, wie in Abb. 3.11 schematisch gezeichnet, rückseitig. Dies hat gegenüber den Zellkonzepten, die beidseitig mit vollflächigen Kontakten arbeiten, zwei inhärente Vorteile. Es werden weniger lichtabsorbierende Schichten, die den Absorber der Zellen bei vorderseitiger Beleuchtung beschatten, benötigt, weil funktionale Schichten auf die Rückseite der Zelle gelegt sind. Optische Verluste über parasitäre Absorption an der Beleuchtung zugewandten Schichten, die bei anderen Konzepten meist benötigt werden, wie z.B. eine partielle Metallisierung (Vorderseitenkontakt) und eine vollflächige hinreichend transparente sowie leitfähige Schicht, wie eine einen ladungsselektiven Kontakt induzierenden Schicht (Emitter), manchmal noch kombiniert mit einer die Querleitfähigkeit verbessernden Schicht, können dadurch weitgehend minimiert werden. Zudem ist es speziell für Oberflächentexturen mit hohen Aspektverhältnissen, wie sie für schwarzes Silizium typisch sind, ein Vorteil, wenn technologische Herausforderungen, wie das Aufbringen von Metallkontakten, die durch eine elektrisch isolierende Passivierungsschicht auch auf solchen Strukturen das Silizium kontaktieren, ohne dabei die Textur mit ihrer Passivierung selbst gravierend zu beschädigen, umgangen werden können.

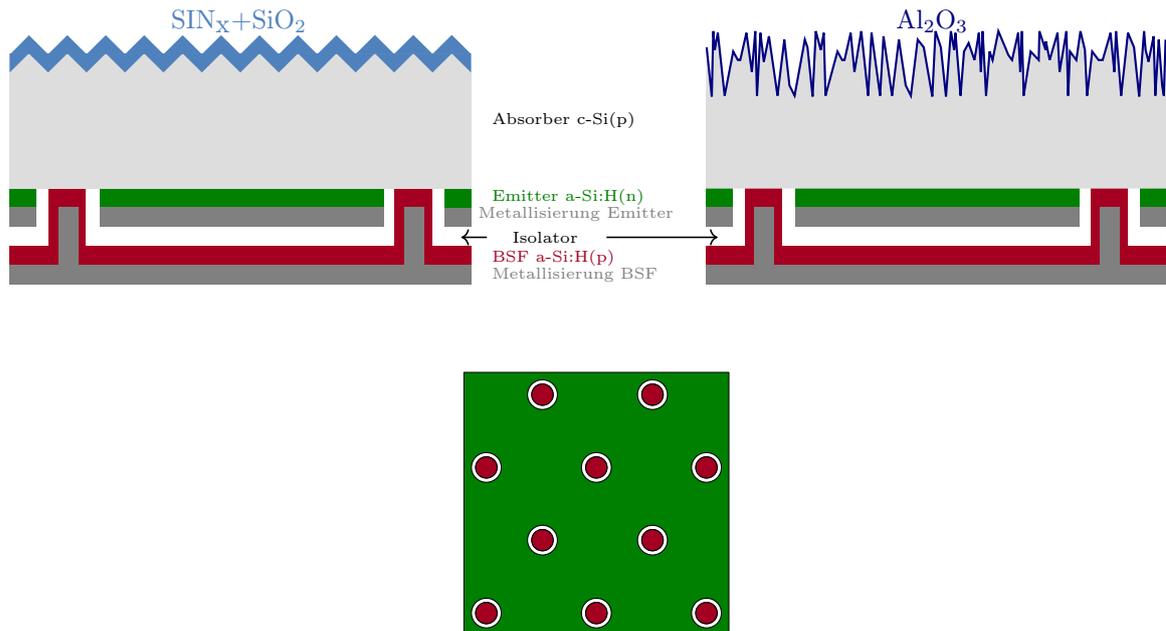


Abbildung 3.11: Schematischer Querschnitt einer PRECASH Rückkontakt-Solarzelle. Links: mit pyramidaler Oberflächentextur, die mit PECVD $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ -Schichtstapel aus Passivierung und Antireflexschicht beschichtet ist (Referenz des Prozesses ohne Anpassungen). Rechts: mittels ICP-RIE texturierter und mit ALD Al_2O_3 passivierter Oberfläche. Unten: schematische Rückseitenaufsicht. [166]

Der am HZB entwickelte und realisierte Zellprozess, der detaillierter im Kapitel 3.1.1 der Doktorarbeit von Herrn Haschke [52] beschrieben ist, wurde auch deshalb ausgewählt, weil er von Haus aus auf einseitig texturierte sowie passivierte Siliziumscheiben aufsetzt. So können die einzelnen Prozessschritte des Zellprozesses ohne gravierende Umstellungen vornehmen zu müssen auch zur Prozessierung von Siliziumscheiben verwendet werden, deren Vorderseiten mittels ICP-RIE (*engl. inductive coupled plasma reactive ion etching*) texturiert und mit ALD Al_2O_3 -Schichten passiviert sind. Nichtsdestotrotz ist im Vergleich zur Prozessierung der Standardvorderseite dieses Zelltyps, die sich durch

eine nasschemisch hergestellte Zufallspyramidentextur, die mit einem Schichtstapel aus thermisch gewachsenem SiO_2 und PECVD SiN_x passiviert ist, auszeichnet, Anpassungen nötig. Diese sind im schematischen Prozessablauf in Abb. 3.12 illustriert. Wie dort ersichtlich wurden die Prozessschritte zur Texturierung und Passivierung angepasst. Zudem wurde die, bei den Referenzen zum Entfernen der vorderseitigen a-Si:H Schutzschicht verwendete Ätzlösung bei den Zellen mit Al_2O_3 Beschichtung nicht genutzt, weil sie diese Schicht selbst schädigt. Stattdessen wurde eine Ätze verwendet, die Al_2O_3 deutlich langsamer rückätzt. Die zur Rückseitenkontaktstrukturierung verwendeten photolithografischen Masken definieren auf einer 4 Zoll Scheibe mehrere Zellen mit einer Zellfläche von 1 cm^2 . Das Flächenverhältnis des Majoritätenkontakts zum Minoritätenkontakt A_{BSF} in diesen Zellen variiert. Zellen mit Standardvorderseite wurden als Referenzen parallel mitprozessiert.

3.4.2 Zellen mit selektivem MoO_x Silizium-Heterokontakten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Solarzellenteststrukturen mit PE-ALD MoO_x Schichten in Kooperation mit dem Helmholtz-Zentrum Berlin (abgek. HZB) und mit dem Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (abgek. ISE) in Freiburg angefertigt. Beide Institute verfügen über einen mehrfach getesteten Zellprozess zur Herstellung von amorph-kristallinen Siliziumsolarzellen, was sich auch in der Fachliteratur zum Solarzellenkonzept HIT (Abk. vom eng. „Heterojunction with Intrinsic Thin-layer“) [140] widerspiegelt [77, 106, 107, 110, 147]. Obgleich der hierzu nur leicht abgewandelte HIT-Zellprozess in beiden Instituten auf dem Papier weitgehend identisch ist, ist er es in seiner realen Umsetzung schon deshalb nicht, weil einzelne Prozessschritte in unterschiedlichen Laboren an verschiedenen Maschinen mit jeweils für diese und den Gesamtprozess im jeweiligen Labor angepasst sind. Der detaillierte Vergleich aller verwendeten Prozessschritte, sowie deren Details, soll hier nicht vertiefend thematisiert werden, weil mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden kann, dass alle Prozessschritte in beiden Laboren Zellergebnisse in reinen a-Si:H/c-Si HIT-Zellen erreichen die hinreichend hoch sind um Effizienz begrenzende Mechanismen in den Wechselwirkungen der hier vorgenommenen Anpassung des Zellprozesses zur Integration der hier im Fokus stehenden PE-ALD MoO_x Schichten, sowie in ihrem Abscheideprozess (siehe Kapitel 3.1.4) selbst zu suchen. Die Abfolge der verwendeten Prozessschritte zur Zellherstellung am HZB ist in Abb. 3.13, am ISE in Abb. 3.14 aufgelistet.

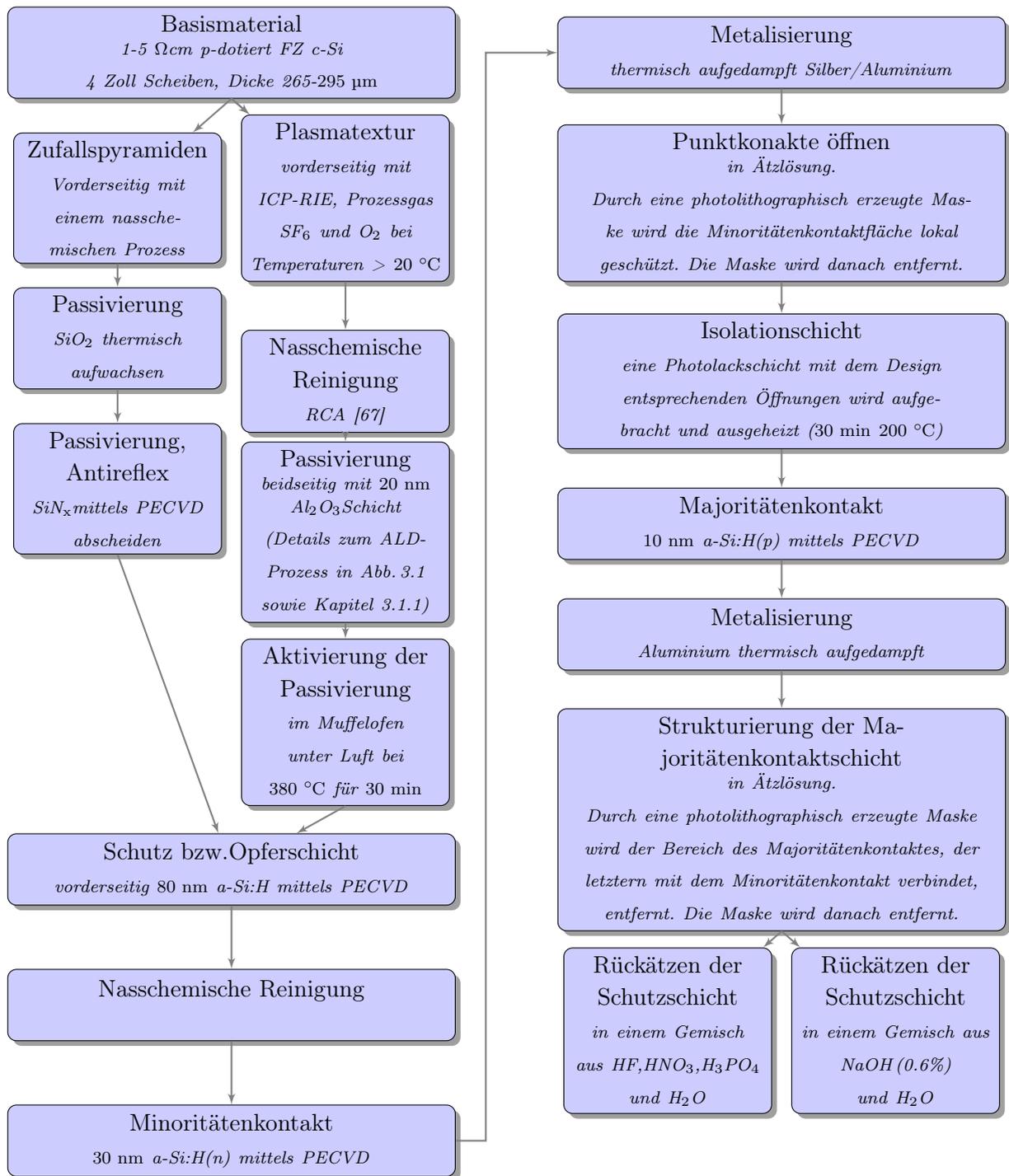


Abbildung 3.12: Schematische Abfolge der verwendeten Prozessschritte zur Zellherstellung von PRECASH Rückkontakt-Solarzellen mit 1 cm^2 Zellfläche. Der Prozess wurde wie hier veranschaulicht leicht abgewandelt um die mit ALD Al_2O_3 passivierte Plasmatexturen in diesen Zelltyp zu integrieren. Da verschiedene Teile der Prozesskette in unterschiedlichen Laboren ausgeführt wurden, sind die Proben von den Beteiligten an die jeweiligen Labore verschickt worden. In Jena am *Institut für Angewandte Physik* (abgek. IAP) wurden die Proben mit dem ICP-RIE texturiert. Die Texturierung sowie Passivierung der Referenzen ist am *Institut für Solarenergieforschung in Hameln* (abgek. ISFH) in Emmerthal realisiert worden. Die Reinigung der Proben mit Plasmatextur vor der Al_2O_3 Beschichtung sowie die Aktivierung der Passivierung geschah an der *Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg* (abgek. MLU) in Halle. Alle übrigen Prozessschritte wurden am *Helmholtz-Zentrum Berlin* (abgek. HZB) in Berlin-Adlershof abgearbeitet.

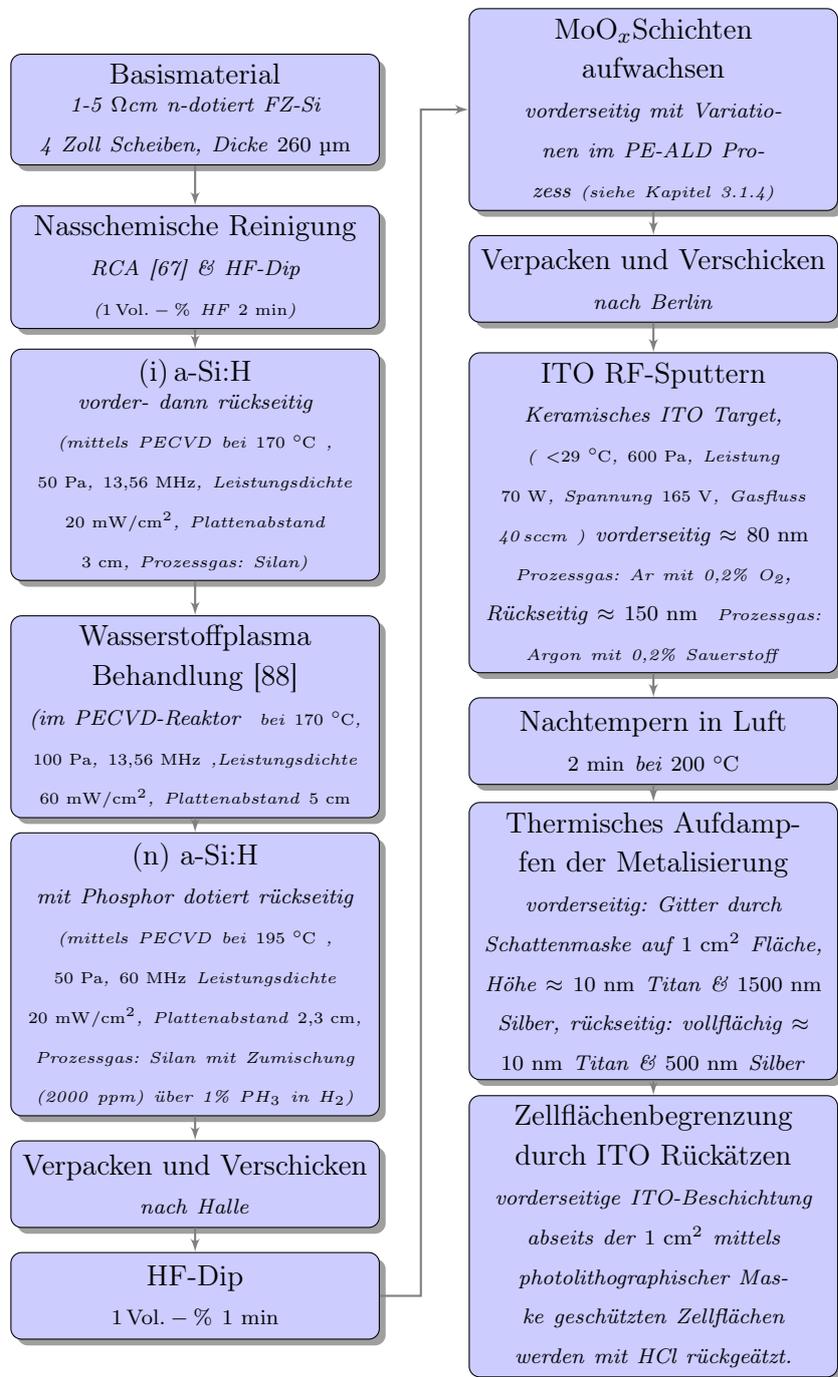


Abbildung 3.13: Schematische Abfolge der verwendeten Prozessschritte zur Zellherstellung von Zellen mit 1 cm² Zellfläche am HZB. Verschieden PE-ALD MoO_xSchichten wurden mit diesem Prozess getestet.



Abbildung 3.14: Schematische Abfolge der verwendeten Prozessschritte zur Zellherstellung von Zellen mit $2 \times 2 \text{ cm}^2$ Zellfläche am ISE (genaue Details zu dem verwendeten Teilprozessen finden sich im Kapitel 3.1.1 Process flow in der Doktorarbeit von Herrn Bivour [16]). Verschieden PE-ALD MoO_x Schichten wurden mit diesem Prozess getestet.

Kapitel 4

Charakterisierungsmethoden

4.1 Methoden zur effektiven Lebensdauermessung

4.1.1 Charakterisierung der Ladungsträgerrekombination mittels Photoleitfähigkeitsmessung

Die kontaktlose Messung der zeitaufgelösten Leitfähigkeit von Ladungsträgern im Siliziumabsorber, nach dem oder während dieser einseitig mit Blitzlicht beleuchtet wird, ist eine in dieser Arbeit genutzte Methode zur experimentellen Bestimmung der effektiven Lebensdauer von Minoritätsladungsträgern in Silizium $\tau_{\text{eff}}(\Delta n)$ (siehe Abschnitt 2.2). Hierzu wird ein Aufbau, der kommerziell von der Firma Sinton Instruments unter dem Namen WCT-120 Lifetime Tester vermarktet wird verwendet. Die wichtigsten Komponenten dieses Aufbaus, in Abb. 4.1 schematisch dargestellt, sind eine Blitzlampe mit nahem Infrarotfilter zur Beleuchtung des Absorbers, eine kalibrierte Photodiode, um die Lichtintensität zu messen sowie eine Spule in einem elektrischen Schwingkreis, die induktiv mit den freien Ladungsträgern in der über ihr liegenden Probe gekoppelt ist. Das sich während der Messung peri-

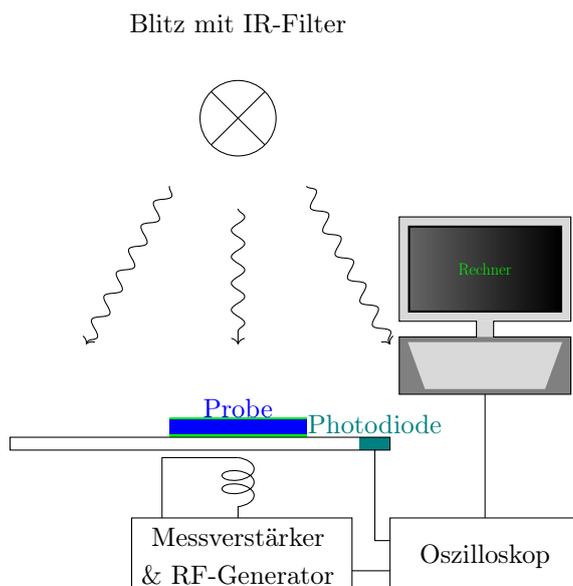


Abbildung 4.1: Schematische Skizze des Aufbaus zur effektiven Ladungsträgerlebensdauerberechnung aus der beleuchtungsabhängigen Änderung der Photoleitfähigkeit einer Lebensdauerprobe.

odisch ändernde Magnetfeld der Spule induziert, entsprechend der Lenzschen Regel, in der Probe einen periodischen Kreisstrom der freien Ladungsträger. Dessen Magnetfeld ist dem Magnetfeld der Spule entgegengesetzt und dämpft den Schwingkreis. Je größer die durchschnittliche Leitfähigkeit der Probe

und je dicker die Probe ist, umso größer ist der Energieverlust im Schwingkreis. Über eine spezielle Schaltung wird dieser gemessen und verstärkt als Spannung an ein Speicheroszilloskop ausgegeben [24]. Aus dem Signal des kalibrierten Detektors kann die über die Dicke der Probe gemittelte Leitfähigkeit $\sigma_{d_a}(t)$ in hoher zeitlicher Auflösung bestimmt werden, sofern die Probendicke d_a bekannt ist. Parallel wird die Lichtintensität des Blitzes über die Stromdichte einer kalibrierten Photodiode mit derselben zeitlichen Auflösung gemessen, um bei Bedarf die Generationsrate im Absorber abschätzen zu können. Die Messmethode nutzt, dass die Ladungsträgerbeweglichkeiten $\mu_{n,p}$ in kristallinem Silizium hinreichend gut bekannt sind [129]. Deshalb kann die, durch Beleuchtung mit dem langwelligen Licht des infrarot gefilterten Blitzlichts näherungsweise homogen in der Probe generierte, über die Probendicke gemittelte, Überschussladungsträgerdichte $\Delta n_{d_a} = \Delta p_{d_a}$ ¹ im Silizium aus der Änderung der gemittelten Leitfähigkeit $\Delta \sigma_{d_a}$, auch Photoleitfähigkeit genannt, mit

$$\Delta n_{d_a} \approx \frac{\Delta \sigma_{d_a}}{q d_a (\mu_n + \mu_p)} \quad (4.1)$$

bestimmt werden [129]. Da die Beweglichkeiten in Silizium selbst, vor allem in Hochinjektion und bei hohen Dotierungen, eine Abhängigkeit von der Überschussladungsträgerdichte aufweisen, wird Gl.(4.1) numerisch gelöst². Aus der, über die gemessene Photoleitfähigkeit, bestimmte Überschussladungsträgerdichte kann nun die effektive Lebensdauer $\tau_{\text{eff}}(\Delta n_{d_a})$ einer Siliziumlebensdauerprobe bestimmt werden. Die Photoleitfähigkeit wird mit diesem Aufbau entweder transient (TrPCD)³ oder quasi-statisch (QSSPC)⁴ gemessen.

Bei der transienten Messung wird zur Anregung der Ladungsträger in der Probe ein, im Vergleich zur zeitlichen Änderung der Leitfähigkeit der Probe nach erfolgter Anregung, kurzer Lichtpuls gewählt. In diesem Fall wird der zeitliche Abfall der Photoleitfähigkeit nach erfolgter Ladungsträgergeneration ausgewertet. Die transient bestimmte effektive Lebensdauer ist

$$\tau_{\text{eff,tr}}(\Delta n_{d_a}(t)) = -\frac{\Delta n_{d_a}(t)}{\frac{d\Delta n_{d_a}(t)}{dt}} [92] . \quad (4.2)$$

Um auch kleine Lebensdauern gut transient bestimmen zu können, benötigt man eine schnelle Photoleitfähigkeitsmessung und einen kurzen Lichtpuls. Mit dem verwendeten Aufbau ist bei kleinste einstellbare Blitzdauer die charakteristische Abklingzeit des Blitzlichts ca. 30 μs . Ist der Blitz so eingestellt, kann an Lebensdauerproben deren effektive Lebensdauer τ_{eff} größer 200 μs ein Injektionsbereich gemessen werden, indem die Vernachlässigung der optischen Generation in Gl.(4.2) gerechtfertigt ist. Ein Vorteil der transienten Messung ist, dass die lichtinduzierte Generationsrate in der Probe, weil vernachlässigbar, nicht über das Signal der Photodiode bestimmt werden muss.

Bei der Messung von Lebensdauerproben mit niedrigeren effektiven Lebensdauern werden lange Blitzdauern mit, im Vergleich zur gemessenen zeitlichen Änderung der Photoleitfähigkeit, langsamem exponentiellem Abklingverhalten verwendet. In diesem Fall ist es wichtig die, über die Probendicke gemittelte, Photogenerationsrate $G_{d_a}(t)$ zu bestimmen. Unter quasi-statischen Messbedingungen lässt sich die effektive Lebensdauer

$$\tau_{\text{eff,ge}}(\Delta n_{d_a}(t)) = \frac{\Delta n_{d_a}(t)}{G_{d_a}(t) - \frac{d\Delta n_{d_a}(t)}{dt}} \quad (4.3)$$

¹die Gleichheit impliziert, dass in Defektzuständen eingefangene Ladungsträger vernachlässigbar sind

²Hierzu wird die Abhängigkeit von $(\mu_n + \mu_p)$ von der Dotierung und der Überschussladungsträgerdichte bei Raumtemperatur über eine empirische Formel (siehe Anhang B in [85]) genähert

³engl. transient photo-conductance decay

⁴engl. quasi-steady-state photo-conductance

mit der generalisierten Methode auswerten [92]⁵. Um die gemittelte optische Generationsrate $G_{da}(t)$ in der Probe zu schätzen, wird die Lichtintensität, die auf die Probe trifft, über die kalibrierte Photodiode zeitaufgelöst gemessen. Die Schätzung erfolgt unter der Annahme, dass bei einer Sonne die gemittelte Generationsrate in der Lebensdauerprobe einer Photostromdichte von 38 mA/cm^2 entspricht, wobei etwaige systematische Abweichungen von dieser Annahme, z.B. Aufgrund von Unterschieden im Lichteinfangverhalten der Lebensdauerprobe und der Photodiode über einen wählbaren optischen Faktor f_{opt} ausgeglichen werden können [20]. Da die Schätzung des optischen Faktors bzw. der Generationsrate mit eine Quelle für systematische Fehler sein kann, wird sofern möglich die transiente Auswertung verwendet. Nur für Lebensdauerproben mit effektiven Lebensdauern kürzer als $200 \mu\text{s}$ wurde der optische Faktor geschätzt, indem an vergleichbaren Lebensdauerproben (gleiche Absorberdicke mit optisch sehr ähnlichen Beschichtungen und Texturen), die selbst transient gut auswertbar sind, unter quasi-statischen Bedingungen gemessen wurde. Die quasi-statische Kurve wurde über Anpassung des optischen Faktors an die transient Gemessene angepasst, und der so ermittelte optische Faktor in der generalisierten Auswertung vergleichbarer Lebensdauerproben verwendet. Alle Photoleitfähigkeitsmessungen wurden hier ohne Hintergrundbeleuchtung im Dunkeln bei Raumtemperatur (RT 25-30 °C) vorgenommen. Die zur Auswertung der Messung verwendeten Absorberdicken wurden mittels einer Mikrometerschraube bestimmt. Eine detaillierte Abschätzung der Messfehler eines solchen Aufbaus wurde von McIntosh und Sinton vorgenommen [85]. Anlehnend an deren Ergebnis wird der relative Fehler der gemessenen effektiven Lebensdauern mit 11 % geschätzt. Abschließend sei kurz angemerkt, dass bei der Angabe von Messergebnissen auf den Index d_a der hier einen zusätzlichen Hinweis darauf gibt, dass es sich bei Messwerten immer um über die Absorberdicke gemittelte Werte handelt, verzichtet wird. Dies ist allgemein üblich, nicht nur weil diese Mittlung in der Messung unvermeidbar ist, sondern auch weil in dem hier verwendeten FZ Silizium die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger im Absorber $L = \sqrt{D\tau_b}$ deutlich größer als die Absorberdicke d_a selbst ist. Weshalb, auch ohne den hier verwendeten nahen Infrarotfilter, die Annahme einer homogene Überschussladungsträgerdichteverteilung im quasi-neutralen Bereich des Absorbers eine gute Näherung ist [23].

4.1.2 Messung der ortsaufgelösten effektiven Lebensdauer über Photolumineszenz-Bilder

Zur Aufnahme von Photolumineszenz-Bildern von Lebensdauerproben wird ein Aufbau der Firma BTImaging mit dem Produktnamen LSI R1 verwendet. Er gleicht in seinen wesentlichen Zügen dem von Herlufsen *et al.* [54] beschriebenen. Die Probe wird homogen mit einem mittels entsprechender Optik aufgefächerten Laser (Wellenlänge um 808 nm) von oben beleuchtet. Der langsam abklingende Laserpuls (quasi-statische Messung) generiert eine Überschussladungsträgerdichte Δn im Volumen der Probe. Ein Teil der strahlenden Band-zu-Band-Rekombination, der energetisch zur anregenden Wellenlänge rot verschoben ist, wird als Photolumineszenz-Signal I_{PL} mit, über angepasste Langpassfilter vor direkter Reflexion geschützter Silizium CCD⁶ Kamera gemessen. Das gemessene Signal der Kamera bei konstanter Belichtungszeit (100 ms), ist proportional zur über diesen Zeitraum integrierten strahlenden Rekombinationsrate. Deren Abhängigkeit von der Überschussladungsträgerdichte Δn Gl.(2.14) ermöglicht es das Photolumineszenz-Bild auf eine effektive Lebensdauer $\tau_{\text{eff,PL}}(\Delta n)$ zu

⁵Gl.(4.3) ist allgemeingültig. Je nachdem, ob die Messung sich transient oder quasi-statisch nähern lässt, ist einer der Summanden im Nenner von Gl.(4.3) vernachlässigbar klein. Da im quasi-statischen Fall die dominierende Generationsrate $G_{da}(t)$ sowieso geschätzt werden muss, bringt es keinen Vorteil den zweiten Summanden in der Auswertung zu vernachlässigen.

⁶engl. charge coupled device

kalibrieren. Wobei hierzu, wegen der Abhängigkeit der strahlenden Rekombinationsrate von der Basisdotierung der Probe und dem Einfluss ihrer optischen Eigenschaften (Oberflächenstruktur und Beschichtung) auf den Anteil des aus der Probe in die Kamera gelangenden Lichtes, jede Probe separat kalibriert wird [142]. Mit einer in den Aufbau integrierten induktiven Photoleitfähigkeitsmessung (von Sinton Instruments) (siehe Kapitel 4.1.1) wird bei identischer Anregung der Lebensdauerprobe durch denselben Laserpuls dem Bereich über dem Detektor eine gemittelte Überschussladungsträgerdichte Δn zugeordnet. Da sich dieser Bereich im PL-Bild findet, kann es auf diesen Mittelwert geeicht werden. Mit der bekannten Photonenflussdichte der Beleuchtung, die proportional zur Laserleistung ist und einem für die jeweilige Probe passend geschätzten Reflexionsverlust, lässt sich zudem die, über die Probendicke gemittelte Photogenerationsrate G_{da} im Siliziumabsorber abschätzen. Mit beiden Größen kann nun jedem Pixel des Bildes eine effektive Lebensdauer

$$\tau_{\text{eff,PL}}(\Delta n(x, y)) = \frac{\Delta n(x, y)}{G_{da}} \quad (4.4)$$

zugeordnet werden [54]. Die Ortsauflösung solcher Lebensdauermessungen ist verglichen mit dem großen Integrationsbereich des Leitfähigkeitssensors (Spulendurchmesser ca 13 mm) hoch. Weshalb solche Bilder sich gut dafür eignen die Homogenität der Oberflächenpassivierung einer Lebensdauerprobe zu beurteilen.

4.2 Methoden zur Mikrostrukturuntersuchung

4.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie

Transmissionselektronenmikroskopie (abgek. TEM) ist ein bildgebendes Verfahren das vorzugsweise zur Strukturanalyse in Materie genutzt wird, wenn kleine Strukturen im Größenbereich von einigen wenigen Nanometern oder kleiner, mit hochauflösendem TEM, aufgelöst werden sollen. Über eine entsprechend raffinierte Optik und Elektronenoptik kann das Signal, des an der Probe gebeugten, gestreuten Elektronenstrahls oder aber das in der lokal angeregten Probe abgestrahlte Licht in geeigneten Sensoren registriert und aufgezeichnet werden. Eine verständliche Einführung in die Thematik findet sich z.B. in [157]. Hier wird das Verfahren genutzt um an drei Proben die vorderseitige Schichtfolge in Solarzellen mit dünnen MoO_x und a-Si:H-Schichten zu untersuchen (siehe Kapitel 5.3.3). Für das Messverfahren wird die zu untersuchende Probe keilförmig soweit abgedünnt, präpariert, dass der zu untersuchende Bereich mit einem Elektronenstrahl, der diesen abtrastert (*engl. scanning transmission electron microscopy, STEM*), lokal durchleuchtet werden kann. Hierzu wurde ein rein mechanisches Politurverfahren verwendet. Die Oberflächen des Keils wurden im Anschluss mit dem Präzisions-Ionenpolitur-System (abgek. PIPS, der Firma Gatan Company) mit einem ausgeweiteten positiv geladenen Argonionenstrahl (Energie 2,5 keV, Einfallswinkel $\pm 5^\circ$ nachpoliert. Die Proben wurden mit einem FEI Titan 3 G2 80–300 Elektronenmikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von kV300 untersucht, zur Aufnahme der Röntgenspektren (engl. energy dispersive X-ray, abgek. EDX) wurde als Röntgenspektrometer, ein sich aus vier Siliziumdriftdetektoren zusammengesetzter SuperX-Detektor (Raumwinkelbedeckung: 0,8 sr) verwendet. An jeder Strahlposition auf der Probe wurde parallel mit einem *engl. high-angle annular dark field detector abgek. HAADF* Dunkelfelddetektor (Model: Fischione Modell 3000 der Firma Fischione) eine Intensität gemessen. Der Abstand der Probenoberfläche zum HAADF-Detektor betrug 145 mm. Die so aufgenommenen Spektren wurden mit der kommerziell erhältlichen Software Esprit der Firma Bruker ausgewertet, wobei die Intensität von elementcharakteristischen Peaks in den Röntgenspektren bestimmt wird und über Röntgenlinien und Geräte spezifische Eichungsfaktoren in Atomprozent umgerechnet werden. Da diese Eichung

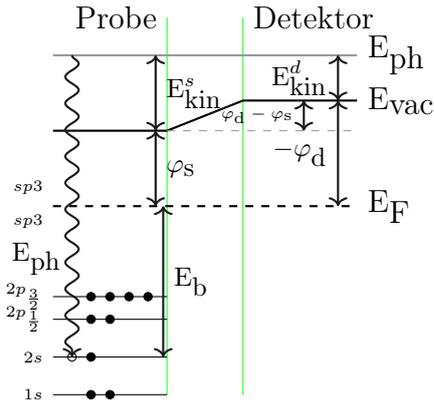
nicht an Proben mit bekannter Elementzusammensetzung getestet werden konnte, sind die Ergebnisse untereinander zwar sehr gut vergleichbar. Die von der Software verwendete Eichung ist aber nicht an passenden Referenzproben überprüft worden. Alternativ wurden die Intensitäten einzelner Linien in den Röntgenspektren auch unter Nutzung der Pythonbibliothek *hyperspy* [26] ausgewertet.

4.2.2 Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektroskopie

Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektroskopie (eng. time of flight secondary ion mass spectrometry, ToF-SIMS) ist eine Analysemethode, die hier genutzt wird, um Informationen über die Zusammensetzung von Metalloxidschichten zu erhalten. Die quantitative Schichtzusammensetzung lässt sich, da die Zusammensetzung des Sekundärionenstroms auch vom verwendeten Primärionenstrom, seiner Ionenart, sowie der verwendeten Beschleunigungsspannung und dem Spektrometeraufbau abhängig ist, über Eichung des Sekundärionenspektrums an Spektren von den zu untersuchenden Proben möglichst ähnlichen Referenzproben erzielen. Solche Referenzen mit bekannter Zusammensetzung waren hier nicht verfügbar. Trotzdem wird die hohe Sensitivität der Messungen genutzt, um auch geringe Atomkonzentrationen in MoO_x -Schichten nachzuweisen. Dazu wird im Spektrometer die zu untersuchende Probenoberfläche mit Primärionen beschossen. Diese übertragen ihre kinetische Energie über Stöße auf die Atome der Probe, so dass sich diese, über Stoßkaskaden im Bereich unterhalb der Probenoberfläche verschieben und ein Teil der Energie absorbieren. Oberflächennahe Atome in den ersten Monolagen erhalten dabei ab und an genug Impuls um die Oberflächenbindungsenergie zu überwinden. Die Probe wird dadurch zerstäubt. Ein kleiner Teil des Staubs bestehend aus Atomen, Molekülen und Molekülclustern ist nicht neutral geladen. Dadurch, dass der Primärionenstrahl gepulst ist, entstehen diese Sekundärionen ebenfalls gepulst. Der Teil von ihnen, der nicht dieselbe Ladung hat wie der verwendete Primärionenstrahl, wird über ein elektrisches Feld ins Flugzeit-Massenspektrometer beschleunigt. In diesem wird die Flugzeit der Sekundärionen gemessen und daraus ihr Masse-zu-Ladungs-Verhältnis errechnet. So werden die Sekundärionen gemäß ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis vom Spektrometer detektiert [13]. Um Tiefen aufgelöst messen zu können, verfügt das Spektrometer über einen zweiten Ionenstrahl, der mit höherer Stromdichte einen größeren Bereich um den Messbereich deutlich schneller als der Primärionenstrahl zerstäuben kann. Um den Einfluss von Änderungen der Oberflächenaufladung durch das Rücksputtern zu reduzieren, wird nach einem Rücksputter-Schritt der Rücksputterbereich mit einem niederenergetischen Elektronenstrahl beladen, um bei jeder Messung ähnliche Oberflächenladungsverhältnisse zu schaffen.

4.2.3 Photoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (eng. X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) ist eine Methode, die hier zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von dünnen Metalloxidschichten auf Silizium verwendet wird [61]. Zur Aufnahme der Spektren wird ein Spektrometer mit der Produktbezeichnung "Kratos Axis Ultra instrument" verwendet. Als Quelle der Röntgenstrahlung wird die α -Strahlung einer Röntgenröhre mit Aluminiumanoden verwendet. Deren Photonenenergie ist $E_{ph} = 1486,7$ eV. Die kinetische Energie, der durch die Bestrahlung aus der Probe gestreuten Elektronen, wird im Spektrometer mit einem Analysator gemessen. Die Rate von Elektronen, die im jeweiligen Energiebereich im Detektor registriert werden, wird als Spektrum aufgezeichnet. Dieses bildet in erster Näherung die Zustandsdichte der Elektronen im bestrahlten Bereich der Probe ab, aus dem die Elektronen ohne Energieverlust durch Stöße gelangen können. Also je nach Beschaffenheit der Probe aus dem oberflächennahen Bereich der Probe. Dieser ist abhängig von der mittleren


Abbildung 4.2: Energiediagramm der Photoelektronenspektroskopie

freien Weglänge der Elektronen in der Probe, unterschiedlich tief. Von der Größenordnung her bewegt er sich für viele Proben in den ersten 1-10 nm. Die vom Detektor gemessene kinetische Energie der Elektronen E_{kin}^d lässt sich mit Gl. (4.5) in die Bindungsenergie E_b des Zustandes umrechnen aus dem die Elektronen stammen, wenn die Austrittsarbeit des Analysators φ_d bekannt ist (siehe Energiediagramm in Abb. 4.2).

$$E_{\text{kin}}^d = E_{\text{ph}} - (E_b + \varphi_d) \quad (4.5)$$

Elektrische Felder, die durch Aufladung der Probenoberfläche entstehen können, können die Bindungsenergie, über der die Spektren aufgetragen werden, ebenfalls verschieben. Durch eine hier genutzte Option kann das verwendete Spektrometer die Aufladung der Oberfläche während der Messungen weitgehend verhindern, bzw. ausgleichen. Eine hier auch verwendete, gebräuchliche Methode ist es die Bindungsenergie auf ein Orbital, mit bekannter Bindungsenergie, dessen Emissionslinie sich als Peak im aufgenommenen Spektrum findet, zu eichen. Hierzu wurde hier der Peak des C 1s Rumpfzustandes bei 284,8 eV, oder aber wenn mit höherer Energieauflösung gemessen wurde, der des Mo $3d_{5/2}^{6+}$ Zustandes bei 232,5 eV verwendet.

Alternativ kann am Spektrometer eine Heliumlampe, genauer deren Linie bei 21,21 eV, als Photonenquelle genutzt werden. Zustände mit niedriger Bindungsenergie lassen mit UV-Licht effizienter anregen als mit Röntgenstrahlung. Mit der Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (abgek.: UPS) sind deshalb Elektronen aus dem Valenzband mit einem besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis detektierbar. An manchen Proben wurde deshalb das Spektrum des Valenzbandes auch mit UPS aufgenommen. Die Energieskala der UPS-Spektren, der Nullpunkt der Bindungsenergie wurde auf die Fermi-Energie einer Silberprobe geeicht, die an der Valenzbandkante des Spektrums bestimmt wurde. Um aus einem Spektrum quantitative Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Schichten zu ziehen, muss beachtet werden, dass die Intensität der gemessenen Emissionslinie eines Orbitals nicht nur proportional zur Dichte C_o der Atome mit diesem Orbital ist [123]. Die vom Spektrometer gemessene Intensität I_Z der Emissionslinie eines Zustandes Z mit der Bindungsenergie E_Z ist ebenfalls proportional zum Wirkungsquerschnitt für den Photoemissionsprozess des Elektrons im jeweiligen Orbital σ_Z , sowie von einem, von kinetischer Energie und Winkel zwischen Photonen- und Elektronenstrahl abhängigen Faktor $T_S(E, \Omega)$, der die Transmissionsfunktion des Analysators und die Detektionseffizienz des Detektors im Spektrometer beschreibt. Wird vorausgesetzt, dass das untersuchte Material über mehrere mittlere freie Weglängen $\tilde{\lambda}(E_Z)$ in die Tiefe homogen ist und die Photonenflussdichte während der Messung konstant bleibt, so ist

$$I_Z(E_Z) = T_S(E_Z, \Omega) \sigma_Z C_o \lambda(E_Z). \quad (4.6)$$

Das verwendete Spektrometer speichert mit dem aufgenommenen Spektrum die dazugehörige Korrekturfunktion $\tilde{T}_S(E, \Omega)$, die es aus seiner Eichung berechnet über die kinetische Energie mit. Der Winkel Ω ist während der Aufnahme der Spektren konstant gehalten. Anstelle des Wirkungsquerschnitts für den Photoemissionsprozess des Elektrons im jeweiligen Orbital σ_Z wird der sogenannte relative Sensitivitätsfaktor $RSF(E_Z)$ aus einer vom Hersteller Kratos an das Spektrometer und dessen Eichung angepassten Bibliothek verwendet. Obwohl dem Autor die genaue Definitionen der hier verwendeten relativen Sensitivitätsfaktoren und der Korrekturfunktion unbekannt ist, kann aus der Anleitung der vom Spektrometerhersteller empfohlenen Auswertesoftware CasaXPS geschlossen werden (dort Seite 27. Tabelle 3) [37] das $T_S(E_Z, \Omega)\sigma_Z = \tilde{T}_S(E_Z, \Omega)RSF(E_Z)$ sein muss. Wird die Intensität I_Z eines Orbitalzustandes eines Atoms aus dem Spektrum als die Fläche unter dem Peak errechnet, kann mit

$$C_o = \frac{I_Z(E_Z)}{\tilde{T}_S(E_Z, \Omega)RSF(E_Z)\lambda(E_Z)}, \quad (4.7)$$

die Atomdichte des zum Zustand gehörigen Atoms abgeschätzt werden. Die größte Unsicherheit dieses Verfahrens liegt in der Eichung des Spektrometers bzw. der Korrekturfunktion und der Qualität der relativen Sensitivitätsfaktoren begründet. Über Letztere liegen keine genauen Informationen vom Hersteller vor. Die Auswertung unterschiedlicher Orbitale der selben Atomsorte in der gleichen Schicht vergl. Tabele 5.1 zeigen Unterschiede im Ergebnis um die 60 %. Wohingegen bei guter Eichung sehr ähnliche Ergebnisse erwartbar sind. Wegen dieser großen Unterschiede wurde darauf verzichtet, die vergleichsweise geringe Energieabhängigkeit der mittlere Freiweglänge im Probenmaterial aufwendig zu nähern. Sie wurde der Einfachheit halber hier konstant gesetzt. Viel verlässlicher als die quantitative Aussage der so bestimmten Zahlen sind relative Unterschiede zwischen den Ergebnissen vergleichbarer Schichten.

4.3 Optische Messmethoden

4.3.1 Ellipsometrie

Spektroskopische Ellipsometrie, hier unter variierenden Einfallswinkeln φ_j in Reflexion gemessen, macht sich zunutze, dass sich der Polarisationszustand von elektromagnetischen Wellen im optischen Frequenzbereich im Allgemeinen durch die Reflexion an einer Probenoberfläche ändert. Diese Änderung des Polarisationszustandes ist an Proben mit hinreichend glatten Oberflächen ⁷, theoretisch direkt mit den optischen Eigenschaften und den jeweiligen Dicken des Schichtstapels aus dielektrischen Schichten verknüpft, den der reflektierte Lichtanteil durchleuchtet. Das Verhältnis der Fresnel-Reflexionskoeffizienten \tilde{r}_s und \tilde{r}_p für parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht ist eine komplexe Größe, die sich über die ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ

$$\frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (4.8)$$

darstellen lässt [141]. Diese werden mit einem Ellipsometer, *Woollam M-2000V*, im Wellenlängenbereich 370-1000 nm abhängig vom Einfallswinkel φ_j bestimmt. Das Messprinzip eines Ellipsometers wird im Folgenden, um es einfach zu halten, am Beispiel eines Ellipsometers mit rotierendem Analysator erläutert (siehe Abb.4.3)

⁷Hinreichend glatte Oberflächen sind, Oberflächen bei denen die Depolarisation, aufgrund von Mehrfachreflexionen an der Oberflächenstruktur, das Signal Rauch Verhältnis nicht zu klein werden lässt.

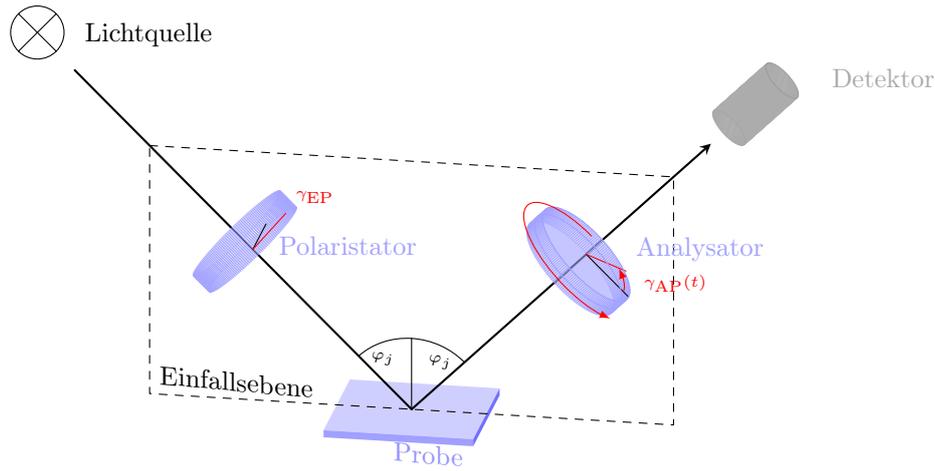


Abbildung 4.3: Schematische Skizze eines Ellipsometers mit rotierendem Analysator und variablem Einfallswinkeln φ_j .

Das einfallende Licht ist nach dem Durchlaufen des Eingangspolarisators in einem Winkel γ_{EP} zur Einfallsebene linear polarisiert und trifft in einem Einfallswinkel φ_j zur Oberflächennormalen auf die Probe, an der es zum Teil reflektiert wird. Die Lichtintensität $I(\gamma_{AP})$ des reflektierten Lichtes, welche von einem Detektor spektral aufgelöst gemessen wird, ist das eigentliche Messsignal. Sie ist von der Einstellung des zweiten linearen Polarisationselementes, der als Analysator dient, abhängig. Der Winkel $\gamma_{AP}(t)$ zwischen Polarisationssebene des Lichtes, welches durch den Analysator gelangt, und der Einfallsebene des Lichtes ändert sich, bei mit konstanter Winkelgeschwindigkeit ω rotierendem Analysator, mit der Zeit. Die im Detektor spektral aufgelöste Lichtintensität $I_\lambda(t)$ wird als periodische Funktion der Zeit gemessen. Das Signal

$$I_\lambda(\gamma_{AP}(t)) = I_{\lambda,0} (1 + \alpha_\lambda \cos(2\gamma_{AP}(t)) + \beta_\lambda \sin(2\gamma_{AP}(t))) \quad (4.9)$$

wird mit einer Fourieranalyse ausgewertet. Die auf einen konstanten Hintergrund normalisierten Fourier-Koeffizienten α_λ und β_λ werden bestimmt [141]. Ist der Winkel γ_{EP} des Eingangspolarisators bekannt, so ist über die Gleichungen 4.10 und 4.11 ein direkter Zusammenhang mit den ellipsometrischen Winkeln $\Psi(\lambda, \varphi_j)$ und $\Delta(\lambda, \varphi_j)$ gegeben.

$$\tan(\Psi(\lambda, \varphi_j)) = \sqrt{\frac{1 + \alpha_\lambda}{1 - \alpha_\lambda}} |\tan(\gamma_{EP})| \quad (4.10)$$

$$\cos(\Delta(\lambda, \varphi_j)) = \sqrt{\frac{\beta_\lambda^2}{1 - \alpha_\lambda^2}} \frac{\tan(\gamma_{EP})}{|\tan(\gamma_{EP})|} \quad (4.11)$$

Es sei darauf hingewiesen, dass das hier verwendete Gerät *Woollam M-2000V* geringfügig anders aufgebaut ist und anstelle des rotierenden Analysators einen rotierenden Kompensator zur Analyse des Polarisationszustandsänderung verwendet, um $\Psi(\lambda, \varphi_i)$ und $\Delta(\lambda, \varphi_i)$ einer Probe zu messen ⁸. Um aus diesen gemessenen Größen nun die Schichtdicke einer dielektrischen Schicht ($l = 1$) oder eines Schichtstapels ($l = 1 \dots m$) auf dem Siliziumsubstrat zu bestimmen, bedarf es einer passenden Modellbeschreibung der Probe. Die Software WVASE32 der Firma Woolam, die auch die Kontrolle der einzelnen optischen Elemente des Ellipsometers während der Messung übernimmt, ermöglicht über

⁸Eine detaillierte Beschreibung eines solchen Aufbau sowie eine Erläuterung der Vorteile gegenüber dem oben erläuterten einfacheren Aufbau findet sich in Harald G. Tompkins "Handbook of Ellipsometry" Kapitel 7.3.2 [141].

eine nichtlineare Regression ⁹ eine simultane Anpassung der Modellparameter an die aus der Messung bestimmten $\Psi(\lambda, \varphi_i)$ und $\Delta(\lambda, \varphi_i)$ der Probe. Die Modellparameter bestehen typischerweise aus Schichtdicken d_l und Parameter $\vec{\mathfrak{P}}_l$ zur Modellierung der Brechungsindizes $\mathfrak{N}_l(\vec{\mathfrak{P}}_l, \lambda) = \mathbf{n}_l(\lambda) + i\mathbf{k}_l(\lambda)$ der Einzelschichten ¹⁰.

Die optische Eigenschaften von dielektrischen Schichten lassen sich durch ihre Permittivität $\epsilon(\lambda) = \epsilon_1(\lambda) + i\epsilon_2(\lambda)$ oder über ihre Brechungsindizes $\mathfrak{N}(\vec{\mathfrak{P}}, \lambda) = \mathbf{n}(\lambda) + i\mathbf{k}(\lambda)$ beschreiben. Beide komplexe Größen beschreiben dieselben Materialkonstanten. Sie sind bei nicht magnetischen Materialien durch $\epsilon = \mathfrak{N}^2$ miteinander verknüpft. Es werden im Folgenden zur Modellierung die komplexen Brechungsindizes der Materialien verwendet. Für dielektrische Schichten mit vernachlässigbarer Absorption $\mathbf{k}(\lambda) \approx 0$ im gemessenen Wellenlängenbereich (370-1000 nm) wie Aluminiumoxid auf Silizium wurde ein einfaches Cauchy-Modell Gl 4.12 verwendet [131].

$$\mathbf{n}(\lambda) = \mathfrak{A} + \frac{\mathfrak{B}}{\lambda^2} + \frac{\mathfrak{C}}{\lambda^4} \quad \mathbf{k}(\lambda) = 0 \quad (4.12)$$

Bei diesem sehr einfachen Modell sind die Dicke der Al_2O_3 -Schicht $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, sowie die Parameter des Cauchy-Modells $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}$ und \mathfrak{C} , die durch den Fit angepassten Parameter. Die Brechungsindizes für Silizium sowie, wenn berücksichtigt, für Siliziumoxid wurden der Software WVASE32 entnommen. Wenn nicht anders erwähnt wurde eine sehr dünne native Siliziumoxidschicht (<1 nm), die sich nach Reinigung und vor Abscheidung bildet, im Modell unterschlagen, sodass, die mit diesem Modell ermittelten Dicken $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ als effektive optische Dicken des Schichtsystems Aluminiumoxid/Siliziumoxid verstanden werden sollten. Eine Berücksichtigung der Siliziumoxidschicht im Modell wurde bei der Abscheidung von Schichten auf nicht vorgereinigten (engl. out off box) Proben vorgenommen. Hier wurde die Oxiddicke d_{SiO_2} an Proben vor Abscheidung der eigentlichen Schicht mit den in der Software hinterlegten Brechungsindizes für SiO_2 modelliert und in das Modell integrierte, wobei die Dicke der Siliziumoxidschicht als durch die Abscheidung unverändert angenommen wurde. Die Alternative, ein simultanes Anpassen beider Schichtdicken des Modells, liefert wegen des geringen Brechungsindexkontrastes dieser Schichten keine Verbesserung der Anpassung an die gemessenen Werte, weshalb darauf verzichtet wurde. Dieses Vorgehen wurde bei allen hier vermessenen Oxidschichten so gehandhabt.

Zur Modellierung von Oxidschichten, wie zB. MoO_x , für die, wegen der kleineren Bandlücke, Band zu Band Absorption nicht vernachlässigt werden kann, ist $\mathbf{k}(\lambda) \approx 0$ keine gute Näherung mehr. Die Brechungsindizes dieser Schichten wurden hier durch ein empirisches Tauc-Lorentz Modell beschrieben, das diesem Absorptionsmechanismus Rechnung trägt [64, 65]. Wenn notwendig, d.h. falls sich dadurch eine Verbesserung der Anpassung der theoretischen Kurven an die Gemessenen erreicht wurde, zudem Absorption im langwelligen über einen zusätzlichen Gauß-Oszillator berücksichtigt [86].

Wenn nicht anders angegeben wurden die Schichten jeweils unter Einfallswinkel φ_j zwischen 55° und 80° in 5° Schritten variiert und im Wellenlängenbereich (370-1000 nm)¹¹, gemessen. Das entsprechende Modell zur Schichtdicken- und Brechungsindizebestimmung wurde simultan an diese aufgenommenen Kurven für $\Psi(\lambda, \varphi_j)$ und $\Delta(\lambda, \varphi_j)$ angepasst. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, das für automatisierte orts aufgelöste Schichtdickenbestimmung mit dem Ellipsometer eine Messung unter festem Einfallswinkel $\varphi_j = 60^\circ$ jeweils an den verschiedenen Punkten durchgeführt wurde. Als einziger Parameter wurde hierbei die Schichtdicke angepasst, wobei die Brechungsindizes der Schicht, vorab an einem Punkt in der Mitte der Probe bestimmt, festgesetzt wurden.

⁹Die Software verwendet hierzu die Methode der kleinsten Fehlerquadrate, die über einen Marquard-Levenberg Algorithmus umgesetzt ist.

¹⁰Die Abhängigkeit von $\Psi_{\text{theo}}(d_l, \mathfrak{N}_l)$ und $\Delta_{\text{theo}}(d_l, \mathfrak{N}_l)$ eines Mehrschichtsystems findet sich auch in Harald G. Tompkins "Handbook of Ellipsometry" (vergl. Kapitel 1.5.5) [141].

¹¹Der verwendete Detektor zeichnet mindestens alle 1,6 nm eine Messung auf.

4.4 Elektrische Messmethoden

4.4.1 COCOS

Die Abkürzung COCOS steht für eng. Corona Oxide Characterization Of Semiconductor. Sie bezeichnet eine Messmethode bei der Spannungsunterschiede proportional zur Oberflächenspannung an einer Oxidschicht, hier Al_2O_3 , auf Silizium kontaktlos mit einer Kelvin-Sonde gemessen werden. Die Oberflächenspannung wird während der Messung durch be- und entladen der Oberfläche der Oxidschicht mit Ionen systematisch verändert und sowohl im Dunkeln als auch unter starker Beleuchtung für die unterschiedlichen Ladungszustände der Oberfläche aufgezeichnet. Zur automatisierten Aufnahme der Oberflächenspannung bei unterschiedlichen Ladungszuständen der Oxidoberfläche wurde der von Firma Semilab vertriebene Aufbau PV-2000 genutzt [158, 159]. Dieser Aufbau (siehe Schmaskizze in Abb 4.4) ermöglicht es Lebensdauerproben direkt zu vermessen, ohne dass eine weitere Vorbehandlung notwendig ist. Die Probe ist während der Messung auf einem beweglichen Tisch gehalten, der die Rückseite der Probe erdet und zwischen dem Ionisator und dem Spannungssensor, im Prinzip eine vibrierende Kelvinsonde¹² Punktgenau verfahren kann. Der Ionistor, eine geeichte Ionenquelle, ist in der Lage die Probenoberfläche ganzflächig mit positiven oder negativ geladenen Ionen zu laden. Die zu Beginn der Messung über Koronaentladung auf der Oberfläche deponierten positiven, (überwiegend $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$) oder negativen (überwiegend CO_2^-) Ionen sind auf den meisten schlecht leitenden dielektrischen Schichten so beständig, dass die Oberflächenladung einer einmal geladenen Oberfläche durch schrittweises Beladen mit der gegensätzlichen Ladung ΔQ_C sukzessive verändert werden kann [158]. Nach jedem Ladungsschritt wird die Kontaktpotentialdifferenz V_{CPD} zwischen der Siliziumprobe und der Metallelektrode der Kelvinsonde an einem oder mehreren Orten auf der Probe gemessen. Die Kontaktpotentialdifferenz $V_{CPD}(Q_C, \Delta n)$ ist direkt proportional zum Spannungsab-

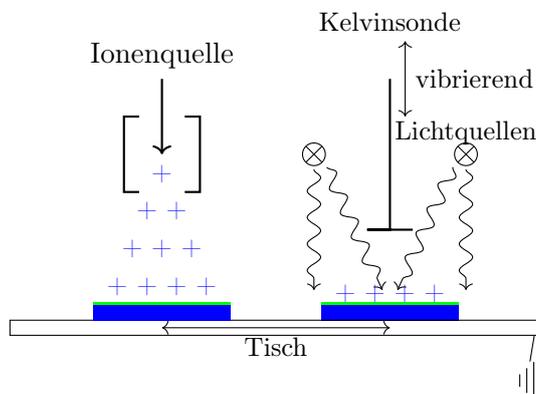


Abbildung 4.4: Schematische Skizze des Aufbaus der COCOS Messung mit einer Kelvinsonde wird bei unterschiedlicher Oberflächenladung mit und ohne Beleuchtung die Kontaktpotentialdifferenz V_{CPD} gemessen. Die Halterung der Probe auf einem beweglichen Tisch ermöglicht es die Probe zwischen Ionisator und Spannungsmessung zu verfahren, so dass sukzessives Beladen und Messen möglich ist.

fall über den Halbleiter V_{SB} . Dieser wird zu einem gewichtigen Teil vom Spannungsabfall über die Raumladungszone, der sich einstellenden Oberflächenbandverbiegung im Silizium $\Psi_S(Q_C, \Delta n)$, bestimmt [120, 158]. Weshalb er meist mit dem den Spannungsabfall über die Raumladungszone an der Grenzfläche zum Oxid $V_{SB} \approx \Psi_S(Q_C, \Delta n)$ genähert wird. Die gemessene Spannung

$$V_{CPD}(Q_C, \Delta n) \approx \Psi_S(Q_C, \Delta n) + V_{ox}(Q_C) + \Phi_{ms} \quad (4.13)$$

lässt sich über die obige Summe nähern [158]. Während der Messung ist die Differenz der Austrittsarbeiten von Metallelektrode der Kelvinprobe und Silizium Φ_{ms} konstant. Der Spannungsabfall über die

¹²Der Anleitung des Geräts *PV-2000 Operation Manual* zufolge schwingt die Messelektrode (Durchmesser 2 mm) mit einer Frequenz um 1,1 kHz, was eine Messgenauigkeit der Spannungsmessung von $\pm 0,2$ mV ermöglicht.

Oxidschicht $V_{ox}(Q_C)$ hängt, unter den Annahmen, dass sich die Ladungsverteilung im Oxid $\rho_{ox}(x)$ ¹³ während der Messung, genau wie die Oxidkapazität selbst, sich nicht ändert, linear von der auf die Oxidschicht aufgebrauchte Flächenladungsdichte Q_C ab. Mit $V_{ox} = (\Psi_G - \Psi_S)$ lässt sich, die sich einstellende Potentialdifferenz am Oxid über

$$Q_C = (\Psi_G - \Psi_S)C_{ox} - 1/d_{ox} \int_0^{d_{ox}} x \rho_{ox}(x) dx \quad (\text{vergleich Seite 93 Gl. 3.58 [95]}) \quad (4.14)$$

mit der Flächenladungsdichte Q_C in Verbindung bringen [95]. Durch Umstellen von Gl.4.14 folgt direkt

$$\frac{Q_C + 1/d_{ox} \int_0^{d_{ox}} x \rho_{ox}(x) dx}{C_{ox}} = V_{ox}(Q_C). \quad (4.15)$$

was obige Behauptung belegt. Sei Q_{FB} die Ladungsdichte die aufgebracht werden muss, um den Flachbandfall zu erreichen ($\Psi_S(Q_{FB}, \Delta n) = 0$), so ist

$$V_{CPD}(Q_{FB}, \Delta n) \approx V_{ox}(Q_{FB}) + \Phi_{ms}. \quad (4.16)$$

Es lässt sich der Spannungsabfall übers Oxid $V_{ox}(Q_{FB})$ im Flachbandfall als

$$V_{CPD}(Q_{FB}, \Delta n) - \Phi_{ms} \approx V_{ox}(Q_{FB}) \quad (4.17)$$

schreiben. Analog lässt sich im Flachbandfall der Spannungsabfall übers Oxid einer bis aufs Metall des Gate-Kontakts identische Metall-Oxid-Halbleiter (abgek. MOS) Struktur über die Gate-Spannung $V_G(Q_{FB}, \Delta n) = V_{FB}$ und den Spannungsunterschied der Austrittsarbeiten $\Phi_{\tilde{m}s}$ als

$$V_G(Q_{FB}, \Delta n) - \Phi_{\tilde{m}s} \approx V_{ox}(Q_{FB}) \quad (4.18)$$

darstellen. Setzt man Gl 4.18 mit 4.17 gleich sieht man sofort, dass

$$V_{CPD}(Q_{FB}, \Delta n) \approx V_G(Q_{FB}, \Delta n) + (\Phi_{ms} - \Phi_{\tilde{m}s}) \quad (4.19)$$

V_{CPD} im Flachbandfall zu V_G im Flachbandfall um einen konstanten Offset zueinander verschoben sind. Dies gilt auch für beliebige Oberflächenladung Q_C . Die an der Kelvinprobe detektierte Spannung V_{CPD} entspricht immer auch der Spannung an der Probenoberfläche. Es kommt zu keinem Spannungsabfall über den Luftspalt zwischen Probe und Sonde, weil letztere immer ungeladen bleibt, was dem Messprinzip geschuldet ist. Das Messprinzip der vibrierenden Kelvinsonde beruht auf dem Minimieren des Verschiebungsstroms, durch das Anlegen einer adäquaten Kompensationsspannung. Der Strom verschwindet nur genau dann wenn der Kondensator über den gemessen wird, nicht geladen ist (vergl. Seite 50 in Kronik *et al.* [74]). V_{CPD} ist deshalb gleich der Spannung an der Probenoberfläche Ψ_G , die sich von der Gate-Spannung V_G einer identischen MOS-Struktur nur durch den fehlenden Gate-Kontakt unterscheidet. Bis auf eine Konstante $\tilde{\Phi}$, die unterschiedlichen Austrittsarbeiten der beiden Aufbauten Rechnung trägt, sind demnach die Spannungen identisch [122],

$$V_{CPD}(Q_C, \Delta n) = V_G(Q_C, \Delta n) + \tilde{\Phi}. \quad (4.20)$$

Unter Verwendung des, in Kapitel 2.2.3.1 erläuterten, halb empirischen Girisch-Modells lässt sich näherungsweise $\Psi_S(Q_C, \Delta n)$ auch für unterschiedliche Minoritätätsladungsträgerdichten Δn berechnen, wobei in der Ladungsneutralitätsbedingung (Gleichung 2.33) die aufgebrauchten Ladungen Q_C

¹³ $\rho_{ox}(x)$ hat als Einheit eine Flächenladungsdichte, weil die Rechnung wegen der Symmetrie Eindimensional erfolgt. x bezeichnet den Abstand von der Oxid Oberfläche bei $x = 0$ und die Kapazitäten sind folglich auch auf eine feste Einheitsfläche normiert.

mit berücksichtigt werden müssen [42]. In Abbildung 4.5 ist die so errechnete Oberflächenbandverbiegung $\Psi_S(Q_C, \Delta n)$ an der Grenzfläche von Bor dotiertem Silizium (spezifischer Widerstand $1 \Omega \text{ cm}$ ($N_A = 1.45 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) zu einer 15 nm dicken Al_2O_3 Schicht mit einer negativen ortsfesten Oxidladungsdichte an der Grenzfläche von $-2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ für drei verschiedene Beleuchtungssituationen über der Oberflächenladungsdichte dargestellt, in diesem Beispiel wurde die Grenzflächendefektdichte auf Null gesetzt.

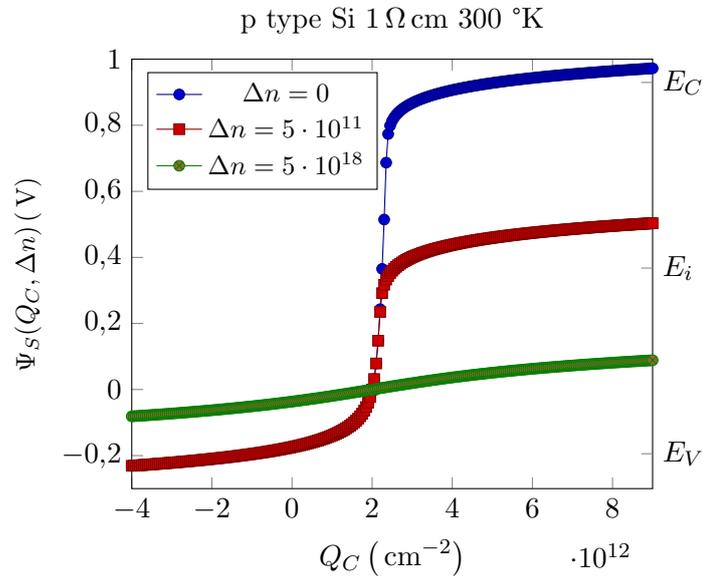


Abbildung 4.5: Mit dem Girisch-Modell berechnete Oberflächenbandverbiegung $\Psi_S(Q_C, \Delta n)$ über der Oberflächenladungsdichte Q_C dargestellt. Mit zunehmender Oberflächenladungsdichte Q_C verschiebt sich die Oberflächenbandverbiegung von Akkumulation $\Psi_S < 0$ über Verarmung in Inversion $q \cdot \Psi_S > E_i$. $\Psi_S(Q_C, \Delta n)$ ist hier an der Grenzfläche von Bor dotiertem Silizium (spezifischer Widerstand $1 \Omega \text{ cm}$, $N_A = 1.45 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) zu einer 15 nm dicken Al_2O_3 Schicht mit einer negativen ortsfesten Oxidladungsdichte an der Grenzfläche von $-2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ für drei verschiedene Beleuchtungssituationen ($\Delta n = 0$, $\Delta n = 5 \cdot 10^{11}$ und $\Delta n = 5 \cdot 10^{18}$) berechnet. Die Grenzflächendefektdichte wurde in dieser Rechnung auf Null gesetzt.

Die Bandverbiegung im Dunkeln (blaue Kurve, $\Delta n = 0 \text{ cm}^{-3}$ in Abbildung 4.5) wird mit zunehmend positiverer Oberflächenladungsdichte verändert. Die Probe wird vom Zustand der Akkumulation über den Flachbandfall und Verarmung in Inversion gebracht. Für negative Ladungsdichten Q_C akkumulieren die Löcher (Majoritätsladungsträger der Basis) in der Raumladungszone an der Grenzfläche Oxid/Si, $\Psi_S < 0$. Wenn die Ladungsdichte auf der Probe die festen Ladungen im Oxid und an der Grenzfläche gerade kompensieren ist der Flachbandfall erreicht und $\Psi_S = 0$. Durch das weitere Aufladen der Oberfläche wird die Probe in Verarmung ($\Psi_S > 0$) und Inversion gebracht. Über Beleuchten können Überschussladungsträger $\Delta n < 0$ (rote Kurve, $\Delta n = 5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, grüne Kurve, $\Delta n = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) im Silizium erzeugt werden. Mit zunehmenden Überschussladungsträger reduziert sich die, durch die Oberflächenladung induzierte, Bandverbiegung deutlich. Im Grenzfall für sehr hohe Überschussladungsträgerdichten verschwindet sie gänzlich. Dies nutzt die COCOS-Methode und bestimmt die Oberflächenbandverbiegung Ψ_S im Dunkeln aus der Differenz der Kontaktpotentialdifferenzen ΔV_{CPD} der Probe im Dunkeln $V_{CPD, \Delta n=0}$ und unter hinreichen intensiver Beleuchtung $V_{CPD, \Delta n > 0}$

$$\Psi_S \approx \Delta V_{CPD} = V_{CPD, d} - V_{CPD, \Delta n > 0}. \quad (4.21)$$

Wobei davon ausgegangen wird, dass nur Silizium seine Eigenschaften durch Beleuchtung verändert sowie, dass die Beleuchtungsintensität hinreichend hoch ist. In Abbildung 4.6 ist für die obige Struk-

tur der Verlauf einer errechneten Kontaktpotentialdifferenz $V_{CPD}(Q_C, \Delta n)$ nach Gl.4.20 über die Oberflächenladungsdichte abgebildet.

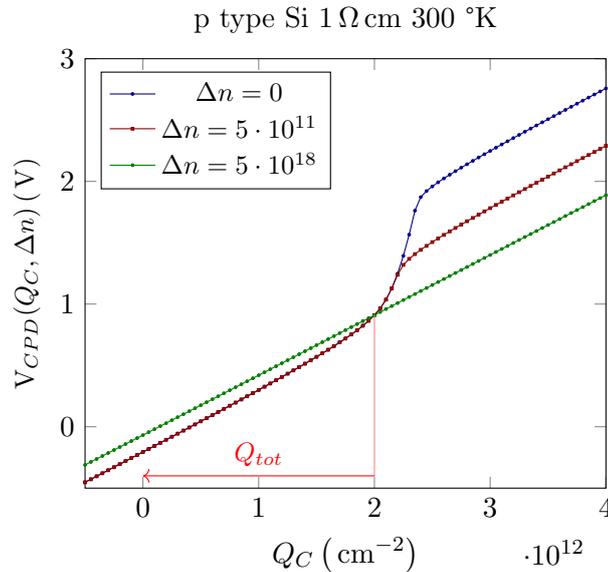


Abbildung 4.6: Mit dem Girisch-Modell berechnete Kontaktpotentialdifferenz $V_{CPD}(Q_C, \Delta n)$ über der Oberflächenladungsdichte Q_C dargestellt. Für den relativen Verlauf der Kurven ist der globale Offset $\tilde{\Phi}$ unwichtig und wurde deshalb hier Null gesetzt. Die relative Dielektrizitätskonstante der Al_2O_3 -Schicht wurde mit 5,77 abgeschätzt. Die Grenzflächendefektdichte wurde in dieser Rechnung auf Null gesetzt. Deshalb sind keine Ladung in Grenzflächendefekten gespeichert ($Q_{it} = 0$) und $Q_G = -2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} = Q_f$. Mit zunehmender Überschussladungsträgerdichte Δn (\sim Beleuchtungsintensität) nähert sich der Verlauf einer Geraden mit der Steigung C_{ox}^{-1} an.

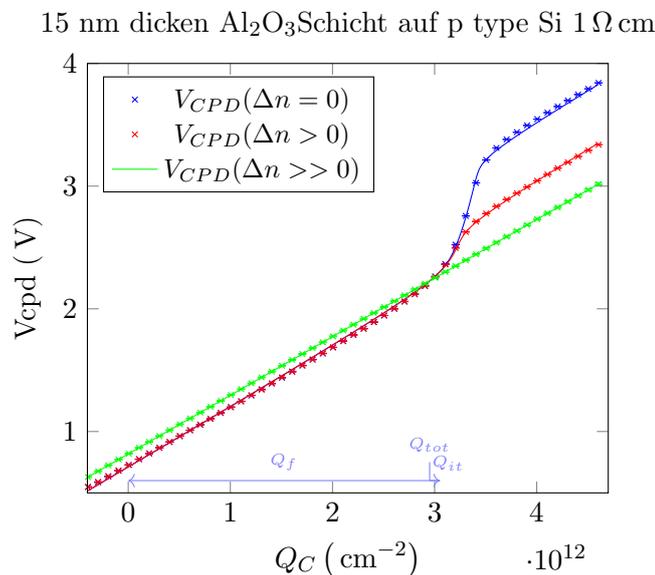


Abbildung 4.7: Potentialkurven einer Cocos-Messung mit (*) und ohne (*) Beleuchtung. Zur Illustration der Auswertung sind die angepassten mit dem Girisch-Modell modellierten Kurven als Linien eingezeichnet. Die aus der simultanen Anpassung an beide Messungen bestimmten Parameter sind im folgenden genannt: $\Delta n = 7.5 \pm 1,7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, $Q_f = -3,0528 \pm 0,0048 \cdot 10^{12} \text{ q cm}^{-2}$, $D_{it0} = -3,37 \pm 1,7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$, $\tilde{\Phi} = 0,818 \pm 0,003 \text{ V}$, $\epsilon_{ox} = 5,68 \pm 0,016$.¹⁴ Zudem ist eine unter Verwendung der Fitergebnisse errechnete theoretische Kurve der Probe in Hochinjektion $V_{CPD}(\Delta n \gg 0)$ gezeichnet. Alle anderen in die Rechnung eingehende verwendeten Größen sind in Tabelle 4.1 gelistet.

¹⁴Die Fehler der angepassten Parameter werden von der genutzten Implementierung eines Levenberg-Marquardt

Man erkennt den Schnittpunkt der errechneten $V_{CPD}(Q_C, \Delta n)$ Kurven mit unterschiedlichen Überschussladungsträgerdichten vor allem beim Vergleich der dunklen Kurve mit einer Probe in Hochinjektion deutlich. Dieser Schnittpunkt markiert den Flachbandfall, wenn die aufgebrauchte Gesamtladungsdichte auf der Oxidoberfläche die Ladungen im Oxid und in Grenzflächendefektzuständen gerade kompensieren $Q_C = -(Q_f + Q_{it} = -Q_{ox})$. Q_{ox} . Er lässt sich leicht direkt aus Abbildung 4.6 ablesen [158]. Unter diesen Bedingungen ist die Oberflächenbandverbiegung im Dunkeln $\Psi_S \approx 0$, weshalb $Q_{SCR}(\Psi_S) \approx 0$ (vergl. Gl.2.34 und Gl.2.35).

Ein typisches Beispiel für, mit dem oben beschriebenen Aufbau gemessenen $V_{CPD}(Q_C, \Delta n)$ Kurven ist in Abb. 4.7 gezeigt. Anhand der Messungen mit Beleuchtung ($\Delta n > 0$) und ohne Beleuchtung ($\Delta n = 0$) lassen sich für die Oberflächenpassivierung wichtigen Größen die Gesamtladungen im Oxid Q_{tot} sowie die Grenzflächendefektdichte D_{it} abschätzen. Das Wie wird im Folgenden anhand der COCOS-Messung an einer Siliziumprobe mit thermischer ALD Al_2O_3 -Schicht erläutert. Die Bor dotierte Siliziumprobe (spezifischer Widerstand $1 \Omega \text{ cm}$) ist mit einer 15 nm dicken Al_2O_3 -Schicht beschichtet und vor der Messung für 1 min bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem Ofen unter Umgebungsatmosphäre aktiviert worden. Bei den gemessenen Kontaktpotentialkurven, in Abb.4.7 über die Oberflächenladungsdichte Q_C gezeichnet, fällt zuerst auf, dass in Akkumulation, bei negativem sowie leicht positivem Q_C , anders als für Hochinjektion erwartbar, die Hellmessung $V_{CPD}(\Delta n > 0)$ sehr nahe an der Dunkelmessung $V_{CPD}(\Delta n > 0)$ liegt. Bei ausreichend hohen Minoritätsladungsträgerdichten im Silizium während der Hellmessung ist dies unerwartet. Die Oberflächenbandverbiegung Ψ_S wird mit Gl.4.21 nicht besonders gut genähert, was darauf hindeutet, dass die Beleuchtungsintensität, die der Aufbau in die Probe einzukoppeln vermag, nicht hinreicht um den Einfluss der Oberflächenbandverbiegung auf die $V_{CPD}(Q_C, hell)$ Messung gänzlich zu kompensieren. Weshalb die direkte Anwendung der Näherung in Gl. 4.21 die Oberflächenbandverbiegung im Dunkeln deutlich unterschätzt. Dieses Verhalten wurde bei allen hier gemessenen Proben beobachtet und ist zudem auch in Veröffentlichungen von Messungen, die mit Aufbauten desselben Herstellers aufgenommen wurden, beschrieben [70, 111]¹⁵. Um den Verlauf einer Kontaktpotentialdifferenzkurve einer Probe bei verschiedenen Beleuchtungsintensitäten, Injektionniveaus, $V_{CPD}(Q_C, \Delta n > 0)$ mit Gl.4.20 zu modellieren, kann, wie oben erwähnt, unter Berücksichtigung der aufgebrauchten Oberflächenladung das halbempirische Girisch-Modell (vergl.Kapitel 2.2.3.1) verwendet werden. Wenn der Ladungsanteil in sich, während der Messung umladenden Grenzflächendefekten nicht vernachlässigt werden kann, ist eine Modellierung dieser Ladungen notwendig. Sie lassen sich den Überlegungen in Kapitel 2.2.3.1 folgend mit Gl.2.36 und Gl. 2.37 berechnen, wenn eine konkrete Verteilungen der Grenzflächendefektzustandsdichte $D_{it}(E_t)$ sowie für die Wirkungsquerschnitte für Löcher und Elektronen $\sigma_p(E_t)$, $\sigma_n(E_t)$ angenommen wird. Es sei hier darauf hingewiesen, dass sowohl für die Energieabhängigkeit der Grenzflächendefektzustandsdichte als auch für die der Wirkungsquerschnitte, unterschiedliche Parametrisierung in der Literatur für das Al_2O_3 -Silizium-Schichtsystem verwendet werden. Auch die genannten Werte selbst können sich für verschiedene Proben des gleichen Schichtsystems um Größenordnungen unterscheiden [18, 111, 155]. Die Energieabhängigkeit der Wirkungsquerschnitte kann aus frequenzabhängigen CV-Messungen für nur jeweils eine Seite der Bandlücke bestimmt werden [155]. Weshalb die fehlenden experimentell ermittelten Werte meist mit einer als plausibel erachteten Funktion extrapoliert werden [111]. Die momentan geführte Diskussion, ob und inwiefern die deutliche Energieabhängigkeit von so gemessenen Wirkungsquerschnitten $\sigma_p(E_t)$, $\sigma_n(E_t)$ vollständig auf ein Effekt der Überlagerung zweier oder mehreren energetisch nahe bei einander liegenden Grenzflächendefekte in der Messung zurückgeführt werden kann [18, 154], soll hier nur erwähnt, nicht vertieft werden. Es ist sehr wahr-

Algorithmus abgeschätzt [94].

¹⁵Der Hersteller selbst schlägt wahrscheinlich deshalb, dezent verborgen in seiner mit dem Messplatz vertriebenen, hier nicht verwendeten Auswertungssoftware, vor, dass die mit Gl. 4.21 allzu offensichtlich unterschätzte Ψ_S Arbeitspunkt und Proben unabhängig um 20% relativ zum gemessenen Wert zu verstärken.

scheinlich, dass je nach Vorreinigung, Abschneidemethode, Nachbehandlung des Schichtsystems, Variationen sowohl in D_{it} und σ_p , σ_n auftreten können, denen in jedweder gewählten Parametrisierung nicht immer gänzlich Rechnung getragen werden kann. Um nichtsdestotrotz die Probengrenzflächendefektladungen Q_{it} näherungsweise zu modellieren, wurden in dieser Arbeit Parametrisierungen für $D_{it}(E_t)$ und $\sigma_p(E_t)$, $\sigma_n(E_t)$ verwendet, welche der Arbeit von Herrn Richter [111] entnommen sind. Als einziger zur Anpassung an Messungen variiertes Parameter wird hier die Amplitude D_{it_0} genutzt. In Abb.4.8 a) ist die verwendete Parametrisierung von $D_{it}(E_t)$ für verschiedene Amplituden D_{it_0} gezeichnet und in Abb.4.8 b) ist die genutzte Parametrisierung für die Energieabhängigkeit der Wirkungsquerschnitte als rot gestrichelte Linien gezeichnet und einer kleinen Auswahl von, veröffentlichten Wirkungsquerschnitten von Grenzflächendefektzuständen an Al_2O_3 -Silizium-Grenzflächen gegenübergestellt. Die deutlichen Unterschiede, in den von verschiedenen Arbeitsgruppen für das gleiche Schichtsystem veröffentlichten Werten, verdeutlichen die Schwierigkeit bei der Wahl einer zu allen gemessenen Fällen passenden Parametrisierung.

Unter Berücksichtigung dieses, von einem anzupassenden Parameter D_{it_0} abhängigen, Mo-

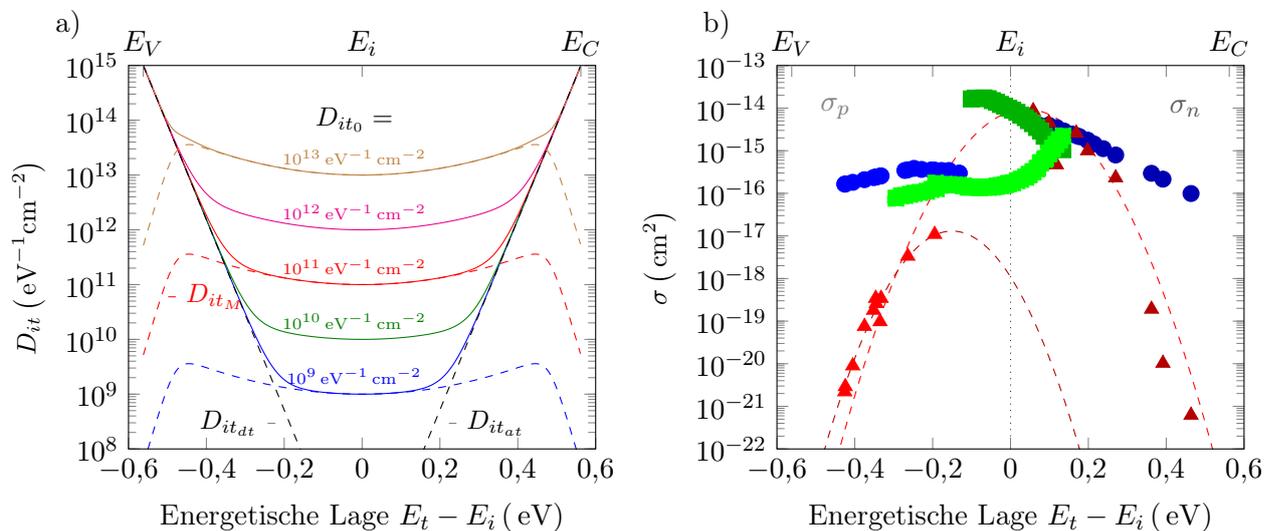


Abbildung 4.8: Hier zur Modellierung von Ladungen in Grenzflächendefektzuständen verwendete Parametrisierung der Grenzflächendefektzustandsdichte D_{it} , gezeichnet relativ zur Lage des intrinsischen Fermineveau im Silizium E_i (verg. Kapitel 2.2.3.1) a) und Wirkungsquerschnitte b). a): Die U-förmige Verteilung setzt sich, einem Vorschlag von Richter *et al.* [111] folgend, aus Defektzuständen in Bandausläufern $D_{it(d,a)t}(E) = A_{(d,a)} \cdot \exp(B_{(d,a)}(E - C_{(d,a)}))$ sowie einem M-förmigen Anteil $D_{it_M} = D_{it_0} \cdot \exp(A_m(E - B_m)^2) \cdot f_{c_m}(E, C_m) \cdot (1 - f_{c_m}(E, C_m))$, mit $f_{c_m}(E, C_m) = \frac{1}{\exp(D_m(E - C_m)) - 1}$, zusammen. Zur Anpassung des Modells wird die Amplitude D_{it_0} als freier Parameter genutzt. Alle Anderen sind auf folgende von Richter vorgeschlagene Werte festgesetzt: $A_{(d,a)} = 10^{15} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, $B_{(d)} = 40 \text{ eV}$, $B_{(a)} = -40 \text{ eV}$, $C_{(d)} = -\frac{E_g}{2}$, $C_{(a)} = \frac{E_g}{2}$, $A_m = 7 \text{ eV}^{-2}$, $B_m = 0 \text{ eV}$, $C_m = 0,48 \text{ eV}$, $D_m = 63 \text{ eV}^{-1}$. Rechts: Im Modell verwendete Parametrisierung der Wirkungsquerschnitte $\sigma_{(n,p)}(E) = \sigma_0 \exp(-A(E - E_0)^2)$ übernommen von Richter *et al.* (---) sowie Wirkungsquerschnitte (\blacktriangle) von Saint Cast *et al.* [113], die als Referenzdaten der Parametrisierung zugrunde liegen. (Die Parameter sind: für σ_n $\sigma_0 = 9,4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^{-2}$, $A = 80 \text{ eV}^{-2}$, $E_0 = 0,04 \text{ eV}$ und für σ_p $\sigma_0 = 1,3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-2}$, $A = 110 \text{ eV}^{-2}$, $E_0 = -0,15 \text{ eV}$). Zum Vergleich sind diesen, an mit PECVD- Al_2O_3 beschichteten Siliziumproben, bestimmten Wirkungsquerschnitten Ergebnisse von Messungen an anders abgetrennten Proben des gleichen Schichtsystems, Black *et al.* APECVD- Al_2O_3 (\blacksquare), Werner *et al.* PE-ALD- Al_2O_3 (\bullet) gegenübergestellt. .

dells für Q_{it} , kann das Girisch-Modell dazu verwendet werden, um $V_G(Q_C, [\Delta n, D_{it_0}, Q_f, \epsilon_{ox}])$ zu berechnen. Über Gleichung 4.20 können mit einem weiteren Parameter, dem Offset $\tilde{\Phi}$, $V_{CPD}(Q_C, [\Delta n, D_{it_0}, Q_f, \epsilon_{ox}, \tilde{\Phi}])$, die von der COCOS-Messung gemessene Spannungen modelliert werden. Die fünf zur Kurvenanpassung genutzten Parameter dieses Modells sind nun: die bei Be-

Tabelle 4.1: Zusammenfassung von allen sonstigen für die Modellierung der Cocos-Messungen verwendeten Parameter und Konstanten, die nicht zur Kurvenanpassung genutzt wurden.

Bezeichnung	Wert um 300 °K	Referenz
relative Permittivität Si	$\epsilon_{Si} = 11,9$	[137]
Permittivität des Vakuums	$\epsilon_0 = 8,854187817... \cdot 10^{-12} \text{F} \cdot \text{m}^{-1}$	[89]
Effektive Zustandsdichte im Leitungsband Si	$N_C = 2,86 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$	[44]
Effektive Zustandsdichte im Valenzband Si	$N_V = 3,10 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$	[44]
Bandlücke Si	$E_g = 1,124 \text{eV}$	[44]
intrinsische Ladungsträgerkonzentration Si	$N_i = 9,65 \cdot 10^9 \text{cm}^{-3}$	[4]
Akzeptordichte in Bor-dotiertem Si (1 Ω cm)	$N_A = 1,5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$	
Dicke der Al ₂ O ₃ Schicht	15 nm	
Boltzmann-Konstante	$k_b = 1,3806488(13) \cdot 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	[89]
Elementarladung	$q = 1,602176565(35) \cdot 10^{-19} \text{C}$	[89]

leuchtung im Silizium generierte Minoritätsladungsträgerdichte Δn , das Minimum der Defektzustandsdichte in der Mitte der Bandlücke von Silizium D_{it_0} , die feste Flächenladungsdichte an der Oxid-Silizium-Grenzfläche Q_f , die relativen Dielektrizitätskonstanten ϵ_{ox} der Oxidschicht und der Offset $\tilde{\Phi}$. Alle weiteren in die Rechnung eingehenden festgesetzten Werte bei 300 °K sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Durch simultane Anpassung dieser fünf Parameter an die hell und dunkel gemessenen Kontaktpotentialdifferenzkurven einer Probe kann eine gute Übereinstimmung des Modells mit den gemessenen Kurven erreicht werden (siehe Bsp. in Abb. 4.7). Die mit dieser Kurvenanpassung erhaltene Schätzung von, für die Oberflächenpassivierung wichtigen Größen der ortsfesten Flächenladungsdichte im Oxid Q_f sowie dem Minimum der Grenzflächendefektzustandsdichte D_{it_0} , hat den Nachteil, dass eine konkrete Parametrisierung für die Grenzflächendefektzustandsdichte verwendet wurde. Die ermöglicht es Q_f und Q_{it} in Q_{tot} zu unterscheiden, beschränkt aber gleichzeitig den Verlauf von $D_{it}(E_t)$. Ein anderes Vorgehen zur Abschätzung von $D_{it}(E_t)$ bei dem nicht zwischen Q_f und Q_{it} differenziert werden kann, welches aber jedweden $D_{it}(E_t)$ nachzeichnet, beruht auf folgender von Wilson *et al.* formulierter Überlegung [158] und wird hier mit Wilson-Methode bezeichnet. Wird die Oberflächenbandverbiegung $\Psi_S(Q_C)$ von Gl. 4.21 hinreichend gut genähert, lässt sich diese nutzen. Jede Änderung der Oberflächenladungsdichte um den Betrag ΔQ_C induziert, wegen der Ladungsneutralitätsbedingung, eine entsprechende Änderung der Spiegelladung, die sich sowohl auf die Raumladungszone als auch auf umladbare Defektzustände an der Grenzfläche verteilt. Die Änderung dieser Spiegelladung ist $-(\Delta Q_{scr} + \Delta Q_{it}) = \Delta Q_C$. Unter Verwendung von Gl.2.34 und Gl.2.35 lässt sich die Ladungsmenge in der Raumladungszone $Q_{scr}(\Psi_S)$ als Funktion der Oberflächenbandverbiegung Ψ_S berechnen. Der von ΔQ_C induzierte Anteil an der Änderung der Oberflächenbandverbiegung $\Delta \Psi_S(Q_C)$, der sich nicht der Ladungsänderung in der Raumladungszone $Q_{scr}(\Psi_S)$ zuschreiben lässt, wird den Ladungen in Grenzflächendefekten zugeschrieben. Die Grenzflächendefektzustandsdichte kann so aus der lokalen Steigung $Q_{it}(\Psi_S)$ über

$$D_{it}(\Psi_S) = \left. \frac{|\Delta Q_{it}|}{\Delta \Psi_S} \right|_{\Psi_S} \quad (4.22)$$

bestimmt werden, die bei einer Oberflächenladungsänderung von ΔQ_C um Ψ_S erzielt wird [158]. Anstelle der COCOS-Messung unter Beleuchtung kann in Gl.4.21 eine mit aus der Kurvenanpassung bestimmten Parameter errechnete Kontaktpotentialkurve der Probe in Hochinjektion (grüne Gerade in Abb.4.7) verwendet werden, um die zu geringe Beleuchtung der Hellmessung zu korrigieren. Ein Fehler, der so bestimmten Oberflächenbandverbiegung $\Psi_S(Q_C)$ lässt sich mit Gauß'scher Fehlerfortpflanzung aus den, über die Kurvenanpassung geschätzten Fehlern in der korrigierten Hellmessung, und der Standardabweichung aus 16 Einzelmessungen der Dunkelkurve errechnen. Mit dem so geschätzten Fehler von $\Psi_S(Q_C)$ lässt sich über Gl.2.34 und Gl.2.35 und der Ladungsneutralitäts-

bedingung mit Fehlerfortpflanzung ein Fehler in $Q_{it}(\Psi_S)$ schätzen, wobei als Fehlerabschätzung für den Fehler in Q_{ox} die aus dem Ergebnis der Kurvenanpassung geschätzte Fehler verwendet werden. In Abb.4.9 sind die so bestimmten $D_{it}(E_t)$ Verteilungen sowohl aus der Kurvenanpassung als auch mit der Wilson-Methode, für die Messung in Abb.4.7, dargestellt.

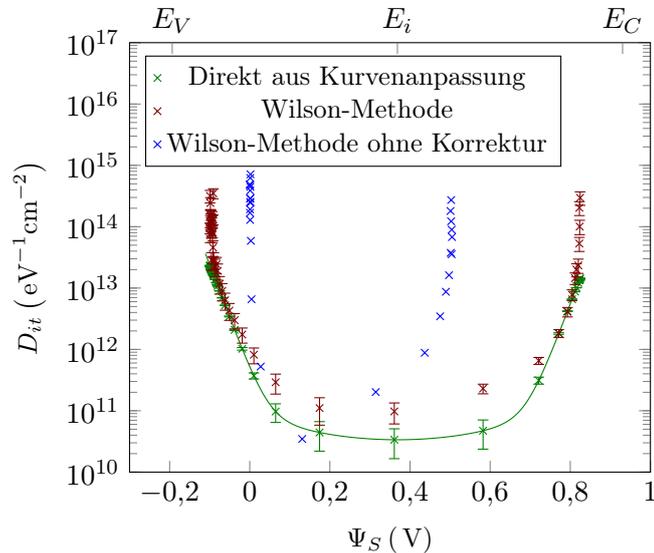


Abbildung 4.9: Mit unterschiedlichen Methoden aus den COCOS-Messungen (siehe Abb. 4.7) ermittelte Grenzflächendefektzustandsdichte, aufgetragen über der geschätzten induzierten Oberflächenbandverbiegung Ψ_S .

Die rekombinationsaktivsten Defektzustände liegen in der Si-Bandlückenmitte. Sie werden über ihre Flächendichte mit beiden Methoden geschätzt, wobei auffällt, dass die Wilson-Methode tendenziell zu etwas höheren Ergebnissen kommt. Im Beispiel in Abb.4.9 ist dies ebenfalls sichtbar. Die relativen Fehler, der so ermittelten Grenzflächendefektzustandsdichte, nahe der Si-Bandlückenmitte, ist bei der Wilson-Methode bei 38 % bei der Bestimmung direkt über die Kurvenanpassung bei 51 %. Qualitativ liefern beide Methoden immer sehr ähnliche Ergebnisse. Die Wilson-Methode mit Korrektur der Hellmessung, wie oben erläutert, ermöglicht es auch eine leichte Asymmetrie in der Defektzustandsdichteverteilung nachzuzeichnen, die, in der für die Kurvenanpassung gewählten Parametrisierung, nicht vorgesehen ist. Vor allem bei Proben mit hohen Defektzustandsdichten ist dies ein Vorteil, da die Kurvenanpassung, mit dem hier gewählten nicht ganz optimalen Modell weniger gut gelingt (vgl. Kapitel 5.1.3). Um zudem zu illustrieren, wie sich eine direkte Anwendung von Näherung Gl. 4.21 auf die mit der Wilson-Methode ohne Korrektur bestimmte Defektzustandsdichte auswirkt, ist in Abb.4.9 dieses Ergebnis für D_{it} mit eingezeichnet. Wegen der, bei den hier untersuchten Proben beobachteten, deutlichen Stauchung dieser Verteilung, wurde diese hier unzutreffende Näherung nicht gemacht.

4.4.2 Kapazitäts-Spannungs-Messungen

Neben der neueren COCOS-Methode ist die Analyse von Kapazitäts-Spannungs-Messungen eine häufig genutzte Methode um Aussagen über für die Oberflächenrekombination an Isolator-Halbleiter-Kontakten wichtige Parameter zu machen. Zur Aufnahme von Kapazitäts-Spannungs-Messungen an diesen bedarf es entsprechender Test-Strukturen, CV-Proben, deren Herstellungsprozess sich von dem von Lebensdauerproben leicht, durch das Aufbringen von Metallkontakten unterscheidet. Hierzu wurde analog zu den Lebensdauerproben auf quadratischen Siliziumproben, Kantenlänge 2,4 cm, mittels ALD beidseitig die Oxidschicht aufgebracht. Anschließend wurden die Proben thermisch aktiviert.

Das rückseitige Oxid wird durch den sich an der Rückseite der Proben kondensierenden Dampf von 5% Flusssäure einseitig geätzt, um auf die oxidfreie Seite sehr zeitnah mit einer thermischen Vakuumverdampfungsanlage einen ganzflächigen Aluminiumrückkontakt aufzubringen. Die Vorderseitenkontakte wurden mit demselben Verfahren aufgedampft wobei eine Schattenmaske zur Definition von Kontaktflächen von 0,25 mm², 1 mm², 3 mm², 6 mm² verwendet wurde. Die Kapazitäts-Spannungsmessungen der Proben wurden mit einem Impedanzanalysator (HP 4192A LF Impedance Analyzer) im Dunkeln bei Raumtemperatur aufgenommen. Dieser misst über eine sich selbst ausbalancierende Messbrücke den Betrag der Impedanz Z sowie die Phasenverschiebung Φ zwischen Strom und Spannung an einer Probe. [139]. Mit der Annahme einer Parallelschaltung von Widerstand, mit Konduktanz $G = \frac{1}{R}$, und Kondensator, mit einer Kapazität C , als Ersatzschaltbild der MOS-Probe, lassen sich mit $C = \omega Z \sin \Phi$ und $G = \frac{\cos \Phi}{Z}$ beide Größen in Abhängigkeit der Gate-Spannung V_G bestimmen. Wobei ω die Kreisfrequenz des, der Gate-Spannung überlagerten, Wechselspannungssignals bezeichnet.

Eine Veränderung des Gleichspannungsanteils des Messsignals V_G bewirkt eine entsprechende Änderung der Oberflächenbandverbiegung ψ_S an der Silizium/Oxid-Grenzfläche. Nach Nicholan und Brews [95] lässt sich basierend auf Gl. 4.14 folgender differentieller Zusammenhang herleiten

$$\frac{d\psi_S}{dV_G} = 1 - \frac{C_{lf}}{C_{ox}}. \quad (4.23)$$

In diesem wird die Kapazität der Oxidschicht mit C_{ox} und mit $C_{lf} = \frac{dQ_G}{dV_G}$ die gemessene Kapazität der Teststruktur bei hinreichend niedrigen Anregungsfrequenzen (Probe während der Messung im thermischen Gleichgewicht) bezeichnet. Q_G ist die Flächenladungsdichte auf dem vorderseitigen Metallkontakt. Um die Symmetrie zu nutzen, ist es üblich alle Kapazitäten relativ zur Fläche des Gate-Kontaktes A_G zu betrachten, sodass $C_{ox} = \frac{C_{ox}}{A_G} \frac{\epsilon_{ox} x}{d_{ox}}$. Es versteht sich von selbst, dass dadurch Ladungsmengen durch homogene Flächenladungsdichten beschrieben werden. Wird ein Spannungssignal mit hinreichend niedriger Frequenz an die Teststruktur angelegt, kann davon ausgegangen werden, dass Ladungen in Grenzflächendefektzuständen sich, dem Wechselspannungssignal folgend, umladen. Als Ersatzschaltbild für die Teststruktur eignet sich in diesem Fall (vgl. Abbildung 4.10 b)) eine Serienschaltung der Oxidkapazität mit zwei in Reihe geschalteten Kapazitäten, von denen die eine C_{HL} dem Halbleiter und die andere C_{it} den Grenzflächendefektzuständen zugeschrieben wird. Wird ein Spannungssignal mit ausreichend hoher Frequenz (in dieser Arbeit 500 kHz) an die Test-

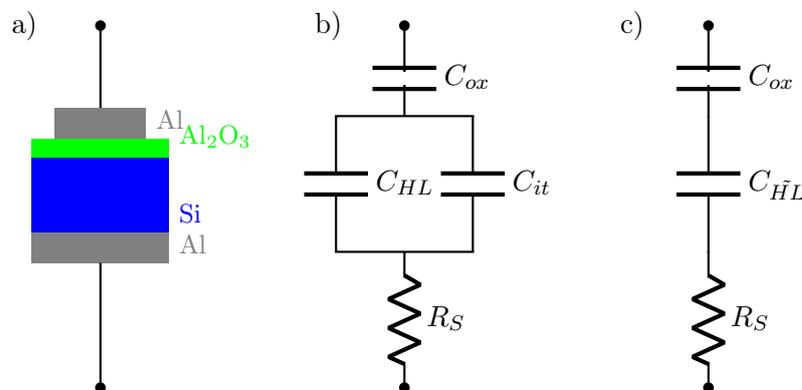


Abbildung 4.10: Schematische Skizze einer Teststruktur für die CV-Messung a), entsprechendes Ersatzschaltbild für die niederfrequente und quasi-statische Messung b), Ersatzschaltbild für die hochfrequente Messung c).

struktur angelegt ist dem nicht mehr so. Es ändert sich deshalb das verwendete Ersatzschaltbild zu dem in Abbildung 4.10 c). Beachtet man das Abseits von starker Inversion $C_{HL} = C_{HL}$ eine gute

Näherung ist, kann mit

$$C_{lf} = \left[\frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{HL} + C_{it}} \right]^{-1} \quad (4.24)$$

und

$$C_{hf} = \left[\frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{HL}} \right]^{-1} \quad (4.25)$$

durch den Vergleich beider Messungen die Grenzflachendefektzustandsdichte über ihren Kapazitätsanteil mit

$$C_{it} = C_{ox} \left(\frac{C_{lf}}{C_{ox} - C_{lf}} + \frac{C_{hf}}{C_{ox} - C_{hf}} \right)^{-1} = qD_{it} \quad (4.26)$$

bestimmt werden. Diese Methode zur D_{it} -Bestimmung wird auch kombinierte Hoch-Niederfrequenzkapazitatsmethode genannt. Um die Grenzflachendefektzustandsdichte $D_{it}(V_G)$, aus der über die Gate-Spannung aufgenommene Kapazitätskurve zu $D_{it}(E_t)$ zu transformieren, kann Gl.4.23 integriert werden [14]

$$\psi_S(V_G) = \int_{V_A}^{V_G} 1 - \frac{C_{lf}}{C_{ox}} dV + \psi_0 \quad [14]. \quad (4.27)$$

Durch die geschickte Wahl der Flachbandspannung als Integrationsgrenze $V_A = V_{Fb}$, für die $\psi_S(V_{Fb}) = 0$ verschwindet die Integrationskonstante ψ_0 . Nicht nur deshalb ist eine möglichst genaue Kenntnis der Flachbandspannung der Proben wünschenswert. Eine Möglichkeit diese zu bestimmen ist es, die theoretische Kapazität der Hochfrequenzmessung einer Probe ohne Ladungen im Oxid oder in Grenzflächendefektzuständen im Flachbandfall über

$$C_{F_{theo}} = \left(\frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{HL}(\psi_S = 0)} \right)^{-1} \quad (4.28)$$

mit

$$C_{HL}(\psi_S = 0) = \frac{\epsilon_{Si}}{L_D} \quad (4.29)$$

zu berechnen [95]. Hierbei bezeichnet $L_D = \left(\frac{\epsilon_{Si}}{qk_b T N_{dop}} \right)^{\frac{1}{2}}$ die Debyelänge, die von der Konzentration der Dotierung im Silizium N_{dop} abhängt. Die Flachbandspannung kann nun aus einer gemessenen C-V-Kurve abgelesen werden, indem bei $C_{hf}(V_G \approx V_{Fb}) = C_{F_{theo}}$ die Gate-Spannung der Flachbandspannung zugeordnet wird. Sie wird sowohl vom Unterschied der Austrittsarbeiten von Metallkontakt und Halbleiter Φ_{ms} als auch durch Ladungen im Oxid und in Grenzflächendefektzuständen, der Gesamtladung im Oxid $Q_{ox} = Q_f + Q_{it}(\psi_S(V_{Fb}))$, beeinflusst. Ein gleichmasiges Dotierprofil im Silizium vorausgesetzt, bei dem im Flachbandfall die Ladungen in der Raumladungszone des Siliziums verschwinden, kann

$$V_{Fb} = \Phi_{ms} - \frac{1}{C_{ox}} (Q_f + Q_{it}(\psi_S(V_{Fb}))) \quad (4.30)$$

genutzt werden um Q_{ox} zu bestimmen, wenn Φ_{ms} bekannt ist. Für Proben mit Bor dotiertem Silizium wurde der Austrittsarbeitsunterschied (Al zu Si) mit $\Phi_{ms} = 0,56 \text{ eV} + \frac{k_b T}{q} \ln \frac{n_i}{N_A}$ errechnet [95]. Zudem ist die Oxidkapazität C_{ox} eine Größe, deren Kenntnis benötigt wird. Sie lässt sich direkt aus der gemessenen Kapazität der Proben im Akkumulation hinreichend gut nähern. In diesem Gate-Spannungsbereich sind die gemessenen CV-Kurven konstant. Die Kapazität des Halbleiters C_{HL} ist in diesem Bereich sehr groß, sodass ihr Beitrag zur gesamten Kapazität vernachlässigbar ist. Dies wird zudem genutzt um den Einfluss eines Serienwiderstandes mit R_S (siehe Abb.4.10 c)) näherungsweise mit dem von Nicholan und Brews beschriebenen Vorgehen (Seite 223 in [95]) zu korrigieren.

Alternativ ist es auch möglich nur mit einer quasi-statischen CV-Messung der Probe auf die Defektdichten zu schließen. Hierzu wird die theoretisch bekannte Abhängigkeit des Halbleiterkapazitätsanteils $C_{HL}(\psi) = \frac{dQ_{scr}}{d\psi_S}$ von der Oberflächenbandverbiegung verwendet. Sie lässt sich leicht aus Gl. 2.34 ableiten. Durch umstellen von Gl. 4.24 findet man

$$C_{it} = \left(\frac{1}{C_{lf}} - \frac{1}{C_{ox}} \right)^{-1} - C_{Hl} = qD_{it}, \quad (4.31)$$

was über den integralen Zusammenhang Gl. 4.27 die Bestimmung der Grenzflächendefektdichte über ihre energetische Lage ermöglicht. Kann die Flachbandspannung nicht aus einer Hochfrequenz-Messung der Probe bestimmt werden, muss die Integrationskonstante in Gl. 4.27 anders geschätzt werden. Hierzu empfiehlt sich ein von Berglund *et al.* [14] beschriebenes Vorgehen. Dieses nutzt, dass im Akumulationsbereich, die Änderung der Oberflächenbandverbiegung mit der Gate-Spannung, aufgetragen über diese, kaum von der Grenzflächendefektzustandsdichte beeinflusst wird. Der Beitrag von Majoritätsladungen in der Raumladungszone dominiert in diesem Bereich die Änderung. Deshalb lässt sich die Integrationskonstante über die Spannungsachsenverschiebung dieser beiden, hier beinahe identischen, differentiellen Kurven bestimmen. Wobei die eine direkt aus der Messung ermittelt und die andere unter Vernachlässigung von Grenzflächendefekten berechnet wird.

Zur Aufnahme von quasi-statischen CV-Messungen an den Teststrukturen wurde hier die lineare Rampen-Methode genutzt. Hierzu wird ein, im Rahmen der Masterarbeit von Herren Schneider aus Elektronikbauteilen gebauter, analoger Dreiecksspannungsgenerator verwendet [118]. Dieser modelliert die Ausgangsspannung einer 9 V Batterie und erzeugt so ein sehr rauscharmes Spannungssignal $V_G(t) = v_r t$, das über ein gewisses Zeitintervall linear anwächst. Diese wird mit einem parallel geschaltetem Spannungsmesser (Keithley 2400 Source-Measure-Unit (SMU)) über die Zeit gemessen und an die Teststruktur angelegt. Der Verschiebungsstrom über den MOS-Kondensator $I(t) = \frac{dQ_G}{dt} = C_{lf} \cdot \frac{dV_G}{dt} = C_{lf} \cdot v_r$, der sich im Bereich von wenigen Nanoampere bis einigen Picoampere bewegt, wird ebenfalls über die Zeit aufgenommen. Hierzu wird ein in diesem Messbereich sensitives in Reihe geschaltetes Amperemeter (Keithley 236 SMU) verwendet. Über die Zeitstempel lassen sich beide Messungen synchronisieren. So kann direkt die quasi-statische Kapazität $C_{lf}(V_G)$ der Kondensatorstruktur mit

$$C_{lf}(V_G) = \frac{I(V_G)}{v_r(V_G)} \quad (4.32)$$

in Abhängigkeit der Gate-Spannung bestimmt werden.

4.4.3 Hellkennlinienmessungen

Zur Beleuchtung von Zellen während Hellkennlinienmessung wurden Sonnensimulatoren verwendet deren Lichtquelle das AM1,5g-Spektrum nachbilden und deren Lichtleistung auf eine Leistungsdichte von 100 mW/cm^2 geregelt ist. Während der Messung wurden die Zellen, wenn nicht anders angegeben, bei einer Temperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ was den Zelltemperatur für Standardtestbedingungen entspricht. Bei Messungen von Zellen die am HZB prozessiert sind wurde ein aktiv geregelter Sonnensimulator des Typs "Wacom WXS-156S - L2" verwendet dessen Konstanz der Bestrahlungsstärke sowie die Homogenität seiner Ausleuchtung ist mit \AA klassifiziert. Die am Fraunhofer-ISE prozessierten Zellen sind mit einem nicht näher spezifizierten Sonnensimulator ¹⁶ der ähnliches leistet vermessen. Bei der Messung von Zellen mit einer Zellfläche, die kleiner ist als die Siliziumscheibe in der sich die Zelle befinden, wurde der nicht zur Zellfläche gehörende Teil der Scheibe mit einer aufliegenden geschwärzten Metallmaske abgeschattet.

¹⁶dieser ist auf kalibrierten Testzellen geeichten

Kapitel 5

Ergebnisse

5.1 Untersuchungen des Aktivierungsschrittes von ALD- Al_2O_3 passiviertem Silizium

Damit Al_2O_3 seine passivierende Eigenschaften an der $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Grenzfläche vollständig ausbildet, ist eine Aktivierung der Al_2O_3 Schicht in einem Temperschnitt ein sogenannter 'post deposition anneal' notwendig. Wie auch aus der Zusammenfassung in Tabelle 3.1 ersichtlich, werden hierzu häufig eher niedrige Temperaturen ($<500\text{ °C}$) und längere Aktivierungsdauern ($>10\text{ min}$) gewählt. Der Augenmerk der, im Folgenden dargestellten, Experimente, in denen die Aktivierung variiert wird, liegt neben den durch die Aktivierung induzierten, sich positiv auf die Lebensdauern auswirkenden Veränderungen, wie Reduktion der Grenzflächendefektdichten und Ausbilden von negativ geladenen grenzflächennahen Zuständen, auch auf den, noch weniger untersuchten, sich in niedrigeren Lebensdauern zeigenden, Veränderungen, die erreicht werden, wenn Proben bei hohen Temperaturen und langen Zeiten aktiviert werden. Letzteres ist insofern auch technologisch interessant, als das bei schnellen Aktivierungsverfahren, wie dem hier neu vorgestellten aktivieren der Proben über Mikrowellenbestrahlung, bei dem für kurze Zeiten auch hohe Temperaturen erreicht werden, dies eine obere Begrenzung der optimalen Aktivierungsdauer darstellt.

5.1.1 Konventionelle Aktivierung im Ofen

Wenn nicht anders angegeben, wurde die Probenaktivierung wie in Kapitel 3.2 beschrieben unter Umgebungsatmosphäre in einem Muffelofen ausgeführt. Der Einfluss der Dauer und Temperatur des Aktivierungsschrittes wird in den folgenden Experimenten untersucht. Hierzu wurden die effektiven Lebensdauern von Proben, aus $1\ \Omega\text{ cm}$ p-typ FZ-Silizium (Probenfläche $> 2 \times 3\text{ cm}^2$, Dicke $250\ \mu\text{m}$) beidseitig mit $\approx 15\text{ nm}$ (150 Zyklen) Al_2O_3 beschichtet, mittels QSSPC im transienten Modus gemessen (vergl. Kapitel 4.1.1). Die verwendeten Prozessparameter der Abscheidung sind in Kapitel 3.1.1 gegeben und bei allen Proben identisch. Vor der Beschichtung wurde auf eine Vorreinigung verzichtet (engl. out off box wafer), d.h. ca. 2 nm Herstelleroxid befinden sich unter der passivierenden Al_2O_3 Schicht. Es sei darauf hingewiesen, dass die effektive Lebensdauerermessung bei den hier verwendeten Proben mit kleinen Probenflächen, auch über Bereiche der Proben integriert, an denen die Proben mit Pinzetten vor der Abscheidung angefasst wurden. Diese Bereiche (engl. handling marks) tendieren generell zu niedrigeren Lebensdauern. Die zum Teil deutlichen Unterschiede von gemessenen Lebensdauern auch an identisch behandelten Proben mit kleiner Fläche erklären sich dadurch. Nichtsdestotrotz lässt sich der Einfluss von Temperatur und Dauer der Aktivierung auf die Lebensdauer

an solchen Proben untersuchen. Hierzu werden die effektiven Lebensdauern der Proben bei einem Injektionsniveau von $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ verglichen.

Bei den zwischen einer Minute und zwei Stunden bei 385°C im Ofen aktivierten Lebensdauerproben

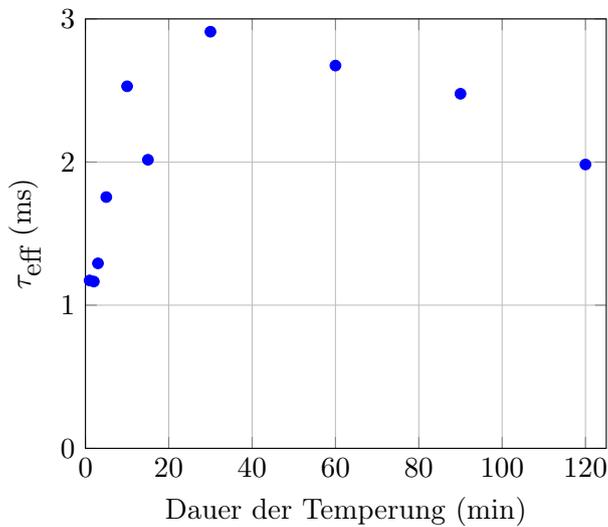


Abbildung 5.1: Effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger τ_{eff} von Lebensdauerproben, die bei 385°C in einem Muffelofen unterschiedlich lang temperiert wurden. Gemessen mit QSSPC im transienten Modus (bei $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). [168]

(vgl. Abb.5.1) ist in den ersten 30 Minuten eine schnelle Zunahme der effektiven Lebensdauer und für längere Zeiten tendenziell eine langsame, geringfügige Abnahme der effektiven Lebensdauer beobachtbar. Ein breites Maximum der Lebensdauern liegt bei dieser Temperatur (385°C) im Bereich um 30 min.

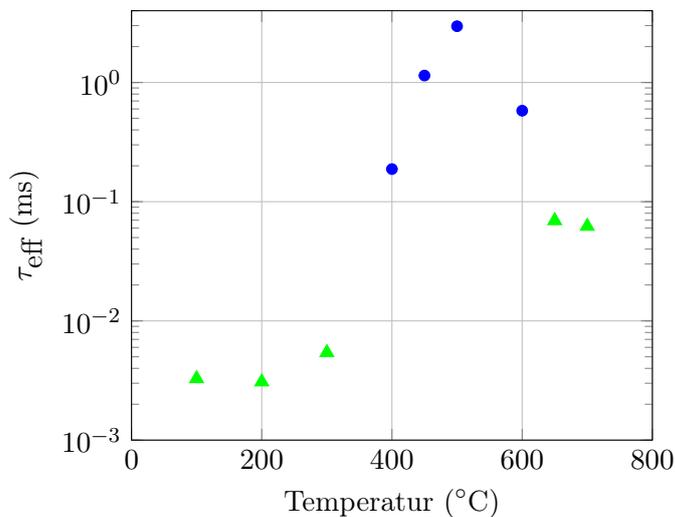


Abbildung 5.2: Effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger τ_{eff} von Lebensdauerproben, die für 45 s in einem Muffelofen bei unterschiedlichen Temperaturen temperiert wurden. Gemessen bei $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ mit QSSPC im 'transient' (blaue Punkte) und 'generalized' (grüne Dreiecke). Im generalisierten Modus wurde der optische Faktor mit $f_{\text{opt}} = 0,63$ geschätzt. [168]

In den folgenden Experimenten wurde die Dauer des Aktivierungsschrittes konstant gehalten und die Ofentemperatur variiert. Die gemessenen effektiven Lebensdauern von bei Temperaturen zwischen 200°C und 700°C nur sehr kurz getemperten Proben (Temperzeiten 45 s) in Abb.5.2 zeigen, dass auch kurze Aktivierungsschritte bei ausreichend hoher Temperatur eine gute Aktivierung der Al_2O_3 -Passivierung verursachen. Die bei 500°C aktivierte Probe weist eine hohe effektive Lebensdauer von 2,96 ms auf und erreicht damit deutlich schneller dasselbe Niveau, wie die für 30 min bei 385°C getemperte Probe (verg. Abb.5.1). Oberhalb von 200°C ist mit zunehmender Temperatur ein deutlicher Anstieg der Lebensdauern sichtbar. Zudem ist an diesen Proben für Temperaturen überhalb von 500°C ein Abfall der erzielten Lebensdauern messbar. Sehr ähnliche Trends zeigen sich auch in Abb.5.3 dargestellten Versuchsreihen mit 1 min und 10 min auf Temperatur gehaltenen Proben. Auffällig ist hier, dass die Maxima der gemessenen Lebensdauern sich für längere Zeiten hin zu niedrigeren

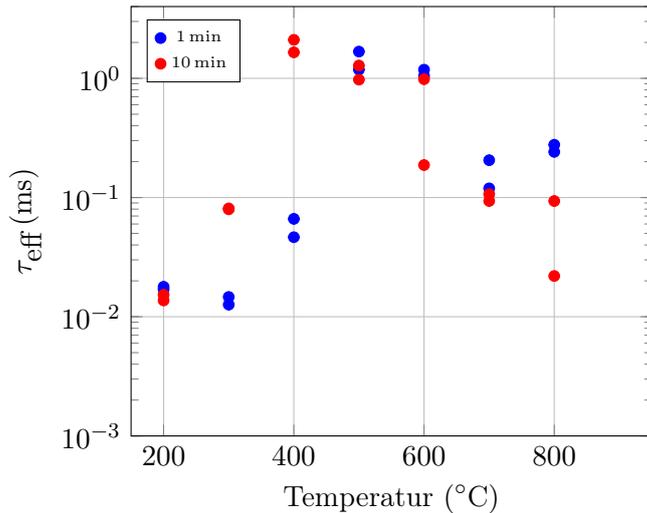


Abbildung 5.3: Effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger τ_{eff} von Lebensdauerproben, die für 1 min und 10 min in einem Muffelofen bei unterschiedlichen Temperaturen temperiert wurden. Gemessen bei $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ mit QSSPC im 'generalized mode'. Im generalisierten Modus wurde der optische Faktor mit $f_{\text{opt}} = 0,63$ geschätzt.

Temperaturen verschieben. Zudem zeigen unterhalb von 500 $^{\circ}\text{C}$ länger getemperten Proben tendenziell höhere effektive Lebensdauern. Im Bereich oberhalb von 600 $^{\circ}\text{C}$ ist eher ein gegenläufiger Trend sichtbar. Auch Lebensdauerproben mit deutlich dünneren Al_2O_3 -Schichten (Al_2O_3 -Schichtdicke $\approx 8,5 \text{ nm}$, 85 Zyklen), die bei 220 $^{\circ}\text{C}$ abgeschieden wurden, weisen nach 5 min im Ofen eine sehr ähnliche Abhängigkeit der Lebensdauer von der Ofentemperatur (siehe Abb.5.4) auf.

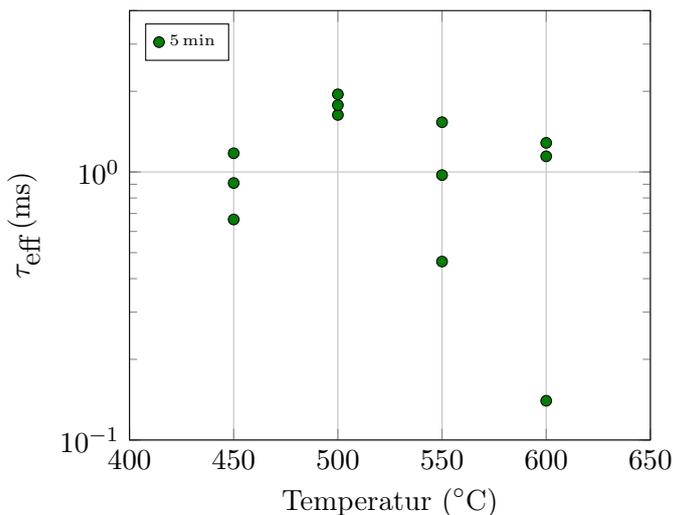


Abbildung 5.4: Effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger τ_{eff} von Lebensdauerproben, die für 5 min in einem Muffelofen bei unterschiedlichen Temperaturen temperiert wurden. Gemessen bei $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ mit QSSPC im 'transient mode'. Die Al_2O_3 -Schichten wurden bei 220 $^{\circ}\text{C}$ abgeschieden und haben Al_2O_3 -Schichtdicken von $\approx 8,5 \text{ nm}$.

Die Versuche in Abb.5.2 bis Abb.5.4 deuten drauf hin, dass die optimale Dauer des Aktivierungsschrittes von der Temperatur abhängt. Während bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 400 $^{\circ}\text{C}$ sowohl die Zunahme als auch die Abnahme der Lebensdauer für lange Temperzeiten ein eher langsamer Prozess ist, lässt sich dieser durch höhere Aktivierungstemperaturen beschleunigen. Bei Temperaturen oberhalb von 450 $^{\circ}\text{C}$ werden schon für Temperzeiten unter einer Minute Lebensdauern über 1 ms erreicht. Wobei die Ergebnisse der Versuchsreihen mit Variation der Ofentemperatur auch darauf hindeuten, dass bei hohen Temperaturen das Optimum der erreichten Lebensdauer tendenziell auch schneller überschritten wird.

Neben den durch optimiertes Tempern erreichbaren maximalen effektiven Lebensdauern der Al_2O_3 -Passivierung, ist die Homogenität der Passivierung auf großen Flächen (6 Zoll Wafern) eine Größe, die auch in der Doktorarbeit von Herrn Otto [98] auf demselben Basismaterial (1 $\Omega \text{ cm}$ p-typ FZ-Silizium) untersucht wurde. Die räumliche Verteilung der Lebensdauer wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst, wobei lokal unterschiedliche Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten bei Material mit

geringen Schwankungen der Dotierkonzentration mit der wichtigste Faktor ist. Speziell bei Proben mit hohem Lebensdauerniveau ist eine Standardabweichung von unter 25 % ein sehr gutes Ergebnis. Schon Pinzettenspuren, die durch das Anfassen bei der Prozessierung bis zu einem gewissen Grad nicht vermeidbar sind, erklären diese Varianz. Als Referenz zur Beurteilung der Homogenität, und Beispiel für eine besonders homogene Lebensdauerprobe, wird eine Probe herangezogen, die in der ALD-Anlage selbst aktiviert wurde. Und deshalb weniger häufig bewegt wurde als Proben, die im Muffelofen aktiviert wurden. Es sei hier darauf hingewiesen, dass die Aktivierung in der Anlage sich von der im Muffelofen insbesondere im Temperaturprofil unterscheidet¹. Diese Probe, die während und nach der ALD-Abscheidung auf 180°C gehalten wird, kann in der Anlage nur langsam innerhalb von 89 min auf 385°C erhitzt werden und wurde dort 30 min, analog zum Tempern im Ofen, bei dieser Temperatur gehalten. Obgleich davon ausgegangen werden darf, dass diese Probe nicht optimal aktiviert ist, sondern wegen der langsamen Aufheizphase tendenziell zulange auf hohen Temperaturen gehalten wurde, zeigt die orts aufgelöste Lebensdauer messung, gemessen mittels PL (siehe Kapitel 4.1.2, vgl. Abb.5.5) eine herausragende Homogenität. Mittelwert und Standardabweichung dieser Probe $1,5 \pm 0,3$ ms vermitteln, wie bei allen hier gemessenen Lebensdauerproben, einen ungefähren Eindruck der Homogenität. Die gemessenen Lebensdauerwerte sind allerdings in den seltensten Fällen Normal verteilt. Hier und im Folgenden wird deshalb, anstatt dem Mittelwert und der Standardabweichung der Median und die Quantile der gemessenen Verteilungen über eine Kastengrafik² [143] betrachtet, um die Homogenität von Lebensdauerproben untereinander zu vergleichen.

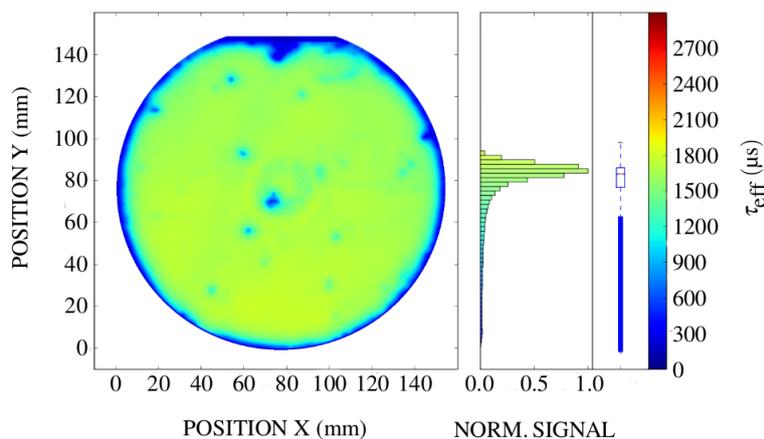


Abbildung 5.5: Auf die effektive Lebensdauer um ein Injektionsniveau von $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ kalibriertes Photolumineszenz-Bild einer sehr homogenen Lebensdauerprobe, die für 30 min bei 385°C nach einer langen Aufheizphase (89 min) in der ALD-Anlage getempert wurde (links). Das Histogramm und die zugehörige Kastengrafik der gemessenen effektiven Lebensdauerverteilung (rechts). Die Al_2O_3 -Schichten wurden bei 180 °C abgeschieden und haben Al_2O_3 -Schichtdicken von $\approx 15 \text{ nm}$.

Wegen ihrer ausgezeichneten Homogenität dient diese Probe als Referenz für die Beurteilung von mittels Mikrowellenbestrahlung aktivierten Lebensdauerproben, die identisch passiviert sind.

5.1.2 Aktivierung über Mikrowellenbestrahlung

Als Alternative zur konventionellen Aktivierung im Ofen wurde hier erstmals die Aktivierung von Al_2O_3 passivierten Siliziumlebensdauerproben durch die Bestrahlung mit Mikrowellen untersucht. Wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, ermöglicht dieses Aktivierungsverfahren ein Aufheizen der Siliziumproben in wenigen Sekunden, ohne dass wie im Ofen die gesamte Umgebung auf dieselbe

¹Die Stickstoffatmosphäre und der niedrigere Druck in der Anlage während des Temperns ist ein weiterer Unterschied, der aber kaum nachweisbar die Lebensdauer beeinflusst [98].

²Der rote Strich im Kasten gibt den Median der Verteilung an, während die obere und untere Begrenzung des Kastens die Quantile der Verteilung zeigen, sodass 50% der Messwerte innerhalb des Kastens liegen. Der obere und untere Whisker (Antenne) ist entweder durch den gemessenen Maximal- bzw. Minimalwert der Verteilung begrenzt, oder falls diese Werte das 1,5-Fache des Interquartilsabstands über- bzw. unterschreiten, ist er auf den 1,5-Fachen Interquartilsabstand fixiert.

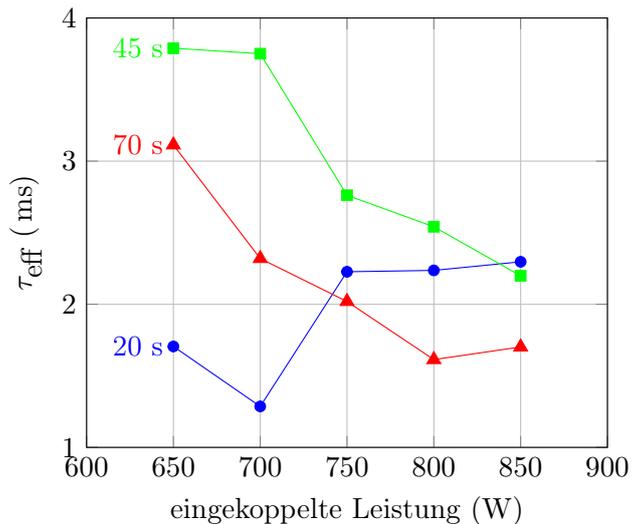


Abbildung 5.6: Effektive Lebensdauern der Minoritätsladungsträger τ_{eff} von Lebensdauerproben, die 20 s (blaue Punkte), 45 s (grüne Quadrate) und 70 s (rote Dreiecke) mit Mikrowellenstrahlung mit verschiedenen Leistungen beleuchtet wurden. Gemessen mit QSSPC im transienten Modus (bei $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) in der Probenmitte der 6 Zoll Scheibe. [168]

Temperatur wie die Probe geheizt wird. Weshalb mit diesem Verfahren schnelle Temperaturprofile realisierbar sind, da die Heizung der Probe direkt erfolgt. Dieses Verfahren ist aus diesem Grund von der Energiebilanz deutlich günstiger als eine Aktivierung der Proben im Ofen, was es auch unter kommerziellen Gesichtspunkten interessant macht.

Im folgenden Experiment wird der Einfluss, der in den Aufbau (beschrieben in Kapitel 3.2.1) eingekoppelten Leistung der Mikrowellenstrahlung sowie der Dauer der Bestrahlung während des Aktivierungsschrittes untersucht. Hierzu wurden Lebensdauerproben, aus $1 \Omega \text{ cm}$ p-typ FZ-Silizium (6 Zoll Wafer, Dicke $250 \mu\text{m}$) beidseitig mit $\approx 15 \text{ nm}$ (150 Zyklen) Al_2O_3 beschichtet. Die verwendeten Prozessparameter der Abscheidung sind in Kapitel 3.1.1 gegeben und bei allen Proben identisch. Die eingekoppelte Leistung der Mikrowellenstrahlung wurde zwischen 650 W und 850 W in 50 W Schritten bei Bestrahlungsdauern von jeweils 20 s, 45 s und 70 s variiert. Die effektiven Lebensdauern der so aktivierten Lebensdauerproben wurde in der Probenmitte mittels QSSPC im transienten Modus gemessen (siehe dazu Kapitel 4.1.1) und in Abb. 5.6 über der eingekoppelten Mikrowellenleistung dargestellt. Auffallend ist, dass im Bereich der Proben, in dem durch die Geometrie des verwendeten Aufbaus die Mikrowellenstrahlung direkt auf die Probe trifft, die passivierende Schicht schnell aktiviert wird. Bereits nach 20 s Beleuchtung werden in diesem Bereich schon bei der niedrigsten hier verwendeten Leistung (650 W) effektive Lebensdauern über 1 ms gemessen. Während bei der Serie von Proben die 20 s beleuchtet wurden, die Lebensdauern mit zunehmender eingekoppelter Leistung zunimmt, zeigen die Proben, die länger als 45 s und 70 s bestrahlt wurden, einen gegenläufigen Trend. Sehr hohe Lebensdauern von über 3,7 ms werden an den bei niedrigen eingekoppelten Leistungen 650 W und 700 W für 45 s beleuchteten Proben gemessen. Diese Werte sind höher als die höchsten Lebensdauern, die an im Ofen aktivierten Proben mit dieser Al_2O_3 Schichtdicke passiviertem Silizium mit dieser Dotierung gemessen wurden (vgl. Abb.5.1). Zudem zeigt sich, dass bei höheren eingekoppelten Leistungen, für über 750 W aktivierten Proben, die Lebensdauern der kurz, 20 s beleuchteten Proben, sich den der länger beleuchteten Proben annähern, und die der 70 s Serie, für die höchste Leistung, 850 W, auch die der 45 s Serie übertreffen.

Zur Beurteilung der räumlichen Homogenität der effektiven Lebensdauer über die Probenfläche der 6 Zoll Scheibe wurden Photolumineszenz-Bilder (PL-Bilder) aufgenommen und auf die effektive Lebensdauer bei einem Injektionsniveau um $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ kalibriert (siehe dazu Kapitel 4.1.2). Die PL-Bilder der Proben sind in Abb. 5.7 nach Beleuchtungszeit und eingekoppelter Mikrowellenleistung geordnet. Betrachtet man die Bilder der 20 s beleuchteten Proben (vgl. erste Spalte in Abb. 5.7) zeigt

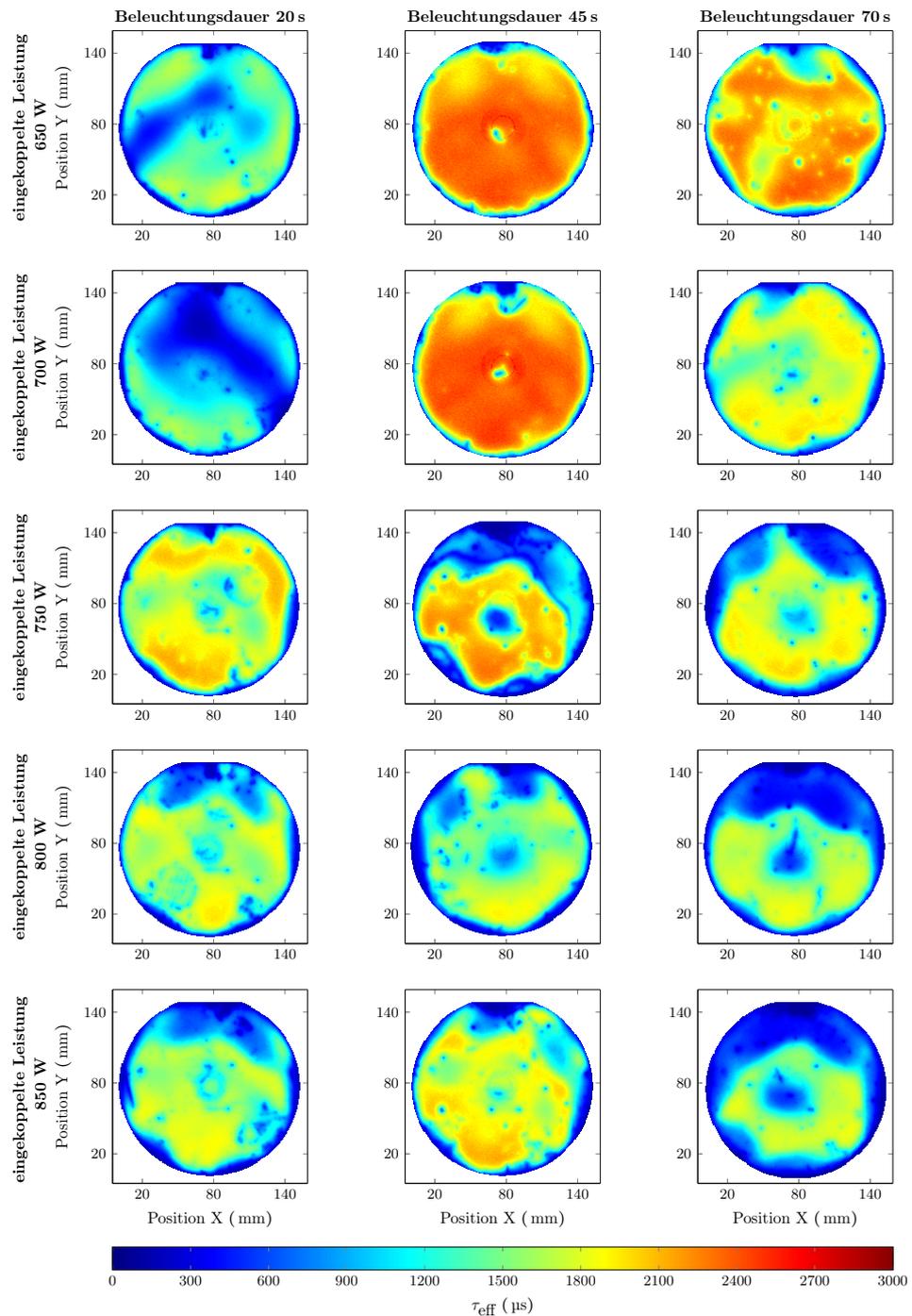


Abbildung 5.7: Auf effektive Lebensdauern um $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ kalibrierte PL-Bilder der bei verschiedenen Mikrowellenleistungen und Beleuchtungsdauern aktivierten Lebensdauerproben. Die PL-Bilder der Proben in einer Reihe sind nach zunehmender Beleuchtungsdauer 20 s, 45 s und 70 s von links nach rechts und in den Spalten von oben nach unten mit zunehmender eingekoppelten Leistung (650 W bis 850 W in 50 W Schritten) geordnet.

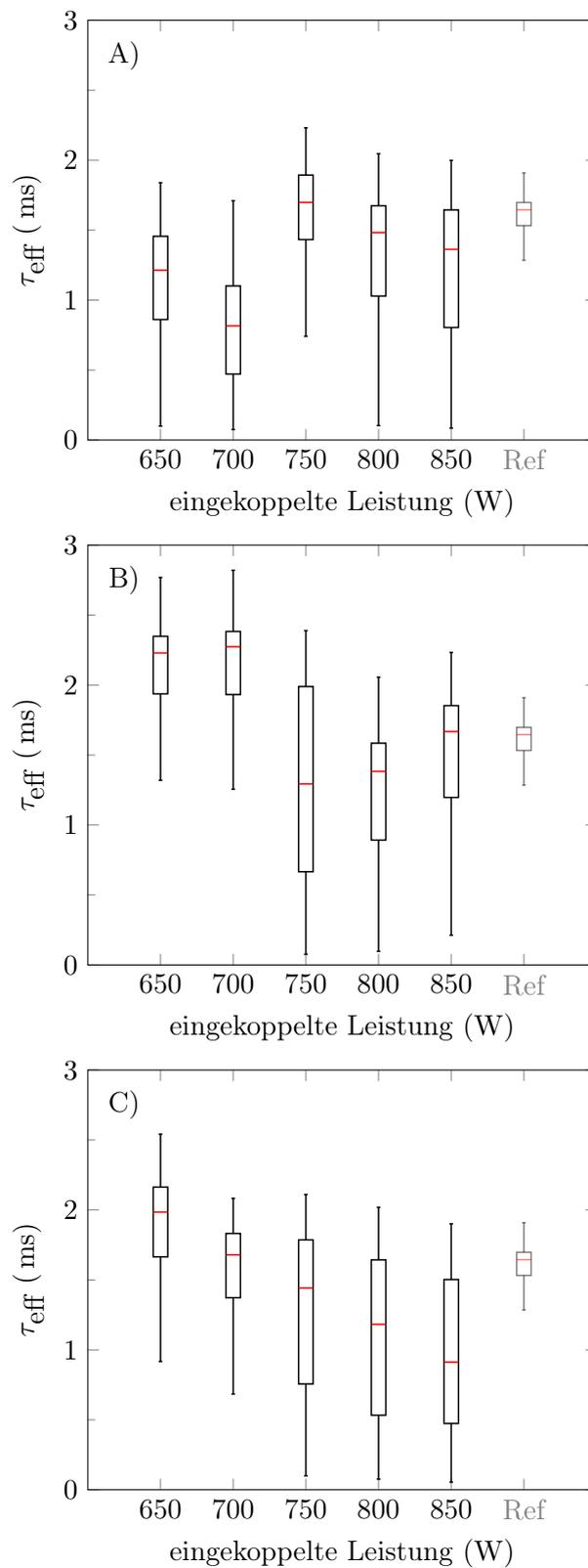


Abbildung 5.8: Kastengrafik der über kalibrierte PL-Bilder gemessene effektive Lebensdauervertelung von Mikrowellen aktivierten Lebensdauerproben. Zum Vergleich ist als Referenz (Ref) jeweils auch die sehr homogene konventionell aktivierte Lebensdauerprobe (aus Abb.5.5) mit eingezeichnet. In A) Proben die 20 s, in B) 45 s und in C) 70 s beleuchtet wurden. [168]

sich, dass bei niedrigen eingekoppelten Leistungen von 650 W und 700 W der Bereich, auf den die meiste Mikrowellenstrahlung trifft, nicht der mit der höchsten Lebensdauer ist. Dies deutet auf ein thermischinduziertes Aktivieren der Passivierung hin. Mit zunehmender Leistung erreicht die Probe, die bei 750 W aktiviert wurde, das höchste Lebensdauerniveau dieser Serie. Bei höheren Leistungen werden die Proben vor allem im Bereich unterhalb des Flats und am Rand der Scheibe schlechter. Ein tendenziell sehr ähnliches Resultat zeigt auch die Probenserie, die für 70 s beleuchtet wurde. Wobei die Probe, die mit der niedrigsten Leistung aktiviert wurde, die höchsten Lebensdauerbereiche zeigt. Anders als bei den für 20 s beleuchteten Proben, zeigen sich mit zunehmender Leistung deutlicher, zudem in der Probenmitte ein Bereich mit niedrigen Lebensdauern. Diese Stelle korreliert mit dem Bereich, in dem die Intensität der Mikrowellenstrahlung maximal ist. Die Serie der für 45 s beleuchteten Proben zeigt bei niedrigen Leistungen 650 W und 700 W über weite Bereiche der Probe sehr hohe Lebensdauern. Bei höheren Leistungen aktivierte Proben zeigen, anders als die zuvor besprochenen Serien, keinen klaren Trend. Um die Homogenität der Proben besser bewerten zu können, sind in Abb. 5.8 die Kastengrafiken zu den mittels PL gemessenen Lebensdauerverteilungen über die gesamte Fläche der Proben dargestellt. Die höchsten Lebensdauerwerte der Proben wie auch die Medianwerte der Verteilungen zeigen ähnliche Trends, wie die zuvor besprochenen transienten QSSPC-Lebensdauer-messungen in der Probenmitte. Der Abstand der Quartile der Kastengrafiken gibt einen Eindruck von der Homogenität der Passivierung über die Probenfläche. Die Homogenität aller mittels Mikrowellenstrahlung aktivierten Proben ist, verglichen mit der konventionell in der ALD-Anlage aktivierten Probe (vgl. Abb.5.5), deutlich schlechter. Die Serie der 70 s mittels Mikrowellen aktivierten Proben zeigt einen klaren Trend zu inhomogeneren Lebensdauerverteilungen mit zunehmender eingekoppelter Leistung, vgl. Abb.5.5 C). Dieser Trend ist bei der für 45 s und 20 s bestrahlten Probenserien so nicht sichtbar, vgl. B) und A) in Abb.5.5. Generell zeigt sich bei Mikrowellen aktivierten Proben, die höheren maximalen Lebensdauern und Medianwerte aufweisen, auch tendenziell eine deutlich homogener aktivierte Passivierung.

Ein Vergleich des kalibrierten PL-Bildes, der für 45 s bei einer eingekoppelten Leistung 700 W aktivierten Probe (siehe Abb.5.9) mit der konventionell aktivierten Referenz Abb. 5.1.1 zeigt, dass die Bereiche mit sehr niedrigen Lebensdauern in denselben Bereichen der Proben lokalisiert sind. Das sind der Bereich nahe der Flats der Scheiben, an dem die Proben vor Abscheidung angefasst werden und der Bereich an den Scheibenrändern an dem die Scheiben bei Lagerung in Boxen diese berühren. Auffällig, weil in fast jedem Bild sichtbar (vgl. Abb. 5.7), ist auch der kleine Bereich niedriger Lebensdauer in der Mitte der Scheiben, der mit einer Unebenheit der Auflagefläche vom Detektor der QSSPC-Messung korreliert, die beim Auflegen der Scheiben die Rücksseitenpassivierungsschicht an dieser Stelle mechanisch schädigt. Neben diesen einfach interpretierbaren Strukturen zeigen, die über Mikrowellen aktivierte Proben ein sich überlagerndes Muster, das vor allem im unteren Bereich abseits des Flats Bereiche hoher Lebensdauern aufweist. Bemerkenswert ist, dass die Bereiche relativ hoher Lebensdauern bei fast allen diesen Proben unabhängig vom Lebensdauerniveau oder der Homogenität der Passivierung (vgl. Abb. 5.7) in ähnlichen Bereichen auf den Scheiben liegen.

5.1.3 COCOS- und CV-Messungen an aktivierten ALD- Al_2O_3 Proben

Um zu untersuchen wodurch die Veränderung der effektiven Lebensdauer während der thermischen Aktivierung im Ofen bewirkt wird, wurden an einer für 10 min bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen, 200 °C und 800 °C im Muffelofen aktivierten Probenserie (vgl. Abb.5.3) COCOS-Messungen durchgeführt. Wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben, lassen sich, über eine Kurvenanpassung an diese Kontaktpotentialmessungen, die Flächenladungsdichte der festen Oxidladungen Q_f in der Al_2O_3 -Schicht bestimmen. Zudem ist es mit diesen Messungen möglich, die Grenzflächendefektzustandsdichte der

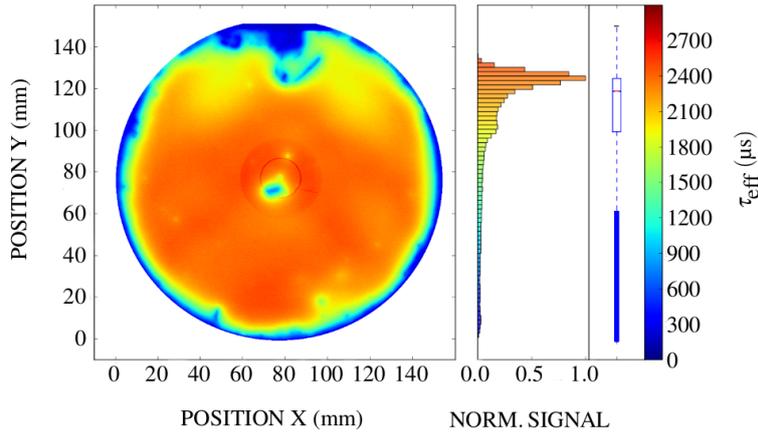


Abbildung 5.9: Auf die effektive Lebensdauer um ein Injektionsniveau von $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ kalibriertes Photolumineszenz-Bild einer Lebensdauerprobe, die für sec. 45 mit einer Mikrowellenquelle bestrahlt wurde (links). Die in den Aufbau eingekoppelte Leistung der Mikrowellenstrahlung betrug 700 W. Das Histogramm und die zugehörige Kastengrafik der gemessenen effektiven Lebensdauerverteilung (rechts). Die Al_2O_3 -Schichten wurden bei 180°C abgeschieden und haben Al_2O_3 -Schichtdicken von $\approx 15 \text{ nm}$. [168]

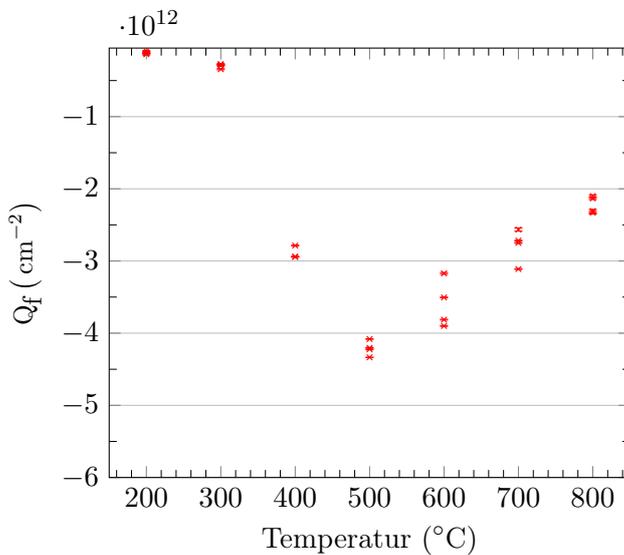


Abbildung 5.10: Feste Oxidladungen in der Al_2O_3 Schichten bestimmt aus COCOS-Messungen (siehe Kapitel 4.4.1). Es wurden unterschiedliche Positionen derselben Proben, die für 10 min in einem Muffelofen bei Temperaturen zwischen 200°C und 800°C temperiert wurden, ausgewertet.

Proben in der Bandlückenmitte von Silizium entweder direkt über die Kurvenanpassung oder aber mittels der Wilson-Methode abzuschätzen. Beide Methoden sind in Kapitel 4.4.1 erläutert. Um die Homogenität der Ergebnisse beurteilen zu können, wurde jede Probe an je vier, in einem Quadrat mit Kantenlänge 1,6 cm zueinander angeordneten Orten gemessen und ausgewertet. Die festen Oxidladungen der hier untersuchten Probenserie in Abb. 5.10 zeigen, dass 10 min bei Temperaturen überhalb von 300°C eine deutliche Zunahme der negativ geladenen ortsfesten Ladungen Q_f erreicht wird. Bis zu 500°C fällt diese Zunahme mit steigender Temperatur stärker aus. Bei Aktivierungstemperaturen oberhalb von 500°C nimmt $-Q_f$ mit zunehmender Temperatur wieder etwas ab. Die Streuung der vier Messpunkte nimmt bei zu höheren Temperaturen hin tendenziell zu. Es ist eine maximal negative ortsfeste Ladungsflächendichte $Q_f < -4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ bei 500°C beobachtbar.

Da bei der Kurvenanpassung die Flächenladungsdichte in umladbaren Grenzflächendefektzuständen nicht vernachlässigt wurde, ist es hier möglich, diese für die Proben im Flachbandfall über die Aktivierungstemperatur in Abb. 5.11 zu zeichnen. Bei allen gemessenen Proben, die oberhalb von 300°C aktiviert wurden, ist die Flächenladungsdichte $Q_{it}(\Psi_S = 0)$ ungefähr eine Größenordnung unter der festen Ladungsträgerdichte Q_f im Oxid. Immer ist sie betragsmäßig deutlich kleiner. Deshalb, und weil nur über eine Kurvenanpassung die Trennung zwischen Q_f und $Q_{it}(\Psi_S = 0)$ möglich ist, wird häufig letztere den ortsfesten Ladungen zugerechnet $Q_{tot} = Q_f + Q_{it}(\Psi_S = 0) \approx Q_f$, bzw. vernachlässigt [111].

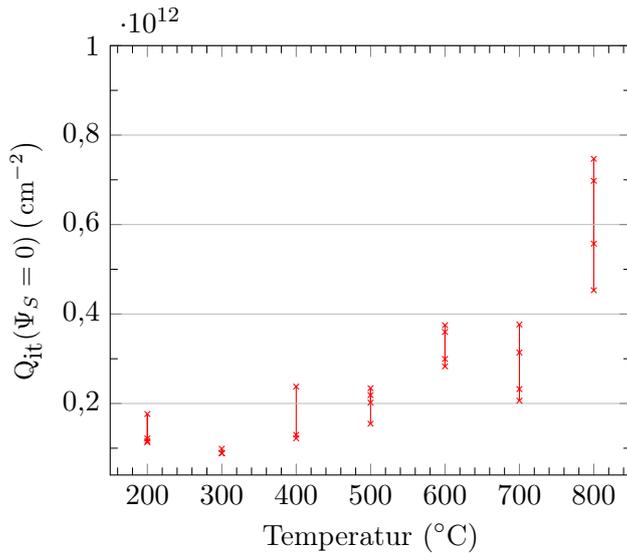


Abbildung 5.11: Ladungsflächendichte in umladbaren Defektzuständen an Al_2O_3 - Si Grenzfläche bei $\Psi_S = 0$, im Flachbandfall, im Dunkeln. Errechnet aus den Ergebnissen der Kurvenanpassung an COCOS-Messungen (siehe Kapitel 4.4.1). Es wurden unterschiedliche Positionen derselben Proben, die für 10 min in einem Muffelofen bei Temperaturen zwischen 200 °C und 800 °C aktiviert wurden, ausgewertet.

Es zeigt sich, dass diese Näherung die Ergebnisse für Proben, deren Schichten hinreichend negative ortsfeste Ladungen ausbilden konnten, hier nicht gravierend verändert. Der Verlauf $Q_{it}(\Psi_S = 0)$ spiegelt im wesentlichen den Verlauf der Grenzflächendefektzustandsdichte nahe der Bandlückenmitte von Silizium wider, der in Abb. 5.12 für beide Auswertemethoden gezeigt ist. Unabhängig davon, welche Auswertungsmethode verwendet wird, um die Grenzflächendefektzustandsdichten der Proben nahe der Siliziumbandmitte abzuschätzen, ergibt sich qualitativ ein sehr ähnliches Bild (vergl. Abb. 5.12). Bei Aktivierungstemperaturen oberhalb von 300 °C nehmen die Grenzflächendefektzustandsdichten mit zunehmender Temperatur tendenziell zu. Unterhalb zeigt sich, weniger deutlich ausgeprägt, ein gegenläufiger Trend. Der Unterschied in den Ergebnissen beider Abschätzungen zeigt sich am deutlichsten bei Proben, die bei Temperaturen unter 300 °C beheizt wurden. Bei diesen schätzt die Wilson-Methode die Grenzflächendefektzustandsdichten deutlich höher. Die Werte der Wilson-Methode liegen bei diesen Proben bis zu einer Größenordnung über denen aus der Abschätzung der Kurvenanpassung. Bei den übrigen Proben liefert die Wilson-Methode nur geringfügig höhere Ergebnisse. Für die meisten Messpunkte überlappen sich die Fehlerbereiche beider Methoden. Im Rahmen der erzielbaren Genauigkeit der Abschätzungen liefern beide Methoden hier sehr ähnliche Ergebnisse. Aufgrund der vier Messungen pro Probe lassen sich folgende Aussagen über die Homogenität der Ergebnisse machen. Bei Proben, deren feste Oxidladung gut aktiviert wurde ($Q_f < -2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$), sind lokale Unterschiede in der festen Oxidladung kleiner 10 % feststellbar. Die relativen Unterschiede in den lokal abgeschätzten Grenzflächendefektzustandsdichten nahe der Siliziumbandmitte sind deutlich größer, was auch mit daran liegt, dass die in ihnen gespeicherte Ladungen meist eine Größenordnung kleiner ist, als die, in festen Oxidladungen. Bei Proben mit eher niedrigen Grenzflächendefektzustandsdichten sind bei beiden Abschätzungen Messpunkte auffindbar, deren geschätzte Fehlerbereiche sich nicht überlappen. Tendenzuell scheinen Proben mit höheren Grenzflächendefektdichten etwas homogener zu sein.

Mit dem halbempirischen Girisch-Modell (siehe Kapitel 2.2.3.1) lassen sich anhand der abgeschätzten Grenzflächendefektzustandsdichte $D_{it}(E_t)$ und der ermittelten ortsfesten Oxidladung eine Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Injektionsniveau der Proben errechnen. In diese Rechnung gehen zudem die Wirkungsquerschnitte der Grenzflächendefektzustände (siehe Gl. 2.27) ein. Um ein Vergleich der Ergebnisse der COCOS-Auswertungen mit an denselben Proben gemessenen effektiven Lebensdauern zu ermöglichen, wurde für diese Rechnungen eine Parametrisierung der Energieabhängigkeit der Wirkungsquerschnitte verwendet, die der Arbeit von Herrn Richter [111] entnommen wurde. Sie ist in Abb.4.8 b) als rot gestrichelte Linien eingezeichnet. Über Gl.2.13

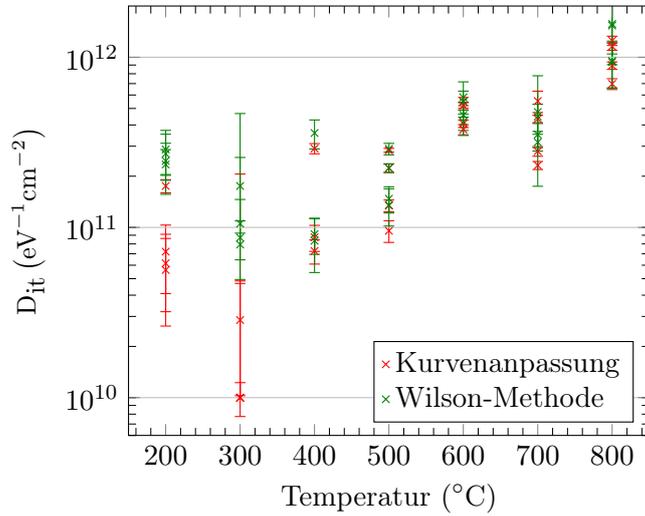


Abbildung 5.12: Grenzflächendefektzustandsdichten D_{it} von Al_2O_3 Schichten auf Silizium. Werte in der Mitte der Siliziumbandlücke, bestimmt aus einer Kurvenanpassung an COCOS-Messungen und mit der Wilson-Methode, wobei eine Korrektur der Hellmessung vorgenommen wurde (siehe Kapitel 4.4.1). Unterschiedliche Positionen derselben Proben, die für 10 min in einem Muffelofen bei Temperaturen zwischen 200 °C und 800 °C temperiert wurden, sind gezeigt.

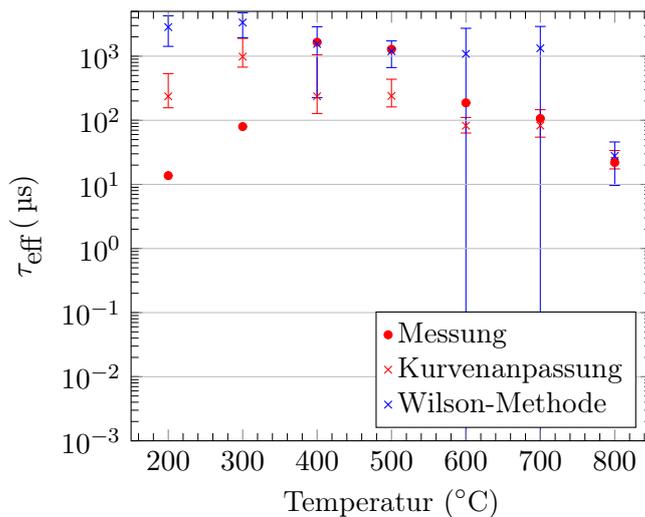


Abbildung 5.13: Effektive Lebensdauern (bei $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) berechnet aus Ergebnissen der COCOS-Auswertung. Zum Vergleich sind die gemessenen effektive Lebensdauern derselben Proben, die für 10 min in einem Muffelofen bei Temperaturen zwischen 200 °C und 800 °C temperiert wurden, mit eingezeichnet.

kann mit einer so errechneten Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit und einer Abschätzung für die intrinsische Lebensdauer des Siliziums, hierfür wurde die vereinfachte Parametrisierung Gl. 20 in Richter *et al.* [112] verwendet, eine theoretische, effektive Lebensdauer aus den Ergebnissen der COCOS-Messungen ermittelt werden. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Abb. 5.13 für beide $D_{it}(E_t)$ Abschätzungen bei einem Injektionsniveau von $\Delta n = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ über der Aktivierungstemperatur aufgetragen. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den gemessenen effektiven Lebensdauern dieser Probenserie (rote Punkte in Abb.5.13) fällt auf, dass die gemessenen maximalen, effektiven Lebensdauern dieser Serie, die von bei 400 °C aktivierten Proben erreicht werden, nicht mit den Maxima der errechneten Lebensdauern zusammenfällt. Dies ist bei beiden $D_{it}(E_t)$ Abschätzungen der Fall. Bei Proben, deren negative Oxidladung durch einen Temperaturschritt unterhalb von 400 °C aktiviert wurde, überschätzt die mit dem Modell berechnete Lebensdauer die Gemessene sehr deutlich. Ursächlich hierfür könnte die verwendete Parametrisierung der Wirkungsquerschnitte sein, die zu diesen Proben nicht gut passt. Es kann angenommen werden, dass der Aktivierungsschritt neben der Grenzflächendefektzustandsdichte selbst, auch deren Wirkungsquerschnitte mit beeinflusst. Möglicherweise ist die hier verwendete Parametrisierung von Richter [111], die an Proben mit hoher negativer Oxidladung bestimmt wurde, bei Proben mit niedriger negativer Oxidladung weniger gut, bzw. nicht passend. Bei Proben, deren negative Oxidladung vom Betrag $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ überschreitet, liegen die errechneten effektiven Lebensdauern deutlich näher an den gemessenen Ergebnissen. Der Vergleich zwischen der Abschätzung mit symmetrischer $D_{it}(E_t)$ Verteilung über die direkte Kurvenanpassung an die COCOS-Messung mit der Wilson-Methode, wobei bei Letzterer die geschätzte $D_{it}(E_t)$ für die Rechnung mit einer asymmetrischen Verteilung parametrisiert wurde, zeigt, dass die mit der Wilson-Methode errechnete Lebensdauern tendenziell höher liegen. Zudem sind die mit der Standardabweichung von vier Einzelmessungen abgeschätzten Fehler der Wilson-Methode tendenziell größer als die Fehler, die sich aus der mit symmetrischen Parametrisierung der $D_{it}(E_t)$ mit deutlich weniger Freiheitsgraden errechnen. Die Fehlerbereiche der Wilson-Methode für die bei 600 °C und 700 °C aktivierten Proben umschließen einen sehr weiten Lebensdauerbereich. Dies zeigt auch die Grenzen der Methode selbst auf, die sich aus der Schwierigkeit der genauen $D_{it}(E_t)$ Bestimmung anhand der COCOS-Messungen ergeben. Trotzdem liegt der, mit dieser Methode berechnete, theoretische Wert bei Proben mit hinreichend aktivierten festen Oxidladungen recht nahe an den gemessenen Werten. Für bei höheren Temperaturen aktivierten Proben liefert die Auswertung der direkt aus der Kurvenanpassung an die COCOS-Messung bestimmten Parameter auch Werte, die den Messwerten nahe kommen.

Die Auswertung der COCOS-Messungen dieser Serie deutet darauf hin, dass bei niedrigen Temperaturen der Anstieg der effektiven Lebensdauern mit zunehmender Aktivierungstemperatur durch die Zunahme der negativen Oxidladungen verursacht wird. Eine deutliche Abnahme der Grenzflächendefektzustände durch das Tempern zeigt die Auswertung nicht. Dass die mit dem Girsch-Modell berechneten Lebensdauern dieser Proben diesen Anstieg nicht gut nachzeichnen, deutet darauf hin, dass die für alle Proben gewählte feste Parametrisierung der Wirkungsquerschnitte bei diesen Proben am wenigsten passt. Wie schon erwähnt, ist die Annahme, von sich nicht durchs Tempern veränderlichen Wirkungsquerschnitte, dem Bestreben das Modell möglichst einfach zu halten, geschuldet. Es ist durchaus möglich, dass die hier angenommene Parametrisierung passender ist für Proben, die bei über 300 °C aktiviert wurden. Des weiteren zeigt die COCOS-Auswertung deutlich, dass der beobachtbare Abfall der Lebensdauer mit zunehmender Aktivierungstemperatur sowohl auf von einer deutlichen Zunahme der Grenzflächendefektdichten als auch von einer Abnahme der negativen Oxidladungen herrührt.

Zum Probensatz von Lebensdauerproben mit etwas dünneren Al_2O_3 Schichten (Schichtdicke $\approx 8,5 \text{ nm}$, 85 Zyklen), die bei 220 °C abgeschieden wurden (siehe Abb.5.4), wurden parallel CV-Proben, wie in

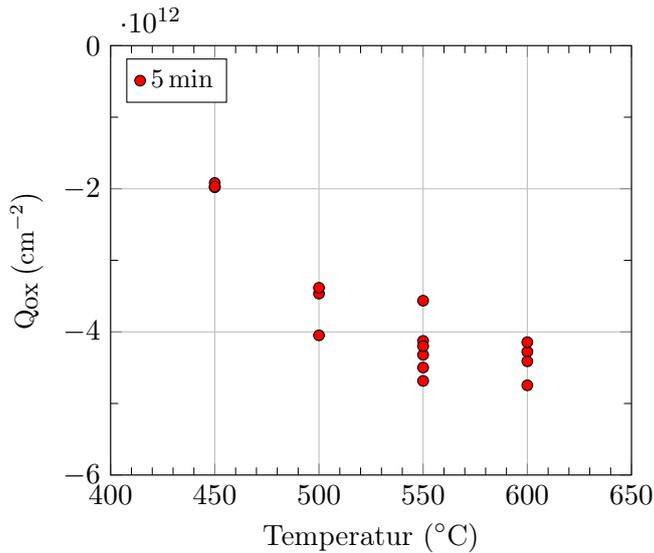


Abbildung 5.14: Feste Oxidladungen in Al₂O₃Schichten, bestimmt aus Hochfrequenz CV-Messungen (siehe Kapitel 4.4.2) unterschiedlichen Kontakten derselben Proben, die für 5 min in einem Muffelofen bei Temperaturen zwischen 450 °C und 600 °C temperiert wurden.

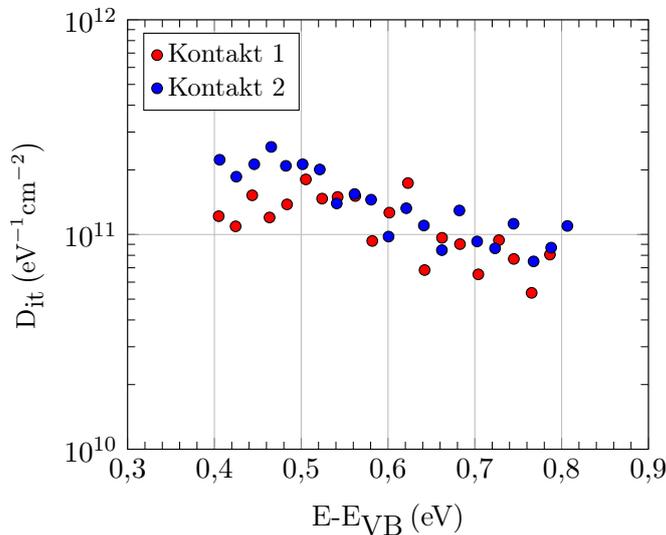


Abbildung 5.15: Beispiel für Defektdichten D_{it} von Al₂O₃Schichten auf Silizium bestimmt aus quasi-statischen CV-Messungen (siehe 4.4.2) aufgetragen gegen den energetischen Abstand zur Siliziumvalenzbandkante. Die Proben wurden für 5 min in einem Muffelofen bei 500 °C temperiert.

Kapitel 4.4.2 beschreiben, hergestellt und ausgewertet. Die Auswertung dieser Probenserie, die 5 min bei Temperaturen zwischen 450 °C und 600 °C im Ofen unter Umgebungsatmosphäre aktiviert wurde, zeigt einen den vorherigen COCOS-Ergebnissen ähnlichen Verlauf. Die gesamte negative Flächenladungsdichte im Oxid und an der Grenzfläche $Q_{OX} = Q_f + Q_{it}(\psi_S(V_{Fb}) = 0)$ nimmt auch hier (vgl. Abb. 5.14) mit höheren Temperaturen vom Betrag zu. Anders als bei den doppelt so lang beheizten COCOS-Proben, ist bis 600 °C keine Abnahme in Q_{OX} feststellbar. Sonst ähneln sich diese Ergebnisse beider Methoden weitgehend. Wobei angemerkt werden kann, dass unterhalb von 500 °C die kürzere Aktivierungszeit zu tendenziell etwas geringerer negativen Ladungen Q_{OX} führt. Als Beispiel für den aus quasi-statischen CV-Messungen bestimmten Verlauf der Defektzustandsdichte über deren energetische Lage, ist dieser in Abb. 5.15 für zwei Messungen derselben Probe, an unterschiedlichen Kontakten, um die Mitte der Bandlücke gezeigt. Die Betrachtung der Mittelwerte, aus mindestens fünf Kontakten derselben Probe, von solchen Defektzustandsdichten nahe der Bandlückenmitte von Silizium zeigt (vgl. Abb. 5.16) keine deutlichen Unterschiede, zwischen den bei unterschiedlichen Temperaturen aktivierten Proben. Die so bestimmten Werte liegen um $1 \cdot 10^{11}$. Es sei drauf hingewiesen, dass die verwendete Methode, die im wesentlichen die Verzerrung der CV-Kurven zur Defektdichtenbestimmung nutzt, durch eine untere Grenze der mit ihr bestimmbar Defektzustandsdichten limitiert ist. Diese liegt der Fehlerabschätzung von Nicholan und Brews (Fußnote Seite 354 in [95])

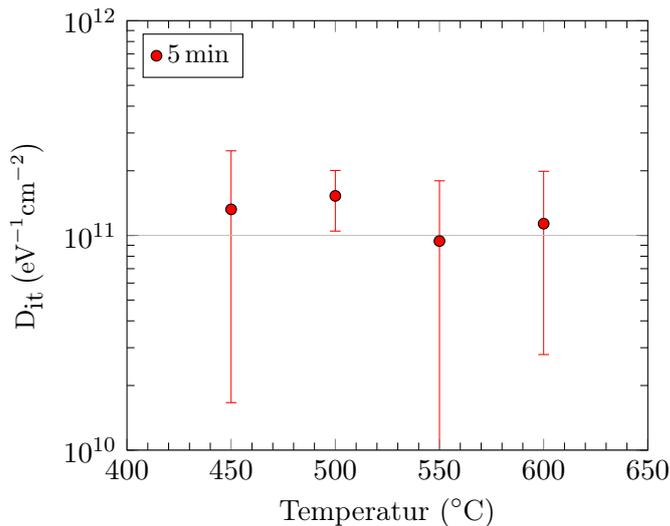


Abbildung 5.16: Mittelwerte der Defektdichte D_{it} von Al_2O_3 -Schichten auf Silizium. Wert in der Mitte der Si-Bandlücke bestimmt aus quasistatischen CV-Messungen (siehe 4.4.2) an mindestens 5 unterschiedlichen Kontakten derselben Proben. Die Proben wurden für 5 min in einem Muffelofen bei Temperaturen zwischen $450^\circ C$ und $600^\circ C$ temperiert.

folgend, bei der hier verwendeten Dotierung des Siliziums bei $3,7 \cdot 10^{10} eV^{-1} cm^{-2}$. Der Vergleich der Ergebnisse dieser Messungen mit gemessenen Lebensdauern an den parallel prozessierten Lebensdauerproben in Abb. 5.4 lässt die Vermutung zu, dass der Anstieg der Lebensdauern von bei $450^\circ C$ zu bei $500^\circ C$ aktivierten Proben auf die Zunahme der negativen Ladungen, auf ein zunehmenden Feldeffekt, zurückgeführt werden kann. Zudem legen die Messungen nahe, dass die tendenzielle Abnahme der gemessenen Lebensdauern nicht von einer Abnahme der negativen Oxidladungen herrührt. Allerdings zeigen die bestimmten Mittelwerte der Grenzflächendefektzustandsdichten der CV-Proben keine Zunahme, was die Tendenz abfallender Lebensdauern mit zunehmender Aktivierungstemperatur erklären würde. Beachtet man die Streuung der gemessenen Lebensdauern von bei hohen Aktivierungstemperaturen aktivierten Proben, kann vermutet werden, dass diese, zu einem nicht unerheblichen Teil, von Unterschieden in den Defektzustandsdichten herrührt. Anders als bei COCOS-Proben unterscheidet sich die Prozessierung von CV-Proben, durch das Aufbringen der Metallisierung, von ihrem Lebensdauerprobenpendant. Eine Messung der Lebensdauer an der gleichen Probe im selben Zustand ist nicht möglich. Es liegt nahe, dass dies mit ursächlich dafür ist, dass hier kein Anstieg in den Defektdichten der, bei mit höheren Temperaturen behandelten, CV-Proben, beobachtet wird. Die Homogenität der Defektzustandsdichte über die Proben spiegelt sich auch in der Standardabweichung der Mittelwerte wider. Eine ähnliche homogene Verteilung ist auch auf den Lebensdauerproben erwartbar. Beides kann die gemessenen Unterschiede in der Lebensdauer von gleich prozessierten Proben erklären.

5.2 Metalloxidmischungen und Schichtsysteme

Mittels ALD ist es möglich kontrolliert Mischschichten aus unterschiedlichen Metalloxiden zu wachsen. Dies wird durch das nacheinander Schalten ganzer ALD-Zyklen unterschiedlicher Metalloxidprozesse erreicht. Eine Eignung solcher, auf Aluminiumoxid basierenden Metalloxidmischungen oder Schichtstapel als Silizium passivierende Schichten, wurde auch von Brenner *et al.* [12] vorgeschlagen, realisiert und untersucht. Einige mit diesen Mischschichten passivierte Proben zeigen, verglichen mit reinen Aluminiumoxidschichten passivierten Proben, leicht verbesserte Passivierungseigenschaften. Im folgenden Kapitel wurde an Al_2O_3 -Mischschichten mit Zinkoxid oder Titanoxid Beimischung untersucht, inwiefern sich die chemische sowie Feldefektpassivierung über Variationen der Beimischung beeinflussen lassen. Hierzu wurden ortsfeste Ladungen und Grenzflächendefektdichten anhand von

CV-Kurven dieser Schichtsystemen bestimmt und diese Werte über eine halb-empirische Modell zur Oberflächenrekombinationsabschätzung mit effektiven Lebensdauern dieser Proben verglichen.

5.2.1 Al₂O₃ & ZnO

In dem hier gezeigten Experiment wird untersucht, inwiefern sich die passivierenden Eigenschaften von Aluminiumoxidschichten, durch das Mischen mit Zinkoxid (ZnO) verändern lassen. Unterschiedliche Konzentrationen von Zinkoxid in der Mischschicht lassen sich über das Verhältnis der Zyklen der jeweiligen thermischen ALD-Prozesse und ihrer Abfolge erzielen. Wie in Abb 5.17 zusammengefasst, besteht die verwendete Zyklenfolge aus z_a Al₂O₃-Zyklen gefolgt von z_b ZnO-Zyklen. Diese Schichtfolge, beginnend mit den Al₂O₃Zyklen, wurde mit unterschiedliche $\frac{z_b}{z_a}$ Verhältnissen wiederholt, bis jeweils beidseitig insgesamt 198 Zyklen bei 220 °C abgeschieden sind. Die Prozessparameter der verwendeten Einzelprozesse sind in Kapitel 3.1.1 aufgelistet. Der Vollständigkeit halber sei hier ebenfalls auf die auf 150 ms verkürzte Pulszeit des TMA Präkursors hingewiesen.

Prozessfolge für Al₂O₃ & ZnO Mischschichten

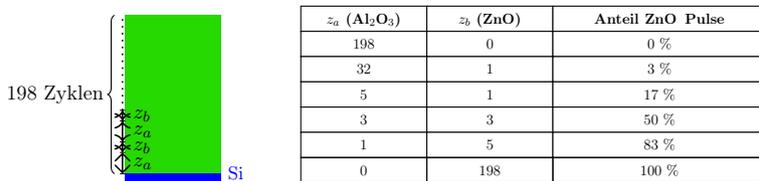


Abbildung 5.17: Prozessfolge eines thermischen ALD-Prozesses, einer Metaloxidmischschicht, links. In der Tabelle rechts sind Zyklen und Zyklenverhältnisse der beiden verwendeten Prozesse aufgelistet.

Die mittels Cauchymodell aus Ellipsometriemessungen bestimmten Schichtdicken der AlO_x & ZnO Mischschichten zeigen eine deutliche Abweichung von der einfachsten Prognose. Diese Schichtdickenabschätzung, bei der die Substratterminierung die Wachstumsrate der Einzelprozesse unbeeinflusst lässt, sich die Wachstumsraten der zwei Teilprozesse proportional zu ihren Zyklenverhältnis addieren, ist in Abb. 5.18 mit eingezeichnet. Diese Abweichung kann auch als ein Indiz dafür gedeutet wer-

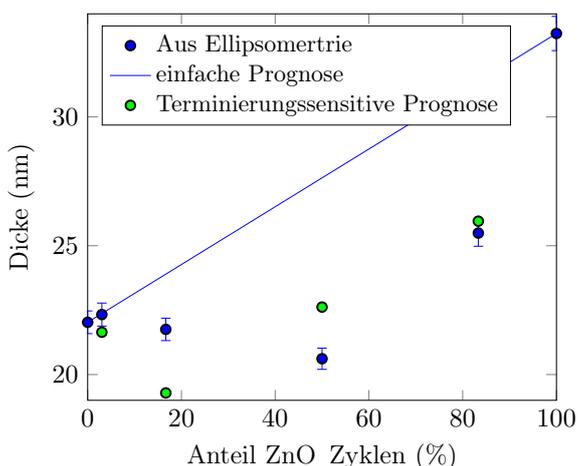


Abbildung 5.18: Mittels Cauchymodell aus Ellipsometriemessungen bestimmte Schichtdicken der Al₂O₃ & ZnOxidmischschichten aufgetragen über dem prozentualen Anteil der Zyklen des ZnO Prozesses. Zum Vergleich ist die einfachste Schichtdickenprognose, basierend auf substratunabhängigem linearem Schichtwachstum und eine sehr einfache substratterminierungssensitive Prognose eingezeichnet.

den, dass die prozentuale Zusammensetzung der Mischschichten nicht dem Mischungsverhältnis der Prozesszyklen entsprechen muss. Wie von Elam *et al.* [36] gezeigt, kann der Zinkgehalt solcher Mischschichten unter dem, über das Mischungsverhältnis der jeweiligen Prozesszyklen prognostizierten Wert liegen. Was die Autoren auf das teilweise Rückätzen von Zink durch das TMA zurückführen konnten. Diese Erkenntnis erklärt qualitativ auch, dass die Mischschichten hier mit fester Gesamtpulszahl, mit zunehmenden ZnO-Zyklen dünnere Oxiddicken aufweisen als eine lineare Prognose erwarten lässt. Ein für die Oberflächenterminierung sensitives Model, bei dem nur dem ersten Zyklus TMA eine ätzende Wirkung (negative Wachstumsrate) auf eine mit ZnOH terminierte Oberfläche zugestanden wird,

und sonst alle Wachstumsraten denen der reinen Prozesse entsprechen, gibt eine Prognose die den gemessenen Schichtdicken näher kommt. Die Ergebnisse der Lebensdauermessungen dieser Proben, in Abb. 5.19 über dem prozentualen Anteil der ZnO Zyklen des Prozesses aufgetragen, zeigen einen deutlichen Trend hin zu geringeren Lebensdauern mit zunehmendem Zinkanteil in den Schichten. Die Auswertung von Hochfrequenzmessungen bei 500 kHz an CV-Proben mit identisch prozessierten

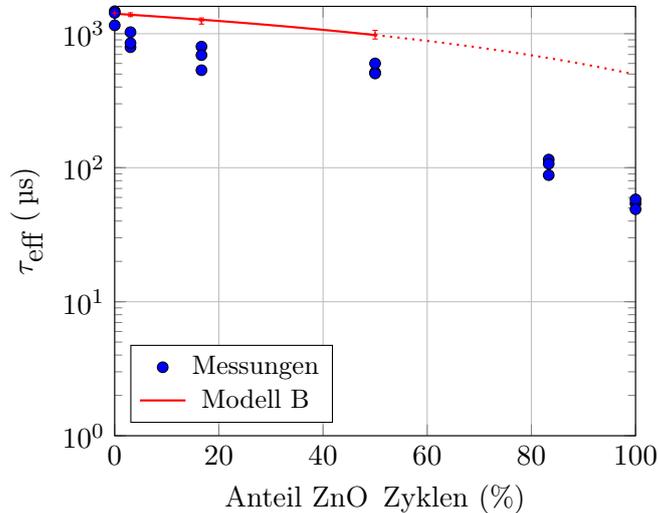


Abbildung 5.19: Effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger τ_{eff} der Lebensdauerproben, passiviert mit Al_2O_3 & ZnO Oxidmischschichten mit verschiedenen Mischungsverhältnissen der Zyklen des ALD-Prozesses. Gemessen an jeweils drei Proben bei $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ mit QSSPC. Proben bis einschließlich 50% sind "transient", über 50% "generalized" gemessen [118]. Zum Vergleich ist eine mit Modell B (genauer im Text) errechnete Lebensdauern eingezeichnet. Modell B geht davon aus, dass sich nur die feste Oxidladungsdichte mit zunehmendem Anteil der ZnO Zyklen linear ändert.

Mischschichten ermöglicht es, bei Proben mit einem ZnO Zyklenanteil bis zu 50%, die ortsfeste Oxidladungsdichte Q_{ox} in den Schichten zu ermitteln (siehe Kapitel 4.4.2). Bei Proben mit einem höheren Zinkanteil ist die hier verwendete Auswertungsmethode nicht mehr anwendbar, da solche Schichten eine zu hohe Leitfähigkeit aufweisen, um den Einfluss mobiler Ladungen in den Schichten auf die Messung zu ignorieren. In Abb. 5.20 sieht man, wie mit zunehmendem Anteil der Diethylzink (abgek. DEZ) Pulse im Prozess der Mischschichten der Betrag der negativen Ladungen im Oxid abnimmt. Der Vergleich der Grenzflächendefektzustandsdichten von Proben mit reinem Al_2O_3 und

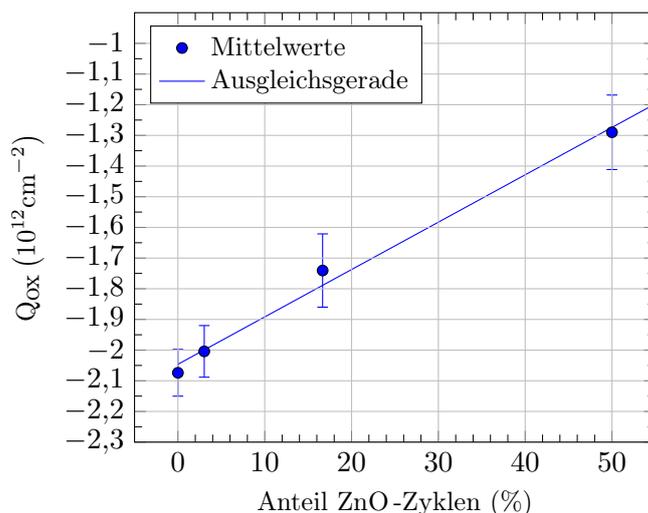


Abbildung 5.20: Flächenladungsdichte im Oxid von Al_2O_3 & ZnO Oxidmischschichten versus Anteil von ZnO-Zyklen im Prozess. Neben den Mittelwerten ist die Standardabweichung als Fehlerbalken eingezeichnet, welche sich aus der Auswertung von Hochfrequenzmessungen unterschiedlicher Kontakte auf denselben Proben errechnet.

Proben mit DEZ-Pulsen im ALD-Prozess zeigt hingegen, bei Proben bis 50% ZnO Zyklen im Prozess keine signifikanten Unterschiede. In Abb. 5.21 ist die Grenzflächendefektzustandsdichte einer Probe mit 50% ZnO Zyklen im Prozess einer Al_2O_3 Referenz gegenübergestellt. Beide Proben weisen sehr ähnliche Werte auf. Aus diesen, mit der kombinierten Hoch-Niederfrequenzkapazitätsmethode (vgl. Kapitel 4.4.2) bestimmten, Grenzflächendefektzustandsdichten kann geschlossen werden, dass die Zugabe von bis zu 50% DEZ-Pulsen im Prozess diese nicht signifikant beeinflusst. Für niedrige Grenz-

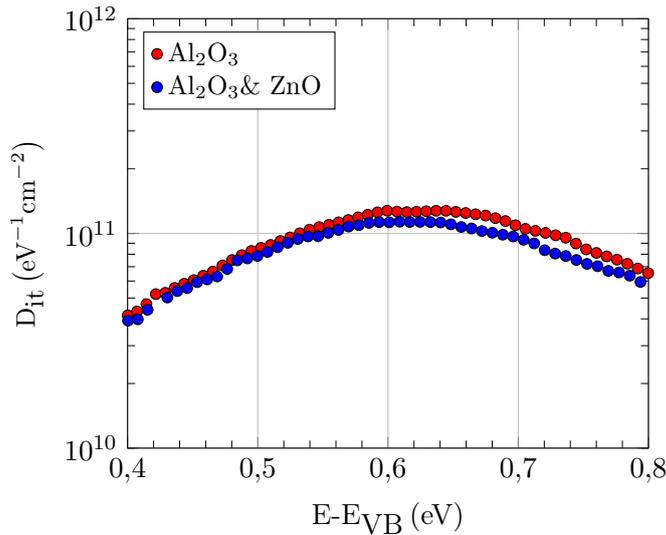


Abbildung 5.21: Beispiel für sehr ähnliche Defektdichten D_{it} an einer Al_2O_3 Probe und einer Probe mit 50% ZnO-Zyklen im Al_2O_3 & ZnO Prozess. Bestimmt aus quasi-statischen und hochfrequenz CV-Messungen aufgetragen gegen den energetischen Abstand zur Valenzbandkante des Siliziums.

flächendefektzustandsdichten um $10^{-11} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ist der Anteil der Ladungen in Defektzuständen im Flachbandfall, im Dunkeln, klein gegenüber nicht umladbaren Oxidladungen. Er ist ungefähr eine Größenordnung kleiner als diese, was auch die Rechnungen, die zu den Ergebnissen in Abb. 5.10 und Abb. 5.11 führen, zeigen. Der Fehler den man macht, wenn diese Ladungen näherungsweise Q_f zugeschlagen werden, ist somit ähnlich groß wie räumliche Unterschiede in Q_{ox} , bestimmt aus CV-Messungen von verschiedenen Kontakten der selben Probe. Deshalb ist $Q_{ox} = Q_f + Q_{it}(\psi_S(V_{fb})) \approx Q_f$ eine sinnvolle Näherung für solche Proben. Mit ihr und dem halbempirischen Girisch-Modell (Kapitel 2.2.3.1) lassen sich mit denselben Annahmen, die schon in Kapitel 5.1.3 zur Auswertung der COCOS-Messungen und zur Lebensdauerberechnung verwendet wurde, effektive Lebensdauern berechnen. In die Rechnung geht neben der parametrisierten Grenzflächendefektzustandsdichte eine Parametrisierung für die Wirkungsquerschnitte ein. Für die Ergebnisse einer Beispielrechnung in Abb. 5.22 wurden hierzu die in Abb. 4.8 abgebildeten Parametrisierungen verwendet, wobei als Amplitude der Defektverteilung $D_{it_0} = 10^{-11} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$ gewählt wurde. Wie man sieht, zeichnet die so errechnete Kurve (Modell A grüne Kurve in Abb. 5.22) den gemessenen Verlauf nicht gut nach. Eine bessere Übereinstimmung des Modells mit den Messungen lässt sich erzielen, wenn man statt $\sigma_{n_0} = 9,4 \cdot 10^{-15} \text{cm}^{-2}$ und $\sigma_{p_0} = 1,3 \cdot 10^{-17} \text{cm}^{-2}$ alternativ $\sigma_{n_0} = 5,32 \cdot 10^{-16} \text{cm}^{-2}$ und $\sigma_{p_0} = 1 \cdot 10^{-16} \text{cm}^{-2}$ als Amplituden der Wirkungsquerschnittsparametrisierungen $\sigma_{(n,p)}(E) = \sigma_0 \exp(-A(E - E_0)^2)$ wählt, ohne die anderen Parameter zu ändern (Modell B, rote Kurve in Abb. 5.22). Beide Modelle verwenden den Mittelwert der über CV-Messung bestimmten ortsfesten Oxidladungsdichten $Q_f \approx Q_{ox} = -2,07 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$.

Nimmt man die besser zu den Lebensdauer messwerten passende Parametrisierungen von Modell B und errechnet mit ihr die Lebensdauer bei $\Delta n = 10^{15} \text{cm}^{-3}$ unter der Annahme einer mit zunehmenden DEZ-Pulsen linear betragsmäßig abnehmenden Oxidladung Q_{ox} , so können diese Werte mit den gemessenen Lebensdauern in Abb. 5.19 verglichen werden. Dieser Vergleich zeigt deutlich, dass die Annahme der gemessenen Lebensdauern, sich nicht alleine mit der abnehmenden negativen Ladungen im Oxid, mit dem schwächer werdenden Feldeffekt erklären lässt. Die Modellbetrachtung zeigt, dass die Lebensdauer sich bei Grenzflächendefektdichteänderungen stärker als bei Ladungsänderungen ändert. Im Modell wurde die Grenzflächendefektdichte bei allen Proben als identisch angenommen, weil die aus CV-Messungen berechneten Werte keine signifikanten Trends zeigen, nicht weil sie für alle Proben identisch sind. Der Vergleich der Messwerte mit den Modellwerten legt nahe, dass diese vereinfachende Annahme nicht zutrifft.

In einem weiteren Experiment wurde untersucht, inwiefern sich die ortsfeste Oxidladungsflächendichte Q_{ox} einer Al_2O_3 -Schicht durch das Einbringen einiger wenigen Zyklen des ZnO-Prozesses beeinflussen

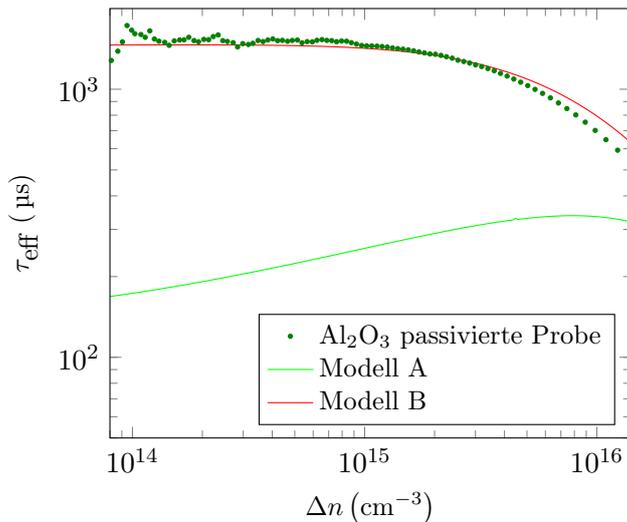


Abbildung 5.22: Mit QSSPC transient gemessene Lebensdauerkurve einer mit 189 Zyklen Al_2O_3 passivierten Proben und zwei mit Modellen berechnete Kurven. Der Unterschied zwischen Modell A und Modell B besteht in der Amplitude der verwendeten Wirkungsquerschnittsparametrisierungen. Genauer findet sich hierzu im Text.

lässt, wie sich der Abstand d_u dieser Zwischenschicht zur Si/ Al_2O_3 Grenzfläche auf Q_{OX} und Lebensdauern von mit solchen Schichten passivierten Proben auswirkt. In einem thermischen ALD-Prozess wurden hierzu in bei 220°C abgeschiedenen Al_2O_3 -Schichten (80 Zyklen ca. 9 nm) nach einigen wenigen Zyklen (10-40 Zyklen) 5 Zyklen des ZnO-Prozesses untergemischt. Der Vergleich der Lebensdauern von, mit diesen Schichten passivierten und bei 385°C für 30 min im Muffelofen aktivierten Proben in Abb.5.23 zeigt, dass die Lebensdauern mit zunehmendem Abstand der ZnO-Zwischenschicht zur Grenzfläche zum Silizium bis zu einem Abstand von 30 Zyklen, ca. 3 nm zunimmt. Dazu passend, zeigen die Auswertungen der Hochfrequenzmessungen von CV-Proben mit denselben, simultan abgeschiedenen, Schichten einen Anstieg der negativen ortsfesten Oxidladungen. Mit größer werdendem Abstand der Zwischenschicht zur Grenzfläche flacht der Anstieg zunehmend ab (vgl. Abb.5.24).

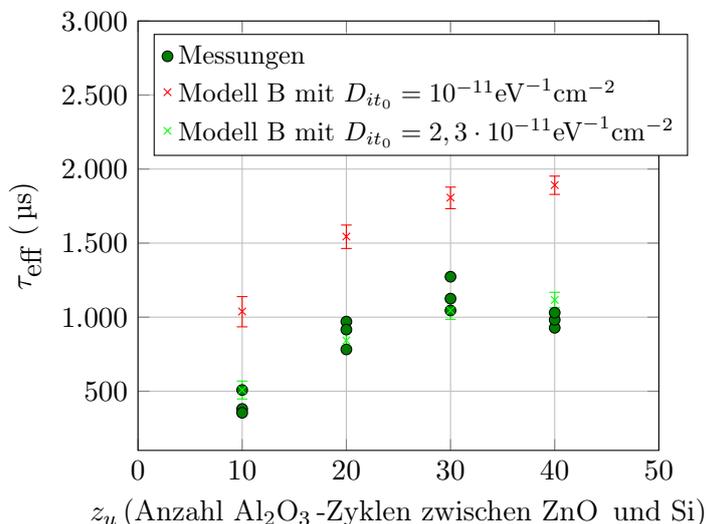


Abbildung 5.23: Mit QSSPC (transient) gemessene Lebensdauern bei $\Delta n \approx 10^{15}$ von jeweils drei Proben, die mit einer mit 80 Zyklen Al_2O_3 passiviert sind, in die Al_2O_3 -Schichten sind. Je nach z_u Zyklen Al_2O_3 jeweils 5 Zyklen des ZnO-Prozesses untergemischt. Zum Vergleich sind Ergebnisse aus Modellrechnungen für verschiedene Defektzustandsdichten eingezeichnet. Die Ladungen im Oxid wurden mit den an den CV-Proben bestimmten Q_{OX} Werten genähert.

Wird, wie schon bei den Mischschichten, eine theoretische effektive Lebensdauer mit Modell B errechnet, zeigt sich, dass, mit der Annahme $D_{it_0} = 2,3 \cdot 10^{-11} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$ als Amplitude der Grenzflächendefektdichte, eine erstaunlich gute Übereinstimmung mit den gemessenen Lebensdauern bei $\Delta n \approx 10^{15}$ erzielt werden kann. Zum Vergleich sind auch theoretische Werte für eine kleinere Amplitude der Defektverteilung $D_{it_0} = 1 \cdot 10^{-11} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$ in Abb. 5.23 eingezeichnet. Um auch den Einfluss der Aktivierungstemperatur im Ofen auf Aluminiumoxidschichten mit grenzflächennahem Zinkeinbau genauer zu untersuchen, wurden Proben mit dem Schichtsystem mit 30 Zyklen TMA zwischen Si- Al_2O_3 Grenzfläche und erstem DEZ-Puls, der Zwischenschicht hergestellt und für fünf Minuten bei

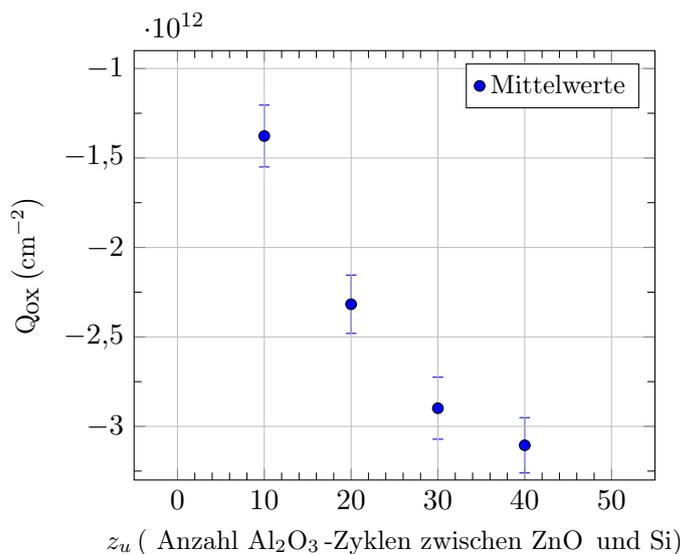


Abbildung 5.24: Flächenladungsdichte im Oxid versus Abstand in Al_2O_3 -Zyklen zwischen ZnO Zwischenschicht und Siliziumgrenzfläche. Neben den Mittelwerten ist die Standardabweichung als Fehlerbalken eingezeichnet, welche sich aus der Auswertung von Hochfrequenzmessungen unterschiedlicher Kontakte auf denselben Proben errechnet.

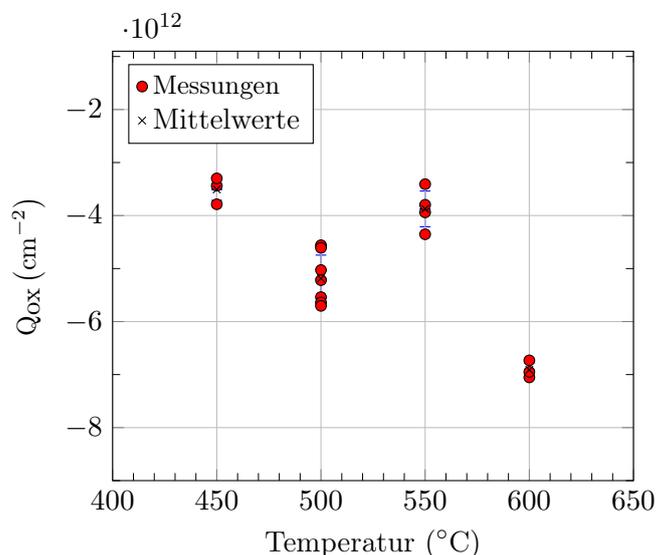


Abbildung 5.25: Feste Oxidladungen Q_{ox} in Al_2O_3 -Schichten, die eine ZnO Zwischenschicht (5 Zyklen ZnO-Prozess) im Abstand von ca. 3 nm beinhalten. Q_{ox} ist aus Hochfrequenz CV-Messungen (siehe Kapitel 4.4.2) an unterschiedlichen Kontakten der selben Proben bestimmt. Die Proben sind für 5 min in einem Muffelofen bei Temperaturen zwischen 450°C und 600°C temperiert wurden.

Temperaturen zwischen 450°C und 600°C aktiviert. Es wurden, wie bei den vorherigen Experimenten, sowohl CV-Proben und Lebensdauerproben mit solchen Schichten hergestellt, gemessen und ausgewertet. Die Lebensdauerergebnisse dieser Proben in Abb. 5.26 zeigen bis 500°C ein Ansteigen der Lebensdauern, bei höheren Ofentemperaturen einen leichten Abfall. Die negativen ortsfesten Oxidladungen dieser CV-Proben, in Abb. 5.25 nehmen mit höheren Ofentemperaturen tendenziell zu. Sie sind fast immer, betrachtet man ihre Beträge, deutlich höher als die der, unter gleichen Bedingungen aktivierten, reinen Al_2O_3 -Schichten passivierten Proben in Abb. 5.14, die sehr ähnliche Oxiddicken haben. Auch der Vergleich der gemessenen Lebensdauern in Abb. 5.26 und Abb. 5.4 zeigt für diese Probenserie, mit der ZnO-Zwischenschicht, tendenziell leicht höhere Lebensdauern. Den Bereich der Maximalwerte der gemessenen Lebensdauern in Abb. 5.26 im Blick, wirkt es stimmig, dass die aus Niederfrequenzmessungen der CV-Proben bestimmte Grenzflächendefektdichte, um die Bandlückenmitte des Siliziums herum, bei Aktivierungstemperaturen zwischen 500°C und 550°C in Abb. 5.27 ein flaches Minimum aufweisen. Die mit Modell B, unter der Annahme, dass die CV-Ergebnisse die freien Parameter D_{it0} und $Q_{\text{ox}} \approx Q_f$ festlegen, berechneten Lebensdauerwerte, in Abb. 5.26 den Messwerten gegenübergestellt, zeigen eine überraschend gute Übereinstimmung.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass bei allen Experimenten mit DEZ-Zumischung in thermisches ALD-Aluminiumoxid, primär eine Änderung in der ortsfesten Oxidladung feststellbar ist.

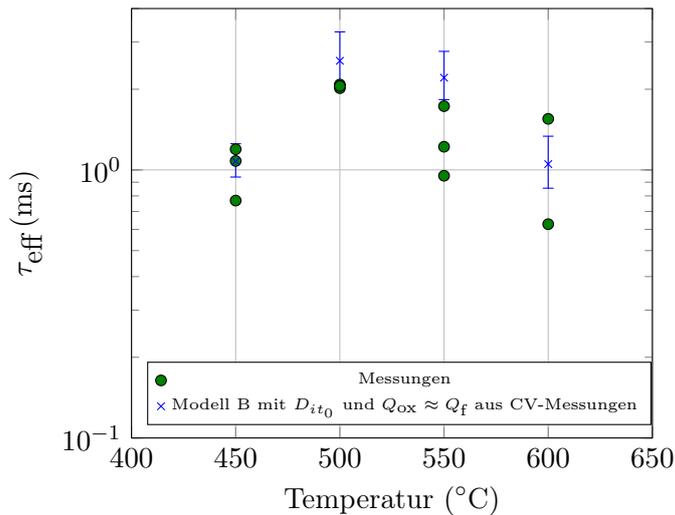


Abbildung 5.26: Effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger τ_{eff} von Lebensdauerproben, die für 5 min in einem Muffelofen bei unterschiedlichen Temperaturen temperiert wurden. Gemessen bei $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ mit QSSPC im 'transient mode'. Die Al_2O_3 Schichten mit einer ZnO Zwischenschicht (5 Zyklen ZnO-Prozess) im Abstand von ca. 3 nm wurden bei 220 °C abgeschieden und haben Schichtdicken von $\approx 8,5$ nm. Mit eingezeichnet sind die, mit Modell B berechnete Werte, wobei die Parameter D_{it0} und $Q_{\text{ox}} \approx Q_f$ mit den Ergebnissen der CV-Messung (Abb.5.25 und Abb. 5.27) festgelegt wurden. Die mit eingezeichneten Fehlerbalken sind über die Standardabweichung der D_{it0} Werte berechnet.

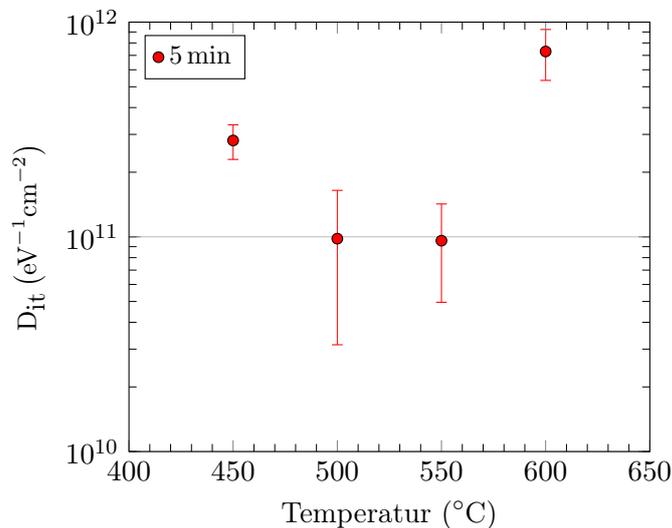


Abbildung 5.27: Mittelwerte der Defektdichte D_{it} in der Mitte der Si-Bandlücke bestimmt aus quasistatischen CV-Messungen (vergl. Kapitel4.4.2) von Al_2O_3 mit einer ZnO Zwischenschicht (5 Zyklen ZnO-Prozess) im Abstand von ca. 3 nm zum Silizium. Sie wurden an mindestens 5 unterschiedlichen Kontakten der selben Proben bestimmt. Die Proben wurden für 5 min in einem Muffelofen bei Temperaturen zwischen 450°C und 600°C temperiert

Das vermehrte Zumischen von DEZ in die Schichten reduziert die negative Ladung im Oxid, was eine Reduktion des Feldeffektes bewirkt. Dies führt zu einem Anstieg der Oberflächenrekombination von Minoritäten, wodurch sich deren Lebensdauern reduzieren. Erstaunlicherweise kann eine sehr geringe Zumischung von einigen wenigen DEZ-Zyklen im Abstand 2-4 nm die ortsfeste Oxidladung auch leicht erhöhen, was dann zum gegenteiligen Effekt führt. Durch eine verkürzte Aktivierung (5 min) bei höheren Temperaturen (500 °C) lässt sich die ortsfeste Oxidladung solcher Schichten, wie auch bei reinen Al_2O_3 -Schichten gesehen (Abb. 5.14), ebenfalls deutlich steigern. Allerdings ist bei zu hoch gewählten Aktivierungstemperaturen dieser Schichten auch eine Zunahme der Grenzflächendefektdichte mit CV-Messungen bestimmbar. Dies zeigt sich dann ebenfalls im Maximum der gemessenen Lebensdauern der Proben. Ein über die Wirkungsquerschnitte grob angepasstes halbempirisches Girisch-Modell, hier Modell B genannt, zeigt, wenn es mit den Ergebnissen der zugehörigen CV-Messungen gefüttert wird, meist eine erstaunlich gute Übereinstimmung mit den gemessenen Lebensdauern der Proben. Einen signifikanten direkten Einfluss der DEZ-Zumischung auf die Grenzflächendefektzustandsdichte zeigt sich in den Ergebnisse dieser Experimente nicht.

5.2.2 Al₂O₃ & TiO₂

Um den Einfluss der Zumischung von Titanoxid auf die Passivierungseigenschaften von TiO₂-Al₂O₃ Mischschichten zu untersuchen, wurden mit thermischer ALD solche Schichten bei 220 °C nach dem in Abb. 5.28 links gezeichneten Schema mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen auf Silizium abgeschieden. Wie bei den Mischschichten mit ZnO wurde auch hier die Pulszeit des TMA Präkursors auf 150 ms verkürzt.

Prozessfolge für Al₂O₃ & TiO₂ Mischschichten

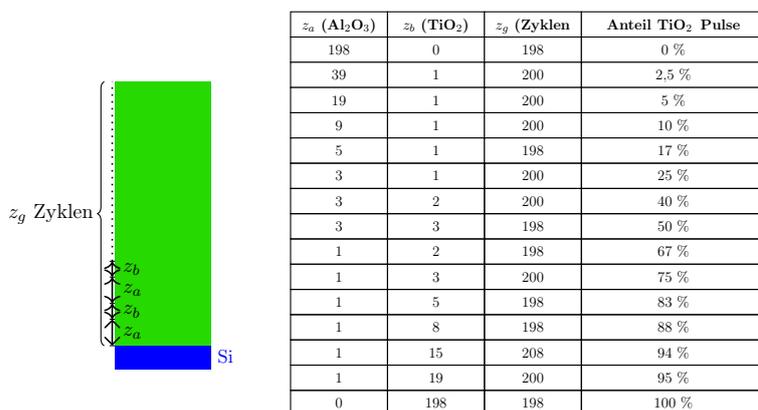


Abbildung 5.28: Prozessfolge eines thermischen ALD-Prozesses einer Metalloxidmischschicht, links. In der Tabelle rechts sind Zyklen und Zyklenverhältnisse der beiden verwendeten Prozesse aufgelistet.

Die Schichtdicken der so erzeugten TiO₂-Al₂O₃ Mischschichten wurden mit Ellipsometrie vermessen und mit einem Cauchymodell (vergl. Kapitel 4.3.1) ausgewertet. In Abb. 5.29 sind diese Schichtdicken gegen den prozentualen Anteil der TiO₂-Zyklen im Gesamtprozess aufgetragen. Zum Vergleich ist sowohl eine einfache Schichtdickenprognose, bei der bekannten Wachstumsraten der Teilprozesse proportional zu ihren Zyklenverhältnissen addieren, als auch eine substratterminierungssensitive Prognose, bei der dem ersten Zyklus des Teilprozesses eine andere Wachstumsrate zugestanden wird. In der hier gezeichneten Variante ist die Wachstumsrate des ersten TiO₂-Zyklus auf Al₂O₃ um die Hälfte der TiO₂-Wachstumsrate reduziert und die Wachstumsrate des ersten Al₂O₃-Zyklus auf TiO₂ um 37,5% zur Al₂O₃-Wachstumsrate erhöht. Beide Prognosen unterschätzen die Schichtdicken für Proben mit geringem Al₂O₃ Prozessanteil und überschätzen etwas deutlicher die Dicken der Proben mit nur wenigen TiO₂-Zyklen.

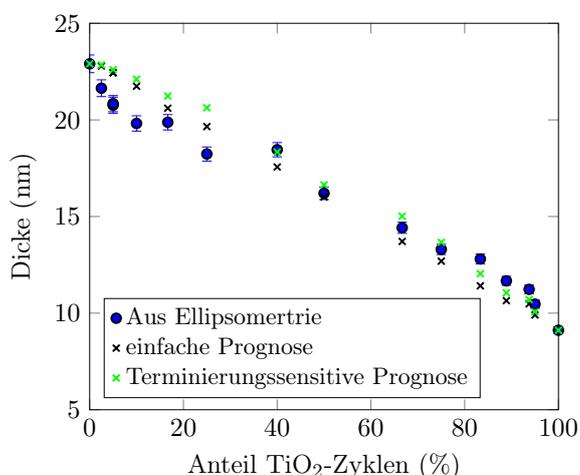


Abbildung 5.29: Mittels Cauchymodell aus Ellipsometriemessungen bestimmte Schichtdicken der Al₂O₃ & TiO₂ Oxidmischschichten, aufgetragen über dem prozentualen Anteil der Zyklen des TiO₂-Prozesses. Zum Vergleich ist die einfachste Schichtdickenprognose basierend auf substratterminierungs unabhängigem Schichtwachstum sowie eine substratterminierungssensitive Prognose eingezeichnet.

In Abb. 5.30 sind die Ergebnisse der Lebensdauermessungen dieser Proben bei einem Injektionsniveau von $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ gegen den prozentualen Anteil der TiO₂-Zyklen im Prozess aufgetragen. Alle Lebensdauerproben sind für 30 min bei 385 °C im Ofen aktiviert.

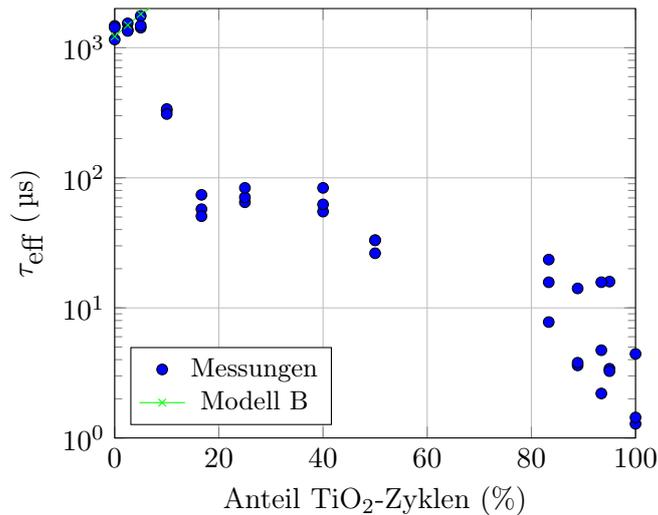


Abbildung 5.30: Effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger τ_{eff} der Lebensdauerproben passiviert mit Al_2O_3 - TiO_2 Mischschichten mit verschiedenen Mischungsverhältnissen der Zyklen des ALD-Prozesses. Gemessen bei $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ mit QSSPC. Proben bis einschließlich 10% sind "transient", alle anderen "generalized" gemessen [118]. Bei Letzteren wurde der optische Faktor mit $f_{\text{opt}} = 0,7$ geschätzt. Zum Vergleich sind mit Modell B (genauer im Text) errechnete Lebensdauern eingezeichnet. Im Modell B wird angenommen, dass sich nur die feste Oxidladungsdichte mit zunehmendem Anteil der TiO_2 Zyklen so verändert, wie das über CV-Messungen bestimmte Q_{OX} .

Während bei sehr geringen Zumischungen von TiO_2 -Zyklen bis 5% die Lebensdauern leicht ansteigen, ist hin zu höheren Zumischungen eine Abnahme der gemessenen Lebensdauern beobachtbar. An simultan, identisch beschichteten CV-Proben wurden Hochfrequenzmessungen bei 500 kHz aufgenommen. In Abb. 5.31 sind Beispiele solcher CV-Kurven gezeigt. Die Messungen an Proben, mit wenig TiO_2 -Zyklen Beimischung im Prozess, zeigen ab einem TiO_2 Zyklen Anteil von 5% eine deutliche Hysterese, die bei einem Anteil deutlich 10% größer wird. Ab einem Anteil von 25% ist die Hysterese weniger stark ausgeprägt. Allerdings zeigen diese Messungen, wie die Beispielkurve in Abb. 5.31 eine deutliche Verzerrung. Diese macht sich hier in einer Stagnation der Kapazität bei zunehmender oder abnehmender Gate-Spannung im Bereich zwischen 2 und 4 V bemerkbar. Es ist klar, dass die Oxidladungsflächendichte Q_{OX} , die wie in Kapitel 4.4.2 erläutert hier über die Verschiebung der gemessenen Kurve zur ideellen Kurve bestimmt wird. Diese enthält natürlich auch den sich langsam im Vergleich zur Rampengeschwindigkeit umladenden Teil der Ladungsdichten, der die auftretende Hysterese verursacht. Damit dieser Anteil der Zustände im Flachbandfall nicht ebenfalls zum Großteil negativ geladen ist, wurde die Messung von Akkumulation Richtung Inversion verwendet, um Q_{OX} der Messungen in Abb. 5.32 zu vergleichen. Damit davon ausgegangen werden kann, dass dieser Anteil zum Großteil positiv geladen ist und den Betrag von Q_{OX} somit eher reduziert. Der Q_{OX} Vergleich zeigt bis zu einer TiO_2 Beimischung von 40% eine Zunahme der negativen Ladungen. Bei höheren TiO_2 Zyklenanteilen im Prozess ist, wie die Probe mit 50% andeutet, wieder eine Abnahme der negativen Ladungen erwartbar. Die zu hohe Leitfähigkeit von Proben mit einem höheren Titananteil verbietet es den Einfluss mobiler Ladungen in den Schichten auf die Messung zu ignorieren, weshalb die Auswertungsmethode nicht mehr sinnvoll anwendbar ist. Werden die ortsfesten Ladungen an der Grenzfläche Oxid zu Silizium, mit diesen über CV-Messungen ermittelten Flächenladungsdichten in den Oxiden Q_{OX} genähert und damit eine theoretische effektive Lebensdauer mit dem halbempirische Girisch-Modell (Kapitel 2.2.3.1) und den Parametersatz Modell B errechnet, so sieht man dass sich der initiale Anstieg der gemessenen Lebensdauern bei niedrigen TiO_2 -Zyklen Zumischungen, durchaus mit einer verbesserten Feldeffektpassivierung erklären lässt. Allerdings zeigt dieser Vergleich in Abb. 5.30 auch, dass die Annahme einer über alle Proben konstant bleibenden Defektdichtenamplitude $D_{it_0} = 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ nur für sehr niedrige TiO_2 -Zyklenzumischungen zutreffend ist. Höhere TiO_2 -Zumischungen führen zu einer deutlichen Degradation der chemischen Passivierung, die sich in den niedrigeren Lebensdauern dieser Proben bemerkbar macht. In einem weiteren Experiment wurde

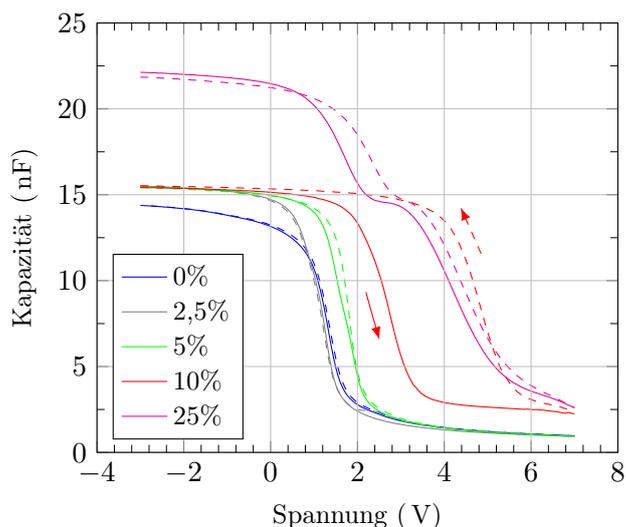


Abbildung 5.31: Hochfrequenz CV-Kurven von Al_2O_3 - TiO_2 Mischschichten mit verschiedenen Mischungsverhältnissen der Zyklen des ALD-Prozesses. In der Legende sind die prozentualen Anteil der TiO_2 -Zyklen im Gesamtprozess der Schichten genannt. Ab einer Zumischung von 5% ist deutlich eine Hysterese zu erkennen. Die Messungen von negativen zu positiven Spannungen wurden zuerst aufgenommen, anschließend die entgegengesetzter Richtung. Die Rampengeschwindigkeit der Messungen betrug $45 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$, die Kontaktfläche der Kontakte 6 mm^2 .

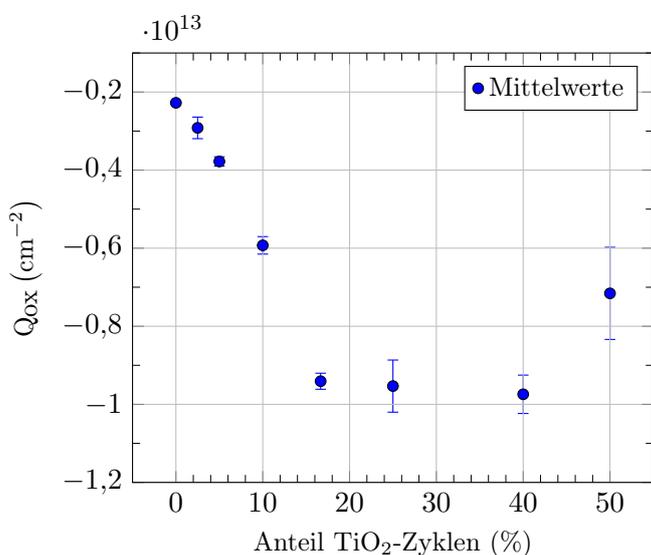


Abbildung 5.32: Flächenladungsdichte im Oxid, Q_{ox} von Al_2O_3 - TiO_2 Mischschichten versus Anteil von TiO_2 -Zyklen im Prozess. Neben den Mittelwerten ist die Standardabweichung als Fehlerbalken eingezeichnet, welche sich aus der Auswertung von Hochfrequenzmessungen, von Akkumulation Richtung Inversion gemessen, von unterschiedlichen Kontakten dergleichen Proben errechnet.

untersucht, inwiefern die Degradation der chemischen Passivierung sich reduzieren lässt, indem die TiO_2 - Al_2O_3 Mischschicht durch eine dünne Al_2O_3 -Schicht von der Siliziumgrenzfläche separiert wird. Hierzu wurden jeweils Mischschichten, mit einem TiO_2 -Zyklusanteil von 40%, auf einer 0-40 Zyklen dicken (entspricht 0-4,4 nm) Al_2O_3 -Schicht abgeschieden. Die Schichtdicke der Mischschicht wurde mit 198 Zyklen konstant gehalten. Die Ergebnisse der Lebensdauerermessungen dieser Proben ist in Abb.5.33 gegen die Anzahl der initialen Al_2O_3 -Zyklen der separierenden Al_2O_3 -Schicht aufgetragen. Es ist ein sehr deutlicher Anstieg der Lebensdauern ab einer 30 Zyklen dicken initialen Al_2O_3 -Schicht zu sehen. Auch anhand von Beispielen der gemessenen Hochfrequenz CV-Kurven in Abb. 5.34 wird ersichtlich, dass sich ab dieser Dicke keine Hysterese in den Messungen mehr zeigt. Zudem verschwindet ab dieser Dicke die Verzerrung in den CV-Kurven, die sich bei dünneren initialen Al_2O_3 -Schichten als deutliche Einbuchtung in den Kurven bemerkbar macht. Wird die Verschiebung der von Akkumulation Richtung Inversion gemessene Kurven, wie in in Kapitel 4.4.2 erklärt, sehr vereinfachend nur einer Oxidladungsflächendichte Q_{ox} an der Grenzfläche Silizium-Metaloxid zugeschrieben, so ist, in Abb.5.35 mit zunehmender initialer Al_2O_3 -Schicht eine Abnahme dieser negativen Flächenladungsdichte sichtbar. Obgleich der Feldeffekt durch die etwas höhere negative Ladungsdichte verglichen mit reinen Al_2O_3 -Schichten auch für TiO_2 -Mischschichten auf 30 oder 40 Zyklen Al_2O_3 stärker ist, führt dies bei den hier gemessenen Proben nicht zu höheren effektiven Lebensdauern. Dies ist wohl der etwas schlechteren chemischen Passivierung, der wohl etwas höheren Grenzflächendefektdichte dieser

Proben geschuldet.

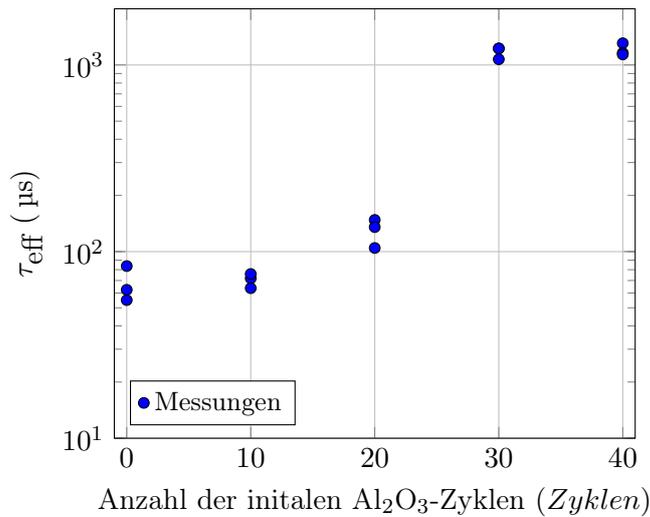


Abbildung 5.33: Effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger τ_{eff} von Proben passiviert mit einer 198 Zyklen dicken Al₂O₃-TiO₂-Mischschicht, mit einem TiO₂ Zyklenanteil von 40% im ALD-Prozess, die auf eine initiale Al₂O₃-Schicht mit variierender Dicke abgeschieden wurde. Gemessen bei $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ mit QSSPC. Proben mit Lebensdauern unter 200 μs sind "generalized" gemessen [118]. Bei diesen wurde die optische Faktor mit $f_{\text{opt}} = 0,7$ geschätzt.

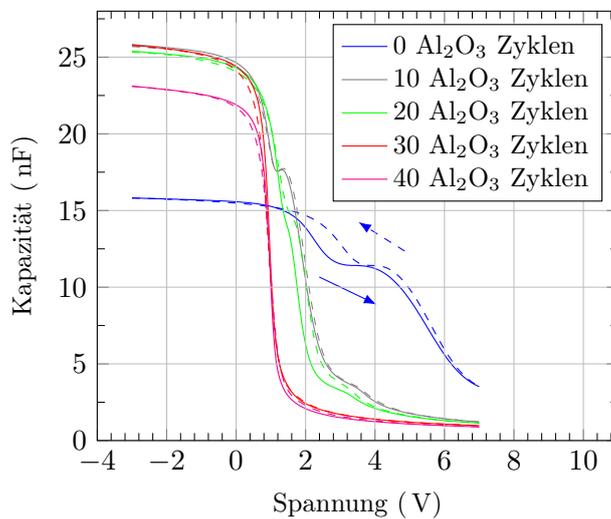


Abbildung 5.34: Hochfrequenz CV-Kurven Al₂O₃-TiO₂-Mischschichten, mit einem TiO₂ Zyklenanteil von 40% im ALD-Prozess, die auf initialen Al₂O₃-Schichten mit variierenden Dicken abgeschieden wurden. Die Zyklanzahl der initialen Al₂O₃-Schichten sind in der Legende genannt. Ab einer Dicke von 20 Zyklen ist keine Hysterese mehr zu erkennen. Die Messungen von negativen zu positiven Spannungen wurden zuerst aufgenommen, anschließend die in entgegengesetzter Richtung. Die Rampengeschwindigkeit der Messungen betrug $45 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$, die Kontaktfläche der Kontakte 6 mm^2 .

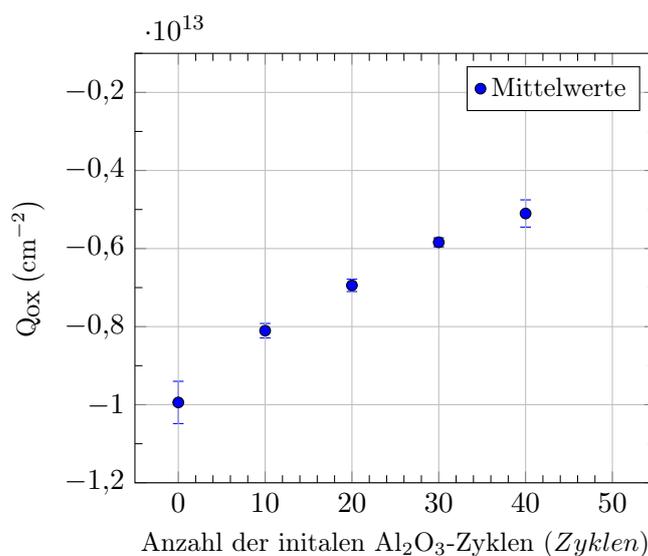


Abbildung 5.35: Der Metaloxid-Siliziumgrenzfläche zugeordnete Flächenladungsdichte Q_{ox} von Al₂O₃-TiO₂-Mischschichten mit einem TiO₂-Zyklenanteil von 40% im ALD-Prozess, versus der Anzahl der initialen Al₂O₃-Zyklen, deren Schicht die Mischschicht von der Silizium Grenzfläche trennen. Neben den Mittelwerten ist die Standardabweichung als Fehlerbalken eingezeichnet, welche sich aus der Auswertung von Hochfrequenzmessungen, von Akkumulation Richtung Inversion gemessen, von unterschiedlichen Kontakten dergleichen Proben errechnet.

Um eine bessere Vorstellung von der Schichtzusammensetzung zu bekommen, wurden an Al₂O₃ - TiO₂ Mischschichten, mit einem TiO₂Zyklenanteil von 40% und 5% Messungen mit einem Sekundärionenmassenspektrometer (TOF-Sims-Messungen) vorgenommen. Auf Probe A wurde eine 198

Zyklen dicke Mischschicht auf einer 40 Zyklen dicken Al_2O_3 -Schicht mit negativ geladenen Cäsiumionen, die auf eine kinetische Energie von 500 eV beschleunigt sind, zerstäubt. Bei Probe B ist eine 200 Zyklen dicke Mischschicht mit deutlich weniger Titananteil mit denselben Sputterparametern abgetragen und vermessen worden. Wie schon im Kapitel 4.2.2 erwähnt, hängt die Intensität der Spektren, Ereignisse pro Zeitspanne pro Sekundärionenmasse, nicht alleine von der Probenzusammensetzung ab, sondern auch vom verwendeten Primärionenstrom, seiner Ionenart sowie der verwendeten Beschleunigungsspannung ab. Da diese Abhängigkeiten im Allgemeinen nicht linear sind, ist es gängige Praxis die Spektren von, mit denselben Parametern aufgenommen Proben zu vergleichen. Quantitative Aussagen zur Schichtzusammensetzung lassen sich machen, falls die Zusammensetzung einer der Proben, der Referenzprobe bekannt ist. Wenn passende Referenzproben nicht zur Verfügung stehen, lassen sich über Vergleiche von Spektren ähnlicher Schichten qualitative Unterschiede erkennen und benennen. In

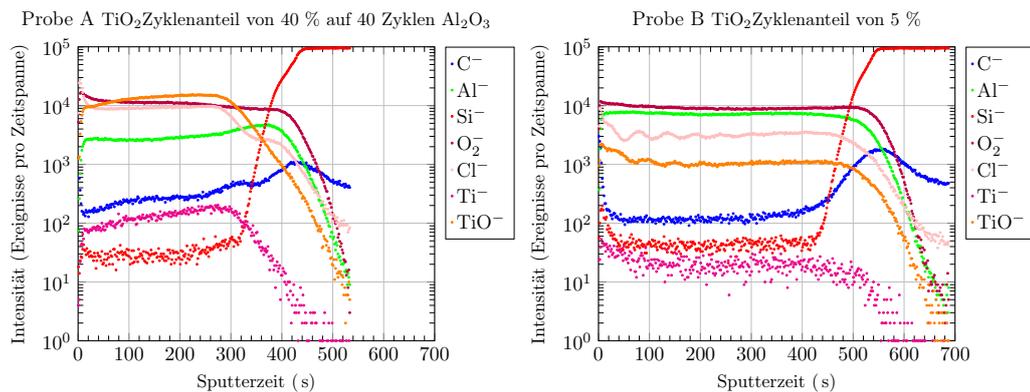


Abbildung 5.36: TOF-Simsmessungen von Al_2O_3 - TiO_2 Mischschichten mit einem TiO_2 -Zyklusanteil von 40% und 5% im ALD-Prozess. Bei Probe A, mit der höheren Ti Konzentration in der Mischschicht, ist diese auf eine 40 Zyklen dicke Al_2O_3 -Schicht abgeschieden. Bei Probe B ist die Mischschicht mit einem TiO_2 -Zyklusanteil von 5% direkt auf das native Siliziumoxid abgeschieden.

Abb. 5.36 ist die Detektionsrate verschiedener Ionen, die aus Sekundärionenmassenspektren bestimmt wurden, über die Rücksputterdauer aufgetragen. Der Vergleich der zwei Schichten, die sich primär im TiO_2 -Zyklusanteil 40% und 5% im ALD-Prozess unterscheiden, zeigt ein anderes Verhältnis der detektierten Sekundärionen Ti^- zu Al^- bzw. TiO^- zu Al^- . Probe B, bei der nur jeder zwanzigste Zyklus Titanhexachlorid (TiCl_4) enthält, zeigt ein Verhältnis TiO^- zu Al^- von $0,169 \pm 0,64$, über die ersten 400 s des Rücksputters gemittelt. Die große Standardabweichung kommt auch mit dadurch zustande, dass die Messung am Anfang periodisch schwankende Konzentrationsunterschiede zeigt. Diese verwischen mit zunehmendem Schichtabtrag, bis sie gänzlich unkenntlich werden. Nicht synchron, sondern verschoben zur TiO^- Detektionsrate ist dieser periodische Konzentrationsunterschied etwas deutlicher auch in der Cl^- Detektionsrate, sichtbar. Beide Spektren zeigen deutlich, dass Chlor in den titanhaltigen Mischschichten enthalten ist. Die Schicht mit höherem Titananteil zeigt im Mittel über die ersten 280 s eine ungefähr dreimal (Faktor $2,9 \pm 1,0$) höhere Cl^- Detektionsrate, verglichen mit den über die ersten 400 s gemittelten Werte der Mischschicht mit niedrigem Titananteil. Derselbe Vergleich der Detektionsraten liefert für TiO^- einen Faktor von $11,4 \pm 3,4$ sowie für Ti^- einen Faktor von $5,8 \pm 2,7$. Auch wenn sich der Titananteil mit diesen Messungen nicht quantitativ bestimmen lässt, deutet alles darauf hin, dass Probe A mit einem TiO_2 -Zyklusanteil 40% im ALD-Prozess und einem TiO^- zu Al^- Verhältnis von $4,83 \pm 1,08$ mehr Titan in die Mischschicht eingebaut ist als bei Probe B. Zudem ist aus den Detektionsraten von Silizium und dem Kohlenstoffmaximum bei allen Proben sehr gut ersichtlich, wann die Siliziumscheibe erreicht ist. Der exponentielle Anstieg von Silizium und Kohlenstoff, entgegen der Sputterrichtung, sind auf Diffusion während der Abscheidung selbst und der Aktivierung (30 min im Ofen bei 380°C) zurückzuführen.

Weniger eindeutig ist das exponentielle Abklingen von Ionendetektionsraten in Sputterrichtung. Hier kann auch das Rückspattern selbst die Vermischung mit verursachen. Dies ist nicht vom Abklingen aufgrund eines Diffusionsprofils zu trennen. Dass in Probe A die Mischschicht auf einer ca. 4 nm dicken reinen Al_2O_3 -Schicht abgeschieden ist, zeigt sich nicht nur im leichten Anstieg der Al- Ionen nach 300 s, sondern auch im ersten Abfallen der Cl- Ionen, welches parallel zum Abklingen der titanhaltigen Ionen stattfindet. Gut zu sehen ist, dass das exponentielle Abklingen von TiO^- Ionen in der Al_2O_3 -Schicht eine leicht andere Steigung aufweist als im Silizium. Das Stagnieren der Cl- Ionen Detektionsrate in der Al_2O_3 -Schicht deutet drauf hin, dass zumindest Chlor von der Mischschicht in die Al_2O_3 -Schicht diffundiert ist. Ob eine Diffusion von Titan ebenfalls stattgefunden hat, ist fraglich. Sie lässt sich in diesen Messungen nicht vom Verschleppen durch die Ionenzerstäubung der Schicht unterscheiden.

5.3 Plasma ALD MoO_x Schichten

Metalloxide die hohe Austrittsarbeiten aufweisen eignen sich wie schon in Kapitel 2.2.4 beschrieben prinzipiell auf n-dotiertem Silizium als eine selektiven Kontakt für Löcher bildende Schicht und somit als alternative zum diffundierten Emittieren. Ähnlich wie bei (Halb)Leiter-Isolator-Halbleiter Strukturen [127] induziert der Austrittsunterschied von Metalloxidschicht und Silizium grenzflächen-nah eine Verarmung der Majoritäten im Silizium wodurch sich eine Raumladungszone ausbildet. Diese von außen induzierte Änderung der lokalen Ladungsträgerdichten bewirkt eine Ladungstrennung ähnlich einem Emitter der über einbringen von Dotierung eine Homo-p-n-Übergang im Silizium erzeugt. Als ein hierfür potentiell geeignetes Material wurde MoO_x schon früh (1980) von Shewchun [124] vorgeschlagen. Von Bataglia *et al.* wurde gezeigt das thermisch aufgedampftes MoO_x , mit seiner hohen Austrittsarbeit, einen selektiven Löcherkontakt zu Silizium bilden kann [8, 9] und p-dotierte a-Si:H Emitterschichten in Silizium basierten HIT-Zellen dadurch ersetzt werden können. Vorteilhaft an einem solchen Tausch ist die geringere Abschattung des Absorbers durch eine MoO_x -Schicht, die verglichen mit einer dotierten a-Si:H-Schicht transparent ist. Mit dem Ziel einen Abscheideprozess für MoO_x zu finden der solche Schichten auch gut konform auf stark strukturierte Siliziumoberflächen aufbringen kann, wurde hier ein neuer Plasma unterstützter ALD-Prozess zur MoO_x Abscheidung entwickelt. Diese Methode bringt den inhärenten Vorteil mit, dass der Transport der Vorläufersubstanzen zur Oberfläche und die Abscheidungsreaktion zeitlich getrennt sind und deshalb eine Transport bedingte lokale Verarmung der Vorläufersubstanzen bei sinnvoll gewählten Schrittdauern der Einzelschritte, anders als bei kontinuierlich ablaufenden Beschichtungsmethode, wie Aufdampfen, PECVD oder CVD, verhindert werden kann. In diesem Kapitel werden Auswirkungen von Prozessparameter der Abscheidung wie Dauer des Plasmaschrittes auf die Stöchiometrie der Schichten untersucht, genauso wie ihre Eignung zur selektive Löcherkontakt induzierenden Schicht in HIT ähnlichen Solarzellen.

5.3.1 TOF-SIMS-Messungen der MoO_x -Schichten

Um eine Vorstellung von der Schichtzusammensetzung von unterschiedlich abgeschieden MoO_x -Schichten zu erhalten, wurden an diesen Spektren mit einem Sekundärionenmassenspektrometer (TOF-SIMS-Messungen) (siehe auch 4.2.2) aufgenommen. Die vier untersuchten Proben sind eine dünne MoO_x -Schicht auf Silizium. Die Proben mit PE-ALD MoO_x sind mit den in Kapitel 3.1.4 vorgestellten PE-ALD-Prozessen mit Sauerstoffbeimischung im Spülschritt, nach dem Plasmaschritt abgeschieden. Die MoO_x Schichtdicke auf diesen Proben, die nach ihren PE-ALD-Prozessen benannt sind, beträgt für beide PE-ALD-Prozesse, die mit 2 s Sauerstoffplasma pro Zyklus hergestellt wurden

um die 20 nm. Die MoO_x-Schicht, die mit 1 s Sauerstoffplasma pro Zyklus abgeschieden wurde, ist halb so dick. Zum Vergleich wurde aus stöchiometrischen MoO₃ Pulver eine MoO_x-Schicht mit einer Schichtdicke um 10 nm thermisch aufgedampft [17] und untersucht. Alle Schichten wurden mit negativ geladenen Cäsium, Primärionen mit einer kinetischen Energie von 500 eV, zerstäubt. Die Spektren sind unter identischen Bedingungen aufgenommen. In Abb. 5.37 sind, die aus ihnen extrahierten, Detektionsraten verschiedener Ionen über die Rücksputterdauer aufgetragen. Bei allen aufgenommenen

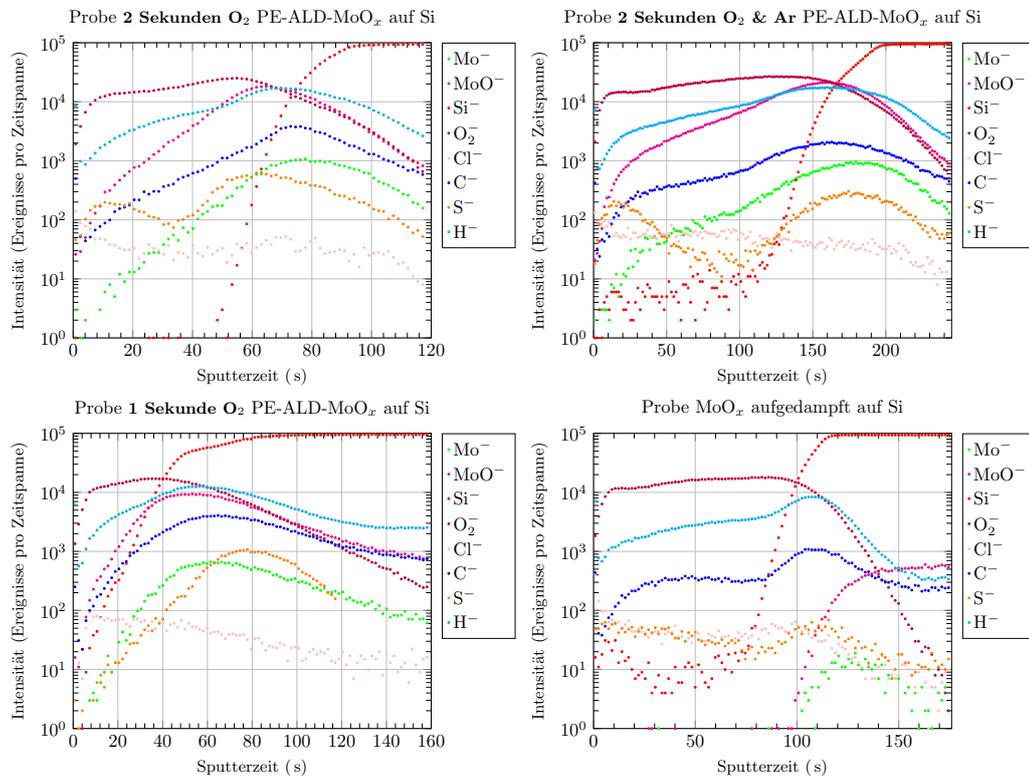


Abbildung 5.37: Sekundärionenmassenspektren aus TOF-SIMS-Messungen von, mit verschiedenen MoO_x-Prozessen hergestellten Schichten auf Silizium. Alle Spektren sind unter identischen Bedingungen aufgenommen. Die Detektionsraten verschiedener Ionen aus den Schichten sind über die Rücksputterdauern aufgetragen.

Spektren fällt auf, dass die molybdänhaltigen Ionen, Mo⁻ und MoO⁻, erst mit zunehmender Sputterzeit vermehrt aus dem Oxid gelöst und detektiert werden. Weshalb ihr Maximum nahe an, bzw. bei Mo⁻ hinter der Grenze zum Silizium liegt. Diese lässt sich bei allen Proben in der Nähe des Maximums der Kohlenstoffdetektionsrate verorten, die auf Oberflächenverunreinigung zurückgeführt werden kann. Vergleicht man die Zerstäubungsdauer, nach der dieses Maximum bei den unterschiedlichen Proben erreicht wird, erkennt man, dass die Sputtergeschwindigkeit bei den Schichten nicht identisch ist. Bei Probe **2 Sekunden O₂** ist es nach 73 s erreicht, während bei Probe **2 Sekunden O₂ & Ar** dieselbe Schichtdicke erst nach 165 s weitgehend zerstäubt ist. Im Vertrauen auf die gute Reproduzierbarkeit der Zerstäubungsbedingungen im Spektrometer deuten diese unterschiedliche Geschwindigkeiten auf Unterschiede in den Schichten hin. Am höchsten ist, mit einer Zerstäubungsgeschwindigkeit 16 nm/min, die der Probe **2 Sekunden O₂**. Auch die anderen PE-ALD abgeschiedenen Proben haben, verglichen mit der aufgedampften Probe 6 nm/min, höhere Rücksputterraten. Diese sind für Probe **1 Sekunde O₂** 9 nm/min und für Probe **2 Sekunden O₂ & Ar** 7 nm/min. Es kann davon ausgegangen werden, dass das Verhältnis Detektionsrate der molybdänhaltigen Ionen zu den O₂⁻ zu verschiedenen Sputterzeiten nicht direkt proportional zum Molybdän zu Sauerstoff Verhältnis in der Schicht selbst ist. Dies lässt sich darauf zurückzuführen, dass sich durch Ionenzerstäubung der Sauerstoff im Molybdänoxid deutlich leichter lösen lässt, als das Molybdän in der Schicht, weshalb

es sich mit zunehmender Dauer des Ionenbeschusses in der verbliebenen Schicht anreichert [83]. Dies erschwert es zusätzlich anhand der Messungen Rückschlüsse auf die Stöchiometrie der Proben zu ziehen.

Um dennoch einen recht einfachen qualitativen Vergleich zwischen den Schichten zu ermöglichen, wurde jeweils die bis zum Maximum MoO^- Ionen detektierten O_2^- Ionen aufintegriert und zu den bis dahin detektierten MoO^- ins Verhältnis gesetzt. Obgleich natürlich klar ist, dass dieser Wert nicht die Stöchiometrie der Schichten widerspiegelt, zeigt er deutlich qualitative Unterschiede in den aufgenommenen Schichtspektren auf. Von den PE-ALD abgeschiedenen Schichten zeigt die Probe **1 Sekunde O_2** mit einem O_2^- zu MoO^- Verhältnis von 24,2 einen recht hohen Wert, verglichen mit den Werten 3,6 und 2,9 der Proben **2 Sekunden O_2** und **2 Sekunden O_2 & Ar**. Dieses Verhältnis der thermisch aufgedampften Probe liegt mit 89,6 nochmal deutlich höher. Aufgrund des selektiven Sauerstoffsputterns im Molybdänoxid ist dieses Verhältnis für dünnere Schichten deutlich in Richtung der O_2^- Ionen verschoben. Ein belastbares Ergebnis dieses Spektrenvergleichs ist, dass sich der Kohlenstoffgehalt in den PE-ALD MoO_x -Schichten hauptsächlich von Grenzflächen nahem Kohlenstoff über Diffusion einstellt und nicht höher ist, als in der aufgedampften MoO_x -Schicht. Zudem konnte auf die Darstellung von stickstoffhaltigen Ionen in den Spektren verzichtet werden, da diese in den Spektren nicht nachweisbar sind.

Ein deutlicher Unterschied zwischen den Spektren, der mit PE-ALD abgeschiedenen und der thermisch aufgedampften Schicht, ist in der Schwefelionendetektionsrate feststellbar. Während erstere bei fast allen Proben sowohl grenz- und oberflächennah Maxima zeigen, ist die Schwefelionendetektionsrate in der aufgedampften Schicht deutlich geringer und die Maxima sind bei ihr nur sehr schwach ausgeprägt. Ihre Lage und die Tatsache, dass die verwendeten ALD-Vorläufersubstanzen den Herstellerangaben zufolge keinen Schwefel enthalten sollten, deuten darauf hin, dass es sich hierbei um eine geringe Kontamination an der Oberfläche und Oxid/Silizium-Grenzfläche der Proben handelt.

Da Rückschlüsse auf die Stöchiometrie anhand der TOF-SIMS-Messungen, nicht ohne weiteres möglich sind, wurden an den gleichen Proben mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (englisch: X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) XPS-Spektren aufgenommen.

5.3.2 XPS-Spektren der MoO_x -Schichten

In XPS-Spektren von MoO_x -Schichten lassen sich, wie in Kapitel 4.2.3 genauer erläutert, die Maxima im Spektrum anhand ihrer Bindungsenergien, den tiefen Elektronenzuständen ihrer Elemente zuordnen, und über relative Unterschiede der Flächen unter den jeweiligen Peaks Rückschlüsse auf die quantitative Zusammensetzung der Proben ziehen.

Alle aufgenommenen Spektren der MoO_x -Schichten zeigen, neben kleinen Kohlenstoffpeaks, die von Verunreinigungen der Oberfläche herrühren, Peaks die sich Sauerstoff und Molybdän zuordnen lassen (vgl. z.B. Abb. 5.38 und Abb. 5.39). Anders als in den ToF-SIMS-Messungen dieser Schichten, sind keine schwefeltypische Peaks in den aufgenommenen XPS-Spektren sichtbar.

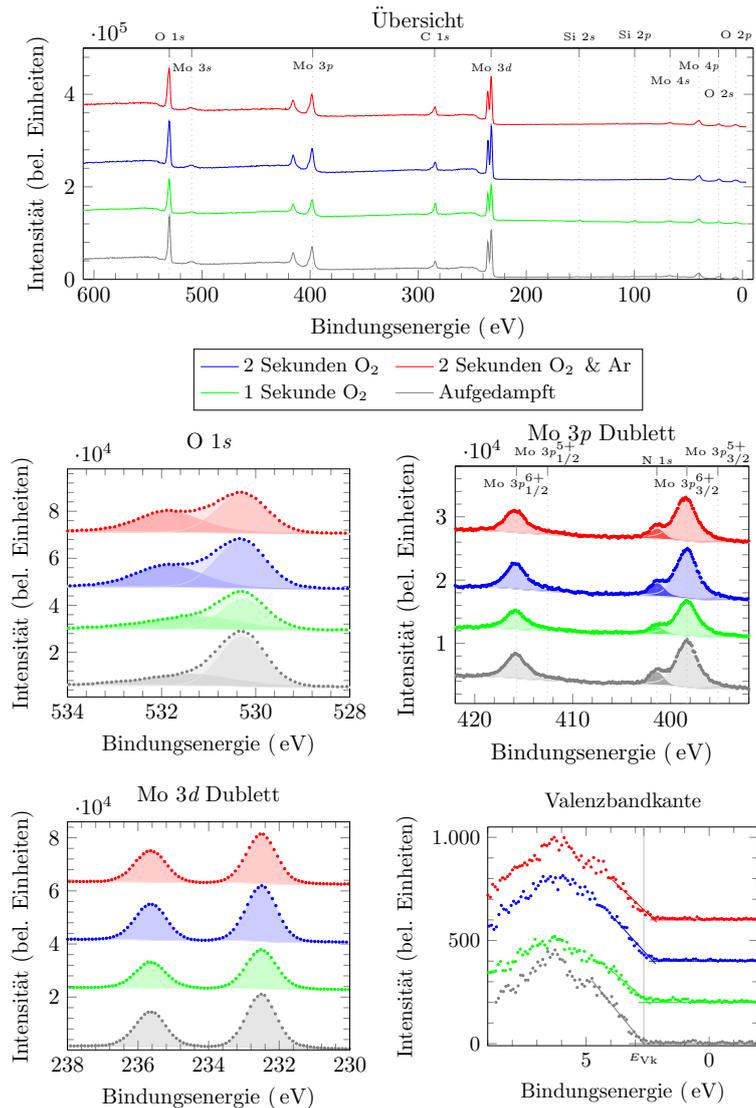
Die Spektren aller nicht mit Ionenbeschuss abgedünnten Schichten sind in den Bereichen der Molybdänpeaks vor allem dann sehr ähnlich, wenn im PE-ALD-Prozess eine Beimischung von Sauerstoff im Spülschritt nach dem Plasmaschritt erfolgte. Dies sieht man deutlich in den Detailspektren des $\text{Mo } 3d$ Dubletts und des $\text{Mo } 3p$ Dubletts in Abb. 5.38. Im Bereich des $\text{Mo } 3p$ Dubletts ist diesem bei allen Schichten ein zusätzlicher Peak um 401,4 eV überlappt, der sich dem $\text{N } 1s$ Zustand zuordnen lässt [103]. In den unterschiedlich hergestellten Schichten ist der anhand des $\text{N } 1s$ Peaks abgeschätzte Stickstoffgehalt mit unter 11% gering. Er variiert leicht zwischen den Schichten und ist in den ALD-Schichten aber nicht höher als in der aufgedampften Schicht (vgl. Tabelle 5.1). Es ist wahrscheinlich, dass es sich, ähnlich wie beim Kohlenstoffpeak, hierbei um sehr oberflächennahen Stickstoff handelt,

Tabelle 5.1: Schichtzusammensetzungen der mit verschiedenen MoO_x-Prozessen hergestellten Schichten. Alle PE-ALD-Schichten, außer der **2 Sekunden O₂ & Ar** Probe, sind mit Sauerstoffbeimischung im Spülschritt, nach dem Plasmaschritt hergestellt. Die Ergebnisse der XPS-Spektren von gleichen Proben mit unterschiedlicher Energieauflösung an verschiedenen Teilbereichen variieren, wegen der nicht optimalen Spektrometereichung. In Abb. 5.38 sind die hier ausgewerteten Spektren gezeigt.

Probe	Ausgewertete Spektren	x aus MoO _{x}	N (at.%)
2 Sekunden O₂	Detail: O 1s, Mo 3p	2,8	10,3
2 Sekunden O₂ & Ar	Detail: O 1s, Mo 3p	2,7	8,0
1 Sekunde O₂	Detail: O 1s, Mo 3p	2,5	6,7
Aufgedampft	Detail: O 1s, Mo 3p	2,5	9,2
2 Sekunden O₂	Detail: O 1s, Mo 3d	4,6	
2 Sekunden O₂ & Ar	Detail: O 1s, Mo 3d	4,6	
1 Sekunde O₂	Detail: O 1s, Mo 3d	4,4	
Aufgedampft	Detail: O 1s, Mo 3d	4,2	
2 Sekunden O₂	Übersicht: O 1s, Mo 3d	3,3	
2 Sekunden O₂ & Ar	Übersicht: O 1s, Mo 3d	3,4	
1 Sekunde O₂	Übersicht: O 1s, Mo 3d	3,4	
Aufgedampft	Übersicht: O 1s, Mo 3d	3,1	

der nach der Abscheidung von den Schichten adsorbiert wurde.

Die Detailspektren des Mo 3p Dubletts zeigen schwach, aber deutlicher als die des Mo 3d Dubletts, einen zweiten zu niedrigeren Bindungsenergien verschobenes Dublett, das dem Zustand mit Oxidationszahl 5 zugeordnet werden kann. Die unterschiedliche Ausprägung der Peaks mit niedriger Oxidationszahl in beiden Teilbereichen des Spektrums, sowie ihre geringe Ausprägung deuten darauf hin, dass sie durch die Röntgenbestrahlung der Proben während der Spektrenaufnahme entstanden sind. Beide Detail-Spektren wurden an der gleichen Stelle der Proben hintereinander aufgenommen. Das MoO_x sich schon durch Röntgenbestrahlung während einer XPS-Messung leicht reduzieren lässt, wurde auch von Baltrusaitis *et al.* [6] beobachtet und berichtet. Alle MoO_x-Spektren zeigen Maxima um 232,5 eV und 235,6 eV, die den Zuständen Mo 3d_{5/2}⁶⁺ und Mo 3d_{3/2}⁶⁺ zuzuordnen sind. Ihre Lage ist in guter Übereinstimmung mit bekannten Literaturwerten von Molybdän mit der Oxidationszahl 6+, die für Mo 3d_{5/2}⁶⁺ bei 232,3 - 232,6 eV und für Mo 3d_{3/2}⁶⁺ bei 235,4 - 235,7 eV verortet wird [6, 15, 22, 33, 45]. Manche MoO_x-Spektren, wie z.B. auch die Spektren von mit Argonionen ausgedünnte Schichten, zeigen, neben dem Mo 3d⁶⁺, zudem Dubletts bei niedrigeren Bindungsenergien, die niedrigeren Oxidationszahlen zuordenbar sind. Berücksichtigt wurden hier der Mo 3d_{5/2}⁵⁺ bei 231,4 eV, gegebenenfalls der Mo 3d_{5/2}⁴⁺ bei 229,6-230,0 eV. Wenn sie einen bemerkbaren Beitrag zum Spektrum liefern, sind, sie in den Abbildungen mit eingezeichnet. Deutliche Unterschiede lassen sich auch in den Spektren im Energiebereich des O 1s Peaks erkennen (vgl. Abb. 5.38 unten). Während alle diese Messungen um 530,3 eV ein für O 1s charakteristischen Peak zeigen, ist zudem in allen Spektren, unterschiedlich stark ausgeprägt, ein zweiter Peak bei etwas höheren Bindungsenergien erkennbar. Im Spektrum der MoO_xSchicht, die mit dem **1 Sekunde O₂** PE-ALD-Prozess abgeschieden wurde, ist dieser bei 531,3 eV gelegen und deutlich schwächer ausgeprägt, verglichen mit den Schichten, die mit den **2 Sekunden O₂** PE-ALD-Prozessen abgeschieden wurden. Bei letzteren ist der Peak zu höheren Bindungsenergien auf 531,8 eV verschoben. Am wenigsten stark ausgeprägt ist er im Spektrum der thermisch aufgedampften Schicht. In diesem liegt sein Maximum beinahe auf derselben Energie wie bei der **1 Sekunde O₂** Probe. In XPS-Spektren von Molybdänoxid sind von Choi und Co-Autoren [22] sehr ähnliche Peaks im selben Energiebereich beobachtet worden. Diese können durch stark adsorbiertem Sauerstoff in Form von O⁻, HO⁻ oder H₂O verursacht sein. Obgleich nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann, dass unterschiedliche Wassermengen aus der Luft auf die Schichten gelangt sind und die-


Abbildung 5.38:

XPS-Spektren der mit unterschiedlich MoO_x-Prozessen hergestellten Schichten. Bei fast allen hier gezeigten Spektren von PE-ALD abgeschiedenen Schichten ist im Spülschritt nach dem Plasmaschritt Sauerstoff beigemischt, bei der **2 Sekunden O₂ & Ar** Probe nicht. Oben: Übersichts-Spektren mit Peakzuordnung auf der oberen Energieachse. Mitte: Mit höherer Energieauflösung aufgenommene Detailspektren in den Bereichen des O 1s Zustandes, des Mo 3p Dubletts. Unten Detailspektren des Mo 3d Dubletts und der Valenzbandkante. Im Bereich des Mo 3p Dubletts ist auch ein der N 1s Peak sichtbar.

se Unterschiede in den Peaks verursachen, ist dies eher unwahrscheinlich. Alle mit PE-ALD-Schichten hergestellten Proben, deren Spektren in Abb. 5.38 gezeigt sind, wurden direkt nacheinander abgeschieden und gleichzeitig in das Röntgenspektrometer eingeschleust, sodass sie derselben Atmosphäre beinahe für dieselbe Dauer ausgesetzt waren. Einzig die thermisch aufgedampfte Probe, bei der dieser Peak am schwächsten ausgeprägt ist, war deutlich länger, mehrere Tage, der Umgebungsatmosphäre ausgesetzt. Viel wahrscheinlicher ist deshalb, dass die Unterschiede im Signal des stärker gebundenen Sauerstoffs auf die unterschiedlichen Abscheidungsprozesse der Schichten zurückzuführen sind.

Tabelle 5.2: Schichtzusammensetzungen der mit verschiedenen PE-ALD - MoO_x-Prozessen hergestellten Schichten, bei denen im Spülschritt nach dem Plasma-Schritt kein Sauerstoff zugemischt wurde. Die Ergebnisse der XPS-Spektren von gleichen Proben mit unterschiedlicher Energieauflösung an verschiedenen Teilbereichen unterscheiden sich, wegen der nicht optimalen Spektrometereichung.

Probe	Ausgewertete Spektren	x aus MoO _{x}
6 Sekunden O₂	Detail: O 1s, Mo 3d	3,0
2 Sekunden O₂	Detail: O 1s, Mo 3d	3,1
1 Sekunde O₂	Detail: O 1s, Mo 3d	3,5
6 Sekunden O₂	Übersicht: O 1s, Mo 3d	2,2
2 Sekunden O₂	Übersicht: O 1s, Mo 3d	2,4
1 Sekunde O₂	Übersicht: O 1s, Mo 3d	2,5

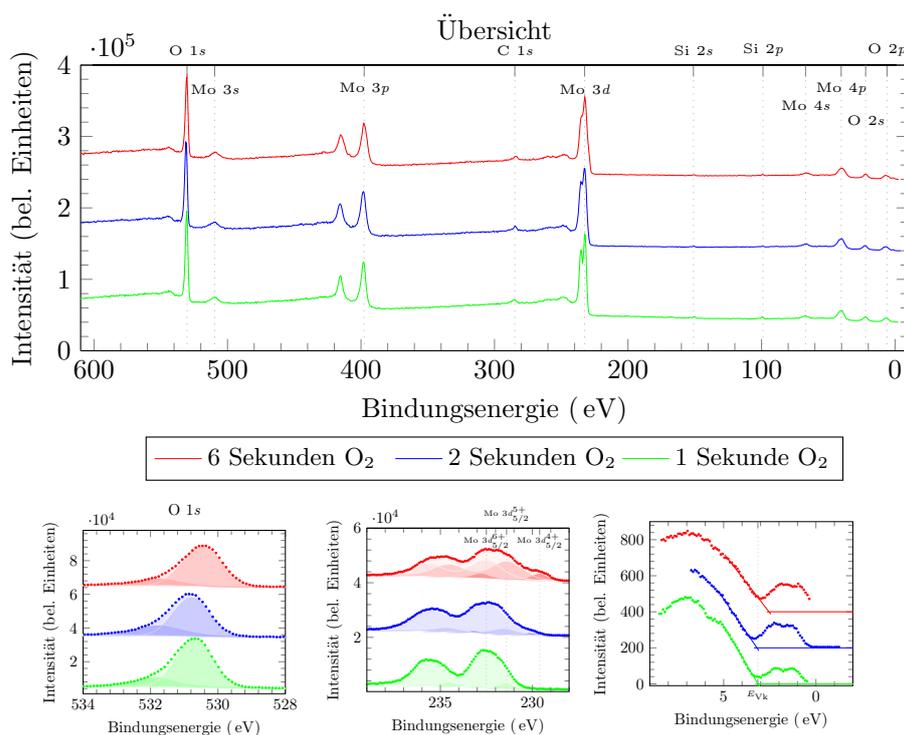


Abbildung 5.39: XPS-Spektren der mit verschiedenen PE-ALD-MoO_x-Prozessen hergestellten Schichten, bei denen im Spülschritt nach dem Plasma-Schritt kein Sauerstoff zugemischt wurde. Oben: Übersichts-Spektren mit Peakzuordnung auf der oberen Energieachse. Unten: mit höherer Energieauflösung aufgenommene Detailspektren in den Bereichen des O 1s Zustandes, des Mo 3d Dubletts sowie der Valenzbandkante.

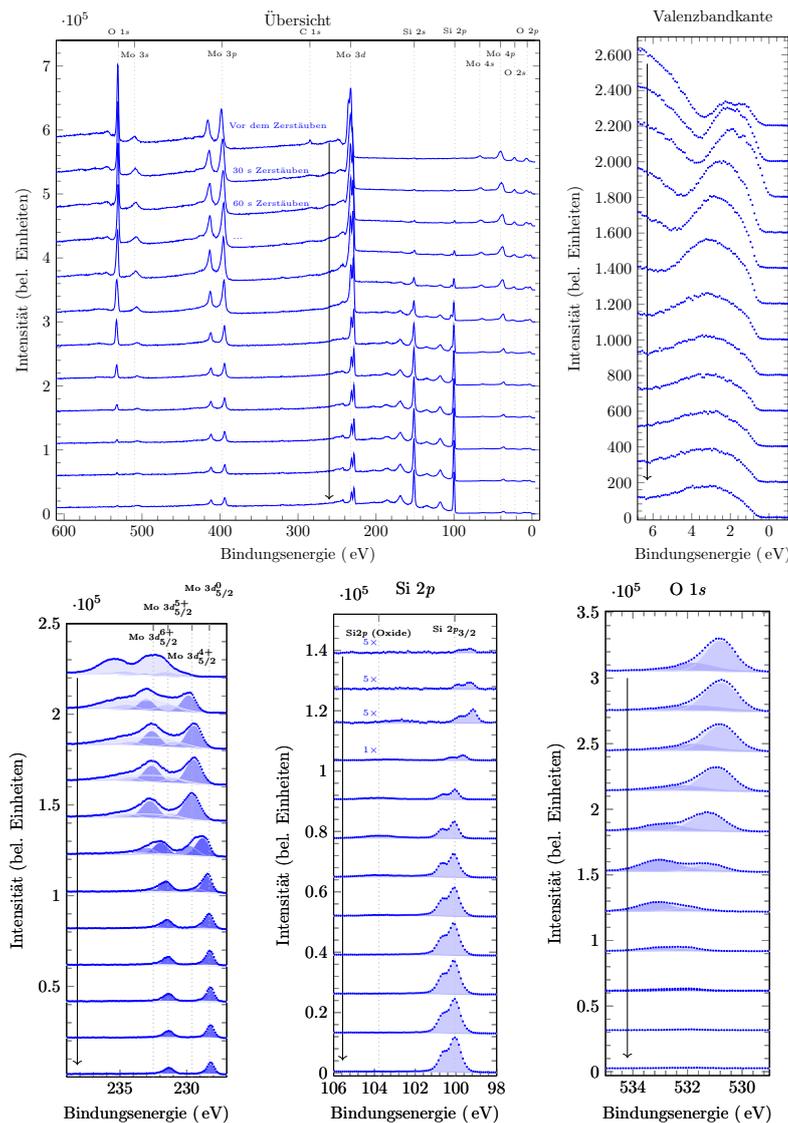
Wie in Kapitel 4.2.3 erwähnt, wird zur Stöchiometriebestimmung die Fläche unter den jeweiligen Peaks mit der vom Hersteller des Spektrometers geeichten und mit dem jeweiligen Spektrum mit abgespeicherten, Transmissionsfunktion gewichtet. Die unterschiedlichen Ergebnisse der Stöchiometriebestimmung aus unterschiedlichen Teilspektren sind für die untersuchten Proben in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Sie geben einen gewissen Aufschluss über die Genauigkeit der quantitativen Ergebnisse, die wesentlich von der Qualität der Eichung, der Korrekturfunktion des Spektrometers unter den jeweiligen Aufnahmebedingungen abhängig sind. Andere Unsicherheiten, die durch die Wahl eines passenden Untergrundes und den gewählten Integrationsbereich zustande kommen, haben verglichen damit einen vernachlässigbar kleinen Einfluss. Da unbekannt ist, in welchem Energiebereich und für welche Aufnahmebedingungen die Korrekturfunktion am besten geeicht ist, sollte das qualitative Ergebnis, das unabhängig vom betrachteten Spektrum weitgehend identisch ist, festgehalten werden.

Die mit PE-ALD abgeschiedenen Schichten mit dem 2 Sekunden Sauerstoffplasmaschritt im Prozess beinhalten mehr Sauerstoff, als die PE-ALD Schicht mit den kürzeren Sauerstoffplasma Schritt oder die aufgedampfte Schicht, wenn im Spülschritt nach dem Plasmaschritt Sauerstoff, wie in Kapitel 3.1.4 erläutert, zugemischt wird. Wird auf die Beimischung von Sauerstoff im Spülschritt nach

dem Plasmaschritt verzichtet, reduziert dies die Sauerstoffkonzentration in den PE-ALD-Schichten deutlich. Nur die Schicht des **2 Sekunden O₂ & Ar** Prozesses zeigt ohne diese Beimischung eine hohe Sauerstoffkonzentration. Die Ergebnisse der Stöchiometriebestimmung anhand des Mo 3 *d* und des O 1 *s* in Tabelle 5.2 und Tabelle 5.1 belegen dies. Anders, als bei den Prozessen mit Beimischung von Sauerstoff im Spülschritt, zeigt der Prozess mit kürzestem Sauerstoffplasmaschritt eine etwas höhere Sauerstoffkonzentration, als Prozesse mit deutlich längerem Plasmaschritt. Der Unterschied in der Stöchiometrie zwischen den Proben mit **2 Sekunden O₂** und **6 Sekunden O₂** ist bei diesen Schichten gering. Betrachtet man die Detailspektren des Mo 3 *d* dieser Prozesse ohne Sauerstoffbeimischung im Spülschritt, bei denen kein Argonplasmaschritt eingefügt ist, in Abb. 5.39, sieht man deutlich mit länger andauerndem Plasmaschritt weisen die Spektren zunehmend Anteile an niedrigeren Oxidationsstufen des Mo 3 *d* auf. Diese Zunahme geht mit abnehmendem Sauerstoffanteil in den Schichten einher. Zudem ist auffällig, dass sich hinter der Valenzbandkante, die an der Flanke des O 2 *p* bestimmbar ist, Interbandzustände zeigen. Diese gehören, Greiner *et al.* [45] folgend, zu Zuständen des Mo 4 *d*, die auftreten, wenn vermehrt Mo⁵⁺ Kationen oder Sauerstofffehlstellen im Material enthalten sind. Beachtenswert ist, dass in den XPS-Spektren der Schichten mit Sauerstoffbeimischung im Spülschritt nach dem Plasmaschritt diese Interbandpeaks nicht erkennbar sind (vg. Detailspektren der Valenzbandkanten in Abb. 5.38 und Abb. 5.39).

Die Schichten ohne Sauerstoffbeimischung im Spülschritt nach dem Plasmaschritt wurden schrittweise verdünnt, indem eine Fläche von $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$ für jeweils 30 s mit positiv geladenen Argon Ionen beschossen wurde. Der Extraktionsstrom der Ionen, die auf 500 eV beschleunigt sind, betrug hierbei auf dieser Fläche 150 μA . Die Tiefenprofile der Schichtzusammensetzung werden anhand der so aufgenommenen XPS-Spektren aus dem beschossenen Bereich erstellt. In Abb. 5.40 sind die, durch die schrittweise Ausdünnung induzierten, Veränderungen im XPS-Spektrum sichtbar. Die Intensität der Molybdän Peaks reduziert sich und sie verschieben sich mit zunehmender Anzahl der Zerstäubungsschritte hin zu niedrigen Bindungsenergien. Noch deutlicher zeigt sich diese im Detailspektrum des Mo 3 *d* Peaks. Mit der fortschreitenden Reduktion des Oxids geht eine Zunahme von Molybdänzuständen niedriger Oxidationsstufen einher. Der O 1 *s* Peak nimmt aus demselben Grund mit zunehmender Anzahl der Zerstäubungsschritte ab. Nach sieben Zerstäubungsschritten, nach 210 s Ionenbeschuss, ist er kaum noch zu sehen. Es fällt auf, dass der schwächer gebundene Sauerstoff im fünften Zerstäubungsschritt am deutlichsten an Intensität verliert. Parallel dazu ist nach diesem fünften Schritt neben dem Si 2 *p* Peak, der bei höheren Bindungsenergien verschobene Peak, der von an Sauerstoff stärker gebundenem Silizium herrührt, am stärksten ausgeprägt. Nach dem sechsten Zerstäubungsschritt sind im Mo 3 *d* Detailspektrum kaum noch Anteile von höheren Oxidationsstufen enthalten. Die noch sehr lange sichtbaren Mo 3 *d* Anteile können den Metallresten zugeschrieben werden, die vom Ionenstrahl durch das Silizium verschleppt werden. Auch das Spektrum der Valenzbandkante wird durch die ersten sechs Zerstäubungsschritte verändert. Ziemlich gut lässt sich im Detailspektrum des Valenzbandes erkennen, wie die Flanke O 2 *p* Peaks mit der Anzahl der Schritte abnimmt, während im ersten und zweiten Schritt das Signal aus Zuständen bei niedrigen Bindungsenergien zunimmt, um danach wieder abzunehmen. Nach dem sechsten Schritt scheint das Silizium erreicht. Es verändert sich generell nur noch wenig im Spektrum. All dies deutet insgesamt darauf hin, dass nach 150 s Ionenbeschuss die Grenzfläche zum Silizium mit ihrer nativen Oxidschicht weitgehend erreicht ist.

Neben dem Befund, dass sich durch Argonionenbeschuss diese Schichten reduzieren lassen, zeigen die Übersichtsspektren in Abb. 5.40, wie schon die TOF-SIMS-Messungen der anderen Schichten, dass der Kohlenstoff eine oberflächennahe Verunreinigung ist, weil sein Peak schon nach dem ersten Zerstäubungsschritt nicht mehr auffindbar ist. Werden nachdem in Kapitel 4.2.3 erläuterten Verfahren

**Abbildung 5.40:**

Durch schrittweise Ausdünnung induzierte Veränderungen in den XPS-Spektren der Probe **2 Sekunden O₂**, die ohne Sauerstoffbeimischung im Spülschritt nach dem Plasmaschritt abgeschlossen ist. Neben dem XPS-Übersichtsspektrum sind Detailspektren der Valenzbandkante, des Mo 3 *d* Peaks, des O 1 *s* sowie des Si 2 *p* Peaks abgebildet. Mit zunehmender Dauer des Ionenbeschusses der Probe wird zunehmend die Reduzierung der MoO_x-Schicht sichtbar.

zur Bestimmung der Schichtzusammensetzung Spektren der zerstäubten Schichten ausgewertet, kann der Konzentrationsverlauf der Schichten über die Zerstäubungsdauer aufgezeichnet werden. In Abb. 5.41 erkennt man nochmal deutlich, dass die Zerstäubungsrate von Sauerstoff deutlich größer ist als die von Molybdän in den Schichten. Was die Anreicherung der Molybdänkonzentration nach den ersten Zerstäubungsschritten erklärt. Erst wenn merklich das Silizium des Substrates mitgemessen wird, nimmt auch der Molybdänanteil in den Spektren langsam ab. Deshalb ist es bei so gemessenen tiefaufgelösten Schichtzusammensetzungen schwer möglich zwischen dem Einfluss der Zerstäubung erzeugten und einem vielleicht schon ursprünglich vorhandenen Gradienten innerhalb der Schichten zu unterscheiden.

Wie schon bei den TOF-SIMS-Messungen von MoO_x-Schichten lassen sich durch Beschuss mit geladenen Ionen, hier Argonkationen, die Schichten effizient reduzieren. Ähnliche Beobachtungen sind neben Molybdänoxid auch für andere Metalloxide gemacht worden [83]. Aus diesem Grund ist die Zusammensetzung der Spektren von MoO_x-Schichten, die nicht durch Ionenbeschuss abgedünnt wurden, am besten für Vergleiche geeignet. Weshalb im Folgenden solche XPS-Spektren von unterschiedlich dick abgeschiedenen MoO_x-Schichten desselben Prozesses näher betrachtet werden.

In Abb. 5.42 ist das Übersichtsspektrum sowie Detailspektren einer 10 nm Molybdänoxidschicht ge-

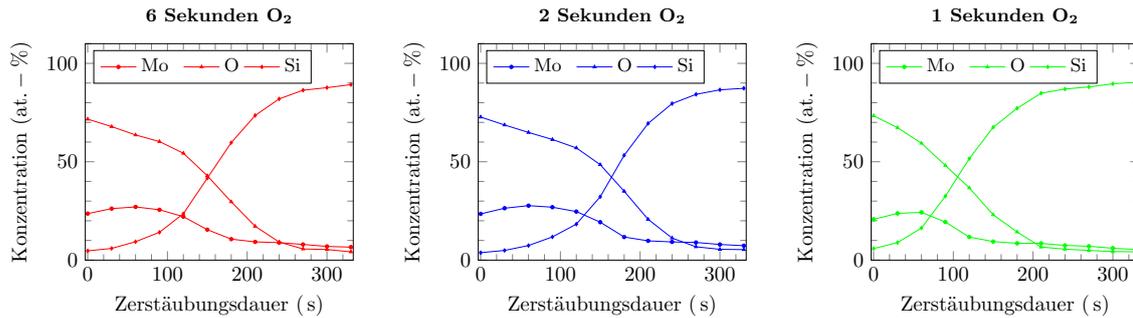


Abbildung 5.41: Konzentrationsverlauf der Schichten ohne Sauerstoffbeimischung im Spülschritt aufgetragen über der Zerstäubungsdauer. Es wurden hierzu die jeweiligen Detailspektren mit dem Kapitel 4.2.3 erläuterten Verfahren zur Bestimmung der Schichtzusammensetzung ausgewertet. Die Schichten mit langem Sauerstoffplasma-schritt sind 10- 11 nm dicker als die Schicht mit kurzem Plasmaschritt die nur 7-8 nm dick ist.

zeigt. Die Schicht ist mit dem **2 Sekunden O₂** PE-ALD-Prozess mit Sauerstoffbeimischung im Spülschritt, nach dem Plasmaschritt, auf einer Siliziumscheibe abgeschieden. Auf dieser befand sich schon vor dem Abscheiden der Molybdänoxidschicht eine dünne intrinsische, amorphe PECVD Siliziumschicht (2-4 nm dicke (i) a-Si:H-Schicht). In den Spektren dieser Probe sind wegen der hinreichenden Dicke des Molybdänoxids keine Silizium Peaks sichtbar. Der aus den Detailspektren abgelesene Abstand zwischen Valenzbandkante und Mo $3d_{5/2}^{6+}$ beträgt 229,28 eV, der zum Mo $3p_{3/2}^{6+}$ beträgt 395,08 eV.

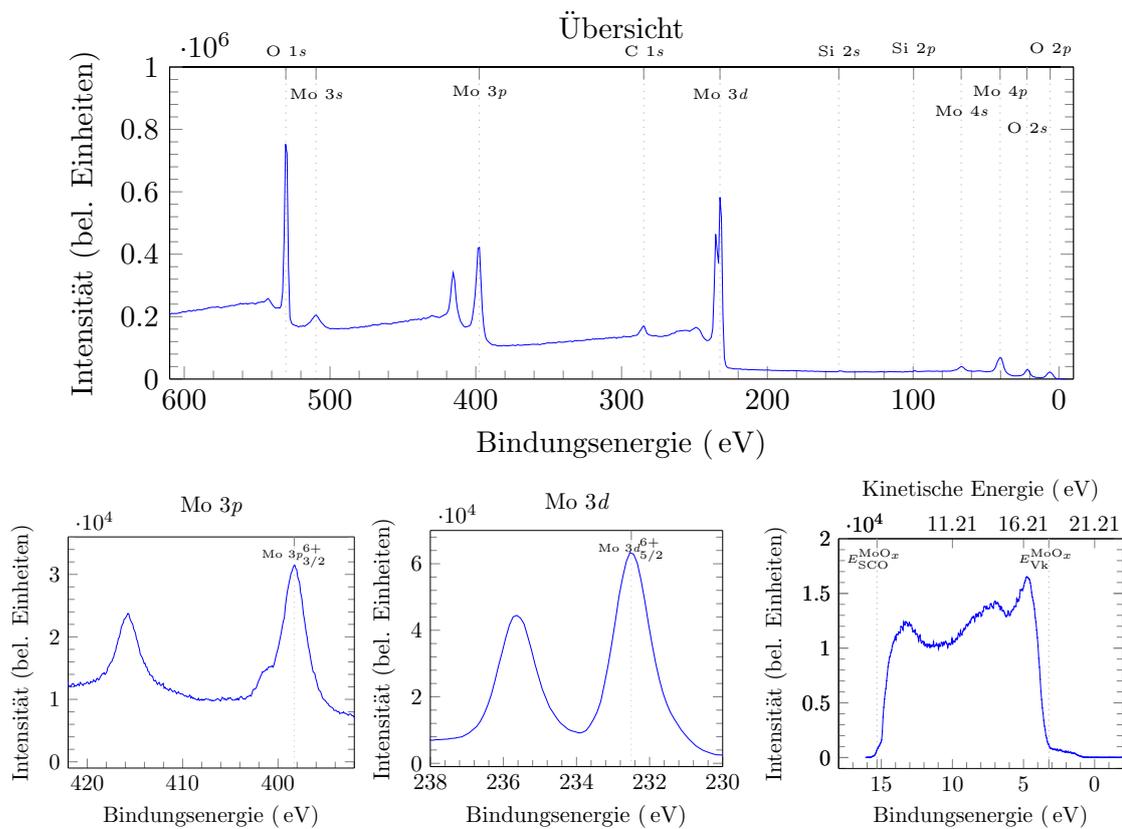


Abbildung 5.42: XPS-Spektren einer 155 Zyklen dicken MoO_x-Schichten. Oben: Übersichtsspektren mit Peakzuordnung. Unten: mit höherer Energieauflösung aufgenommene Detailspektren in den Bereichen des Mo3 *p* Dubletts, des Mo3 *d* Dubletts, sowie das UPS-Spektrum vom Valenzband.

Das Übersichtsspektrum und die Detailspektren einer 5 nm Dicken Molybdänoxidschicht, mit dem-

selben PE-ALD-Prozess auf demselben Substrat abgeschieden, zeigen Silizium Peaks, die von der a-Si:H-Schicht und dem kristallinen Silizium herkommen (vgl. Abb. 5.43). Zudem zeigt sich im Detailspektrum neben den Si 2*p*- Peaks um 102,5 eV ein Peak, der sich SiO₂ zuschreiben lässt. Dies zeigt, dass Silizium an der Grenzfläche zum MoO_x hin oxidiert ist. Nichtsdesto trotz kann aus diesen Detailspektren zwischen dem Mo 3*d*_{5/2}⁶⁺ und dem Si 2*p*_{3/2} ein Abstand von 133,61 eV abgelesen werden. Der Abstand zwischen Mo 3*p*_{3/2}⁶⁺ und Si 2*p*_{3/2} ist 299,44 eV

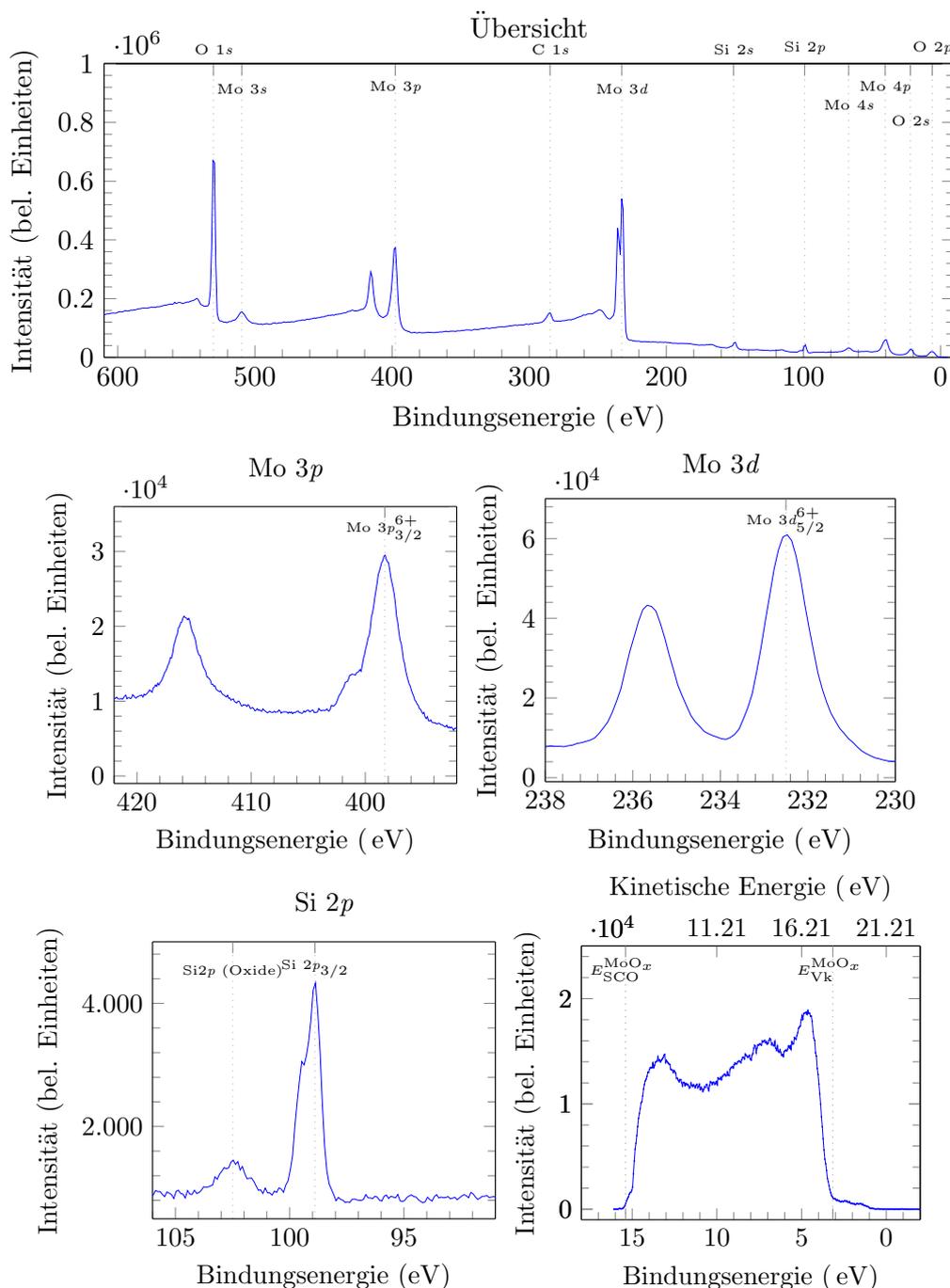


Abbildung 5.43: XPS-Spektren einer 78 Zyklen dicken MoO_x-Schicht. Oben: Übersichtsspektren mit Peakzuordnung, Mitte: mit höherer Energieauflösung aufgenommene Detailspektren in den Bereichen des Mo3 *p* Dubletts, des Mo3 *d* Dubletts. Unten: Detailspektren des Si2 *p* Dubletts sowie das UPS-Spektrum vom Valenzband.

Das Übersichtsspektrum und die Detailspektren des verwendeten Substrats sind in Abb. 5.44 gezeigt. Auch diese Probe zeigt neben den Si 2*p*- Peaks einen deutlichen SiO₂ Peak. Der Abstand zwischen

der Valenzbandkante, der an oxidierten a-Si:H Schicht und dem Si $2p_{3/2}$ Peak beträgt 93,81 eV.

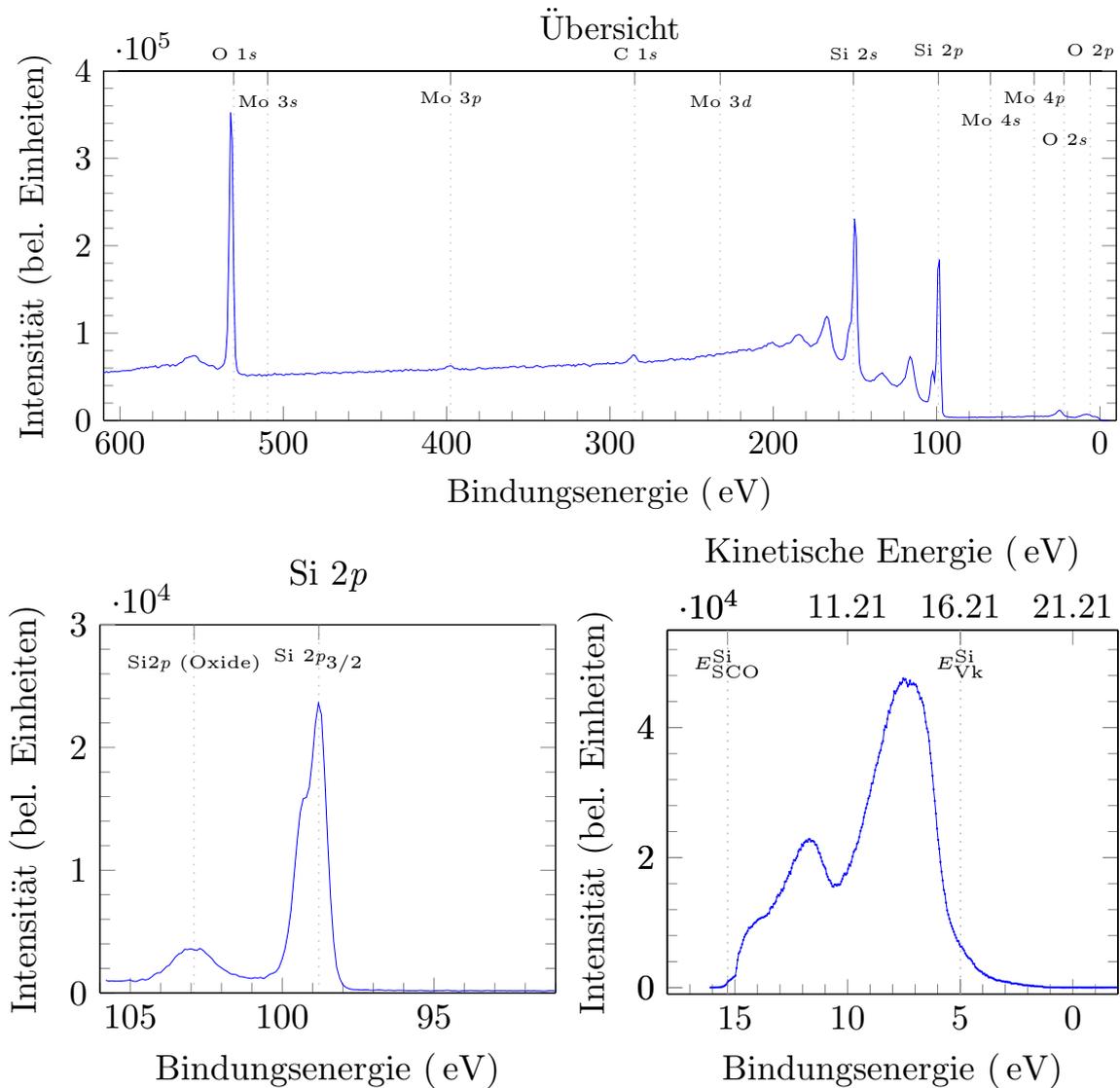


Abbildung 5.44: XPS-Spektren des verwendeten Siliziumsubstrates. Oben: Übersichts-Spektren mit Peakzuordnung. Unten: mit höherer Energieauflösung aufgenommene Detailspektren in den Bereichen des Si2 p Dubletts sowie das UPS-Spektrum vom Valenzband.

Mit einer von Kraut *et al.* [72] vorgeschlagenen Methode, die berücksichtigt, dass durch elektrische Felder die Peaks aller Zustände in der Probe mit einem ähnlichen Abstand zur Probenoberfläche, um näherungsweise den gleich Betrag verschoben werden, kann der Valenzbandoffset ΔE_V zwischen Molybdänoxid und Silizium mit,

$$\Delta E_V = (E_{Z_1}^{\text{Si}} - E_{\text{V}_k}^{\text{Si}}) - (E_{Z_2}^{\text{MoO}_x} - E_{\text{V}_k}^{\text{MoO}_x}) - \Delta E_{Z_{1,2}} \quad (5.1)$$

bestimmt werden. Wobei $(E_{Z_i}^{\text{hM}} - E_{\text{V}_k}^{\text{hM}})$ den Abstand eines tiefen Zustandes Z_i zur Valenzbandkante im hinreichend homogenen Material (hM) bezeichnet. $\Delta E_{Z_{1,2}} = E_{Z_1} - E_{Z_2}$ ist der Abstand zwischen diesen beiden tiefen Zuständen im gleichen Spektrum gemessen. Hinreichend homogen meint hier im Bereich von mehreren freien Weglängen der Elektronen im jeweiligen Material. Die energetische Lage des Si $2p_{3/2}$ relativ zur Valenzbandkante in natürlich auf oxidiertem amorphem Silizium lässt sich nicht gut bestimmen, da dieses Material im Bereich aus dem die detektieren Elektronen stammen nicht hinreichend homogen ist. An Stelle des Wertes kann aber der Abstand zwischen Si $2p_{3/2}$ Valenzbandkante

der a-Si:H-Schicht mit 98,6 eV geschätzt werden. Dieser Schätzwert basiert auf der Annahme, dass die von Korte *et al.* [71] vermessene, nicht oxidierte intrinsische PECVD a-Si:H-Schicht, sich nicht von der intrinsischen PECVD a-Si:H-Schicht auf den hier genutzten Substraten unterscheidet. Mit diesem Wert errechnet sich mit Gl. (5.1) ein Valenzbandoffset zwischen MoO_x-Schicht und a-Si:H-Schicht von $2,9 \pm 0,2$ eV. Der Unterschied, der durch die Wahl des tiefen Zustandes im MoO_x verursacht werden kann, ist klein (2,96 eV bzw. 2,93 eV bei Verwendung der Mo 3*p* Peaks). Er ist deutlich kleiner als die Genauigkeit der Methode insgesamt. Diese ist von dem Fehler, mit dem die energetische Lage der Valenzbandkante bestimmt werden kann, limitiert. Für die verwendete Methode der Bandkantenbestimmung über lineare Regression an einem passend gewählten Wertebereich wird ein Fehler von $\pm 0,2$ eV geschätzt. Die Fehler bei der Bestimmung der Lage der Maxima sind eine Größenordnung kleiner und werden vernachlässigt. Ignoriert man die Inhomogenität des oxidierten amorphen Siliziums und verwendet trotzdem den in Abb. 5.44 abgelesenen Wert, so errechnet sich ein Valenzbandoffset zwischen MoO_x-Schicht und oxidiertem a-Si:H-Schicht von $-1,8 \pm 0,2$ eV.

Wie aus den Detailspektren des Mo 3*d* und des Si 2*p* Dubletts in Abb. 5.45 ersichtlich, zeigt sich keine signifikante Dickenabhängigkeit des Abstands zwischen Mo 3*d*_{5/2}⁶⁺ und dem Si 2*p*_{3/2}. In den Detailspektren von unterschiedlich dünnen MoO_x-Schichten desselben ALD-Prozesses erkennt man, wie der Si 2*p* sowie der versetzte Si 2*p* (Oxide) Peak, mit dünner werdender MoO_x-Schicht zunimmt. Mehr von den im Silizium erzeugten Photoelektronen gelangen, ohne ihre kinetische Energie über Stöße in der MoO_x-Schicht zu verlieren, in den Detektor. Dasselbe Phänomen erklärt auch, warum mit zunehmender Dicke der MoO_x-Schicht das Flächenverhältnis der zu niedrigeren Bindungsenergien verschobenen Mo 3*d*_{5/2}⁵⁺ Peaks zu den Mo 3*d*_{5/2}⁶⁺ Peaks kontinuierlich von 26,5 % bei der 10 Zyklen (0,6 nm) dicken Schicht auf von 12,8 % bei der 78 Zyklen (5 nm) abnimmt. Dies ist ein sicheres Indiz dafür, dass zur Grenzfläche zum Silizium hin Molybdänzustände mit niedriger Oxidationszahl in den Schichten zunehmen.

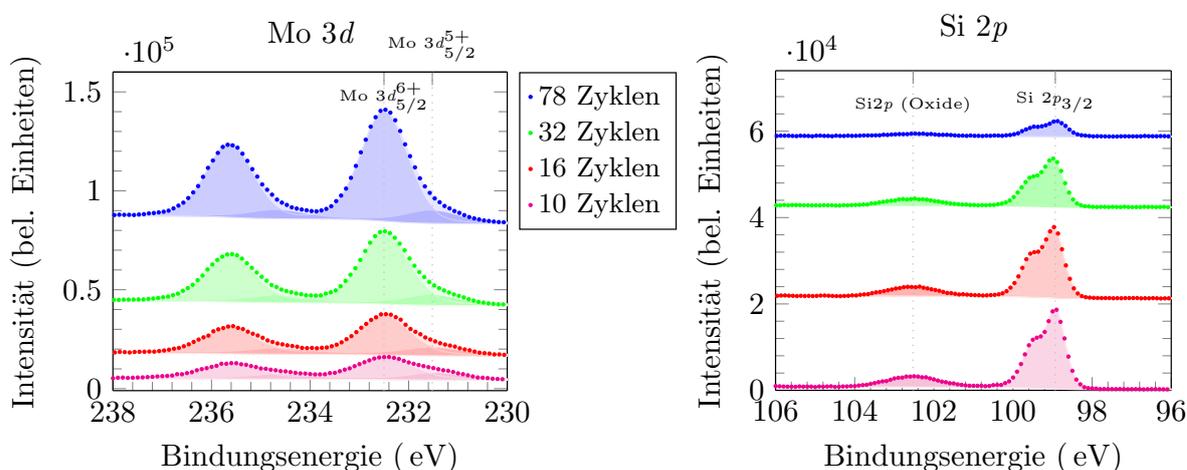


Abbildung 5.45: XPS-Detailspektren in den Bereichen des Mo 3*d* sowie des Si 2*p* Dubletts für unterschiedlich dicke, mit dem 2 Sekunde O₂ PE-ALD-Prozess abgeschiedene, MoO_x-Schichten .

In den UPS-Spektren lässt sich neben der Valenzbandkante auch eine Kante bei hohen Bindungsenergien, niedrigen kinetischen Energien der Sekundärelektronen ausmachen. Diese Sekundärelektronenkante (englisch: secondary electron cutoff, SECO) gibt die kinetische Energie der langsamsten Sekundärelektronen der Probe an. Theoretisch entspricht ihre Lage auf der kinetischen Energieachse der Austrittsarbeit der Sekundärelektronen in der Probe. Sekundärelektronen, Elektronen die über inelastische Stöße angeregt werden, sind den Primärelektronen überlagert und tragen maßgeblich zum Hintergrund des Spektrums bei.

Da tendenziell die Integrationszeit der Messung möglichst kurz gewählt wird, kann es sein, dass bei Proben, die in dem Bereich unterhalb der anregenden Photonenergie nur wenig besetzte Zustände haben, auch der Sekundärelektronenanteil in diesem Energiebereich im Spektrum gering ist. Zu gering um die Sekundärelektronenkante im Spektrum zu sehen. Ist dies der Fall, so ist trotzdem ein erster Anstieg im Spektrum auszumachen. Diese Kanten sind hier mit E_{SECO} bezeichnet. Sie sind meist etwas flacher und markieren den Anfang des tiefsten sichtbaren Rumpfzustandes mit kleinster kinetischer Energie im Spektrum. Durch das Anlegen einer Spannung, hier $-7,2$ V, zwischen der Probe und dem Analysator des Spektrometers während der Messung, lässt sich die Sekundärelektronenkante deutlich erkennen. In Abb. 5.46 sind mit Vorspannung aufgenommene UPS-Spektren von unterschiedlich dicken MoO_x -Schichten über die kinetische Energie der Elektronen aufgetragen. Die kinetische Energieachse ist um die angelegte Vorspannung korrigiert, so dass die Sekundärelektronenkante der Austrittsarbeit entspricht. Die Messpunkte an der Kante wurden hierzu mit einer Geraden genähert und über deren Schnittpunkt mit der Nulllinie die Sekundärelektronenkante bestimmt.

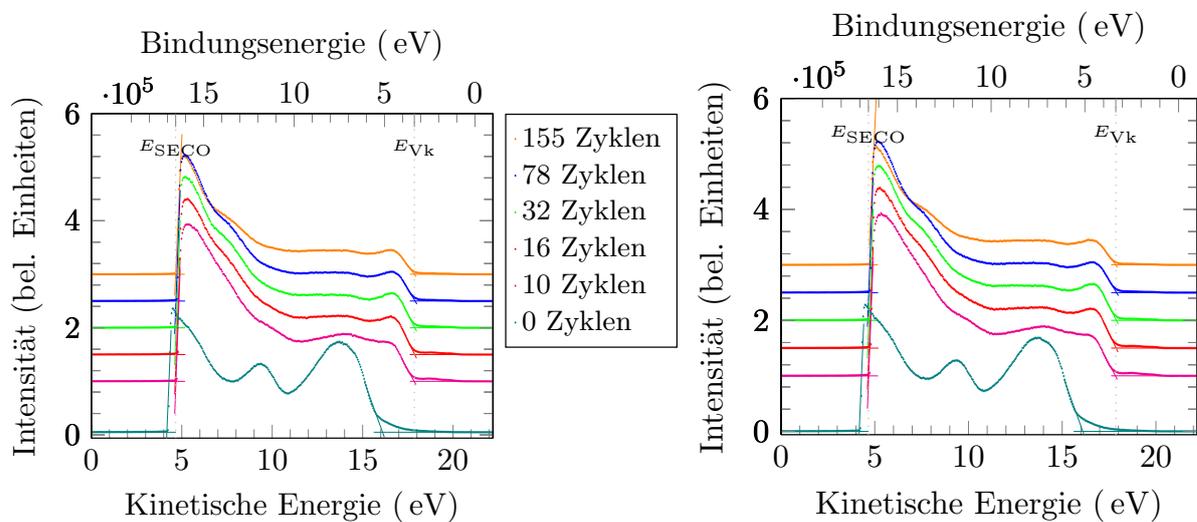


Abbildung 5.46: Mit einer Vorspannung von $-7,2$ V, aufgenommene UPS-Spektren von unterschiedlich dicken, mit dem 2 Sekunde O_2 PE-ALD Prozess abgeschiedenen, MoO_x -Schichten. Es wurden je an zwei Stellen auf der selben Probe gemessen, die Spektren zeigen so gut wie keine Positionsabhängigkeiten.

Bei allen Proben mit unterschiedlich dicken MoO_x -Schichten liegt die Sekundärelektronenkante bei $4,68 \pm 0,01$ eV. Bei der Probe ohne MoO_x -Schicht ist sie bei $4,17$ eV.

5.3.3 Mikrostruktur und Elementanalyse an Zellen mit MoO_x -Schichten

Drei Solarzellen mit unterschiedlichen MoO_x -Schichten wurden, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, präpariert, um sie mit Transmissionselektronenmikroskopie (abgek. TEM) und mit energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) zu untersuchen. Anhand dieser Messungen lassen sich Rückschlüsse auf die Schichtdicken der Einzelschichten sowie deren Zusammensetzung nach Durchlaufen des gesamten Zellprozesses ziehen. Die Ergebnisse der TEM- und EDX-Messungen von einer Zelle mit aufgedampfter MoO_x -Schicht werden mit denen der Zellen mit PE-ALD Prozess ohne Sauerstoffbeimischung im Spülschritt, nach dem Plasmaschritt verglichen. Die Zellen sind nach dem verwendeten MoO_x -Prozess mit der gleichen Nomenklatur wie in Kapitel 5.4.2 benannt. Die Zellergebnisse der hier untersuchten Zellen sind neben Anderen in Abb. 5.59 zu finden. Die transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen in Abb. 5.47 zeigen im Signal Intensitätsunterschiede, die der Schichtfolge ITO/ MoO_x /a-Si:H/c-Si auf der Vorderseite dieser Zellen

zugeordnet werden können. Die Dicke der Indiumzinnoxidschicht, die auf diesen Zellen mit den sel-

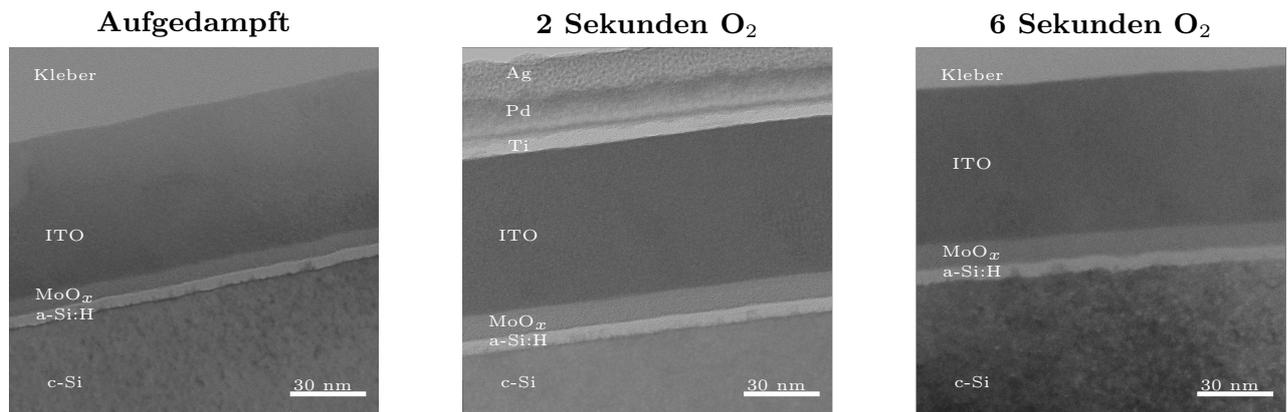


Abbildung 5.47: TEM Aufnahmen der Schichtabfolge auf der Vorderseite von Solarzellen mit MoO_x-Schicht. Die Aufnahme der Zelle **2 Sekunden O₂** zeigt neben der Schichtfolge ITO\MoO_x\a-Si:H\c-Si zudem noch Ausläufer der Vorderseitenmetallisierung auf der ITO-Schicht.

ben Prozessparametern gesputtert wurde, lässt sich in den TEM-Aufnahmen vermessen. Sie hat wie erwartet in allen Bildern der Zellen mit $62,3 \pm 0,5$ nm eine ähnliche Dicke. Die MoO_xSchichtdicken der unterschiedlich hergestellten Schichten aus den TEM-Aufnahmen sind $6,3 \pm 0,2$ nm bei der aufgedampften Schicht, $9,7 \pm 0,2$ nm bei der **2 Sekunden O₂** PE-ALD-Schicht und bei der **6 Sekunden O₂** PE-ALD-Schicht $9,1 \pm 0,4$ nm. Vergleicht man diese Dicken der PE-ALD-Schichten mit Dicken dieser Schichten, die sich aus den Wachstumsraten aus Ellipsometriemessungen (siehe Kapitel 3.1.4) errechnen, zeigt sich eine im Rahmen der Genauigkeit der Messungen gute Übereinstimmung. Letztere tendieren mit $10,7 \pm 1,3$ nm für 165 Zyklen des **2 Sekunden O₂** PE-ALD Prozesses und $10,4 \pm 1,3$ nm für 160 Zyklen des **6 Sekunden O₂** PE-ALD Prozesses zu geringfügig höheren Werten. Sehr Auffällig in allen TEM-Aufnahmen ist, dass im Bereich der PECVD-Schicht an mehreren Stellen die intrinsische Siliziumschicht zu Teilen epitaktisch aufgewachsene Bereiche zeigen. Dies ist noch deutlicher mit einer stärkeren Vergrößerung in Abb. 5.48 zu sehen. Deshalb variiert die Dicke der amorphen Si:H

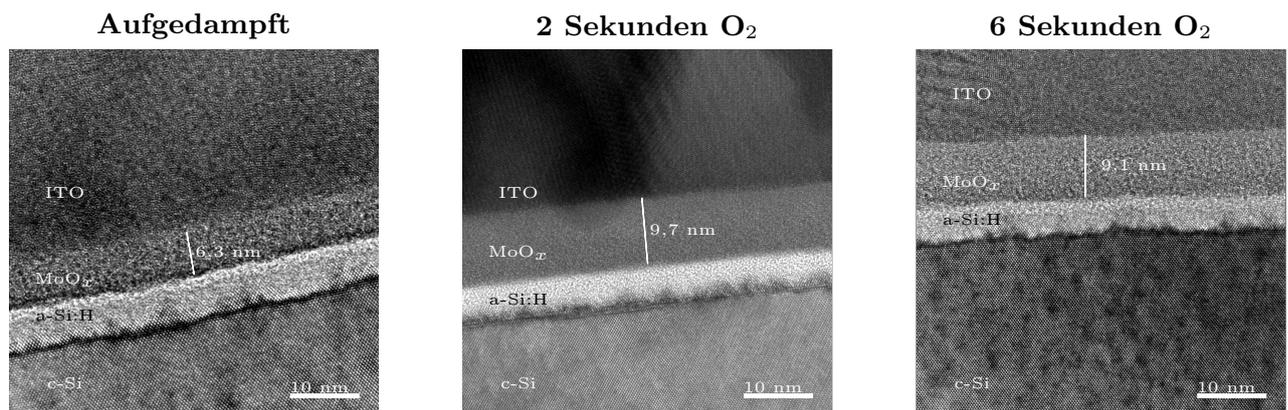


Abbildung 5.48: TEM Aufnahmen der Schichtabfolge auf der Vorderseite von Solarzellen mit MoO_x-Schicht. In dieser Vergrößerung ist gut erkennbar, dass die Si-Schicht, die mittels PECVD aufgebracht wurde, zu Teilen epitaktisch aufgewachsen, teilweise kristallin ist.

Schicht stark, zwischen 1-5,4 nm. Zur Elementanalyse der Einzelschichten wurden die aus den Zellen präparierte Lamellen mit dem Elektronenstrahl des Elektronenmikroskops abgerastert (S-TEM, engl. scanning mode) während parallel zu jeder Position das Spektrum der Röntgenstrahlung aus der Probe aufgenommen wird. Die Auswertung der für die Elemente im durchleuchteten Volumen

charakteristischen Peaks in den aufgenommenen Spektren, ermöglicht Rückschlüsse auf deren relative Zusammensetzung. Schon die einfache Überlagerung von für die jeweiligen Elemente charakteristischen Emissionsliniensignale zu einem Bild (Abb. 5.50) liefert eine qualitative Vorstellung von lokalen Unterschieden in der Zusammensetzung.

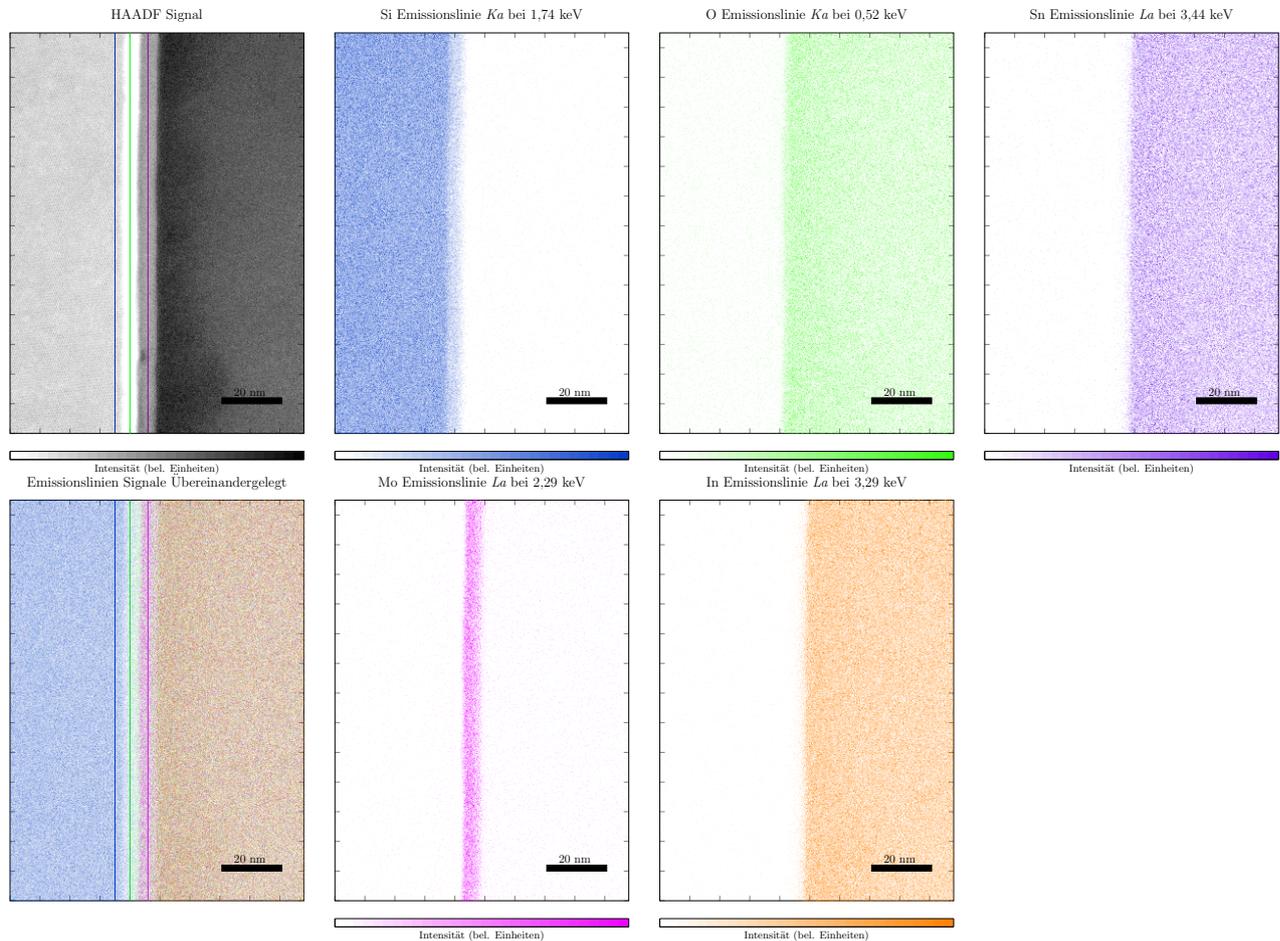


Abbildung 5.49: Auswertung der ortsaufgelösten Spektren der Schichtabfolge auf der Vorderseite einer Solarzelle mit aufgedampfter MoO_x -Schicht. Das parallel mit dem HAADF-Detektor (abgek. engl. high-angle annular dark-field imaging) aufgenommene Bild ist der ortsaufgelösten Röntgensignalstärke von elementcharakteristischen Linien gegenübergestellt. Qualitativ liefert die einfache Überlagerung der Emissionsliniensignale zu einem Bild eine Vorstellung von der lokalen Zusammensetzung. Die Linien, die im HAADF-Detektorbild eingezeichnet sind, zeigen jeweils die rechte Begrenzung der Bereiche an, in denen die lokalen Spektren zur Analyse der Zusammensetzung zusammengefasst werden.

Vergleicht man die Intensität der Sauerstoffröntgenlinie im Bereich der mit PECVD abgeschiedenen Siliziumschicht unter den unterschiedlich hergestellten MoO_x -Schichten, so lässt sich auch aufgrund der Abbildungen 5.50, 5.51 und 5.49 vermuten, dass die amorphe Siliziumschicht unter den mit PEALD abgeschiedenen Schichten mehr Sauerstoff enthält als unter der aufgedampften Schicht. Der direkte Vergleich der Zusammensetzung von Spektren der Proben, die über verschiedenen Bereiche c-Si, a-Si:H und MoO_x -Schicht aufsummiert sind, bestätigt diese Vermutung. Die hierzu gewählte Begrenzungen dieser Bereiche sind in den HAADF-Detektorbildern der Proben als Linien eingezeichnet. In Tabelle 5.3 ist die Auswertung der Spektren auf ihre Elementarzusammensetzung in den unterschiedlichen Bereichen der Proben zusammengefasst.

Wenn berücksichtigt wird, dass die Probenoberfläche der Querschliffe durch den Probentransfer in Luft nicht gänzlich frei von Fremdatomen gehalten werden kann, ist davon auszugehen, dass der

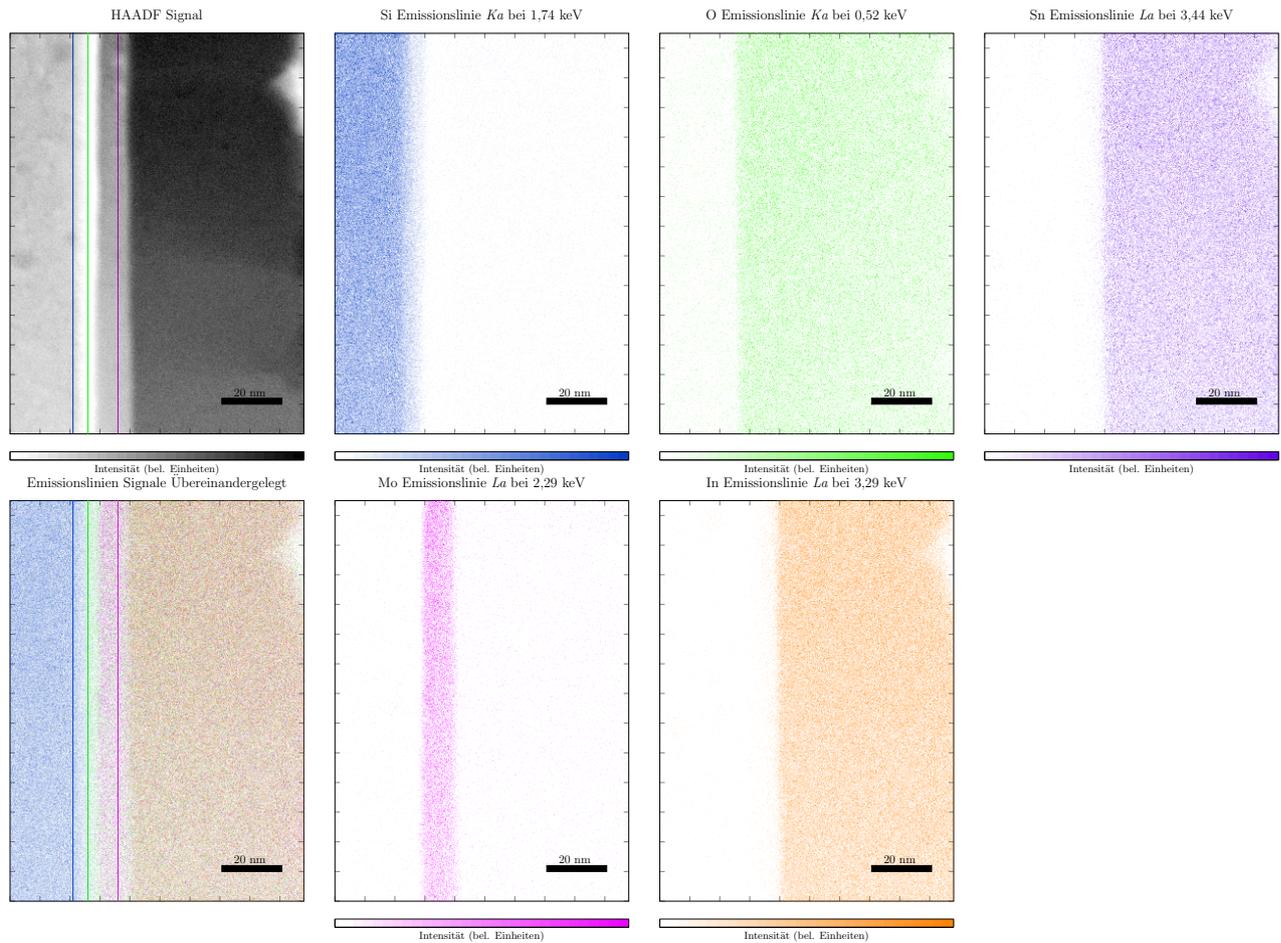


Abbildung 5.50: Auswertung der orts aufgelösten Spektren der Schichtabfolge auf der Vorderseite einer Solarzelle mit **2 Sekunden O₂** PE-ALD MoO_x-Schicht. Das parallel mit dem HAADF-Detektor (abgek. engl. high-angle annular dark-field imaging) aufgenommene Bild ist der orts aufgelösten Röntgensignalstärke von elementcharakteristischen Linien gegenübergestellt. Qualitativ liefert die einfache Überlagerung der Emissionsliniensignale zu einem Bild eine Vorstellung von der lokalen Zusammensetzung. Die Linien, die im HAADF-Detektorbild eingezeichnet sind, zeigen jeweils die rechte Begrenzung der Bereiche an, in denen die lokalen Spektren zur Analyse der Zusammensetzung zusammengefasst werden.

Tabelle 5.3: Zusammensetzungen der verschiedenen Teilbereiche, der mit verschiedenen MoO_x-Prozessen hergestellten Solarzellen. Bei allen Zellen mit PE-ALD-Schichten ist im Spülschritt nach dem Plasmaschritt kein Sauerstoff zugemischt. Die Ergebnisse der Auswertung der Röntgenspektren aus den, in den Abb. 5.50, 5.51 und 5.49 markierten Bereichen, der Proben unter Nutzung der Standardzeichnung des Spektrometerherstellers sind zusammengefasst. Es wurden die Intensitäten der K-Linien ausgewertet. Eine Referenz für MoO_x mit bekannter Zusammensetzung lag nicht vor.

Probe	Bereich	Si (at.%)	O (at.%)	Mo (at.%)	x aus MoO _{x}
6 Sekunden O₂	c-Si	91,8	6,3	2,0	
2 Sekunden O₂	c-Si	95,5	3,1	1,4	
Aufgedampft	c-Si	96,2	2,3	1,5	
6 Sekunden O₂	a-Si:H	74,5	22,6	2,9	
2 Sekunden O₂	a-Si:H	76,5	21,6	1,9	
Aufgedampft	a-Si:H	79,4	17,9	2,7	
6 Sekunden O₂	MoO _{x}	4,5	64,9	30,5	2,1
2 Sekunden O₂	MoO _{x}	5,8	58,0	36,2	1,6
Aufgedampft	MoO _{x}	6,7	61,6	31,7	1,9

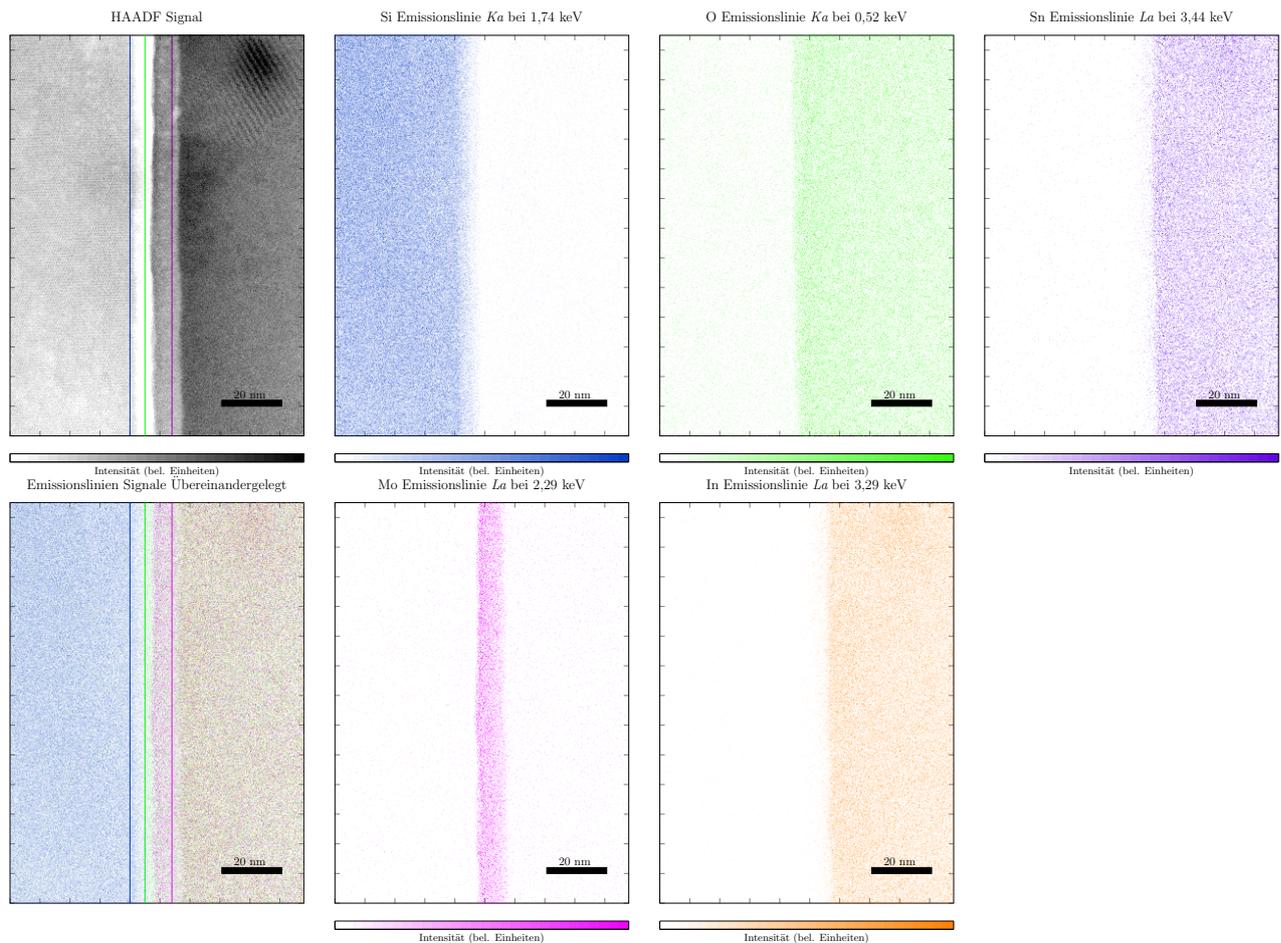


Abbildung 5.51: Auswertung der ortsaufgelösten Spektren der Schichtabfolge auf der Vorderseite einer Solarzelle mit **6 Sekunden** O_2 PE-ALD MoO_x -Schicht. Das parallel mit dem HAADF-Detektor (abgek. engl. high-angle annular dark-field imaging) aufgenommene Bild ist der ortsaufgelösten Röntgensignalstärke von elementcharakteristischen Linien gegenübergestellt. Qualitativ liefert die einfache Überlagerung der Emissionsliniensignale zu einem Bild eine Vorstellung von der lokalen Zusammensetzung. Die Linien, die im HAADF-Detektorbild eingezeichnet sind, zeigen jeweils die rechte Begrenzung der Bereiche an, in denen die lokalen Spektren zur Analyse der Zusammensetzung zusammengefasst werden.

Sauerstoffanteil im c-Si Bereich von diesen Fremdatomen herrührt. Er soll hier mit der Annahme, dass die Bedeckung mit Fremdatomen homogen ist, als eine Art Untergrund der Messung betrachtet werden. Ganz ähnlich kann mit dem Molybdänanteil in den Spektren dieser Bereiche verfahren werden, wobei als Quelle des Signals die verwendete Molybdänhalterung der Proben wahrscheinlich ist. Auch wenn man dies mit berücksichtigt, zeigen die Proben mit PE-ALD-Schicht im Bereich der PECVD-Schicht einen etwas höheren Sauerstoffanteil als die Zelle mit aufgedampfter Schicht. Im Bereich der MoO_x -Schichten weicht das Ergebnis der Elementanalyse der Edx-Spektren sehr deutlich von den Ergebnissen der Elementanalyse von XPS-Spektren an identisch hergestellten Einzelschichten (vgl. Tabelle 5.2 und 5.1) ab. Die Auswertungen der EDX-Spektren zeigen im Vergleich dazu einen tendenziell höheren Molybdänanteil. Es ist durchaus denkbar, dass die leicht zu reduzierenden Molybdänoxidschichten durch die Prozessierung zur Zelle (z.B. durch das ITO-Sputtern) und/oder durch die Probenpräparation reduziert werden. Ohne die quantitative Auswertung, die ohne Korrektur der Eichung an Referenzproben mit Molybdänoxid bekannter Zusammensetzung vorgenommen wurde, überbewerten zu wollen, scheint der Trend zu mehr Sauerstoffanteilen in den Schichten mit längerem Sauerstoffplasmaschritt schlüssig, auch wenn vergleichbare MoO_x -Schichten, die nicht dem

Zellprozess und der TEM-Präparation unterzogen wurden, diesen Trend nicht zeigen.

5.4 Integration von ALD-Schichten in Solarzellen

5.4.1 Al_2O_3 in Rückkontakt-Solarzellen mit Silizium-Heterokontakten

In diesem Versuch wird mit einem naheliegenden und einfachen Ansatz evaluiert, ob und wie gut sich plasmatexturierte mit ALD Al_2O_3 passivierten Oberflächen in Rückkontakt-Solarzellen mit Silizium-Heterokontakten, in deren Zellprozess, integrieren lassen [166]. Hierzu wurde der am HZB entwickelte PRECASH-Prozess verwendet, der wie in Kapitel 3.4.1 beschrieben nur an wenigen Stellen abgewandelt werden musste. Diesen leicht abgewandelten Zellprozess durchliefen 265-295 μm dicke mit Bor dotierte Siliziumabsorber, die mit zwei unterschiedlichen ICP-RIE-Prozessen texturiert wurden. Parallel wurden als Referenzen im nicht abgewandelten Zellprozess identische Siliziumabsorber mit Zufallspyramiden und $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ Passivierungs-, Antireflexschichtsystem ebenfalls zu PRECASH-Zellen mit einer aktiven Zellfläche von 1 cm^2 Zellfläche prozessiert. Einen Eindruck der

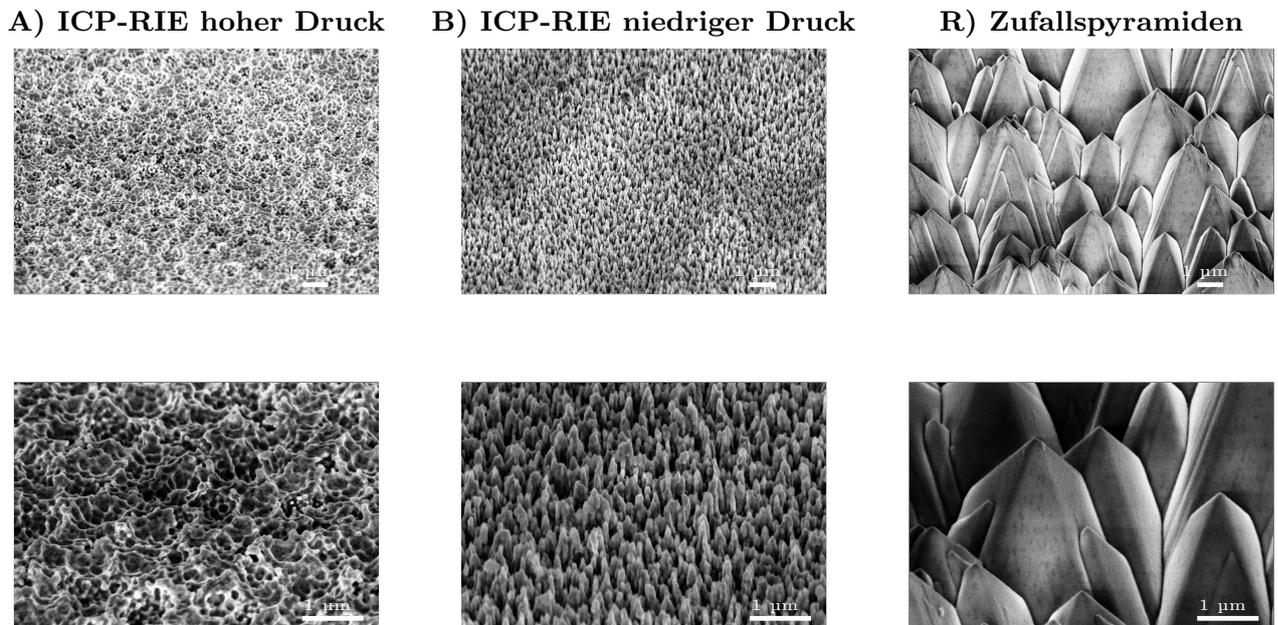


Abbildung 5.52: SEM-Aufnahmen der texturierten Siliziumoberflächen nach Zellprozess.

Morphologie dieser unterschiedlich behandelten Siliziumoberflächen nach Zellprozess vermitteln die in Abb. 5.52 gezeigten SEM-Aufnahmen. Diese Unterschiede beeinflussen direkt die Reflexionseigenschaften der Zelloberflächen. Im Wellenlängenbereich 300-1100 nm (siehe Abb. 5.53) weist die flechtenartige Oberflächenstruktur, die mit einem ICPE-RIE-Prozess bei eher hohem Prozessdruck geätzt ist und im Folgenden mit Textur A bezeichnet wird, eine hohe Rückreflexion auf, die im gesamten Bereich 9% nicht unterschreitet. Zelloberflächen, die mit einem ICPE-RIE-Prozess bei niedrigem Prozessdruck geätzt sind, zeigen im selben Bereich mit unter 2% deutlich weniger Reflexion. Diese Zellen mit Textur B, mit schwarzen Siliziumoberflächen, die sich durch ihre nadelartige Oberflächentextur auszeichnen, zeigen vor allem im kurz ,aber auch im langwelligen Bereich weniger Rückreflexion als die Oberflächentextur mit Zufallspyramiden der Referenzen, die hier Textur R genannt wird. Im mittleren Wellenlängenbereich (400-800 nm) hat die Zufallspyramidentextur mit auf diesen Wellenlängenbereich optimierter Antireflexbeschichtung auf den dicken Siliziumabsorbern die niedrigste Reflexion. Um den Lichteinfang der verschiedenen Texturen einfach vergleichen

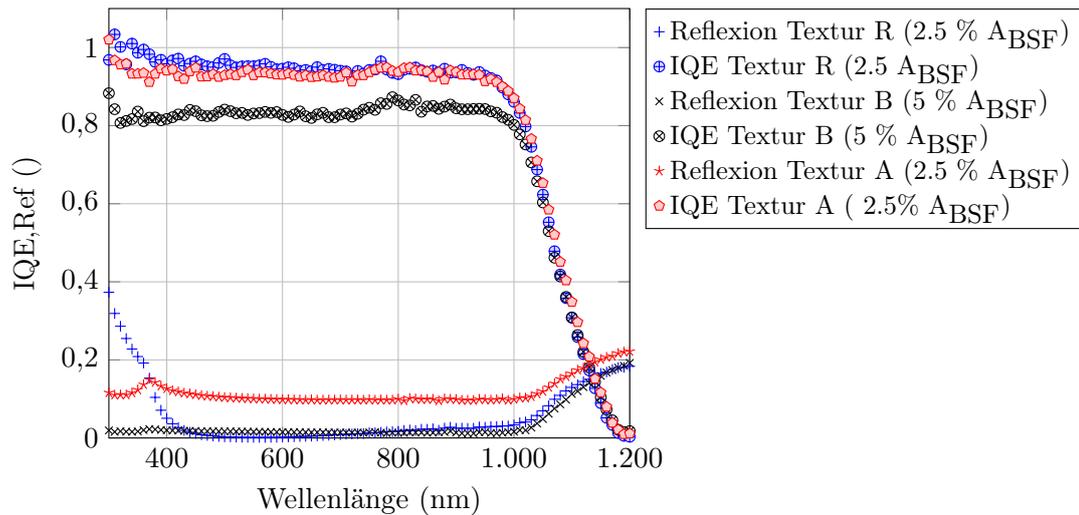


Abbildung 5.53: Interne Quanteneffizienz (IQE) und Reflexion (R) von PRECASH-Zellen mit unterschiedlich texturierten und passivierten Vorderseiten. A_{BSF} bezeichnet hier das Flächenverhältnis des Majoritätenkontakts zum Minoritätenkontakt. Es ist für die jeweilige Zelle in der Legende in Prozent angegeben.

zu können, lässt sich mit der irrealen Annahme, dass jedes nicht reflektierte Photon mit einer Energie größer als die Bandlücke von Silizium zum Photostrom beiträgt, ein obere Grenze für den maximal mit der jeweiligen Textur erreichbaren Photostrom bei einer Sonne abschätzen. Diese Werte zeigen, dass der erwartbare optische Gewinn im Lichteinfang der Plasmatexturen, verglichen mit den Zufallspyramiden, begünstigt durch die verwendete Absorberdicke, klein ist. Textur R erreicht mit $44,86 \text{ mA/cm}^2$ eine Obergrenze, die von Textur A mit ihrer hohen Reflexion um 7,9 % ($41,32 \text{ mA/cm}^2$) sehr deutlich unterboten wird. Textur B hingegen erreicht bei diesem Vergleich mit $45,11 \text{ mA/cm}^2$ einen um 0.56% geringfügig höheren Wert.

Vor der Prozessierung der rückseitigen Kontakte, nach Aktivierung der Al_2O_3 Passivierung, wurden effektive Lebensdauern der plasmatexturierten sowie passivierten Siliziumscheiben gemessen. Wie in den Messungen Abb. 5.54 zu sehen, sind die effektiven Lebensdauern der beidseitig mit 20 nm Al_2O_3 passivierten einseitig plasmatexturierten Proben mit über 1,5 ms bei beiden Texturen hinreichend hoch. Die Probe mit Textur B mit den höheren Aspektverhältnisse zeigt etwas niedrigere Lebensdauerwerte verglichmn mit Textur A. Durch das Aufbringen der vorderseitigen Schutzschicht aus 80 nm a-Si:H und dem Ersetzen der rückseitigen Al_2O_3 Schicht durch den hier noch vollflächigen Minoritätenkontakt, wird ein deutlicher Einbruch in den Lebensdauern erzeugt. Obwohl dieser Einbruch sehr groß scheint, sind die an den plasmatexturierten Proben Werte nicht dramatisch niedrig, was sich auch durch den Vergleich mit den Lebensdauern einer Beidseitig mit Zufallspyramiden und $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ Passivierung versehenen Probe in Abb. 5.54 illustrieren lässt.

Etliche der hergestellten Zellen zeigen Hellkennlinien, deren lineare Zunahme des Sättigungssperrstroms in Sperrichtung auf sehr niedrige Parallelwiderstände hinweisen. Der Kurzschluss in den betroffenen Zellstrukturen, der sich letztlich auch auf den sehr niedrigen Wirkungsgrad ($< 2.5\%$) dieser Zellen niederschlägt überschattet andere limitierende Effekte stark. Die Kenngrößen der Hellkennliniennmessungen von mit unterschiedlichen Vorderseiten hergestellten PRECASH-Zellen, die Wirkungsgrade über 2.5% aufwiesen, bei denen neben niedrigen Parallelwiderständen auch andere limitierende Faktoren Auswirkungen zeigen, sind in Abb. 5.55 über dem Flächenverhältnis des Majoritätenkontakts zum Minoritätenkontakt in den Zellen aufgetragen. Da mehrere Ursachen Hellkennlinien sowie ihre Kenngrößen beeinflussen und deshalb auch limitieren können, ist es bei ihrer Interpretation nicht

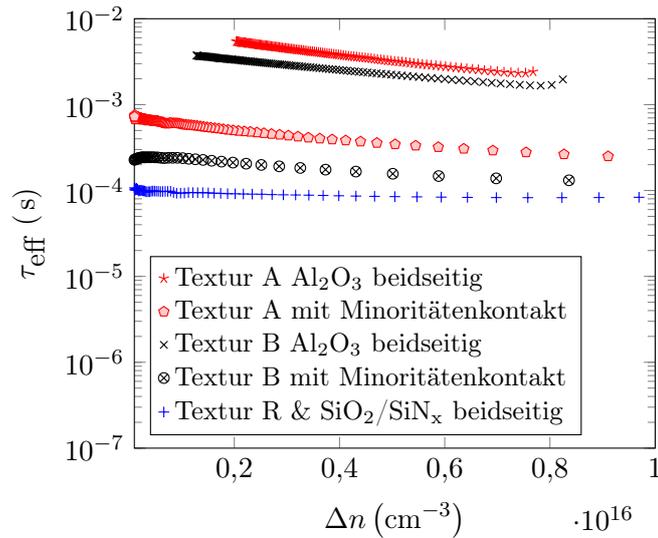


Abbildung 5.54: Effektive Lebensdauern τ_{eff} der Siliziumscheiben (FZ,p-type, $2,7 \Omega \text{ cm}$) mit vorderseitiger Plasmatextur A und B nach beidseitiger Passivierung mit 20 nm Al_2O_3 . Zudem sind die Lebensdauern der gleichen Proben nach Abscheiden der hier noch vollflächigen, den Minoritätenkontakt bildenden, (n) a-Si:H Schicht gezeigt. Zum Vergleich ist die Lebensdauer (gemessen im 'generalized mode' mit optischer Konstante 0,85) einer Siliziumscheibe (FZ,p-type, $1,4 \Omega \text{ cm}$) mit beidseitiger Zufallspyramidentextur und der auch in den Referenzen verwendeten $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ Passivierung eingezeichnet.

von Nachteil sich auch an denen zu orientieren die am wenigsten stark begrenzt sind.

Es ist auf den ersten Blick ersichtlich, dass die Zellen mit Plasmatextur, Textur A und B, kleinere Kurzschlussstromdichten zeigen als ihre Referenzzellen mit Textur R. Dies ist für Zellen mit Textur A wegen der optischen Verlusten aufgrund der relativ hohen Rückreflektion dieser Textur auch erwartbar. Betrachtet man den Unterschied relativ zu den Kurzschlussstromdichten der Referenzen mit selben Kontaktflächenverhältnissen, so zeigt sich dass die oben nur über die Reflexionsverluste abgeschätzten Relativunterschiede von 7.8% von machen Zellen beinahe erreicht werden. Auch die IQE-Messung einer Zelle mit Textur A (siehe Abb.5.53) ähnelt im gesamten gemessenen Wellenlängenbereich ihrer Referenz, die dasselbe Flächenverhältnis des Majoritätenkontakts zum Minoritätenkontakt hat. Zellen mit Textur B allerdings zeigen, anders als die Reflexionsmessung erwarten lässt, ebenfalls deutlich niedrigere Stromdichten. Das Beispiel der IQE-Messung in Abb.5.53 und der Vergleich mit der Referenz, die ein kleineres Flächenverhältnis des Majoritätenkontakts zum Minoritätenkontakt hat, zeigt im gesamten mittleren Wellenlängenbereich deutlich kleinere interne Quanteneffizienzen. Dies weist direkt auf niedrige Ströme wegen erhöhter Rekombinationsverluste hin. Noch deutlicher wird dies, wenn man sich den offenen Klemmenspannungen dieser Zellen zuwendet.

Der klare Trend, dass alle Zellen mit höherem Majoritätsflächenanteil geringere Stromdichten aufweisen, soll hier nur am Rande erwähnt werden. Er ist einem, für Rückkontaktzellen mit dicken Absorbern typischen Phänomen, welches oft unter dem Begriff elektrische Abschattung abgehandelt wird, geschuldet. Ladungsträger, die weit genug abseits des Minoritätenkontaktes im Absorber erzeugt werden, rekombinieren mit einer größeren Wahrscheinlichkeit, also häufiger, bevor sie in den Bereich gelangen in dem die Ladungsträgertrennung eine Rekombination zunehmen unwahrscheinlicher macht, als solche, welche schon nahe dieser Region erzeugt wurden. Beachtenswert, weil anders als in den Referenzen, ist, dass die Zellen mit Plasmatextur ein ausgeprägteren Trend zu niedrigeren offenen Klemmenspannungen aufweisen als ihre Pendanten mit Textur R. Dies deutet darauf hin, dass die Oberflächenrekombination am Majoritätenkontakt die offene Klemmenspannung in diesen Zellen stärker limitiert als in den Referenzzellen. Die zu Teilen sehr niedrigen Füllfaktoren, gehäuft bei Zel-

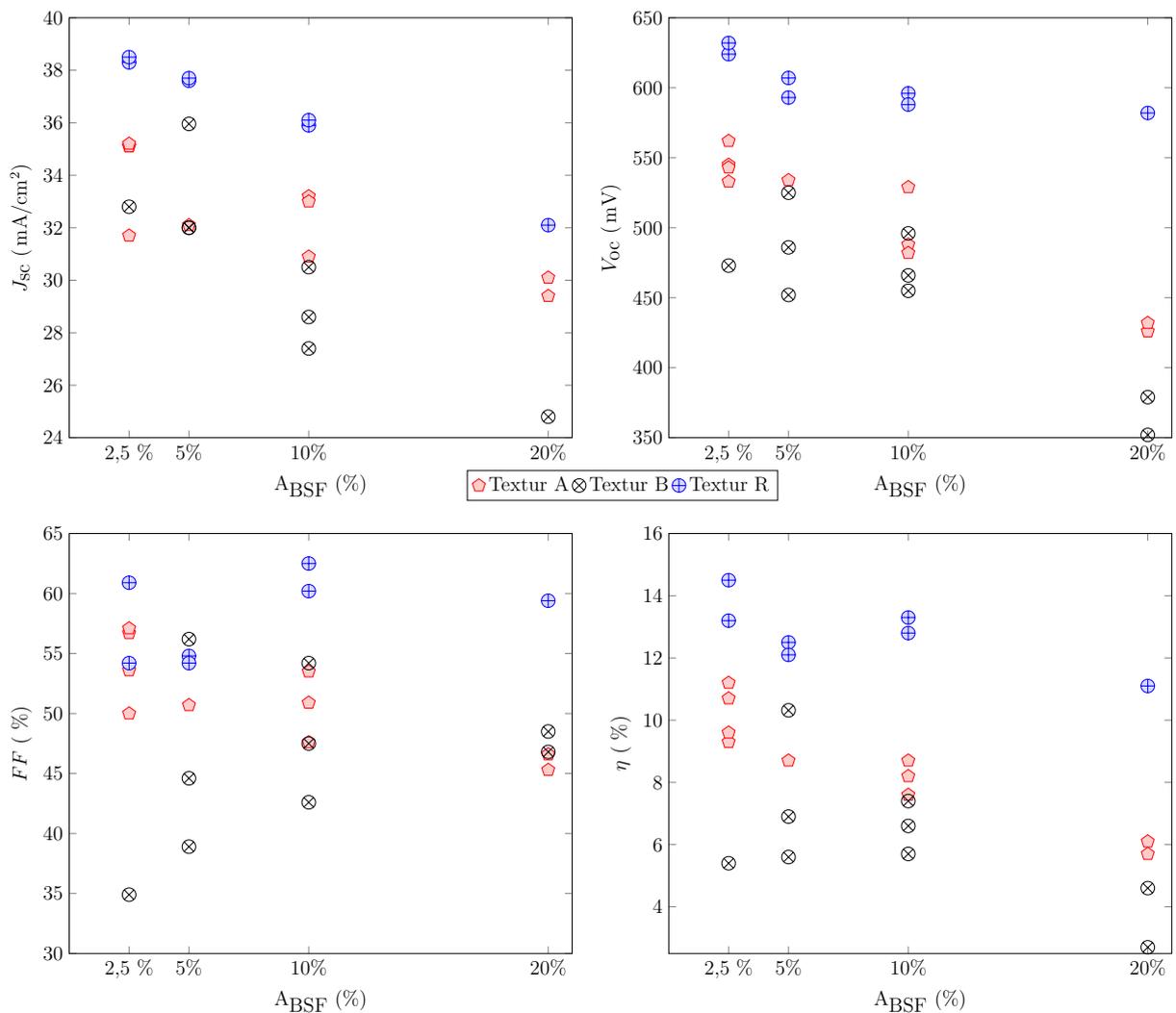


Abbildung 5.55: Kenngrößen der Hellkennlinien von PRECASH-Zellen mit unterschiedlichen Vorderseiten und 1 cm² Zellfläche aufgetragen gegen das Flächenverhältnis des Majoritätenkontakts zum Minoritätenkontakt. Die Hellkennlinien dieser rückseitig kontaktierten Zellen sind wie in Kapitel 4.4.3 erläutert bei Temperaturen im Bereich 25-31,7 °C aufgenommen, der nicht zur Zellfläche gehörige Bereich ist mit Maske abgeschattet.

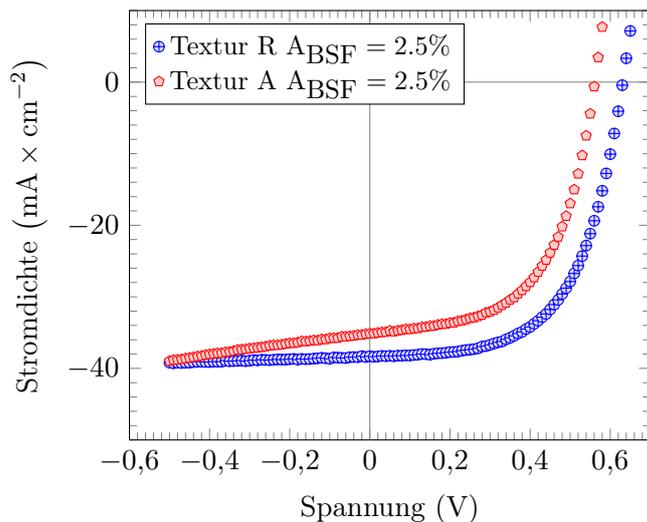


Abbildung 5.56: Hellkennlinie einer PRECASH-Zell mit Textur A gemessen bei 31,1 °C ($\eta = 11.2\%$) und die einer Referenz mit Textur R gemessen bei 25 °C ($\eta = 14.3\%$).

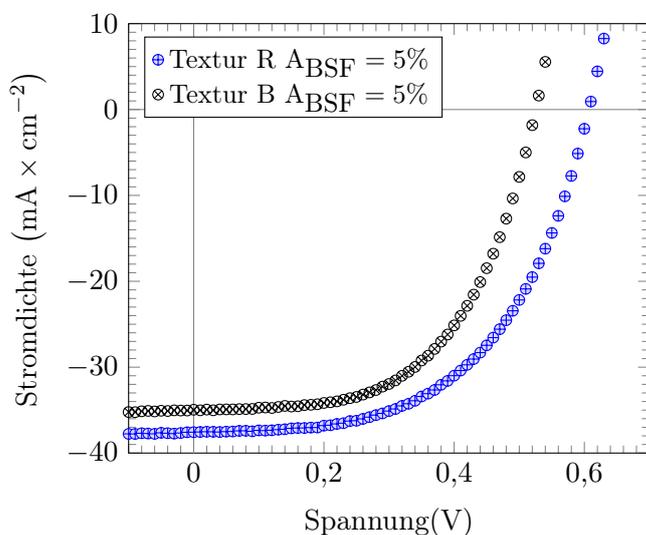


Abbildung 5.57: Hellkennlinie einer PRECASH-Zell mit Textur B gemessen bei 30,4 °C ($\eta = 10.3\%$) und die einer Referenz mit Textur R gemessen bei 25,6 °C ($\eta = 12.5\%$).

len mit Plasmatextur B, sind vor allem den eingangs erwähnten niedrigen Parallelwiderständen in diesen Zellen geschuldet. Vergleicht man plasmatexturierte Zellen, mit für ihre Gruppe hohen Wirkungsgraden, mit den Referenzen (siehe Abb. 5.4.1 und Abb. 5.57) sieht man, dass selbst diese nicht alle gänzlich unbetroffen davon sind.

5.4.2 MoO_x als eine selektive löcherkontaktbildende Schicht in Silizium-Heterokontakt Solarzellen

Molybdänoxid, das direkt auf Silizium aufgebracht ist, ist nicht dafür bekannt die Oberflächenrekombination von Minoritätsladungsträgern an der Grenzfläche zum Silizium deutlich zu reduzieren. Damit die Rekombination von Ladungsträgern aus dem Silizium über Defektzustände an der Grenzfläche zum Oxid sowie im Oxid nicht überhand nimmt, ist es ein bewährtes Verfahren, welches bei amorph-kristallinen Siliziumsolarzellen aber auch allen anderen passivierten Solarzellen zum Einsatz kommt, Ladungstrennung und chemische Passivierung in der Zelle weitestmöglich zu entkoppeln.

Um die hier entwickelten PE-ALD MoO_x-Schichten und ihre Eignung als die Ladungstrennung induzierende Schicht auf n-dotiertem Silizium zu untersuchen, wurde, wie auch von Battaglia *et al.* [8], auf ein Solarzellenkonzept HIT (Abk. vom eng. „Heterojunction with Intrinsic Thin-layer“) [140] zurückgegriffen, mit dem, wenn es sehr gut umgesetzt ist sehr hohe Wirkungsgrade deutlich über 20%

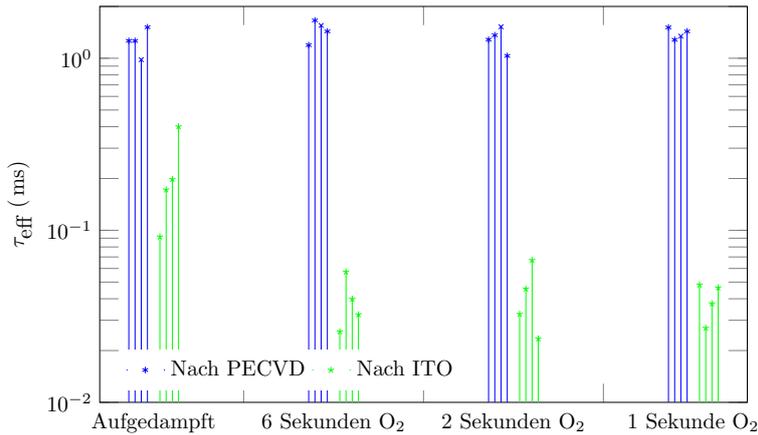


Abbildung 5.58: Zur Prozesskontrolle gemessene effektive Lebensdauern τ_{eff} in der Mitte von je vier 4 Zoll Siliziumscheiben der vier Gruppen. Links blau: Nach Aufbringen der PECVD a-Si:H Beschichtungen, Rechts grün: Nach Aufbringen der MoO_x- und der ITO-Schicht. Gemessen wurde mit QSSPC im transienten Modus (bei $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) in der Probenmitte der 4 Zoll Scheiben.

erzielt [27] (24.7 % [138]) werden. Wie in Kapitel 3.1.4 genauer ausgeführt wurden drei, sich in der Dauer des Sauerstoffplasmaschrittes unterscheidende PE-ALD MoO_x-Prozesse ohne Sauerstoffbeimischung im Spülschritt nach dem Plasmaschritt verwendet, um MoO_x-Schichten auf die Vorderseite der beidseitig mit den entsprechenden PECVD a-Si:H beschichteten n-dotierten Siliziumscheiben abzuscheiden. Diese Scheiben wurden am Fraunhofer-ISE unter Verwendung der in Kapitel 3.4.2 skizzierten Prozesskette (vgl. Abb.3.14) zu drei Gruppen von Solarzellen verarbeitet. Diese sind im folgenden mit den Bezeichnungen **6 Sekunden O₂**, **2 Sekunden O₂** und **1 Sekunde O₂** benannt, die auf die Dauer des verwendeten Sauerstoffplasmaschrittes hinweisen. Die abgeschiedenen ALD-Schichten dieser drei Gruppen unterscheiden sich nicht nur, wie zuvor gesehen (vgl. Tabelle 5.2), in ihrem Sauerstoff zu Molybdänverhältnis. Auch die Anzahl der Abscheidungszyklen der MoO_x-Schichten wurde pro Gruppe unterschiedlich gewählt, was sich in leicht unterschiedlichen Schichtdicken zeigt. Die mit 160 Zyklen und 165 Zyklen abgeschiedenen MoO_x-Schichten der Gruppen **6 Sekunden O₂** und **2 Sekunden O₂** sind mit 10,4 nm und 10,7 nm etwas dicker als die mit 113 Zyklen abgeschiedenen MoO_x-Schichten der **1 Sekunde O₂** Gruppe, was 7,4 nm entspricht. Zum Vergleich wurde zudem eine Kontrollgruppe **Aufgedampft** mit thermisch aufgedampfter MoO_x-Schicht, Dicken um 6 nm, mit prozessiert. Es wurde während der Prozessierung der Zellen an allen vier Siliziumscheiben (Dicke 200 μm, Floatzone n-type 1 Ω cm) pro Gruppe nach Aufbringen aller PECVD-Schichten mittels QSSPC-Lebensdauern bei $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) über 1 ms gemessen. Nach dem Aufbringen aller dielektrischen Schichten, genauer nach dem Aufbringen der ITO-Schicht, wurden diese Messungen wiederholt. Wie in Abb. 5.58 gezeigt, ist es in allen Gruppen zu einem deutlichen Einbruch der effektiven Lebensdauern durch das Aufbringen der MoO_x-Schicht oder/und der ITO-Schicht gekommen.

Dass der Lebensdauereinbruch dem PE-ALD-Prozess geschuldet ist, kann ausgeschlossen werden. Nicht nur, weil ihn die Proben mit aufgedampften MoO_x-Schichten ebenfalls, wenn auch weniger stark ausgeprägt aufweisen, sondern auch, weil ein sehr ähnlicher Einbruch, an parallel mit demselben ITO-Prozess beschichteten a-Si:H /c-Si SHJ-Zellen ganz ohne MoO_x-Schicht beobachtet wurde (hier nicht gezeigt). Zudem wurde an Siliziumproben mit identischen PECVD-Beschichtungen der Einfluss des PE-ALD Prozess **2 Sekunden O₂** ohne Sauerstoffbeimischung im Spülschritt auf die Lebensdauer überprüft. An vier Proben (vier Zoll Viertel, Dicke 200 μm, Floatzone n-type 1 Ω cm) führte die Abscheidung von 165 Zyklen dieses Prozesses, hier bei 250°C durchgeführt, zu einem leichten Anstieg der effektiven Lebensdauern um 0,9 ms auf Werte über 1,1 ms bei $\Delta n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Die Ergebnisse der Hellkennlinienmessungen dieser Zellen mit einer Fläche von 4 cm² sind in Abb. 5.59 gezeigt. Die Zellen mit aufgedampften MoO_x-Schichten zeigen höhere Wirkungsgrade, höhere Füllfaktoren und höhere Leerlaufspannungen als die Zellen mit ALD-Schichten. Auffällig bei ihnen ist allerdings, dass zwischen den verschiedenen Siliziumscheiben der Gruppe deutliche Sprünge in der Leerlaufspannung auftreten. Dies Korreliert direkt mit den Unterschieden der zuvor an diesen Scheiben

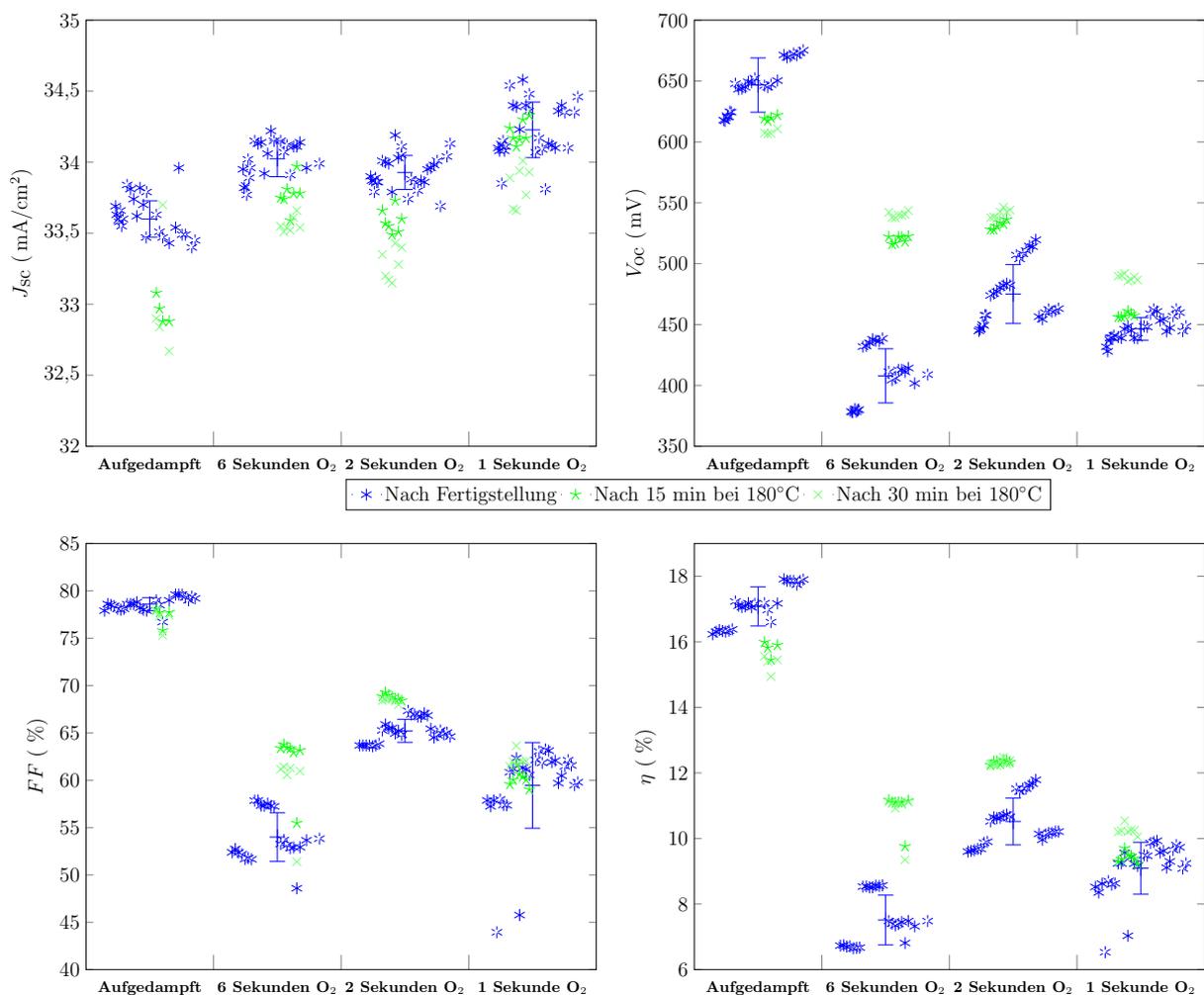


Abbildung 5.59: Ergebnisse der Hellkennlinienmessungen der $2 \times 2 \text{ cm}^2$ großen Zellen mit unterschiedlichen Prozessen hergestellter MoO_x -Schichten. Die jeweilige Position der Ergebnisse auf der Gruppenachse macht die unterschiedlichen Kenngrößen einer bestimmten Zelle eindeutig zuordenbar. Die Mittelwerte und Standardabweichungen der Ergebnisse von Zellen der jeweiligen Gruppe sind jeweils mit eingezeichnet. Von jeder Gruppe wurden Zellen auf einer Siliziumscheibe ausgewählt und mit einer Heizplatte bei 180°C jeweils für 15 min getempert. Die dadurch veränderten Kenngrößen der Hellkennlinienmessung sind ebenfalls eingezeichnet (grün).

gemessenen effektiven Lebensdauern (vgl. Abb. 5.58). Die Unterschiede innerhalb der Wirkungsgrade dieser Gruppe sind hauptsächlich diesen Spannungsunterschieden geschuldet, wie sich unschwer anhand der Kurzschlussstromdichten und den Füllfaktoren dieser Zellen schließen lässt. Die Kurzschlussstromdichten der Zellen mit PE-ALD MoO_x-Schichten sind tendenziell etwas höher, als die der aufgedampften Schicht. Die Zellen der Gruppe **1 Sekunde O₂** mit der dünnsten MoO_x-Schicht weisen in Teilen für nicht texturierte Zellen sehr hohe Kurzschlussstromdichten auf. Die Wirkungsgrade der Zellen mit ALD-Schichten sind sowohl über ihre Leerlaufspannungen sowie über die Füllfaktoren begrenzt. Die Unterschiede der Leerlaufspannungen zwischen Zellen auf verschiedenen Scheiben sind, wie schon bei den aufgedampften MoO_x-Schichten, erstaunlich groß und ebenfalls mit den effektiven Lebensdauerermessungen der Scheiben vor Metallisierung korreliert. Tendenziell zeigen direkt nach Fertigstellung die Zellen der **2 Sekunden O₂** Gruppe etwas höhere Spannungen als die der **1 Sekunde O₂** Gruppe oder der **6 Sekunden O₂** Gruppe. Die Füllfaktoren und Wirkungsgrade zeigen sehr ähnliche Tendenzen.

Um zu überprüfen, ob und inwiefern ein nachträglicher Tempersschritt für 15 min auf einer Heizplatte bei 180 °C in Umgebungsatmosphäre (Luft) den Anstieg der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit, der wie vermutet durch das ITO-Sputtern induziert wird, wieder ausheilen kann, wurde aus jeder Gruppe je einer Scheibe ausgewählt. Diese wurden jeweils zwei Tempersschritten ausgesetzt. Während die Zellen mit aufgedampfter MoO_x-Schicht durch jeden Tempersschritt etwas an Leerlaufspannung und im Kurzschlussstrom verlieren, was sich auch im Wirkungsgradverlust äußert, gewinnen die Zellen mit PE-ALD MoO_x-Schichten durch das Tempern an Kurzschlussspannung und im Füllfaktor hinzu, was sich dann trotz der Verluste im Kurzschlussstrom noch in einer Steigerung der Wirkungsgrade zeigt. Interessant ist, dass die durch die Tempersschritte induzierte Veränderungen in der Form der Hellkennlinien sich nicht in allen Gruppen ähneln. Wie am Beispiel einiger Kennlinien in Abb. 5.60 zu sehen, tendieren die Zellen mit PE-ALD-Schichten nicht nur, anders als die Zellen mit aufgedampfter MoO_x-Schicht, durch das Tempern zur höheren offenen Klemmenspannung. Parallel bildet sich zudem eine leichte S-Form in den Kennlinien aus. Letzteres ist vor allem bei den Zellen der Gruppe **6 Sekunden O₂** und **1 Sekunde O₂** zusehen.

In einem vergleichbaren Experiment wurden auch PE-ALD MoO_x-Schichten mit Sauerstoffbeimischung im Spülschritt nach dem Plasmaschritt, siehe Kapitel 3.1.4, in sehr ähnlichen Zellstrukturen mit einer aktiven Zellfläche von 1 × 1 cm² getestet. Hierzu wurden diese Schichten mit der in Kapitel 3.4.2 skizzierten Prozesskette Abb. 3.14 in Zellen integriert. Variiert wurde hierbei die Dicke der MoO_x-Schicht mit 10 nm und 20 nm, sowie der PE-ALD MoO_x-Prozess selbst, wobei PE-ALD Prozesse, deren Stöchiometrie aus XPS-Messungen in Tabelle 5.1 aufgelistet sind, verwendet wurden. Verglichen mit den am ISE prozessierten Zellen, deren PE-ALD-Schichten ohne Sauerstoffbeimischung im Spülschritt nach dem Plasmaschritt hergestellt wurden, sind die offenen Klemmenspannungen, wie die Ergebnisse der Hellkennlinienmessungen in Abb. 5.61 zeigen, bei den Schichten mit Sauerstoffbeimischung im Spülschritt nach dem Plasmaschritt insgesamt deutlich höher. Allerdings zeigen auch die Zellen mit MoO_x-Schichten, die mit dem **2 Sekunden O₂ & Ar** Prozess abgeschlossen sind, hohe offene Klemmenspannungen. Bei diesem PE-ALD-Prozess mit zwei Plasmaschritten pro Zyklus wird reines Argon ohne Sauerstoffbeimischung im Spülschritt verwendet (vgl. Abb. 3.7). Auffällig ist, dass die Spannungen von Zellen mit **1 Sekunde O₂** PE-ALD-Schichten signifikant niedriger (<580 mV) sind als bei identisch prozessierten Zellen mit MoO_x, welches mit 2 Sekunden Sauerstoffplasmaschritt abgeschlossen ist. Ähnlich wie zuvor bei den am ISE prozessierten Zellen war während der Prozessierung ein deutlicher Einbruch der gemessenen effektiven Lebensdauern beim Vergleich der Werte nach Abscheiden der PECVD-Schichten und nach dem Nachtempersschritt nach ITO-Sputtern zu beobachten. Wie zuvor bei den am ISE prozessierten Zellen liegt deshalb die Vermutung nahe, dass die

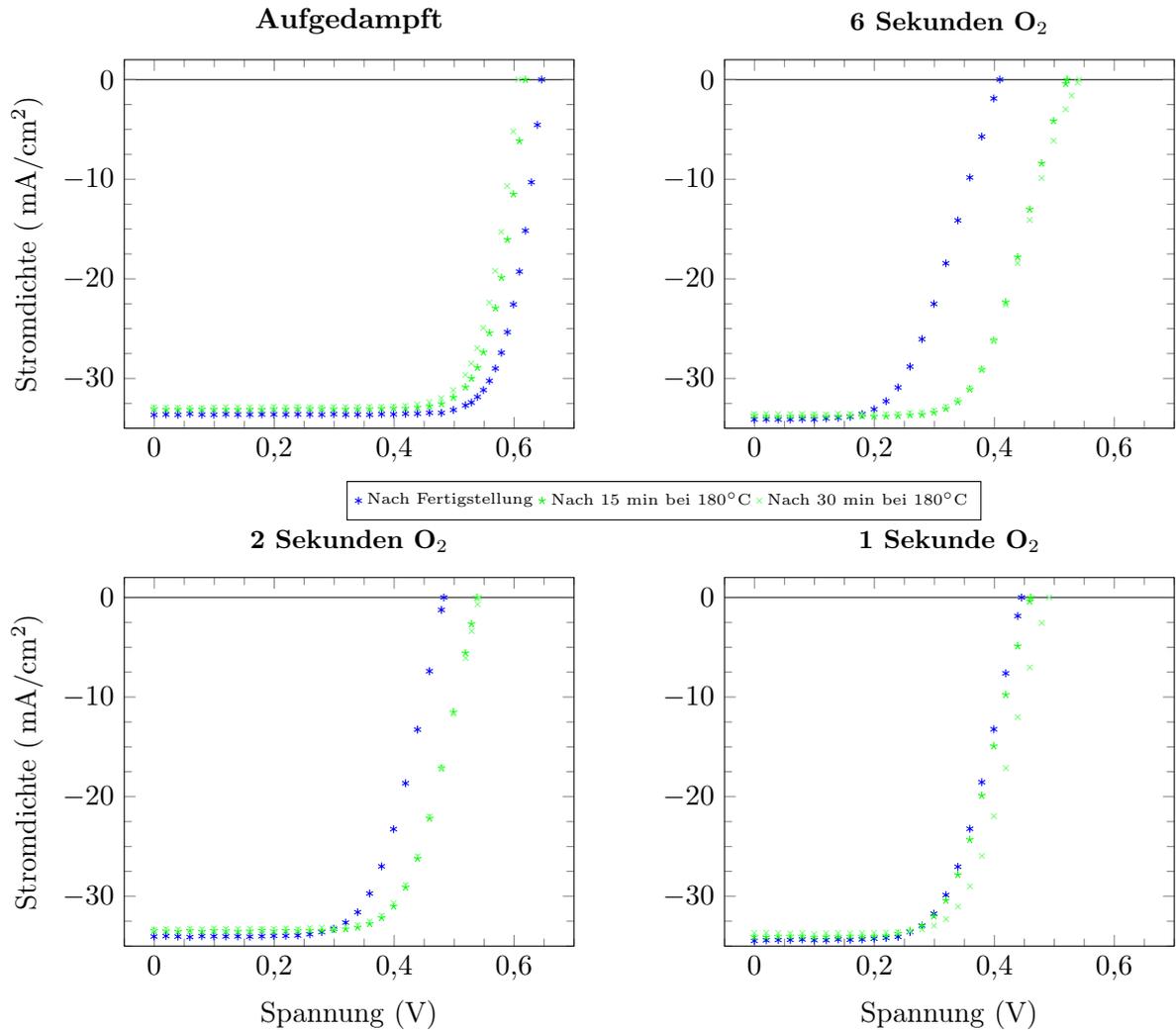


Abbildung 5.60: Die Veränderung der Hellkennlinienform durch das Tempern ist hier beispielhaft an je einer Zelle aus jeder Gruppe gezeigt.

offene Klemmenspannung von der oberflächennahen Ladungsträgerrekombination begrenzt ist. Gegen diese Vermutung spricht allerdings, sowohl dass die Probe, die nach dem Temperschnitt die niedrigsten effektiven Lebensdauern zeigt (siehe Abb. 5.62), in den auf ihr prozessierten Zellen mit 614 mV im Mittel nicht die niedrigsten offene Klemmenspannungen aufweist als auch, dass die von Sinton Instruments auf Basis von Gl. 2.5 implementierte Berechnung der implizierten Spannung $V_{\text{impl}}(\Delta n)$ anhand der Lebensdauerermessung [128] für die Messung in Abb. 5.62 eine implizierte offene Klemmenspannung bei einer Sonne von 725 mV abschätzt. Beide Tatsachen untergraben die Glaubwürdigkeit dieser naheliegenden Vermutung.

In den offenen Klemmenspannungen dieser Zellen ist kein signifikanter Einfluss der Dicke der MoO_x-Schichten feststellbar. In den Kurzschlussstromdichten hingegen, sieht man durchaus eine Tendenz zu niedrigen Stromdichten bei den dickeren MoO_x-Schichten, was wegen der mit zunehmender Dicke zunehmenden parasitären Abschattung dieser Schichten leicht erklärbar ist. Dass sich keine großen Unterschiede in den Kurzschlussstromdichten der dünneren MoO_x-Schichten zeigen, ist ein Indiz dafür, dass andere optische Verluste wie z.B. Reflexions- und Absorptionsverluste am und im ITO und den a-Si:H-Schichten den Beitrag der optischen Verluste in den MoO_x-Schichten überschatten. Interessant ist, dass obwohl die dickeren MoO_x-Schichten etwas niedrigere Stromdichten aufweisen und die Spannungen nicht besonders von der Schichtdicke beeinflusst sind. Die Füllfaktoren der Zellen

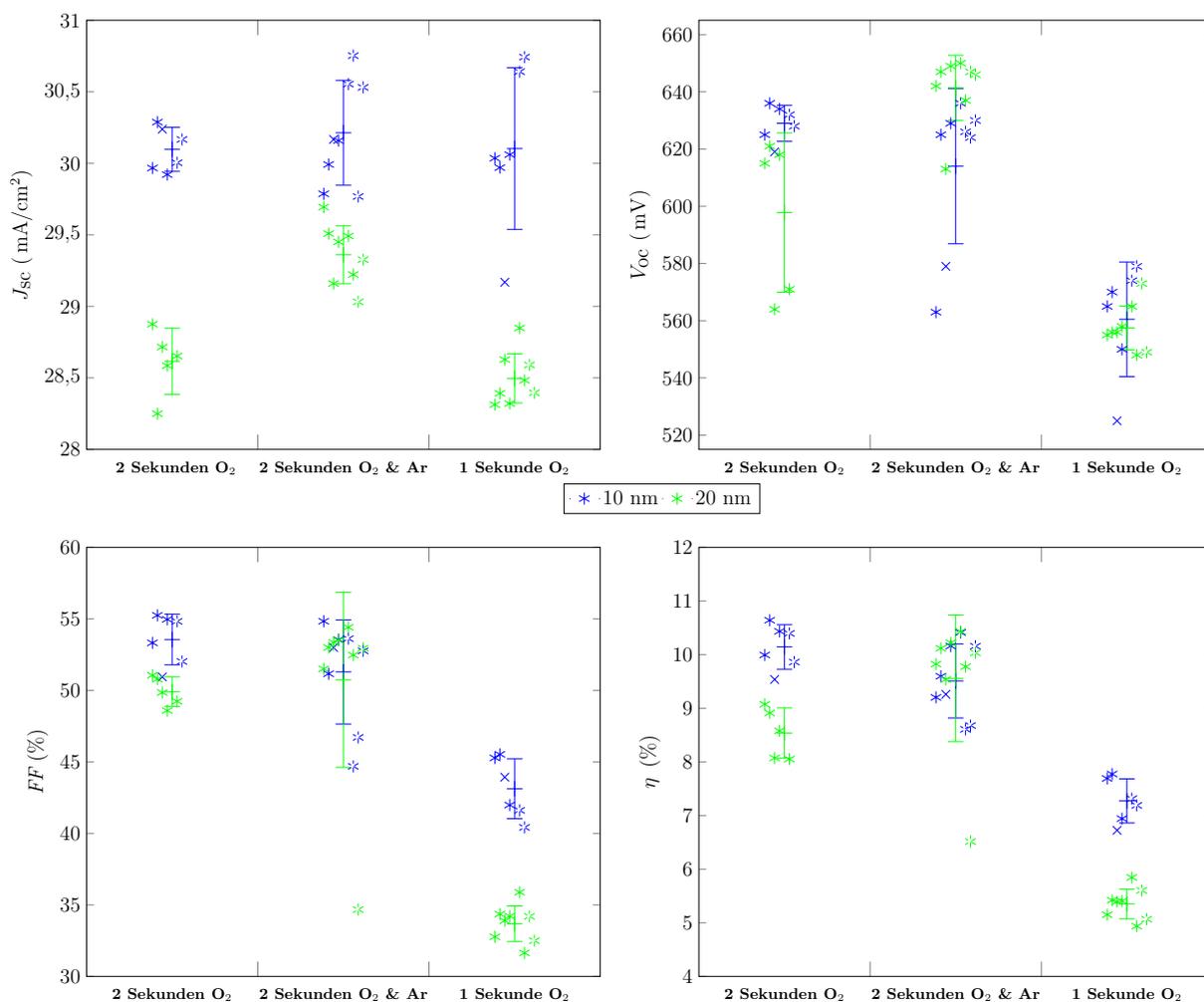


Abbildung 5.61: Ergebnisse der Hellkennlinienmessungen der $1 \times 1 \text{ cm}^2$ großen Zellen mit unterschiedlichen Prozessen hergestellter MoO_x -Schichten. Die jeweilige Position der Ergebnisse auf der Gruppenachse macht die unterschiedlichen Kenngrößen einer bestimmten Zelle eindeutig zuordenbar. Die Mittelwerte und Standardabweichungen der Ergebnisse von Zellen der jeweiligen Gruppe sind jeweils mit eingezeichnet. Wie auch in der Abb. 3.13 skizzierten Prozesskette erwähnt, sind diese am HZB prozessierten Zellen nach abscheiden der ITO Schicht für 2 min bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ in Luft getempert. [167]

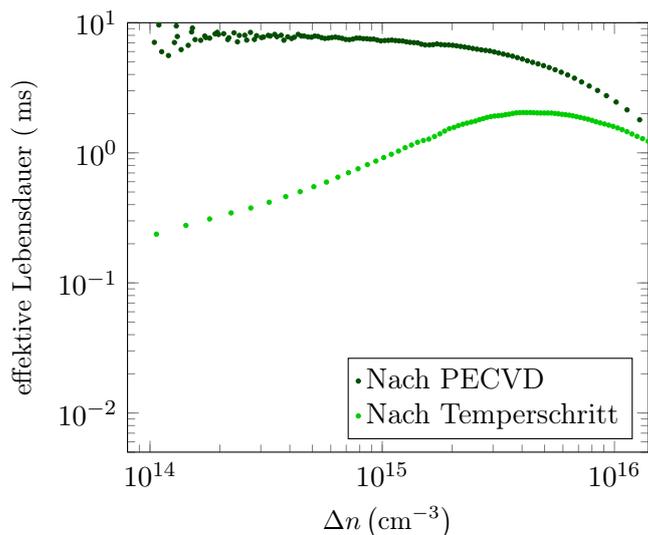


Abbildung 5.62: Mit QSSPC transient in der Mitte einer asymmetrisch beschichteten Siliziumscheibe (4 Zoll, n-type, $2,6 \Omega \text{ cm}$, Dicke $260 \mu\text{m}$) gemessene Lebensdauerkurven an verschiedenen Punkten des Zellprozesses (siehe Abb. 3.13). Die Lebensdauerkurve der Probe, die vordeseitig mit dem **2 Sekunden O_2 & Ar** Prozess mit 10 nm MoO_x beschichtet wurde, ist hier gezeigt, da sie nach dem Tempersschritt von allen gemessenen Proben die niedrigsten effektiven Lebensdauern aufweist.

mit dickeren Schichten, die ohne Argonplasma schritt abgeschlossen wurden, sind tendenziell niedriger. Selbiges spiegelt sich dann auch in den erzielten Wirkungsgraden dieser Zellen wieder. Ein Blick auf die Hellkennlinien dieser Zellen, in Abb. 5.60, verrät, dass sie eine mal mehr, mal weniger stark ausgeprägte S-Form aufweisen. Dies begrenzt den Füllfaktor und damit den Wirkungsgrad.

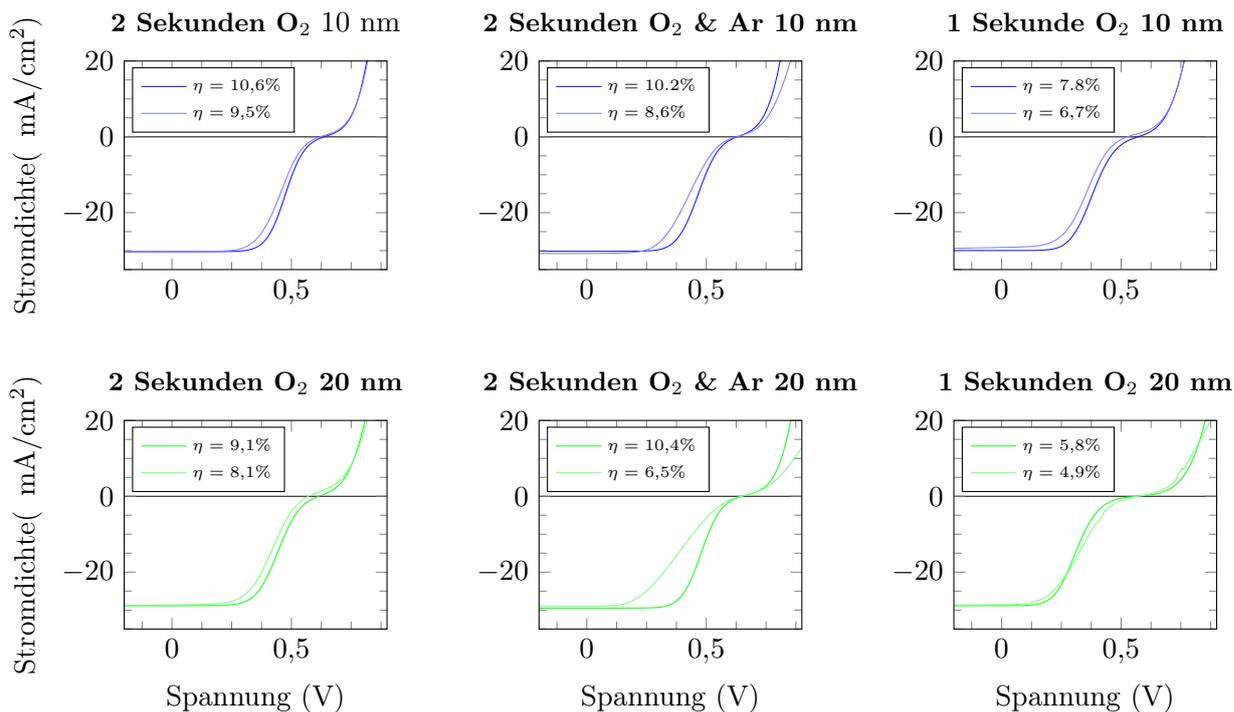


Abbildung 5.63: Hellkennlinien aus jeder Gruppe sind sowohl die mit dem höchsten als auch die mit dem niedrigsten Wirkungsgrad gezeichnet. In allen Gruppen zeigen sie eine unterschiedlich stark ausgeprägte S-Form die den Wirkungsgrad der Zellen maßgeblich begrenzt.

Kapitel 6

Diskussion

6.1 Aluminiumoxid als Passivierung auf strukturiertem Silizium

Das sich mittels ALD abgeschiedenes Al_2O_3 , wegen der dem Prozess inhärenten Selbstlimitierung, über die Oberflächenterminierung in den Teilzyklen (vgl. Kapitel 3.1.1) sehr kohärent auch auf strukturierte Siliziumoberflächen mit hohen Aspektverhältnissen aufwächst, weil das Wachstum anders als bei anderen, nicht sequenziell unterteilten Methoden wie z.B. CVD, PE-CVD, Aufdampfen und/oder Sputtern nicht im selben Maße über den Zutransport der Vorläufersubstanzen beschränkt wird, ist bekannt. Ebenso wie die Tatsache, dass solche Schichten, wenn sie auf eine hinreichend vorgereinigten Siliziumoberflächen abgeschieden wurden, nach einem adäquaten Tempern, die Oberflächenrekombination auch an Siliziumscheiben mit großen Oberflächen effektiv reduzieren. Dies ist in diversen Arbeiten [39, 53, 98, 100, 102, 111, 152, 154, 166], die in den der letzten Jahren zu diesem Thema publiziert sind, belegt. Da es sich gezeigt hat, dass optimierte Al_2O_3 -Passivierungsschichten sich, wenn sie auf Siliziumscheiben ohne Textur optimiert wurden ohne größere Schwierigkeiten auf texturierte, auch auf plasmatexturierte Scheiben übertragen lassen, wurde hier vorzugsweise mit Siliziumscheiben ohne Textur gearbeitet.

Wie auch die Auswertung von COCOS und CV-Messungen an, bei unterschiedlichen Temperaturen aktivierten Al_2O_3 -Schichten verdeutlichen (siehe Kapitel 5.1.3) ist die effektive Reduktion der Oberflächenrekombination an so beschichteten Siliziumscheiben, sowohl auf eine gute chemische Passivierung, niedrige Defektdichte D_{it} an der Grenzfläche, sowie auf eine sich je nach Aktivierungstemperatur und Dauer unterschiedlich stark ausbildende negative ortsfeste grenzflächennahe Ladung Q_f zurückzuführen, was sich auch mit dem hier verwendeten halb-empirischen Girisch-Modell weitgehend qualitativ richtig darstellen lässt (siehe Abb. 5.13).

Als Ursache für Veränderungen in der Grenzflächendefektdichte, sowohl für die beobachtete leichte Abnahme bei Temperaturen bis 300 °C sowie auch für die Zunahme bei höheren Temperaturen, sind Veränderungen von Anteilen von abgesättigten oder offenen Oberflächenbindungen wahrscheinlich. Häufig wird in diesem Zusammenhang Wasserstoff erwähnt, der auch zu einem hinreichenden Anteil in solchen Al_2O_3 -Schichten enthalten ist [31] und schon bei niedrigen Temperaturen an die Grenzfläche sowie aus den Schichten diffundieren kann [29].

Parallel zu den durchs Tempern hervorgerufenen Veränderungen in D_{it} (siehe Abb. 5.12) ist bei niedrigen Temperaturen (<500 °C) eine Zunahme des Feldeffektes, aufgrund einer Zunahme von negativen grenzflächennahen Ladungen Q_f , an aus COCOS-Messungen bestimmten Q_f in Abb. 5.10, zu beobachten. Bei Proben, die länger (10 min) Temperaturen über 500 °C ausgesetzt waren, hingegen nehmen die negativen grenzflächennahen Ladungen mit steigenden Temperatur zunehmend

ab.

Der zugrunde liegende Mechanismus, der das Zustandekommen der negativen grenzflächennahen Ladungen abschließend klärt, wird momentan unter Zuhilfenahme variierender Arbeitshypothesen diskutiert. Alle Erklärungsversuche zielen im wesentlichen darauf, Zustände, auch Defektzustände im amorphen Al_2O_3 zu benennen, die in dieser Umgebung negativ geladen sind, oder dies unter speziellen Bedingungen sein könnten und deren lokale Dichte, die von positiv geladenen Zuständen an der Grenzfläche übertrifft. Ohne den Anspruch zu haben diese Diskussion vollständig darzustellen, werden als möglicherweise ursächlich für solche negativ geladenen Zustände das Verhältnis von negativ geladenen tetraedrischen AlO_4^- zu octaedrisch eingebundenen Al^{3+} Molekülzuständen an der Grenzfläche genannt [66, 78]. Auch weil sich an lokal aufgelöst aufgenommenen Elektronenenergieverlustspektren zeigen lässt, dass dieses nahe der Grenzfläche zu den tetraedrisch eingebundenem Al leicht verschoben ist und durch Tempern diese Verschiebung zunimmt [59, 69]. Genauso werden motiviert durch Rechnungen zur energetischen Lage von Defekten in kristallinem Al_2O_3 [84, 153] überschüssiger Sauerstoff auf zwischen Gitterplätzen als negative Ladungsträger in Betracht gezogen, der sich auch vermehrt an der Grenzfläche durch Tempern bilden könnte [93]. Ebenfalls nicht auszuschließen sind andere Defekte, wobei mit der von Naumann *et al.* [93] angestellten Analogievermutung auch Aluminiumfehlstellen in Betracht kommen könnten negativ geladen zu sein, während Sauerstofffehlstellen im kristallinen Al_2O_3 zumindest positiv geladen sind [153] und deshalb eher weniger verdächtig werden im Amorphen negativ geladen zu sein.

CV-Proben aus deren Messungen Defektdichten nahe der Si-Bandlücke abgeleitet wurden, in Abb. 5.16, zeigen nach 5 min tempern bei Temperaturen 450-600 °C keine signifikanten Veränderungen, was wie erwähnt auch mit dran liegt, dass die hier verwendete Methode bei so niedrigen Werten ihrer Auflösungsgrenze um $3,7 \cdot 10^{10} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$ nahe kommt und die Ergebnisse der CV-Proben eine weite Varianz aufweisen. Die an diesen CV-Proben bestimmten Oxidladungsdichten Q_{ox} (siehe Abb. 5.14) zeigen eine Zunahme, welche sich hauptsächlich durch die Zunahme in Q_f mit ansteigender Temperatur erklärt. Diese Ergebnisse der CV-Proben zeigen keine direkte Übereinstimmung mit den Lebensdauern von parallel prozessierten und identisch aktivierten Lebensdauerproben (siehe Abb. 5.4). Während es qualitativ gut ins Bild passt, dass ein Anstieg des Feldeffekts, wegen der Zunahme der negativen Oxidladungen bei niedrigeren Temperaturen, ein Ansteigen der Lebensdauern verursacht, ist der in den Lebensdauern beobachtete Abfall bei Tempern der Schichten mit Temperaturen über 500 °C nicht aufgrund der Ergebnisse der CV-Proben zu vermuten. Trotzdem ist klar, dass die beobachtete Varianz in den Defektdichten der CV-Proben hinreichend groß ist, um auch den abfallenden Verlauf der Lebensdauern bei Temperaturen oberhalb von 500 °C nicht ungewöhnlich erscheinen zu lassen. Dieses Überaktivieren ist, obwohl es die Obergrenzen eines optimalen Aktivierungsschrittes in Dauer und Temperatur vorgibt und deshalb nicht ganz unwichtig ist, selten untersucht worden. Insgesamt zeigen beide Experimente, dass der Anstieg der Lebensdauer durch Tempern hauptsächlich durch eine Verbesserung der Feldeffektpassivierung, einer Zunahme negativer Ladungen im Oxid zustande kommt. Die Abnahme der Lebensdauern bei langem Tempern bei hohen Temperaturen ist nicht alleine einer Zunahme von rekombinationsaktiven Grenzflächendefekten geschuldet. Die Auswertung der COCOS-Messungen zeigt, dass auch eine Abnahme von negativen Ladungen im Oxid, ein bei langem Tempern bei hohen Temperaturen schwächer werdender Feldeffekt, diese mitverursacht.

Die Lebensdauern von mit Al_2O_3 passiviertem Silizium zeigen bei fest gewählter Temperdauer eine optimale Temperatur, die eine optimale Aktivierung der Passivierung der Schichten, maximale Lebensdauern ermöglicht. Wie die Lebensdauerergebnisse in Abb. 5.2, Abb. 5.3 und Abb. 5.4 nahelegen, verschiebt sich diese bei längerem Tempern hin zu niedrigeren Temperaturen. Wird beim Tempern die Temperatur konstant gehalten und die Dauer des Tempersschrittes variiert, zeigt sich

ebenfalls ein Maximum in den Lebensdauern eine optimale Dauer eines solchen Temperschrittes (vgl. Abb. 5.1). Das Ansteigen der Lebensdauern, das Aktivieren von Al_2O_3 passiviertem Silizium durch sukzessives Tempern derselben Lebensdauerproben auf einer Heizplatte in Luft, ist in Kapitel 7.3.2 der Dissertation von Herrn Richter [111] auch an mittels thermischer ALD abgeschiedenen Al_2O_3 -Schichten, die bei variierenden Abschneidetemperaturen abgeschieden wurden, untersucht worden. Diese Messreihen zeigen nach dem initialen Ansteigen eine Sättigung der erreichten Lebensdauern. Vor allem die Proben, deren thermisch abgeschiedene ALD Schichten, wie hier bei eher niedrigen Temperaturen ($< 200^\circ\text{C}$) abgeschieden und bei hohen Aktivierungstemperaturen ($> 300^\circ\text{C}$) sind, zeigen deutliche Maxima die bei höhern Aktivierungstemperaturen und kürzeren Aktivierungsdauern höher liegen. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass Herr Richter bei einigen wenigen dieser Messreihen nach einem ersten lokalen Maximum ein zweites Ansteigen der Lebensdauern nach längeren Aktivierungszeiten sieht. Weshalb er vermutet, dass es bei thermischen ALD Al_2O_3 -Schichten einen schnellen und einen langsamen Aktivierungsmechanismus gibt, wobei bei höheren Aktivierungstemperaturen letzterer stärker ausgeprägt ist.

Nimmt man als Arbeitshypothese an, dass die Diffusion von Wasserstoff an der Grenzfläche zum Silizium schon bei eher niedrigen Temperaturen, die unterhalb der hier verwendeten Abscheidungs-temperatur liegen, einsetzt, ist es wahrscheinlich, dass das ein Absättigen von offenen Bindungen an der Oberfläche schon während der Abscheidung einsetzt. Erhöht man die Temperatur und die Dauer des Temperaturschrittes, so ist mit zunehmendem Ausgasen auch von Wasserstoff aus den Schichten zu rechnen, was mit ziemlicher Sicherheit die beobachtete Zunahme der Defektdichte bei Aktivierungstemperaturen oberhalb von 600°C erklärt. Von Einsele und Dingemans [29] an PE-ALD Al_2O_3 gemessenen Effusionstemperaturen von H_2 und H_2O liegen zwischen 600°C und 700°C , was mit obiger Interpretation ziemlich gut zu dem beobachteten Anstieg in D_{it} (siehe Abb. 5.12) passt. Die hier erstmalig untersuchte alternative Aktivierung von Al_2O_3 -Passivierungsschichten über Mikrowellenbestrahlung, siehe Kapitel 5.1.2, zeigt dem Aktivieren im Ofen nicht unähnlich, eine optimale Bestrahlungsleistung und Dauer, bei der sehr hohe Lebensdauern erzielt werden (vgl. Abb. 5.6). Diese Methode ermöglicht es Lebensdauerproben schneller als im Ofen zu aktivieren, so dass bei sinnvoll gewählter Bestrahlungsleistung schon nach wenigen Sekunden (< 1 min) Lebensdauern über 2 ms mittig auf den Proben gemessen werden (vgl. Abb. 5.6). Das Aktivieren über Mikrowellenbestrahlung beruht auf ähnlichen Mechanismen wie die konventionelle thermische Aktivierung im Ofen. Wie in Kapitel 5.1.2 beobachtet, zeigen die Probenserien mit fester Bestrahlungsdauer und variierter Leistung in Abb. 5.6 für sehr kurze Bestrahlungsdauern (20 s) ein Ansteigen der Lebensdauern mit zunehmender in den Resonatorraum eingekoppelter Leistung und für längere Bestrahlungsdauern (45 s und 70 s) ein Abfallen der Lebensdauern. Es lässt sich vermuten, dass sich der Abfall der Lebensdauern, der sich bei längeren Bestrahlungsdauern mit hohen Leistungen zeigt, ebenfalls durch das bei hohen Temperaturen verstärkte Ausgasen von Wasserstoff aus den Schichten und einer damit erzeugten Reduktion von mit Wasserstoff abgesättigten Grenzflächendefektzuständen, einer schlechter werdenden chemischen Passivierung verursacht wird. Anders als beim Aktivieren im Ofen, bei dem sich die Proben die meiste Zeit während des Temperschrittes im thermischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung, dem Ofen, befinden, wird beim Mikrowellenaktivieren die Siliziumprobe direkt erhitzt. Die ins Silizium eingekoppelten Anteile der elektromagnetischen Wellen werden hauptsächlich von freien Ladungsträgern im Silizium absorbiert, die über Widerstandsverluste im Silizium die Proben lokal erhitzen [165, 169]. Bei niedrigen Temperaturen, kleiner 500°C ist dieses Aufheizen nicht linear und hängt sowohl von der Dotierkonzentration des Siliziums, wie auch der Temperatur der Scheiben ab. Eine einfache Abschätzung der während eines solchen Temperschrittes erreichbaren Maximaltemperaturen, basierend auf Temperaturmessung an über Mikrowellen geheiztem Silizium von Zhang *et al.* [165], deutet daraufhin, dass bei eingekoppelten Leistungen im Bereich 650 - 850 W

Temperaturen im Bereich 700 - 800 °C nicht überschritten werden. Besonders hohe Lebensdauern zeigen, die bei niedrigen Leistungen mit 650 W und 700 W für 45 s beleuchteten Proben. Sie erreichen Lebensdauern, die von vergleichbaren aber konventionell aktivierten Proben nicht erreicht werden (vgl. Abb. 5.1). Dies zeigt, dass Mikrowellenaktivierung nicht nur, weil es im Vergleich zur Ofenaktivierung deutlich weniger ungenützte Abwärme erzeugt und deshalb Energieeffizienter, wirtschaftlicher ist und damit einen Vorteil bieten kann, sondern das vergleichsweise schnelle Aufheizen und Abkühlen keinen inhärenten Nachteil auf das Aktivierungsergebnis zu haben scheint. Wie in Kapitel 5.1.2 gezeigt (vgl. Abb. 5.7 und Abb. 5.8) und erläutert ist die Homogenität von über Mikrowellenbestrahlung aktivierten Proben vor allem dann deutlich schlechter, wenn die Proben für lange Zeiten mit hohen Leistungen bestrahlt werden. Dies ist ähnlich dem zuvor diskutierten Effekt, der auch bei hohen Temperaturen und langen Aktivierungsdauern auch an im Ofen aktivierten Proben zu einer Reduktion der Lebensdauer führt (vgl. Abb. 5.2 oder Abb. 5.4). Bei diesen Proben war dies, wie zuvor festgestellt, sowohl auf ein bei langem heißen Tempern Ansteigen der Grenzflächendefektdichten, sowie auch auf eine leichte Reduktion der negativen festen Oxidladungen verursacht. Bei den mit Mikrowellen aktivierten Proben könnte dies ähnlich sein. Allerdings ist zudem auffällig, dass die Bereiche nahe des Flats, an dem die Scheiben während der Aktivierung gehalten sind, häufiger als Bereiche, die direkter beleuchtet werden, niedrige Lebensdauerbereiche aufweisen. Dies könnte darauf hindeuten, dass auch nahe der verwendeten Quarzglashalterung Temperaturen erreicht werden, bei denen eine Eindiffusion von Fremdatomen ins Silizium stattfinden kann, was je nachdem welche rekombinationsaktiven Fremdatome ins Silizium gelangen Lebensdauern auch lokal deutlich reduzieren würde. Für diese Vermutung spricht, dass bei beinahe allen Proben, die mit einer Leistung über 700 W bestrahlt wurden, sich der Bereich um die Kontaktpunkte zur Glashalterung durch niedrige Lebensdauern auszeichnet (vgl. Abb. 5.7). Abschließend kann festgehalten werden, dass obwohl die Homogenität der Mikrowellenaktivierung nicht an die äußerst homogen, im ALD-Reaktor selbst aktivierten Probe heranreicht, sich Bestrahlungsleistungen mit Bestrahlungsdauern unter 1 min finden lassen, bei denen die Al_2O_3 -Schichten auf dem Großteil ihrer Fläche schneller besser passivieren als langsam konventionell im Ofen aktivierte Proben. Zudem ist nicht ausgeschlossen, dass bezüglich der Homogenität noch Verbesserungspotential besteht. Schon vergleichsweise einfache Maßnahmen, wie sich während der Bestrahlung bewegend, z.B. sich um ihre Mitte drehende Siliziumscheiben oder andere Verbesserungen an der Scheibenhaltung, sowie weitere Optimierungen des Mikrowellenresonatorraumes, haben das Potential zu Verbesserungen der Homogenität zu führen. Sicherlich sind auch noch deutlich einfacher zu realisierende Maßnahmen, wie z.B. das künstliche Erhöhen der Luftfeuchtigkeit, indem z.B. parallel Wasser bei der Bestrahlung mitverdampft wird, Möglichkeiten, die noch zu evaluieren sind und die positive Auswirkungen auf die Homogenität haben könnten.

Neben dem Einfluss des Aktivierungsschrittes auf die chemische- sowie Feldeffektpassivierung wurde zudem untersucht, inwiefern sich geringe Zumischung von Zinkoxid (vgl. Kapitel 5.2.1) oder von Titanoxid (vgl. Kapitel 5.2.2) auf die Passivierung von Silizium auswirken. Die in Kapitel 5.2.1 dargestellten Experimente zeigen, dass Al_2O_3 Passivierungsschichten durch die Zumischung von geringen Mengen Zinkoxid in die Schichten eine deutliche Reduktion von ortsfesten negativen Ladungen in den Schichten bewirkt (vgl. Abb. 5.20). Dies zeigt sich ebenfalls in einer Reduktion des Feldeffekts in den Lebensdauern solcher Proben. Eine durch die DEZ-Anteile im ALD-Prozess initiierte signifikante Zunahme der rekombinationsaktiven Grenzflächendefektdichte ist nicht feststellbar. Weitere Experimente verdeutlichen, dass eine sehr geringe Zumischung von einigen wenigen DEZ-Zyklen im Abstand 2-4 nm die negative ortsfeste Oxidladung leicht erhöht (vgl. Abb. 5.24). Dies bewirkt eine Zunahme des Feldeffekts, was sich auch in den effektiven Lebensdauern dieser Proben (siehe Abb.

5.23) widerspiegelt. Durch einen verkürzten Aktivierungsschritt bei höheren Temperaturen lässt sich die negative ortsfeste Oxidladung solcher Schichten wie auch die von reinen Al_2O_3 -Schichten, nochmals deutlich steigern (vgl. Abb. 5.25 und Abb. 5.14). Bei hohen Aktivierungstemperaturen dieser Schichten ist zudem eine Zunahme der Grenzflächendefektdichte mit CV-Messungen bestimmbar (vgl. Abb. 5.27). Dies führt zu einem Maximum in den gemessenen Lebensdauern der Proben, (siehe Abb. 5.23). Ein über die Wirkungsquerschnitte angepasstes halbempirisches Girisch-Modell, in Kapitel 5.2.1 Modell B genannt, zeigt, wenn es mit den Ergebnissen der zugehörigen CV-Messungen gefüttert wird, eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Lebensdauern der Proben.

Das Zumischen von einzelnen Titanoxidzyklen in Al_2O_3 -Schichten zeigt ebenfalls einen direkten Einfluss auf die negative ortsfeste Oxidladungen im Oxid. Die Auswertung von CV-Messungen dieser Schichten (siehe Abb. 5.32) zeigt bis zu einer Titanoxidzyklen-Zumischung von 17 % eine deutliche Zunahme von negativen ortsfesten Oxidladungen. Obleich der an diesen Proben zu Teilen beobachtete Hystereseeffekt, darauf hindeutete, dass sich ein gewisser Teil der ortsfesten Ladungen sich während der Messung umladen lässt (vgl. Abb. 5.31), zeigen die gemessenen Lebensdauern an mit diesen Schichten passivierten Siliziumproben keinen Lebensdauererlauf (vgl. Abb. 5.30), der die Zunahme des Feldeffektes direkt widerspiegelt. Bei sehr geringen Zumischungen von TiO_2 -Zyklen bis 5% steigen die Lebensdauern leicht an, während bei höheren Zumischungen eine deutliche Abnahme der gemessenen Lebensdauern beobachtbar ist. Dies ist ein deutliches Indiz dafür, dass höhere TiO_2 -Zumischungen eine deutliche Zunahme von rekombinationsaktiven Grenzflächendefekten bewirken, was eine Degradation der chemischen Passivierung, somit niedrigere Lebensdauern dieser Proben bewirkt.

In einem weiteren Experiment wurde getestet, inwieweit sich diese Zunahme von rekombinationsaktiven Grenzflächendefekten in Mischschichten mit relativ hoher TiO_2 -Zumischung durch eine dünne Al_2O_3 -Schicht von der Siliziumgrenzfläche separieren lässt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung legen nahe, dass dieses Vorgehen keine signifikante Verbesserung der Passivierung solcher Mischschichten ermöglicht. Die Lebensdauerermessungen dieser Serie (vgl. Abb. 5.33) legt nahe, dass ab einer initialen Al_2O_3 -Schicht um 3 nm zusätzliche rekombinationsaktive Grenzflächendefekte, die durch die Titanoxidbeimischung der Deckschicht tendenziell erhöht werden, effektiv reduzierbar sind. Allerdings ist bei solch dicken initialen Al_2O_3 -Schichten auch keine signifikante Erhöhung des Feldeffekts zu erwarten, was sich in den Auswertungen von CV-Messungen an diesem Schichtsystem zeigt (vgl. Abb. 5.35). Die hier diskutierten Lebensdauerergebnisse von Titanaluminiumoxidmischschichten sind qualitativ weitestgehend in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Herrn Brenner, die dieser in seiner Doktorarbeit [19] in Kapitel 5.4.2 darstellt. Die Titanaluminiumoxidmischschichten von Herrn Brenner, die ebenfalls mit thermischer ALD abgeschieden wurden, verwenden als Titan Vorläufersubstanz anstelle des hier verwendeten Titantrichlorids eine chlorfreie Vorläufersubstanz, Titantriaisopropoxid. Seine titanhaltigen Al_2O_3 -Mischschichten zeigen ebenfalls bei sehr niedrigen Titanzumischungen geringfügig höhere Lebensdauern verglichen mit reinen Al_2O_3 -Schichten. Auch das von Herrn Brenner beobachtete Abfallen der effektiven Lebensdauern bei höheren Titankonzentrationen in den Mischschichten, ist qualitativ sehr ähnlich zu dem hier gemessenen Abfall der Lebensdauern von Mischschichten mit höheren Titankonzentrationen. Untersuchungen der Schichtzusammensetzungen von titanhaltigen Al_2O_3 -Mischschichten mittels TOF-Sims (vgl. Abb. 5.36) zeigen deutlich, dass sich die Titankonzentration in den Schichten über die Zyklen Verhältnisse der Vorläufersubstanzen beeinflussen lässt. Zudem wird deutlich, dass Chlor aus dem verwendeten Titanpräkursor in den titanhaltigen Mischschichten miteingebaut wird. Bei Schichtsystemen, in denen die Mischschicht durch eine dünne Al_2O_3 -Schicht von der Grenzfläche zum Silizium getrennt ist, ist auch in der Al_2O_3 -Schicht eine leicht erhöhte Chlorkonzentration messbar. Dies deutet darauf hin, dass Chlor während der Aktivie-

rung mit ins Al_2O_3 diffundiert. Für Titan ist eine solche Eindiffusion nicht feststellbar. Es ist durchaus vorstellbar, dass grenzflächennahes Chlor auch rekombinationsaktive Grenzflächendefekte bereitstellt und somit zur mit zunehmender Titankonzentration schlechter werdenden chemischen-Passivierung mit beiträgt. Allerdings sprechen auch die Ergebnisse von Herrn Brenner der einen chlorfreien Titanpräkursor verwendet dafür, dass Chlor nicht alleinig für schlechter werdende chemische-Passivierung verantwortlich sein kann. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass über das Zumischen von Zinkoxid oder Titanoxid in Al_2O_3 die Passivierungseigenschaften solcher Mischschichten sich beeinflussen lassen. Allerdings ist die durch Zumischung von Titanoxid erzielte Zunahme von negativen Oxidladungen nahe an dem Bereich, der sich auch über eine Optimierung des Aktivierungsschrittes bei reinen Al_2O_3 -Schichten erzielen lässt. Zudem erzeugt die Zumischung von Titanoxid nahe der Siliziumgrenzfläche eine deutliche Zunahme von rekombinationsaktiven Grenzflächendefekten, was sich in niedrigen Lebensdauern solcher Proben, einer schlechten chemischen-Passivierung zeigt, die den Vorteil einer leicht verbesserten Feldeffektpassivierung negiert. Ähnliches lässt sich auch für das Zumischen von Zinkoxid festhalten. Bei solchen Schichten reduziert die Zumischung von Zinkoxid die Feldeffektpassivierung geringfügig, was zu einer leichten Degradation der Lebensdauern führt. Allerdings wirkt sich die Zumischung von DEZ-Zyklen nicht signifikant auf die Grenzflächendefektzustandsdichte aus, so dass die chemische Passivierung anders als beim Titanoxid nicht degradiert. Beide hier getesteten Mischschichten zeigen keine inhärenten Vorteile, die es rechtfertigen würde sie reinen Al_2O_3 -Schichten zur Passivierung von Silizium vorzuziehen.

Dass sich Al_2O_3 -Schichten die mit thermischer ALD auch auf strukturierten Oberflächen mit hohen Aspektverhältnissen einfach gleichmäßig abscheiden lassen, ist neben einer hinreichend, an die verwendete Textur optimierten nasschemischen Vorreinigung, eine wichtige Voraussetzung, die eine hinreichend gute Passivierung solcher auch als schwarze Siliziumoberflächen bezeichneten Texturen [98, 100] ermöglicht. Die herausragenden Lichteinfangeigenschaften solcher Texturen lassen vor allem bei der Verwendung von dünnen Siliziumabsorbern ($<100\ \mu\text{m}$) ein Vorteil gegenüber optimierten Standardtexturen wie nasschemischen Zufallspyramiden erwarten. Die hier in Kooperation mit dem HZB zu PRECASH-Zellen prozessierten Siliziumabsorber sind mit Dicken über $250\ \mu\text{m}$ so dick, dass der durch Plasmataxturen, wie Textur B in Abb. 5.52, bessere Lichteinfang sich nur sehr geringfügig in der externen Quanteneffizienz dieser Zellen zeigt. Der Vergleich der Lebensdauern, der als Absorber in den Zellen verwendeten, passivierten Siliziumscheiben, mit einseitiger Textur (vgl. Abb. 5.54) zeigt deutlich, dass vor dem Zellprozess die mit Al_2O_3 passivierten Siliziumabsorber deutlich höhere effektive Lebensdauern aufweisen als die mit PECVD $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ passivierten Referenzen. Im Laufe des Zellprozesses selbst, zeigt sich eine deutliche Degradation der Oberflächenpassivierung. Der Zellprozess war hier nicht auf die veränderte Al_2O_3 -Vorderseitenpassivierung optimiert. Speziell das Rückätzen der vorderseitigen a-Si:H Schutzschicht auf Al_2O_3 (vgl. Abb. 3.12) kann bestimmt noch verbessert werden. Beispielsweise indem die Al_2O_3 -Schicht, die auch von der hier verwendeten NaOH-Lösung selbst mit niedriger Rate geätzt wird, durch eine zusätzliche ätzresistentere Schutzschicht, z.B. dünnes mit thermischer ALD abgeschiedenem TiO_2 geschützt wird. Es zeigen viele, der hier prozessierten PRECASH-Zellen sehr niedrige Parallelwiderstände, die die Wirkungsgrade der Zellen begrenzen. Dies erschwert wie auch in Kapitel 5.4.1 erwähnt, die Interpretation der Zellergebnisse dieser Zellen, in denen sich neben dem Kurzschlussproblem, auch alle anderen limitierenden Faktoren zeigen. Die, verglichen mit den Referenzen deutlich niedrigeren, offenen Klemmenspannungen der Zellen mit Plasmataxur legen die Interpretation nahe, dass die Oberflächenrekombination der Vorderseite dieser Zellen die Spannungen limitiert, auch wenn hier noch nicht abschließend geklärt werden konnte in welchen Prozessschritten die initial sehr gute Oberflächenpassivierung am stärksten zum Degradieren bringt, lässt sich vermuten, dass das Rückätzen der vorderseitigen a-Si:H Schutzschicht, mit zu den kritischen Schritten zählt, bei denen ein weiteres Optimieren, wie oben angedacht, sinnvoll sein könnte. Weniger

naheliegender und deshalb überraschender ist der Befund, dass sich bei den Zellen mit Plasmatextur mit zunehmendem Majoritätenkontaktanteil eine deutlicher ausgeprägte elektrische Abschattung beobachtbar ist. Dies könnte auch darauf hindeuten, dass die rückseitige Oberflächenrekombination am Majoritätenkontakt dieser Zellen höher ist als in den Referenzen. Um solche Vermutungen abzuschließen und um Details des Zellprozesses und seine Auswirkungen auf die Wirkungsgrade der Zellen besser zu verstehen, sind weitere Versuche mit Anpassungen, Optimierungen, unerlässlich. In diesem Sinne kann der hier diskutierte erste Versuch zur Integration von Plasmatexturen in ausschließlich rückseitig kontaktierten Heterokontaktzellen als ein Anfang eines solchen Optimierungsprozesses verstanden werden. Dass sich schwarze Plasmatexturen mit ALD Al₂O₃-Passivierung erfolgreich in rein rückseitig kontaktierte diffundierte Solarzellen integrieren lassen, wurde erfolgreich von Frau Repo und Koautoren [114] gezeigt.

6.2 PE-ALD MoO_x und seine Eignung zur selektiven löcherkontaktbildenden Schicht auf Silizium

Um die Zellergebnisse der Zellen mit MoO_xSchichten in Kapitel 5.4.2 sowie die Auswirkungen von Variationen im Abscheidungsprozess dieser Schichten etwas genauer zu betrachten, sei hier zuerst ein Rückgriff auf Ergebnisse aus XPS-Messungen, in Kapitel 5.3.2, und TOF-SIMS Messungen der Schichten gestattet. Rückschlüsse anhand der XPS-Messungen auf die genaue quantitative elementare Zusammensetzungen der Schichten sind, wie schon sowohl im Ergebnissteil als auch im Methodenteil diskutiert, wegen der unzureichenden Kenntnis besserer Eichungskonstanten schwierig. Trotzdem zeigen die mit dieser nicht optimalen Eichung errechneten Ergebnisse ein in sich weitgehend schlüssiges Bild. Die Schichten, die mit 2 s Sauerstoffplasma schritt abgeschieden wurden, enthalten mehr Sauerstoffanteile als solche die mit 1 s Sauerstoffplasma schritt abgeschieden sind, wenn das Spülgas nach dem Plasmaschritt eine Sauerstoffbeimischung enthält (vgl. Tabelle 5.1). Wird auf diese Sauerstoffbeimischung verzichtet reduziert sich der Sauerstoffanteil in den Schichten insgesamt deutlich und der Trend zu höherem Sauerstoffanteil bei längerem Plasmaschritt kehrt sich in sein Gegenteil (vgl. Tabelle 5.2). Dies deutet daraufhin, dass der Sauerstoffeinbau in die Schicht nicht ausschließlich während des Sauerstoffplasma schrittes erfolgen muss. Denkbar ist, dass die Energie, die während des Plasma schrittes über im Plasma angeregte Atome, Moleküle an die Substratoberfläche gelangt, innerhalb einer kurzen Zeitspanne auch nach Abschalten des Plasmas noch hinreichend ist um Sauerstoff aus dem Spülgas soweit anzuregen, dass dieser sich an die Oberfläche binden kann. Impliziert man, dass ein längerer Plasmaschritt eher mehr als weniger Energie auf der Substratoberfläche deponieren kann, ist es schlüssig, dass Schichten mit längerem Plasmaschritt tendenziell mehr Sauerstoff binden. Berücksichtigt man zudem die verschiedenen Befunde, wie leicht sich Sauerstoff, der in MoO_x gebunden ist, im Vergleich zum Molybdän aus den Schichten lösen lässt (vgl. TOF-SIMS Messungen in Abb. 5.37) sowie die Auswertung von XPS-Spektren nach unterschiedlich langen Rücksputterzeiten, Abb. 5.41. So scheint es durchaus plausibel, dass harte, energiereiche UV-Strahlung und/oder Ionen aus dem Plasma während des Plasma schrittes ebenfalls genügend Energie bereitstellen können, um Sauerstoff auch wieder aus den Schichten zu lösen [38]. Dies würde bedeuten, dass das Absättigen von Bindungen mit Sauerstoff mit dem Lösen von solchen Sauerstoffbindungen konkurriert, da beides gleichzeitig stattfindet. Mit der Annahme, dass die Energieschwelle zum Lösen von Sauerstoffbindungen nicht instantan beim Anschalten des Plasmas überschritten wird, sondern über Mehrfachabsorptionsprozesse erst mit zunehmender Brenndauer erreicht wird. Diese Überlegung liefert einen Erklärungsansatz für den gegenläufigen Trend, dass ohne Sauerstoffbeimischung im Spülschritt mit längeren Plasma brenndauern ein niedriger Sauerstoffanteil in den Schichten beobachtet wird.

Nicht so direkt nachvollziehbar ist mit diesem Erklärungsansatz allerdings das Ergebnis der Zusammensetzung der Schicht, die mit dem **2 Sekunden O₂ & Ar** Prozess abgeschieden wurde. Dieses unterscheidet sich nicht merklich in ihrer Zusammensetzung von der des **2 Sekunden O₂** Prozesses, bei dem im Gegensatz zum **2 Sekunden O₂ & Ar** Prozess die Gesamtplasmabrenndauer mit 8 s deutlich länger ist und nach den Plasmaschritten nur mit Argon gespült wurde. Nun, wenn man davon ausgeht, dass von der Energie, die bei diesem Prozess zum Großteil über den 6 s Argonplasmenschritt auf die Probenoberfläche gelangt, noch nach Molybdänpräkursorpuls und Spülen nach 2,8 s hinreichend zur Verfügung steht, um während des Einregelns der Gasflüsse, ähnlich wie beim Spülen mit Sauerstoffbeimischung Sauerstoff in die Schicht einzubauen, kann man sich gedanklich eine Brücke bauen, die den vorgestellten Erklärungsansatz über die Hürde des experimentellen Ergebnisses trägt. Es ist klar, dass der hier angedachte Erklärungsansatz über die Mechanismen, die den Sauerstoffeinbau im PE-ALD-Prozess beeinflussen noch weiter untersucht werden muss, um die hier gemachten Spekulationen zu falsifizieren.

Der Vergleich der Zusammensetzung der PE-ALD-Schichten mit der aufgedampften MoO_x-Schicht, vor allem der Befund, dass sich sowohl PE-ALD-Schichten mit höherem, als auch mit niedrigerem Sauerstoffanteil herstellen lassen, spricht dafür, dass kein prinzipielles Hindernis die Annäherung an eine der aufgedampften Schicht sehr ähnliche Zusammensetzung verbietet. Insbesondere zeigt auch der Vergleich TOF-SIMS-Messungen in Abb. 5.37, dass der Einbau von Fremdatomen bei beiden Abscheideverfahren sehr ähnlich ist und hauptsächlich über, vor und nach Abscheidung, an der aus der Umgebungsatmosphäre an den Probenoberflächen adsorbierten Fremdatomen vonstatten geht. Zudem sind die Anteile der in den TOF-SIMS-Messungen noch aufgelösten Fremdatome Schwefel und Chlor in XPS-Spektren der Schichten nicht nachweisbar. Umgekehrt ist der Anteil von Stickstoff in den Schichten, der sich in den XPS-Spektren zum Stickstoffpeak beiträgt, so klein, dass er in den TOF-SIMS-Messungen kein vom Hintergrund unterscheidbaren Signalbeitrag liefert. Dass der Stickstoffanteil in den PE-ALD-Schichten nicht signifikant größer ist als in der aufgedampften Schicht, ist kein Grund gänzlich auszuschließen, dass er nicht auch aus dem verwendeten Mo-Präkursor mit eingebaut wurde. Allerdings macht es deutlich, dass PE-ALD-Schichten nicht mehr Stickstoff beinhalten müssen als aufgedampftes MoO_x.

Insgesamt sind diese Ergebnisse ebenso wie die beobachteten Unterschiede in den TOF-SIMS-Messungen in Abb. 5.37 ein deutlicher Beleg dafür, dass sich über die gewählten Einstellungen der PE-ALD-Prozessparameter die Zusammensetzung der Schichten beeinflussen lässt.

Mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit sind die Abscheideprozesse der Schichten nicht die einzigen Prozesse im Zellprozess (vgl. Abb. 3.13 und Abb. 3.14), die direkt Einfluss auf in Zellen integrierte MoO_x-Schichten nehmen. Es darf davon ausgegangen werden, dass auch UV-Strahlung und/oder Ionenbeschuss, der in anderen Prozessen auf die Schichten trifft, ähnlich wie gesehen, die Schichten zu reduzieren vermag. Ein Indiz, welches diese naheliegende Vermutung stützt, findet sich in den aus EDX-Spektren abgeleiteten Zusammensetzungen in Tabelle 5.3, die für unterschiedliche Teilbereiche des Schichtsystems, welches den Minoritätenkontakt dieser Zellen bildet, aufintegriert sind. Hier zeigt sich, dass sich die Schichtzusammensetzung der MoO_x-Schichten im Laufe des Zellprozesses verändert. Obwohl wegen der Eichungsthematik nicht erwartet werden kann, dass Ergebnisse der verschiedenen Methoden auch bei identischer Schichtzusammensetzung identische Ergebnisse liefern, ist doch klar, dass die relativen Unterschiede zwischen den Schichten, die weit weniger von den genutzten Eichungsfaktoren der jeweiligen Methode beeinflusst sind, sich ebenfalls ändern. Der bei diesen PE-ALD-Schichten ohne Sauerstoffbeimischung im Spülschritt nach Abscheidung beobachtete Trend hin zu weniger Sauerstoff mit zunehmender Plasmabrenndauer dreht sich im Laufe des Prozesses. Diese Ergebnisse deuteten ebenfalls an, dass die Schichten beim durchlaufen des gleichen Prozesses unterschiedlich stark von Sauerstoffreduktion betroffen sind. Es überrascht nicht, dass den

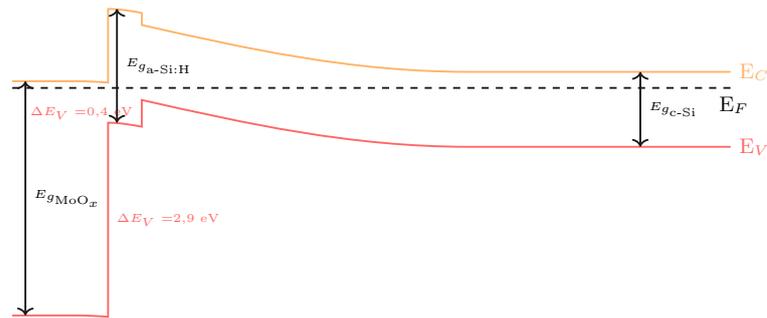


Abbildung 6.1: Schematische Illustration einer sich im Gleichgewicht einstellender Dunkelbandverbiegung für den Fall eines MoO_x/(i) a-Si:H/(n) c-Si Kontaktes. In dieser Illustration sind Materialparameter, wie die Bandlücken $E_{g\text{MoO}_x} = 3,5 \text{ eV}$, $E_{g(i) \text{ a-Si:H}} = 1,7 \text{ eV}$, $E_{g(n) \text{ c-Si}} = 1,1 \text{ eV}$ und der Valenzbandoffset zwischen amorphem und kristallinem Silizium plausibel geschätzt.

EDX-Ergebnissen folgend die Schicht, die dem längsten Plasmaschritt im PE-ALD-Prozess ausgesetzt war, am wenigsten von Sauerstoffreduktion im weiteren Prozessverlauf betroffen ist. Sehr deutlich ist auch, dass die weitere Reduktion der MoO_x-Schicht kein Phänomen ist, dass sich auf mittels PE-ALD abgeschiedene Schichten beschränkt. Die aufgedampfte Schicht ist genauso betroffen.

Hier zeigt sich anhand der relativ einfach zu beobachteten Fragestellung, wie sich die Schichtzusammensetzung einer MoO_x-Schicht im Laufe des Zellprozesses ändert, die Komplexität solcher Materialdesignfragen. Die von denselben Teilprozessen des Zellprozesses induzierten Veränderungen in der Schichtzusammensetzung sind von den abgeschiedenen Schichten und damit von deren Abscheidparametern abhängig. Diese Erkenntnis ist weder neu noch etwas, was diesen speziellen Solarzellentyp von anderen unterscheidet. Gemeinhin führt sie zu einem über Empirie beschrittenen Optimierungsprozess, bei dem Einzelschritte aufeinander, eine Zielgröße, wie z.B. den Wirkungsgrad der prozessierten Zellen, im Blick, abgestimmt werden.

Um einen ersten Startpunkt zu schaffen, der die Fragestellung beleuchtet, inwiefern und ob überhaupt, die sich im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelten PE-ALD-Prozesse zur Abscheidung von MoO_x-Schichten, als eine einen Minoritätenkontakt in Silizium induzierende Schicht eignet, wurden in Zusammenarbeit mit Kollegen am HZB und ISE erste Versuche zur Integration dieser Schichten in Silizium basierte Zellen durchgeführt. Hierzu wurde in die dort für a-Si:H HIT Zellen entwickelten Prozesse, d.h. für diesen Zelltyp in mehr oder minder Richtung hohe Wirkungsgrade optimierte Gesamtprozesse (vgl. Abb. 3.13 und Abb. 3.14), PE-ALD-Schichten integriert.

Zur Annäherung an eine Antwort, der oben etwas schwammig formulierten Fragestellung, sollen die Zellergebnisse der in diesen Kooperationen entstandenen Zellen, die in Kapitel 5.4.2 gezeigt sind, zueinander und auch in Hinblick auf die realisierten Variationen in den PE-ALD-Prozessen selbst und deren Einfluss auf die Schichten, betrachtet werden. Wobei zuerst ein etwas naiver Blick auf eine mögliche Bänderanpassung eines solchen Minoritätenkontaktes auf Silizium gewagt werden soll. Naiv einerseits deshalb, weil wir uns hierbei an den Ergebnissen aus XPS-Messung von PE-ALD-Schichten (vgl. Abb. 5.42 - Abb. 5.44 in Kapitel 5.3.2) des **2 Sekunden O₂** PE-ALD-Prozesses mit Sauerstoffbeimischung im Spülschritt, nach dem Plasmaschritt orientieren, die keinen Zellprozess durchlaufen haben. Insbesondere waren sie keinem ITO-Sputterschritt ausgesetzt, andererseits weil der Befund, dass vieles dafür spricht, dass die (i) a-Si:H Schicht im PE-ALD-Prozess zu Teilen oxidiert, erstmal ignorieren wollen. Zeichnet man den, mit dem von Kraut vorgeschlagenem Verfahren geschätzten Valenzbandoffset von 2,9 eV zwischen MoO_x und der (i) a-Si:H Schicht (siehe Kapitel 5.3.2 Gl. (5.1)) und ergänzt das Bild, in Abb.6.1, mit plausiblen Abschätzungen für die Bandlücken von MoO_x, (i) a-Si:H und c-Si, so erhält man, wenn man auch den Valenzbandoffset zwischen a-Si:H und c-Si schätzt, eine Vorstellung der Bandstruktur an einem solchen Kontakt.

Beachtet man die hohe Barriere, die der Valenzbandoffset für die Minoritätsladungsträger der Basis darstellt, so ist es wegen ihrer Höhe nicht wahrscheinlich, dass diese von den Mehrzahl der Löcher mit thermischer Emission überwunden werden kann. Allein die Tatsache, dass aber über die MoO_x -Schicht in einer Zelle ein Strom fließt, macht es notwendig einen geeigneten Leitungsmechanismus vorzuschlagen. Bataglia *et al.* [8] vermutet, ohne konkreter zu werden, dass Leitung über Defektzustände im MoO_x eine wichtige Rolle spielt. In der Tat sind Untersuchungen, die den dominierenden oder die dominierenden Leitungsmechanismen eingrenzen können, wie temperaturabhängige Dunkelkennlinienmessungen, noch ausstehend. Es ist aber durchaus denkbar, dass Löcher, die die Barriere des Valenzbandoffsets zwischen a-Si:H und c-Si überwinden in Defektzustände des MoO_x Tunneln und mit den Majoritäten im MoO_x hinreichend schnell rekombinieren, so dass im Oxid ein Elektronenstrom fließt. Natürlich sind aber genauso andere Leitungsmechanismen, wie z.B. Mehrfachtunneln von Löchern über hinreichend nah beieinander liegende Defektzustände denkbar (engl. hopping). Noch effizienter wäre so ein defektbasierter Leitungsmechanismus natürlich, wenn im Oxid eine hinreichend kontinuierlich hohe Dichte an Defektzustände, die zudem noch energetisch günstig liegen, ein Defekt induziertes Zwischenband öffnen würden. Ohne irgendwelche potentielle Möglichkeiten, die einen Stromtransport über/durch diese Barriere ermöglichen, limitieren können, auszuschließen, wurde er bei diesen ersten Zellen im Rahmen von Hellkennlinienmessungen nur gemessen.

Auch weil zur sinnvollen theoretischen Beschreibung von amorphem MoO_x , als n-dotierter Halbleiter mit Bandlücke $E_{g_{\text{MoO}_x}}$, sowie die Dotierung, also die Lage des Fermi-niveaus, wichtige Größen sind, bei denen es nicht unwahrscheinlich ist, dass sie sich über den Abscheidungsprozess beeinflussen lassen, sind sie allgemein nicht gut bekannt. Für kristallines MoO_3 in α -Phase ist eine Bandlücke $E_{g_{\text{MoO}_3}} = 3.04$ von Guo *et al.* [47] errechnet worden. Diese Rechnungen zeigen auch, dass Sauerstofffehlstellen in MoO_3 Donatorzustände bilden und sich mit ihnen eine n-Dotierung erklären lässt. Für unterstöchiometrisches MoO_x , mit vielen solchen Störstellern ist Guo *et al.* folgend auch eine Entartung möglich. Natürlich ist es fraglich, inwiefern sich solche Erkenntnisse auf die Bandstruktur von amorphem MoO_x übertragen lassen. Trotzdem ist es davon auszugehen, dass auch hier Sauerstofffehlstellen die Nahordnung verändern. Das sich dadurch auch im amorphen MoO_x Donatorzustände ausbilden, lässt sich vermuten. Trotzdem ist es nicht ungewöhnlich die Kontaktbildung zur MoO_x -Schicht, auch weil etliche der Materialkonstanten von MoO_x , wie Beweglichkeiten der Ladungsträger, effektive Zustandsdichteverteilungen etc ... , nicht einfach experimentell zugänglich sind, nur über die Austrittsarbeit, als Schottky-Kontakt (siehe Kapitel 2.2.4, zu nähern [80]). Dies hat den Vorteil, dass nicht näher bekannte Materialparameter des MoO_x in dieses einfache Modell nicht eingehen. Modelliert man mit AFORS-HET solch einen Modellkontakt, wie er in Abb. 6.2 gezeigt ist^{1 2} und variieren die Austrittsarbeit W_m , so zeigt sich in Abb. 6.3 eine Abhängigkeit der im c-Si induzierten Bandverbiegung wie

¹Für diese Modellrechnungen genutzte Materialkonstanten für c-Si sind: relative Dielektrizitätskonstante 11,9, Elektronenaffinität 4,05 eV, Bandlücke 1,124 eV, effektive Zustandsdichten in den Bändern $N_C = 2,846 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und $N_V = 2,685 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, Elektronen- $\mu_n = 1111 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}$, Löcherbeweglichkeit $\mu_p = 421,6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}$, Donatordichte $N_D = 4,95 \cdot 10^{15}$

²Für diese Modellrechnungen genutzte Materialkonstanten für (i) a-Si:H sind: relative Dielektrizitätskonstante 11,9, Elektronenaffinität 3,9 eV, Bandlücke 1,7 eV, effektive Zustandsdichten in den Bändern $N_C = 1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3} = N_V$, Elektronen- $\mu_n = 20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}$, Löcherbeweglichkeit $\mu_p = 5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}$, Donatordichte $N_D = 1 \cdot 10^3$. Parameter der Defektdichteverteilung im a-Si:H sind einem der Software AFORS-HET beiliegenden Vorschlag für (i) a-Si:H entnommen. Defektzustände im Leitungsband- und Valenzbandausläufer werden über zur Bandmitte hin exponentiell abfallende Defektzuständichteverteilungen sowie durch zwei nahe der Bandmitte liegende Gaußfunktionen beschrieben. Parameter des Leitungsbandausläufers: $N_{tr} = 6.410^{19} \text{ cm}^{-3}$, Urbachenergie 0,035 eV, Einfangquerschnitte $\sigma_n = 7 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ und $\sigma_p = 7 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$. Parameter des Valenzbandausläufers: $N_{tr} = 9.4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, Urbachenergie 0,05 eV, Einfangquerschnitte $\sigma_n = 7 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ und $\sigma_p = 7 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$. Parameter der Donatorzustände: $\sigma = 0,144 \text{ eV}$, 0,89 eV über halb des Valenzband gelegen, $N_{tr} = 510^{15} \text{ cm}^{-3}$, Einfangquerschnitte $\sigma_n = 3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ und $\sigma_p = 3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$. Parameter der Akzeptorzustände: $\sigma = 0,144 \text{ eV}$, 1,09 eV über halb des Valenzband gelegen, $N_{tr} = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, Einfangquerschnitte $\sigma_n = 3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ und $\sigma_p = 3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$.

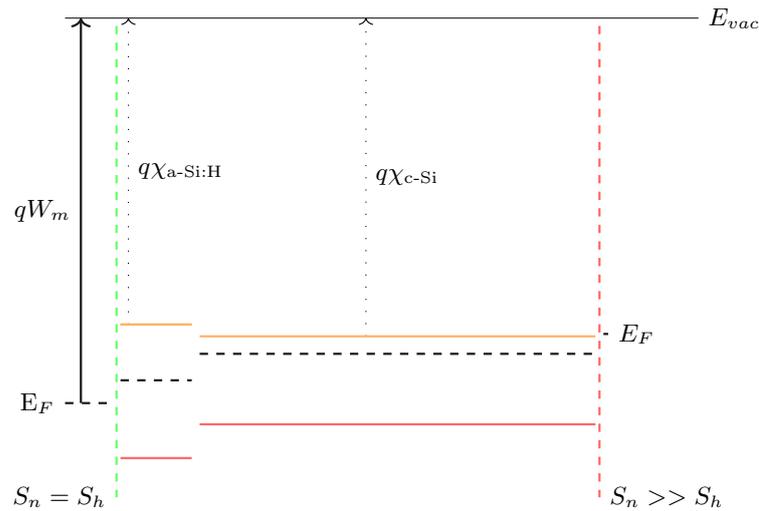


Abbildung 6.2: Skizze der hier angenommenen Bandoffsets, um in einem Modell mit Schottky-Kontakten den theoretischen Einfluss der Austrittsarbeit W_m auf die Bandverbiegung im $1\ \Omega\ \text{cm}$ n-dotiertem Siliziumabsorber zu modellieren. Das MoO_x beeinflusst nur über seine Austrittsarbeit den Schottky-Kontakt, den es zu einer 5 nm dicke (i)-a-Si:H Schicht bildet. Die Bandoffsets zum c-Si ergeben sich, dem Anderson-Modell folgend, direkt aus der Elektronenaffinitäten und den gewählten Bandlücken. Als rückseitiger idealer Elektronenkontakt wird ein Schottky-Kontakt zu einem Metall mit niedriger Austrittsarbeit (4,02 eV) verwendet, wobei die Selektivität dieses Kontaktes noch durch asymmetrische Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten erhöht ist ($S_n = 10^7\ \text{cm/s}, S_h = 1\ \text{cm/s}$).

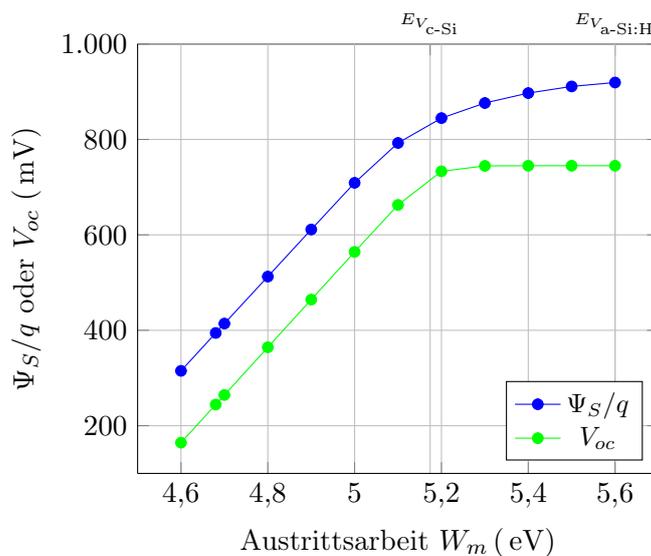


Abbildung 6.3: Simulationsergebnisse eines über die Austrittsarbeit induzierten Löcherkontaktes (Schottky-Kontakt) der sich in 5 nm (i)-a-Si:H auf $300\ \mu\text{m}$, $1\ \Omega\ \text{cm}$ (n) c-Si ausbildet. In den Simulationen mit AFORS-HET wird ein Schichtsystem wie in Abb. 6.2 gezeichnet, nachgebildet. Die Dunkelbandverbiegung Ψ_S im c-Si, sowie, die sich bei einer Sonne einstellende offene Klemmspannung V_{oc} , sind gegen die in den Simulationen variierte Austrittsarbeit W_m aufgetragen.

auch der offenen Klemmspannung V_{oc} bei einer Sonne.

Für Austrittsarbeiten, die unterhalb des c-Si Valenzbandes liegen, nimmt die Dunkelbandverbiegung Ψ_S im c-Si, ähnlich wie V_{oc} dieser rudimentären Modellzelle linear mit ansteigender Austrittsarbeit zu. Nähert sich die Austrittsarbeit der Position des Valenzbandes im c-Si wird V_{oc} über Rekombination im c-Si Absorber und der (i)-Si:H Schicht selbst, vor allem nahe der Grenzfläche, begrenzt. Diese Simulationsergebnisse prognostizieren für niedrige Austrittsarbeiten niedrige Spannungen V_{oc} auf n-c-Si Absorbern. Die, über die Lage der Sekundärelektronenkante in UPS-Spektren, in Abb. 5.46, bestimmte Austrittsarbeit von $W_m = 4,68 \pm 0,01\ \text{eV}$ der MoO_x-Schichten, welche mit dem **2 Sekunden O₂** Prozess, mit Sauerstoff im Spülschritt abgeschieden wurden, ist zu niedrig um eine so starke Bandverbiegung zu induzieren, dass offene Klemmspannungen über 300 mV Spannungen V_{oc} der

Modellierung nach erwartbar wären³. Die an Zellen mit diesen Schichten gemessenen Spannungen V_{oc} liegen aber deutlich über 550 mV (vgl. Abb. 5.59). Diese Diskrepanz ist überraschend. Bei einem Vergleich der gemessenen Austrittsarbeit mit Austrittsarbemessungen von an im Vakuum aufgedampften MoO_x -Schichten, deren UPS-Spektren ohne Vakuumbruch gemessen wurden, fällt sofort auf, dass der hier gemessene Wert deutlich niedriger ist als die sonst oft gemessenen Werte, die zwischen 6,93 eV und 6,67 eV liegen [62, 73, 136]. Die Austrittsarbeit von MoO_x , wie auch die von anderen Schichten hängt stark von der Oberflächenterminierung der Schichten selbst ab. Es wurde von Ifran *et al.* [62] gezeigt, dass die Austrittsarbeit von MoO_x durch die Lagerung der Schichten für eine Stunde in Luft deutlich, von 6,67 eV auf 5,64 eV, reduziert wird. Es ist wahrscheinlich, dass der Vakuumbruch zwischen Abscheidung und Aufnahme der Spektren, der sich mit dem verwendeten Aufbau nicht vermeiden ließ, sich hier ähnlich auswirkt. Weshalb der hier gemessene Wert eher als eine untere Grenze der Austrittsarbeit dieser Schichten betrachtet werden sollte.

Es ist klar, dass die in der Simulation sichtbare Spannungsbegrenzung in V_{oc} sich über Veränderungen der angebotenen Rekombinationspfade deutlich reduzieren lässt, indem Defektzustandsdichte und Einfangquerschnitte in der a-Si:H Schicht und/oder in der Grenzfläche erhöht werden⁴. Dies spiegelt im wesentlichen den Einfluss der Oberflächenpassivierung in der Simulation wider. Weshalb, wie schon erwähnt, die Frage im Raum steht, ob die Spannungsbegrenzung in den prozessierten Zellen dadurch begrenzt wird. Die Lebensdauer messungen, die während der Zellprozesse an den Proben vorgenommen wurden (vgl. Abb. 5.58 und Abb. 5.62) zeigen einen sehr deutlichen Einbruch der Lebensdauern, welcher mit ziemlicher Sicherheit hauptsächlich von Veränderungen während des ITO-Sputterschrittes herrührt. Bei den am ISE prozessierten Proben ist der Einbruch von Proben mit PE-ALD-Schichten höher als der bei Proben mit aufgedampften MoO_x -Schichten. Dass moderates Tempern nach Abscheidung von nicht optimal mit a-Si:H passivierten Scheiben sowohl deren Lebensdauern erhöhen, als auch, sind diese Schichten in Zellen integriert, auf Zellebene V_{oc} direkt positiv beeinflussen kann, ist bekannt [107, 161]. Dieser Effekt wird häufig mit über durch den Temperaturanstieg induzierte Wasserstoffdiffusion, die Änderungen in der Absättigung von nichtabgesättigten Bindungen im a-Si:H und/oder an der Grenzfläche zum c-Si zur Folge hat, in Verbindung gebracht. Es ist sehr wahrscheinlich, dass so ein Effekt, an den hier untersuchten Scheiben die beobachtete Verbesserung der Spannungen von Proben mit PE-ALD-Schichten V_{oc} durch Tempern (vgl. Abb. 5.59) mitverursacht. Das Tempern der Zellen mit aufgedampften MoO_x -Schichten, die zu einer Reduktion der offenen Klemmenspannung führt, braucht nicht per se ein auf einen ganz anderen Effekt zurückzuführen sein. Wenn sich Wasserstoff in den Schichten umlagert kann auch ein Anteil ausdiffundieren, weshalb sich durch langes Tempern bei höheren Temperaturen der Wasserstoffanteil reduziert. Für längeres Tempern bei hohen Temperaturen kann die Dichte nicht abgesättigter Bindungen deshalb auch zunehmen [35, 162]. Das Temperaturprofil, welches die a-Si:H Schichten im Verlauf des Prozesses sehen, ist für Zellen mit aufgedampften Schichten anders als für Zellen mit PE-ALD-Schichten. Auch wenn sich hier wenig Konkretes darüber sagen lässt, inwiefern sich die Temperaturprofile unterscheiden, die die a-Si:H-Schichten durchlaufen haben. Darf hier spekuliert werden, dass das Gesamtbudget, das die Schichten unter der aufgedampften MoO_x gesehen haben, nicht kleiner ist, als das welches die während der PE-ALD-Abscheidung aktiv beheizten Schichten sehen. Beim Aufdampfen werden die Scheiben rückseitig durch Kühlung auf einer niedrigen Temperatur gehalten. Leider sagt diese Temperatur alleine nicht sehr viel über die Erwärmung der Oberfläche während des Aufdampfens aus. Neben dieser Begrenzung durch oberflächennahe Rekombination, wobei hier die Rekombination in der dünne (i) a-Si:H Schicht und an der Grenzfläche gemeint ist, kann natürlich genauso, wenn im Rahmen obiger

³Dies ist auch noch richtig, wenn in der Simulation die Dotierung der c-Si Basis auf $2,5 \Omega \text{cm}$ und die Defektdichte im a-Si:H deutlich reduziert wird.

⁴Selbes trifft natürlich auch auf den c-Si Absorber zu. Dieser ist oben nur nicht erwähnt, weil in ihm verortete Rekombinationspfade sich durch den Zellprozess weniger als die erwähnten beeinflussen lassen.

Modellvorstellung argumentiert wird, eine niedrige Austrittsarbeit die offene Klemmenspannung der Zellen begrenzen. Betrachtet man sich die Lebensdauermessungen nach ITO-Sputtern in Abb. 5.58, so sind Proben mit PE-ALD-Schichten auf einem sehr ähnlichen Niveau. Die offene Klemmenspannung der Zellen, die aus diesen Proben hergestellt wurden, sehen vor dem Temperschnitt aber nicht so aus als würden sie auf demselben Niveau begrenzt. Dies kann als ein Indiz dafür verstanden werden, dass die MoO_x-Schichten, die mit unterschiedlichen Prozessen hergestellt sind, sich auch in der Lage ihres Fermi-niveaus unterscheiden. Diese Schichten sind sozusagen unterschiedlich stark dotiert. Eine einfache Systematik, die dem Prinzip folgt, je weniger Sauerstoff in den Schichten umso mehr Sauerstofffehlstellen, umso höher die Selbstdotierung, umso niedriger die Austrittsarbeit der MoO_x-Schichten, ist eine naheliegende Vermutung. Setzt man die Stöchiometrieergebnisse nach Zellprozess aus EDX-Messungen oder vor Zellprozess aus XPS-Messungen in Bezug zu den auf Zellen erzielten Spannungen V_{oc} , so sieht man, dass diese so einfach gestrickte Vermutung von den Zellergebnissen mit niedrigen Spannungen nicht bestätigt wird (vgl. Abb. 5.59). Anders sieht dies hingegen in den Ergebnissen der Zellen, die am HZB prozessiert sind, deren PE-ALD MoO_x-Schichten höchst wahrscheinlich wegen der Sauerstoffbeimischung im Spülschritt nach dem Plasmaschritt mehr Sauerstoff enthalten (vgl. Tabelle 5.1) aus. Diese Zellen erreichen Spannungen, die eher an das Niveau von aufgedampften MoO_x-Schichten heranreichen und obige Vermutung kann hier als einfacher, plausibler Erklärungsansatz angeführt werden. Natürlich kann davon ausgegangen werden, dass der Temperschnitt, der in diesem Zellprozess, vgl. Abb. 3.13, schon integriert war, zu gewissen Teilen auch die Grenzflächendefektdichte reduziert. Der so auch ITO-Sputterschaden, wenn auch nicht vollständig ausheilt, reduziert, obwohl er vermutlich primär auf sich positiv auswirkende Veränderungen im ITO abzielt. Aber auch wenn man diese V_{oc} Ergebnisse mit den Ergebnissen der anderen Zellen nach Tempern vergleicht, sind diese Spannungen rund 100 mV höher.

Der Kurzschlussstrom in fast allen hergestellten Zellen mit dünnen MoO_x-Schichten (<20 nm) wird nicht über die Abschattung dieser Schicht limitiert. Erst bei dickeren (20 nm) Schichten reduziert auch die Absorption, sowie die nicht ganz optimale Rückreflexion des nicht angepassten Schichtsystems Luf/ITO/MoO_xa-Si:h/c-Si den Kurzschlussstrom (vgl. Abb. 5.61). Dies kann als experimentelle Bestätigung des Vorteils im Lichteinfang, den es bringt, wenn durch den Einsatz solcher transparenterer MoO_x-Schichten stärker licht absorbierende Schichten wie ITO oder a-Si:H eingespart werden können, aufgefasst werden.

Interessanter am Vergleich der Ergebnisse beider Experimente sind die niedrigen Füllfaktoren, die alle Zellen, aber vor allem die Zellen mit Sauerstoffbeimischung im Spülschritt aufweisen. Diese sind, wie sich in den Hellkennlinien zeigt, über eine S-formige Hellkennlinie begrenzt (vgl. Abb. 5.60). So eine S-Form lässt sich im Ersatzschaltbild des Zweidiodenmodells (vgl. Abb. 2.6) modellieren, indem ein nicht ohmscher Serienwiderstand R_S in Betracht gezogen wird. Typischerweise ist eine nicht ohmsche Strombarriere im Aufbau der Zellen zu lokalisieren, um die S-Form der Kennlinien über deren nicht ohmschen Stromverlust zu erklären. Weil in der Simulation von Dunkelkennlinien im Gleichgewicht ohne äußere Felder oder auch im V_{oc} Fall der Gesamtstrom sich an jedem Punkt zu Null mittelt, sind gute, der Realität näher kommende, Modelle für den Stromtransport über/durch Barrieren wie Tunneln oder Leitung über Defektzustände (engl. hopping) in diesen speziellen Arbeitspunkten nicht so ausschlaggebend, wie für Arbeitspunkte in denen tatsächlich ein Stromtransport im Bauteil stattfindet. Auch wenn diese Modelle zusehends vermehrt in Simulationsprogramme implementiert werden [148], stellt ihre Implementierung eine deutlich größere Herausforderungen an Startwerte und Gitter, um ein Konvergieren zu einer glaubhaften Lösung zu erreichen. Qualitativ beschreiben aber auch schon einfachere Transportmodelle wie z.B. thermische Emission die Auswirkung einer solchen Barriere treffend, auch wenn es unwahrscheinlich ist, dass der implementierte Leitungsmechanismus, thermische Emission, auch bei hohen Barrieren limitierend bleibt. Schon 2010 wurde von Das *et al.* [25] über solche

Simulationen als mögliche Ursache einer S-Form, sowohl ein sich ausbildender Schottky-Kontakt, der sich zwischen ITO und der den Löcherkontakt induzierenden Schicht, als auch die Minoritätenbarriere des Valenzbandoffsets zwischen c-Si und a-Si:H, ausgemacht. Neuere Simulationen mit aufwendigeren Stromtransportmodellen zeigen qualitativ denselben Effekt [87] (oder auch Kapitel 5.2 in [148]). Ohne diese hier für den betrachteten Zellaufbau zu wiederholen, darf vermutet werden, dass hier der strombegrenzende Leitungsmechanismus über die Minoritätenbarriere des Valenzbandoffsets maßgeblich die S-Form und damit die Limitierung des Füllfaktors und des Wirkungsgrades dieser Zellen verursacht. Für diese Vermutung spricht, dass es sehr wahrscheinlich ist, dass die a-Si:H Schicht im PE-ALD-Prozess selbst leicht oxidiert. Als ein Indiz hierfür, können die über die a-Si:H Schicht gemittelten Sauerstoffanteile der EDX-Spektren (vgl. Tabelle 5.3) gewertet werden. Hier weisen die a-Si:H Schichten unter PE-ALD-Schichten mehr Sauerstoffanteile auf. Es wäre nicht so sehr verwunderlich, falls sich die Oxidation der a-Si:H Schicht durch längeren Kontakt mit Sauerstoffhaltiger Atmosphäre im PE-ALD-Prozess, wie sie natürlich der Sauerstoffanteile im Spülschritt darstellt, verstärken würde. Da sich die Bandlücke von a-SiO_x:H mit zunehmenden Sauerstoffeinbau in die Schicht vergrößert [87,91], nimmt auch der Valenzbandoffset zum c-Si dadurch zu. Dieses Phänomen macht auch den in Kapitel 5.3.2 über die Kraut-Methode geschätzten Valenzbandoffset zwischen MoO_x und oxidiertem a-SiO_x:H-Schicht von $-1.8 \pm 0,2$ eV plausibler. Mit dieser Argumentation wirkt es in sich schlüssig, dass die Ausprägung der S-Form bei Zellen mit PE-ALD-Schichten die auch ohne Zellprozess tendenziell mehr Sauerstoff ins MoO_x einbauen (vgl. Abb. 5.63) ausgeprägter ist als in den Anderen (vgl. Abb. 5.60). Diese Vermutung, sollte sie sich in zukünftigen, weiteren Experimenten erhärten, könnte das größte Hindernis darstellen, welches bei der Optimierung von PE-ALD MoO_x-Schichten zum Einsatz als eine minoritätenkontaktinduzierende Schicht zu umschiffen gilt. Diese erste Experimente zeigen aber auch, dass sich über Veränderungen im PE-ALD-Prozess, wenn auch mit dem Nachteil, dass die Zellen mit solchen Schichten nicht annähernd angemessen hohe Spannungen aufweisen, sich Hellkennlinien messen lassen, die deutlich weniger über S-förmige Hellkennlinien begrenzt werden (vgl. Abb. 5.63). Dies stimmt insofern zuversichtlich, weil an und für sich nichts dagegen spricht PE-ALD-Prozesse zu kombinieren, in der Hoffnung, dass durch die Abscheidung der ersten paar Monolagen des MoO_x die Oxidation der a-Si:H stärker beeinflusst wird als beim Aufbringen von MoO_x-Schichten von weiter entfernt zur a-Si:H Schicht liegenden Schichten. Natürlich sind mit dem jetzigen Kenntnisstand auch andere Mechanismen die zum Ausbilden der S-Form führen denkbar sowie Kombinationen aus ihnen. Zu nennen ist da der schon erwähnte Schottky-Kontakt zwischen TCO und MoO_x, der sich natürlich auch prozessbedingt verändern könnte. Geisenbühler *et al.* [40] bringt ihn in Zusammenhang mit einer sich durchs Tempern in Stickstoffatmosphäre sich zwischen IO:H aufgedampften MoO_x-Schichten, nicht genauer spezifizierten Zwischenschicht in Verbindung. Letztere, deren Zunahme die Autoren in TEM-Bildern zu erkennen vermögen, geht einher mit einer sich durch sukzessives Tempern deutlicher werdenden S-Form der Hellkennlinien der getemperten Zelle, die den hier diskutierten Zellen vom Aufbau her ähnelt, Allerdings das Konzept sehr gelungen umgesetzt⁵. Schon, dass obige Erklärung, ein zunehmendes Oxidieren der a-Si:H Schicht über Sauerstoff, der aus den MoO_x-Schichten diffundiert, vorausgesetzt, auch diese Beobachtung erklären könnte, zeigt, dass es noch weitere Untersuchungen zur Klärung des Ursprung dieser speziellen Form der Füllfaktorbegrenzung bedarf.

Vergleicht man den hier entwickelten PE-ALD-Prozess mit dem unabhängig, aber gleichzeitig in der Kessels Gruppe von Macco *et al.* [81, 150], entwickelten PE-ALD-Prozess zur MoO_x-Abscheidung, fallen einem vor allem die Gemeinsamkeiten beider Prozesse ins Auge. Wenn Unterschiede zwischen den Prozessen benannt werden sollten, ist vor allem die deutlich höhere ins Sauerstoffplasma eingekoppelte Leistung (nominell 300 W) zu nennen. Diese muss, wie in Macco *et al.* [81] angemerkt ist, beim

⁵Gelungen meint hier, die von Geisenbühler *et al.* [40] präsentierten Zellen erreichen hohe Spannungen (>700 mV) und Wirkungsgrade (über 22%)

Aufbringen der Schichten auf a-Si:H Passivierungsschichten, um Plasma induzierten Schaden in diesen zu reduzieren, deutlich um über ein zwei drittel reduziert werden [81, 150]. Obgleich die unbekannte Geometrie der ICP-Quelle sowie deren Einkopplungseffizienz des dort verwendeten Eigenbau-Reaktors nicht bekannt sind, ist davon auszugehen, dass sich die Prozesse dann auch an diesem Punkt nicht stark voneinander unterscheiden. Letzteres ist vor allem dann richtig, wenn die Prozesse wie in Bivour *et al.* [80] auf eine Opal ALD-Anlage von Oxford Instruments übertragen wurden, weil diese sich in der Plasmaeinkopplung von der hier verwendeten Anlage desselben Herstellers kaum unterscheidet. Besonders interessant sind in dem Zusammenhang hier die publizierten Ergebnisse der MoO_x-Schichten dieser Gruppe auf Zellebene. Vor allem, weil bei der Integration von diesen MoO_x-Schichten in Zell ähnliche Teststrukturen die selben Kooperationspartnern am ISE beteiligt waren, kann vermutet werden, dass sich der verwendete Prozess nur geringfügig von dem hier verwendeten (vgl. Abb. 3.14) unterscheidet. Insofern passt es gut ins Bild, dass die von Bivour *et al.* [80] publizierten Ergebnisse der offenen Klemmenspannungen von unter 500 mV, die dort für Abscheidetemperaturen der PE-ALD-Schichten zwischen 100°C und 350°C gezeigt sind, sich in einem sehr ähnlichen Bereich bewegen wie die im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Zellen, bei denen ebenfalls kein Sauerstoff im Spülschritt nach Plasmaschritt beigemischt wurde (siehe Abb. 5.59). Unabhängig davon, dass diese Spannungen zu niedrig sind, um den Einsatz von PE-ALD-Schichten attraktiv erscheinen zu lassen, zeigen diese Ergebnisse besonders deutlich, dass eine Erhöhung der Abscheidetemperatur der MoO_x-Schichten die Spannungen nicht erhöht, auch wenn die Ursache hierfür noch unklar bleibt.

Um abschließend auf die auch in der Überschrift gedeuteten Fragestellung zurückzukommen, kann Folgendes festgehalten werden. Erste Ergebnisse von mit den hier vorgestellten PE-ALD MoO_x Prozessen zeigen, dass sich die Schichteigenschaften wie zum Beispiel die Zusammensetzung der Schichten über Parameter der PE-ALD Abscheidung beeinflussen lassen. Etliches deutet darauf hin, dass dies die Lage des Fermi-niveaus in diesen Schichten ebenfalls beeinflusst, was sich unter anderem auch in den offenen Klemmenspannungen der Zellen zeigt. Es wird aber auch an den Zellergebnissen deutlich, dass neben dem Abscheidungsprozess selber andere Prozesse, wie zum Beispiel das Aufbringen der ITO-Schicht ebenfalls die Schichten, auch in ihrer Zusammensetzung verändern. Insbesondere die beobachtete Tendenz dieser MoO_x-Schichten sich relativ leicht reduzieren zu lassen, trägt wahrscheinlich maßgeblich zu dieser Sensitivität mit bei. Der Vergleich von PE-ALD-Schichten mit aufgedampften MoO_x-Schichten ist insofern wichtig, weil sich obige Fragestellung für letztere klar bejahen lässt. Vor allem auf Zellebene zeigen sich noch sehr deutlich Unterschiede zwischen aufgedampften und mit PE-ALD abgeschiedene MoO_x-Schichten. Auch weil noch nicht ganz klar ist wodurch diese Unterschiede zustande kommen, was unter anderem auch daran liegt, dass amorphes MoO_x noch nicht ganz so gut verstanden ist, wie schon länger untersuchte amorphe Halbleiter wie z.B. a-Si:H oder SiO_x. Es ist sehr wahrscheinlich, dass neben der Zusammensetzung der Schichten selbst auch Defektzustandsdichten und ihre Ladung mit Größen sind, die in den Fokus gerückt werden müssen, um ein besseres Verständnis des Materials und seiner Eigenschaften zu erlangen. Nichtsdestotrotz zeigen diese ersten Ergebnisse hier auch, dass der PE-ALD-Prozess in Prozessparameterbereiche anwendbar ist, in denen sich mit ihm Schichten abscheiden lassen, die Spannungen im Bereich um 650 mV ermöglichen. Zwar deutet manches daraufhin, dass die Maßnahmen, die zur Erhöhung des Sauerstoffgehaltes in den Schichten mit beitragen auch tendenziell die Oxidation der Passivierungsschicht fordern, was sich dann, wie erläutert, vermutlich in einer Barriere für Ladungsträger, in den gemessenen, über S-Formen begrenzten, niedrigen Füllfaktoren der Zellen zeigt. Es ist durchaus möglich, dass mit weiterer Optimierung dieses Problem behoben, bzw. umgangen werden kann. Einerseits könnte man versuchen die naheliegende Lösung anzustreben, und die ersten MoO_x-Schichten, die mittels PE-ALD initial auf die Passivierungsschicht abgeschieden werden, mit Prozessparameter abzuschneiden, die weniger Sauerstoff bereitstellen, um so das Aufoxidieren zu vermindern. Dass sich dadurch das Ausbilden einer solchen

Ladungsbarriere reduzieren lässt, legen zumindest die Zellergebnisse mit niedrigen Spannungen nahe. Andererseits wäre es an und für sich wünschenswert, man könnte die a-Si-H Schicht mit einer hinreichend passivierenden Tunneloxidschicht substituieren, die sich, so die Hoffnung, weniger durch den Sauerstoff im PE-ALD-Prozess verändern lässt, bzw., deren Veränderung durch den Prozess schon bei der Herstellung mit berücksichtigt werden kann. Mit dem jetzigen Kenntnisstand über die hier und anderswo abgeschiedenen PE-ALD-MoO_xSchichten lässt sich sagen, sie erreichen auf Zellebene nicht so hohe Spannungen wie ihr aufgedampften Pendants. Allerdings zeigen diese erste Experimente mit diesem Prozess auch keine zwingende Gründe auf, weshalb hohe Spannungen (>700 mV) und höhere Füllfaktoren nicht über Optimierung erreicht werden können. Dass hohe Spannungen die bevorzugte Zielgröße weitere Optimierungen sein müssen, ist insofern selbstverständlich, da optische Verluste über hinreichend dünne (<10 nm) MoO_x schon bei den hier prozessierten Zellen nicht mehr stromlimitierend sind.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Aluminiumoxyd als Passivierungsschicht auf Silizium ist schon vor Beginn der vorliegenden Arbeit, bereits seit seiner Wiederentdeckung durch Herrn Benick [11] vermehrt in den Fokus des wissenschaftlichen Interesses gerückt worden. Wegen seiner herausragenden Passivierungseigenschaften auf Silizium wird es bis heute vermehrt als Passivierungsschichten in Siliziumsolarzellentechnologien wie z.B. in PERC vornehmlich als PECVD-Schicht integriert [46].

Aufbauend auf vorausgegangene Arbeiten mit Herrn Otto *et al.* [100] konnten Al_2O_3 -Schichten in einer Zusammenarbeit mit dem HZB und IAP erstmals in PRECASH-Zellen integriert werden (siehe 5.4.1). Hierbei zeigt es sich, dass die initiale Passivierung der plasmatexturierten Siliziumscheiben den mit Zufallspyramiden texturierten Referenzen in nichts nachsteht. Trotzdem ist der hier verwendete Zellprozess nicht hinreichend an die Al_2O_3 -passivierte Vorderseite angepasst, so dass eine Degradation der Vorderseitenpassivierung während des Zellprozesses nicht verhindert wurde. Obgleich wie in Kapitel 5.3.2 diskutiert eine genaue Ursachenanalyse an diesen Zellen schwer möglich ist, ist es naheliegend, dass beim Rückätzen der vorderseitigen a-Si:H Schutzschicht die darunter liegende Al_2O_3 -Schicht mit angegriffen wird und degradiert. In Hinblick auf mögliche zukünftige Optimierung des hier genutzten Zellprozesses ist es, wie auch in der Diskussion erwähnt, möglich die vorderseitige Al_2O_3 -Schicht mit einer ätzresistenteren Oxidschicht, wie z.B. Titanoxid zu schützen. Neben der Integration von Al_2O_3 -Schichten in Zellen wurde in dieser Arbeit erstmalig das Mikrowellenaktivieren von Al_2O_3 -Schichten untersucht und mit konventionell Getemperten Proben verglichen. Beim konventionellen Tempern wird die Feldeffektpassivierung im Al_2O_3 aktiviert und parallel rekombinationsaktive Grenzflächen-defekte reduziert, wie die Analyse von COCOS- und CV-Messungen an Einzelschichten zeigt (siehe Kapitel 5.1.3). Die Gegenüberstellung dieser Ergebnisse mit effektiven Lebensdauer messungen von weitgehendst identisch behandelten Lebensdauerproben ist über ein halbempirisches Girisch-Modell möglich und liefert bei geeigneter Wahl der Wirkungsquerschnitte eine recht gute Übereinstimmung (vgl. Abb. 5.13 oder Abb. 5.22), wie sich auch bei der Analyse von Al_2O_3 -basierten Mischschichten mit Zinkoxid (vgl. Abb. 5.23) zeigt. Diese weitgehende Übereinstimmung beider unabhängigen Messungen über das Modell kann als Indiz dafür gewertet werden, dass die grundlegenden Passivierungsmechanismen verstanden sind. Die Analyse von konventionell aktivierten Lebensdauerproben im Ofen zeigt neben dem initialen Ansteigen, dass bei mit thermischem ALD- Al_2O_3 auf das Ausbilden von ortsfesten negativen Ladungen zurückgeführt werden kann, eine Degradation der Lebensdauer, wenn sie bei hohen Temperaturen für lange Zeiten aktiviert werden. Dieses Überaktivieren gibt obere Grenzen für einen optimalen Aktivierungsschritt in Dauer und Temperatur vor. Die Experimente im Kapitel 5.1.1 und 5.1.3 legen nahe, dass die Abnahme der Lebensdauer bei langem Tempern bei hohen Temperaturen nicht alleine einer Degradation der chemischen Passivierung geschuldet ist. Die Auswertung von COCOS-Messungen zeigen auch ein Einbrechen der Feldeffektpassivierung durch Überaktivieren. Ein

optimiertes, konventionelles Aktivieren bedarf Aktivierungsdauern von mehreren Minuten. In dieser Arbeit konnte erstmalig gezeigt werden, dass eine Aktivierung solcher Proben über Mikrowellenbestrahlung in kurzen Zeiten möglich ist und im Vergleich zur konventionellen Aktivierung sehr gute Passivierungsergebnisse liefert (vgl. 5.1.2). Diese neue Methodik hat zudem den intrinsischen Vorteil, dass sie primär die Siliziumproben erwärmt und deshalb deutlich effizienter als eine konventionelle Aktivierung im Ofen arbeitet. Untersuchungen an Al_2O_3 -basierten Mischschichten mit Zink- und Titanoxid (vgl. Kapitel 5.2) zeigen, dass sich auch über das Zumischen ortsfeste Oxidladungen in der Mischschicht beeinflussen lassen. Allerdings ist die chemische Passivierung solcher Mischschichten ebenfalls über die Zumischung beeinflusst, wie besonders deutlich an den Proben mit Titanoxidbeimischung zu sehen ist. Die hier mit solchen Schichten erzielten Ergebnisse sind verglichen mit den Ergebnissen von mit reinen Aluminiumoxidschichten passivierten Proben nicht signifikant besser. Die Variation, welche in den ortsfesten Oxidladungen realisiert werden konnten, lassen sich bei reinen Al_2O_3 -Proben durch Parametervariation in der Aktivierung in einem recht ähnlichen Umfang realisieren. Insbesondere ist keine Entkopplung eines starken Feldeffektes von einer hinreichend guten chemischen Passivierung beobachtbar. Letzteres ist aber notwendig, um rekombinationsarme Inversionsemitter im Silizium erzeugen zu können. Als vielversprechende dielektrische Schicht, die wie in Kapitel 6.2 diskutiert, auch aufgrund ihrer hohen Austrittsarbeit einen Inversionsemitter auf in n-dodiertem Silizium erzeugen kann, wurde Molybdänoxid untersucht. Es wurde ein neuartiger plasmaunterstützter ALD-Prozess zur Abscheidung von Molybdänoxidschichten entwickelt (siehe Kapitel 3.1.4) und nachgewiesen, dass über Prozessparametervariationen die Stöchiometrie der hergestellten Schichten in gewissen Rahmen veränderbar sind (vgl. Kapitel 5.3). Desweiteren konnte in Kooperation mit dem HZB und dem ISE in amorph-kristalline Heterosolarzellen integriert und auf Zellebene getestet werden. Diese ersten Zellergebnisse legen nahe, dass die Stöchiometrie der Schichten Einfluss auf die offene Klemmenspannung der Zellen hat. Jedoch ist von einer Wechselwirkung von Teilschritten des Zellprozesses wie z.B. ITO-Spatter und Temperaturprofile, die die Schichten im Zellprozess sehen, auszugehen, was die Interpretation ausgehend von Ergebnisse der Einzelschichten, die keine zusätzlichen Prozessschritte durchlaufen haben erschwert. Insbesondere sind niedrige Füllfaktoren dieser Zellen aufgrund von S-formigen Hellkennlinien beobachtbar. Wie in Kapitel 6.2 ist eine noch nicht vollständig identifizierte Strombarriere hierfür verantwortlich. Trotzdem lässt sich auch wegen der ortsaufgelösten EDX-Spektren (vgl. Tabelle 5.3) vermuten, dass die intrinsische a-Si:H Schicht während des PE-ALD-Prozesses leicht aufoxidiert und massgeblich zur Barriere beiträgt. Natürlich bedarf es zukünftiger Realisationen solcher Zellen, um diese Vermutung zu bestätigen. Nichtsdestotrotz birgt der hier vorgestellte Molibänoxidprozess das Potenzial auch konformal auf 3D-Oberflächen abzuscheiden und ist deshalb in Hinblick auf eine Realisation von 3D-Emitterstrukturen eine Option, auch wenn zukünftige Arbeiten sich noch den Herausforderungen stellen müssen, die in den hier verwendeten Zellstrukturen genutzte intrinsische a-Si:H-Schicht mit einer ALD abscheidbaren passivierenden Schicht zu substituieren.

Literaturverzeichnis

- [1] Armin G. Aberle, Glunz Stefan, and Warta Wilhelm. Impact of illumination level and oxide parameters on shockley–read–hall recombination at the Si-SiO₂ interface. *J. Appl. Phys.*, 71(9):4422–4431, 1992.
- [2] G. Agostinelli, A. Delabie, P. Vitanov, Z. Alexieva, H.F.W. Dekkers, S. De Wolf, and G. Beaucarne. Very low surface recombination velocities on p-type silicon wafers passivated with a dielectric with fixed negative charge. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90(18-19):3438, 2006.
- [3] P. P. Altermatt, F. Geelhaar, T. Trupke, X. Dai, A. Neisser, and E. Daub. Injection dependence of spontaneous radiative recombination in crystalline silicon: Experimental verification and theoretical analysis. *Appl. Phys. Lett.*, 88(26):–, 2006.
- [4] Pietro P. Altermatt, Andreas Schenk, Frank Geelhaar, and Gernot Heiser. Reassessment of the intrinsic carrier density in crystalline silicon in view of band-gap narrowing. *J. Appl. Phys.*, 93(3):1598, 2003.
- [5] R.L. Anderson. Experiments on ge-gaas heterojunctions. *Solid-State Electron.*, 5(5):341 – 351, 1962.
- [6] Jonas Baltrusaitis, Beatriz Mendoza-Sanchez, Vincent Fernandez, Rick Veenstra, Nijole Dukstiene, Adam Roberts, and Neal Fairley. Generalized molybdenum oxide surface chemical state {XPS} determination via informed amorphous sample model. *Appl. Surf. Sci.*, 326:151 – 161, 2015.
- [7] John Bardeen. Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact. *Phys. Rev.*, 71:717–727, May 1947.
- [8] Corsin Battaglia, Silvia Martín de Nicolás, Stefaan De Wolf, Xingtian Yin, Maxwell Zheng, Christophe Ballif, and Ali Javey. Silicon heterojunction solar cell with passivated hole selective moox contact. *Appl. Phys. Lett.*, 104(11):–, 2014.
- [9] Corsin Battaglia, Xingtian Yin, Maxwell Zheng, Ian D. Sharp, Teresa Chen, Stephen McDonnell, Angelica Azcatl, Carlo Carraro, Biwu Ma, Roya Maboudian, Robert. M. Wallace, and Ali Javey. Hole selective moox contact for silicon solar cells. *Nano Lett.*, 14(2):967–971, 2014. PMID: 24397343.
- [10] A. R. Beattie and P. T. Landsberg. Auger effect in semiconductors. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 249(1256):16–29, 1959.
- [11] Jan Benick, Armin Richter, Martin Hermle, and Stefan W. Glunz. Thermal stability of the Al₂O₃ passivation on p-type silicon surfaces for solar cell applications. *Phys. stat. sol. (RRL)*, 3(7-8):233–235, 2009.

- [12] Frank Benner, Paul M. Jordan, Claudia Richter, Daniel K. Simon, Ingo Dirnstorfer, Martin Knaut, Johann W. Bartha, and Thomas Mikolajick. Atomic layer deposited high- κ nanolaminates for silicon surface passivation. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 32(3), 2014.
- [13] Alfred Benninghoven. Chemische analyse von anorganischen und organischen oberflächen und von dünnen schichten mit der statischen flugzeit-sekundärionen-massenspektrometrie (tof-sims). *Angewandte Chemie*, 106(10):1075–1096, 1994.
- [14] C. N. Berglund. Surface states at steam-grown silicon-silicon dioxide interfaces. *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-13(10):701–705, Oct 1966.
- [15] Adam Bertuch, Ganesh Sundaram, Mark Saly, Daniel Moser, and Ravi Kanjolia. Atomic layer deposition of molybdenum oxide using bis(tert-butylimido)bis(dimethylamido) molybdenum. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 32(1):–, 2014.
- [16] Martin Bivour. *Silicon Heterojunction Solar Cells: Analysis and Basic Understanding*. PhD thesis, Institut für Mikrosystemtechnik Technische Fakultät der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2017.
- [17] Martin Bivour, Jan Temmler, Heiko Steinkemper, and Martin Hermle. Molybdenum and tungsten oxide: High work function wide band gap contact materials for hole selective contacts of silicon solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 142:34 – 41, 2015. Proceedings of the 5th International Conference on Crystalline Silicon Photovoltaics (SiliconPV 2015).
- [18] L. E. Black and K. R. McIntosh. Modeling recombination at the Si-Al₂O₃ interface. *IEEE J. Photovoltaics*, 3(3):936–943, July 2013.
- [19] Frank Brenner. *Herstellung, Charakterisierung und Modellierung dünner aluminium(III)-oxidbasierter Passivierung für Anwendungen in der Photovoltaik*. PhD thesis, Fakultät Elektrotechnik und informationstechnik der Technischen Universität Dresden, 2015.
- [20] J. Brody, A. Rohatgi, and A. Ristow. Guidelines for more accurate determination and interpretation of effective lifetime from measured quasi-steady-state photoconductance. In *Proc. 11th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processes*, 19-22 August 2001.
- [21] Judit Budai, István Hanyecz, Edit Szilágyi, and Zsolt Tóth. Ellipsometric study of six films: Analysis of tauc-lorentz and gaussian oscillator models. *Thin Solid Films*, 519(9):2985 – 2988, 2011. 5th International Conference on Spectroscopic Ellipsometry (ICSE-V).
- [22] J.-G. Choi and L.T. Thompson. {XPS} study of as-prepared and reduced molybdenum oxides. *Appl. Surf. Sci.*, 93(2):143 – 149, 1996.
- [23] Andrés Cuevas and Daniel Macdonald. Measuring and interpreting the lifetime of silicon wafers. *Sol. Energy*, 76(1–3):255 – 262, 2004. Solar World Congress 2001.
- [24] H. W. Curtis and R. L. Verkui. A high signal-to-noise oscillator for contactless measurement of photoinduced carrier lifetimes. In *Lifetime factors in silicon*, pages 210–225, 1979.
- [25] U. Das, S. Hegedus, L. Zhang, J. Appel, J. Rand, and R. Birkmire. Investigation of hetero-interface and junction properties in silicon heterojunction solar cells. In *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 001358–001362, June 2010.

- [26] Francisco de la Peña, Tomas Ostasevicius, Vidar Tonaas Fauske, Pierre Burdet, Petras Jokubauskas, Magnus Nord, Mike Sarahan, Duncan N. Johnstone, Eric Prestat, Joshua Taillon, Jan Caron, Tom Furnival, Katherine E. MacArthur, Alberto Eljarrat, Stefano Mazzucco, Vadim Migunov, Thomas Aarholt, Michael Walls, Florian Winkler, Ben Martineau, Gaël Donval, Eric R. Hoglund, Luiz Fernando Zagonel, Andreas Garmannslund, Christoph Gohlke, iygr, and Huang-Wei Chang. hyperspy/hyperspy v1.2, March 2017.
- [27] Stefaan De Wolf, Antoine Descoeurdes, Zachary C. Holman, and Christophe Ballif. High-efficiency silicon heterojunction solar cells: A review. *green*, 2.1:7–24, 2012.
- [28] P. J. Dean, J. R. Haynes, and W. F. Flood. New radiative recombination processes involving neutral donors and acceptors in silicon and germanium. *Phys. Rev.*, 161:711–729, Sep 1967.
- [29] G. Dingemans, F. Einsele, W. Beyer, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels. Influence of annealing and Al_2O_3 properties on the hydrogen-induced passivation of the Si/SiO₂ interface. *J. Appl. Phys.*, 111:093713, 2012.
- [30] G. Dingemans and W. M. M. Kessels. Status and prospects of Al_2O_3 -based surface passivation schemes for silicon solar cells. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 30(4):040802, 2012.
- [31] G. Dingemans, R. Seguin, P. Engelhart, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels. Silicon surface passivation by ultrathin Al_2O_3 films synthesized by thermal and plasma atomic layer deposition. *Phys. stat. sol. (RRL)*, 4(1-2):10–12, 2010.
- [32] G. Dingemans, N. M. Terlinden, D. Pierreux, H. B. Profijt, M. C.M. van de Sandena, and W. M.M. Kessels. Influence of the oxidant on the chemical and field-effect passivation of Si by Al_2O_3 . *J. Electrochem. Soc.*, 14:H1–H4, 2011.
- [33] Madeleine Diskus, Ola Nilsen, and Helmer Fjellvag. Growth of thin films of molybdenum oxide by atomic layer deposition. *J. Mater. Chem.*, 21:705–710, 2011.
- [34] J. Dziewior and W. Schmid. Auger coefficients for highly doped and highly excited silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 31(5):346–348, 1977.
- [35] F. Einsele, W. Beyer, and U. Rau. H effusion from a-si:h/c-si heterojunctions for solar cell back contacts. In *Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, pages 1879 – 1883, 2008.
- [36] J. W. Elam and S. M. George. Growth of zno al_2o_3 alloy films using atomic layer deposition techniques. *Chem. Mater.*, 15(4):1020–1028, 2003.
- [37] N. Fairley. *CasaXPS Manual: 2.3.15 Spectroscopy*. Casa Software Ltd, 2009.
- [38] T. H. Fleisch and G. J. Mains. An xps study of the uv reduction and photochromism of moo_3 and wo_3 . *The Journal of Chemical Physics*, 76(2):780–786, 1982.
- [39] Maria Gaudig, Jens Hirsch, Thomas Schneider, Alexander N. Sprafke, Johannes Ziegler, Norbert Bernhard, and Ralf B. Wehrspohn. Properties of black silicon obtained at room-temperature by different plasma modes. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 33(5):05E132, 2015.
- [40] Jonas Geissbühler, Jérémie Werner, Silvia Martin de Nicolas, Loris Barraud, Aïcha Hessler-Wyser, Matthieu Despeisse, Sylvain Nicolay, Andrea Tomasi, Bjoern Niesen, Stefaan De Wolf,

- and Christophe Ballif. 22.5% efficient silicon heterojunction solar cell with molybdenum oxide hole collector. *Appl. Phys. Lett.*, 107(8):081601, 2015.
- [41] Steven M. George. Atomic layer deposition: An overview. *Chem. Rev.*, 110(1):111–131, 2010. PMID: 19947596.
- [42] R.B.M. Girisch, R.P. Mertens, and R.F. De Keersmaecker. Determination of si-sio₂ interface recombination parameters using a gate-controlled point-junction diode under illumination. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 35(2):203–222, Feb 1988.
- [43] Marco Govoni, Ivan Marri, and Stefano Ossicini. Auger recombination in si and gaas semiconductors: *Ab initio* results. *Phys. Rev. B*, 84:075215, Aug 2011.
- [44] Martin A. Green. Intrinsic concentration, effective densities of states, and effective mass in silicon. *J. Appl. Phys.*, 67(6):2944–2954, 1990.
- [45] Mark T. Greiner, Lily Chai, Michael G. Helander, Wing-Man Tang, and Zheng-Hong Lu. Metal/metal-oxide interfaces: How metal contacts affect the work function and band structure of moo₃. *Adv. Funct. Mater.*, 23(2):215–226, 2013.
- [46] SEMI PV Group. International technology roadmap for photovoltaic (itrpv) results 2016, including maturity report. Technical report, ITRPV, 2017.
- [47] Yuzheng Guo and John Robertson. Origin of the high work function and high conductivity of moo₃. *Appl. Phys. Lett.*, 105(22):222110, 2014.
- [48] R. N. Hall. Electron-hole recombination in germanium. *Phys. Rev.*, 87:387–387, Jul 1952.
- [49] A. Hangleiter and R. Häcker. Enhancement of band-to-band auger recombination by electron-hole correlations. *Phys. Rev. Lett.*, 65:215–218, Jul 1990.
- [50] Andreas Hangleiter. Experimental proof of impurity auger recombination in silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 55:2976–2978, Dec 1985.
- [51] J. Haschke, N. Mingirulli, and B. Rech. Progress in point contacted rear silicon heterojunction solar cells. *Energy Procedia*, 27(0):116 – 121, 2012.
- [52] Jan Haschke. *Einseitig kontaktierte amorph-kristalline Silizium Heterosolarzellen*. Doctoral thesis, Technische Universität Berlin, Fakultät IV - Elektrotechnik und Informatik, 2015.
- [53] Savin Hele, Repo Päivikki, von Gastrow Guillaume, Ortega Pablo, Calle Eric, Garín Moises, and Alcubilla Ramon. Black silicon solar cells with interdigitated back-contacts achieve 22.1 *Nat. Nanotechnol.*, page 11, 2015.
- [54] Sandra Herlufsen, Jan Schmidt, David Hinken, Karsten Bothe, and Rolf Brendel. Photoconductance-calibrated photoluminescence lifetime imaging of crystalline silicon. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 2(6):245–247, 2008.
- [55] R. Hezel and K. Jaeger. Low-temperature surface passivation of silicon for solar cells. *J. Electrochem. Soc.*, 136:518, 1989.
- [56] G. S. Higashi and C. G. Fleming. Sequential surface chemical reaction limited growth of high quality al₂o₃ dielectrics. *Appl. Phys. Lett.*, 55(19):1963–1965, 1989.

- [57] B. Hoex, J. J. H. Gielis, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels. On the c-Si surface passivation mechanism by the negative-charge-dielectric Al₂O₃. *J. Appl. Phys.*, 104:113703, 2008.
- [58] B. Hoex, S. B. S. Heil, E. Langereis, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels. Ultralow surface recombination of c-Si substrates passivated by plasma-assisted atomic layer deposited Al₂O₃. *Appl. Phys. Lett.*, 89(042112):042112, July 2006.
- [59] Bram Hoex, Michel Bosman, Naomi Nandakumar, and W. M. M. Kessels. Silicon surface passivation by aluminium oxide studied with electron energy loss spectroscopy. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 7(11):937–941, 2013.
- [60] Rolf Häcker and Andreas Hangleiter. Intrinsic upper limits of the carrier lifetime in silicon. *J. Appl. Phys.*, 75(11):7570–7572, 1994.
- [61] H. Ibach and H. Lüth. *Festkörperphysik Einführung In Die Grundlagen*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [62] Irfan Irfan, Alexander James Turinske, Zhenan Bao, and Yongli Gao. Work function recovery of air exposed molybdenum oxide thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 101(9):093305, 2012.
- [63] H Jansen, M de Boer, R Legtenberg, and M Elwenspoek. The black silicon method: a universal method for determining the parameter setting of a fluorine-based reactive ion etcher in deep silicon trench etching with profile control. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 5(2):115, 1995.
- [64] G. E. Jellison and F. A. Modine. Erratum: “parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region” [appl. phys. lett. 69, 371 (1996)]. *Appl. Phys. Lett.*, 69(14):2137–2137, 1996.
- [65] G. E. Jellison and F. A. Modine. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. *Appl. Phys. Lett.*, 69(3):371–373, 1996.
- [66] Robert S. Johnson, Gerald Lucovsky, and Isreal Baumvol. Physical and electrical properties of noncrystalline al₂o₃ prepared by remote plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 19(4):1353–1360, 2001.
- [67] W. Kern and D.A. Puotinen. Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. *RCA Rev*, 31(2):187–206, 1970.
- [68] Mark J. Kerr and Andres Cuevas. General parameterization of auger recombination in crystalline silicon. *J. Appl. Phys.*, 91(4):2473–2480, 2002.
- [69] K. Kimoto, Y. Matsui, T. Nabatame, T. Yasuda, T. Mizoguchi, I. Tanaka, and A. Toriumi. Coordination and interface analysis of atomic-layer-deposition al₂o₃ on si(001) using energy-loss near-edge structures. *Appl. Phys. Lett.*, 83(21):4306–4308, 2003.
- [70] V. V. Komin, A. F. Bello, C. R. Brundle, and Y. S. Uritsky. Status of noncontact electrical measurements. *AIP Conference Proceedings*, 683(1):782–795, 2003.
- [71] L. Korte, R. Rößler, and C. Pettenkofer. Direct determination of the band offset in atomic layer deposited zno/hydrogenated amorphous silicon heterojunctions from x-ray photoelectron spectroscopy valence band spectra. *J. Appl. Phys.*, 115(20):203715, 2014.

- [72] E. A. Kraut, R. W. Grant, J. R. Waldrop, and S. P. Kowalczyk. Precise determination of the valence-band edge in x-ray photoemission spectra: Application to measurement of semiconductor interface potentials. *Phys. Rev. Lett.*, 44:1620–1623, Jun 1980.
- [73] M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, W. Kowalsky, and A. Kahn. Role of the deep-lying electronic states of moo3 in the enhancement of hole-injection in organic thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 95(12):123301, 2009.
- [74] Leor Kronik and Yoram Shapira. Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications. *Surf. Sci. Rep.*, 37:1 – 206, 1999.
- [75] D. B. Laks, G. F. Neumark, and S. T. Pantelides. Accurate interband-auger-recombination rates in silicon. *Phys. Rev. B*, 42:5176–5185, Sep 1990.
- [76] P. T. Landsberg. Trap-auger recombination in silicon of low carrier densities. *Appl. Phys. Lett.*, 50(12):745–747, 1987.
- [77] C. Leendertz, R. Stangl, T. F. Schulze, M. Schmidt, and L. Korte. A recombination model for a-si:h/c-si heterostructures. *physica status solidi (c)*, 7(3-4):1005–1010, 2010.
- [78] G. Lucovsky. A chemical bonding model for the native oxides of the iii–v compound semiconductors. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 19(3):456–462, 1981.
- [79] Keung L. Luke and Li-Jen Cheng. Analysis of the interaction of a laser pulse with a silicon wafer: Determination of bulk lifetime and surface recombination velocity. *J. Appl. Phys.*, 61(6):2282–2293, 1987.
- [80] F. Feldmann M. Bivour, M. Reusch. Requirements for carrier selective silicon heterojunctions. In *24th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules*, 2015.
- [81] B. Macco, M. F. J. Vos, N. F. W. Thissen, A. A. Bol, and W. M. M. Kessels. Low-temperature atomic layer deposition of moox for silicon heterojunction solar cells. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 9(7):393–396, 2015.
- [82] Daniel Macdonald and Andrés Cuevas. Validity of simplified shockley-read-hall statistics for modeling carrier lifetimes in crystalline silicon. *Phys. Rev. B*, 67:075203, Feb 2003.
- [83] J.B. Malherbe, S. Hofmann, and J.M. Sanz. Preferential sputtering of oxides: A comparison of model predictions with experimental data. *Appl. Surf. Sci.*, 27(3):355 – 365, 1986.
- [84] Katsuyuki Matsunaga, Tomohito Tanaka, Takahisa Yamamoto, and Yuichi Ikuhara. First-principles calculations of intrinsic defects in al₂o₃. *Phys. Rev. B*, 68:085110, Aug 2003.
- [85] K.R. McIntosh and R.A. Sinton. Uncertainty in photoconductance lifetime measurements that use an inductive-coil detector. In *Proc. 23th European Photovoltaic Solar Energy Conf.*, pages 77–82. WIP-Renewable Energies, 1-5 September 2008.
- [86] D. De Sousa Meneses, M. Malki, and P. Echegut. Structure and lattice dynamics of binary lead silicate glasses investigated by infrared spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids*, 352(8):769 – 776, 2006.
- [87] Mathias Mews, Martin Liebhaber, Bernd Rech, and Lars Korte. Valence band alignment and hole transport in amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 107(1):013902, 2015.

- [88] Mathias Mews, Tim F. Schulze, Nicola Mingirulli, and Lars Korte. Hydrogen plasma treatments for passivation of amorphous-crystalline silicon-heterojunctions on surfaces promoting epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 102:122106, 2013.
- [89] Peter J. Mohr, Barry N. Taylor, and David B. Newell. Codata recommended values of the fundamental physical constants: 2010*. *Rev. Mod. Phys.*, 84:1527–1605, Nov 2012.
- [90] N. F. Mott. The theory of crystal rectifiers. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 171(944):27–38, 1939.
- [91] Thomas Mueller, Stefan Schwertheim, Maximilian Scherff, and Wolfgang R. Fahrner. High quality passivation for heterojunction solar cells by hydrogenated amorphous silicon suboxide films. *Appl. Phys. Lett.*, 92(3):–, 2008.
- [92] Henning Nagel, Christopher Berge, and Armin G. Aberle. Generalized analysis of quasi-steady-state and quasi-transient measurements of carrier lifetimes in semiconductors. *J. Appl. Phys.*, 86(11):6218–6221, 1999.
- [93] Volker Naumann, Martin Otto, Christian Hagendorf, and Ralf B. Wehrspohn. Chemical and structural study of electrically passivating Al₂O₃/Si interfaces prepared by atomic layer deposition. *J. Vac. Sci. Technol., A*, 30(04D106):04D106, 2012.
- [94] Matthew Newville, Till Stensitzki, Daniel B. Allen, and Antonino Ingargiola. LMFIT: Non-Linear Least-Square Minimization and Curve-Fitting for Python¶, September 2014.
- [95] E. H. Nicollian and J.R. Brews. *MOS (metal oxide semiconductor) physics and technology*. Metal Oxide Semiconductor Physics and Technology. Wiley, 2003.
- [96] Sara Olibet, Evelyne Vallat-Sauvain, and Christophe Ballif. Model for a-si:h/c-si interface recombination based on the amphoteric nature of silicon dangling bonds. *Phys. Rev. B*, 76:035326, Jul 2007.
- [97] A.W. Ott and R.P.H. Chang. Atomic layer-controlled growth of transparent conducting zno on plastic substrates. *Mater. Chem. Phys.*, 58(2):132 – 138, 1999.
- [98] Martin Otto. *Effective Passivation of Black Silicon Surfaces by Conformal Thermal ALD Deposited Al₂O₃ Layers*. PhD thesis, Naturwissenschaftlichen Fakultät II Chemie, Physik und Mathematik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2014.
- [99] Martin Otto, Michael Algasinger, Howard Branz, Benjamin Gesemann, Thomas Gimpel, Kevin Füchsel, Thomas Käsebier, Stefan Kontermann, Svetoslav Koynov, Xiaopeng Li, Volker Naumann, Jihun Oh, Alexander N. Sprafke, Johannes Ziegler, Matthias Zilk, and Ralf B. Wehrspohn. Black silicon photovoltaics. *Advanced Optical Materials*, 3(2):147–164, 2015.
- [100] Martin Otto, Michael Algasinger, Howard Branz, Benjamin Gesemann, Thomas Gimpel, Kevin Füchsel, Thomas Käsebier, Stefan Kontermann, Svetoslav Koynov, Xiaopeng Li, Volker Naumann, Jihun Oh, Alexander N. Sprafke, Johannes Ziegler, Matthias Zilk, and Ralf B. Wehrspohn. Black silicon photovoltaics. *Adv. Opt. Mater.*, 3(2):147–164, 2015.
- [101] Martin Otto, Matthias Kroll, Thomas Käsebier, Seung-Mo Lee, Matti Putkonen, Roland Salzer, Paul T. Miclea, and Ralf B. Wehrspohn. Conformal Transparent Conducting Oxides on Black Silicon. *Adv. Mater.*, 22(44):5035, 2010.

- [102] Martin Otto, Matthias Kroll, Thomas Kasebier, Roland Salzer, Andreas Tunnermann, and Ralf B. Wehrspohn. Extremely low surface recombination velocities in black silicon passivated by atomic layer deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 100(19):191603, 2012.
- [103] P. Patel, M. Nadesalingam, R. M. Wallace, and D. A. Buchanan. Physical and optoelectronic characterization of reactively sputtered molybdenum-silicon-nitride alloy metal gate electrodes. *J. Appl. Phys.*, 105(2):024517–024517, January 2009.
- [104] Jan Hendrik Petermann, Dimitri Zielke, Jan Schmidt, Felix Haase, Enrique Garralaga Rojas, and Rolf Brendel. 19%-efficient and 43 μm -thick crystalline Si solar cell from layer transfer using porous silicon. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 20(1):1–5, 2012.
- [105] Riikka L. Puurunen. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. *J. Appl. Phys.*, 97(12):–, 2005.
- [106] D Pysch, M Bivour, K Zimmermann, C Schetter, M Hermle, and SW Glunz. Comprehensive study of different pecvd deposition methods for deposition of thin intrinsic amorphous silicon for heterojunction solar cells. In *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, pages 1580–1585, 2009.
- [107] Damian Pysch, Johannes Ziegler, Jan-Philipp Becker, Dominik Suwito, Stefan Janz, Stefan W Glunz, and Martin Hermle. Stretched-exponential increase in the open-circuit voltage induced by thermal annealing of amorphous silicon-carbide heterojunction solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 2009.
- [108] Hans J. Queisser. Recombination at deep traps. *Solid-State Electron.*, 21(11–12):1495 – 1503, 1978.
- [109] S. Rein. *Lifetime Spectroscopy: A Method of Defect Characterization in Silicon for Photovoltaic Applications*. Springer Series in Materials Science. Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [110] Markus Reusch, Martin Bivour, Martin Hermle, and Stefan W. Glunz. Fill factor limitation of silicon heterojunction solar cells by junction recombination. *Energy Procedia*, 38:297 – 304, 2013.
- [111] Armin Richter. *Aluminum Oxide for the Surface Passivation of High Efficiency Silicon Solar Cells*. PhD thesis, Naturwissenschaftlichen Fakultät II Chemie, Physik und Mathematik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2014.
- [112] Armin Richter, Stefan W. Glunz, Florian Werner, Jan Schmidt, and Andres Cuevas. Improved quantitative description of auger recombination in crystalline silicon. *Phys. Rev. B*, 86:165202, Oct 2012.
- [113] Pierre Saint-Cast, Youn-Ho Heo, Etienne Billot, Peter Olwal, Marc Hofmann, Jochen Rentsch, Stefan W. Glunz, and Ralf Preu. Variation of the layer thickness to study the electrical property of {PECVD} al_2o_3 / c-si interface. *Energy Procedia*, 8:642 – 647, 2011. Proceedings of the SiliconPV 2011 Conference (1st International Conference on Crystalline Silicon Photovoltaics).
- [114] Hele Savin, Päivikk Repo, Guillaume von Gastrow, Pablo Ortega, Eric Calle, Moises Garín, and Ramon Alcubilla. Black silicon solar cells with interdigitated back-contacts achieve 22.1% efficiency. *Nat Nano*, 10:624 –628, 2015.

- [115] H. Schlangenotto, H. Maeder, and W. Gerlach. Temperature dependence of the radiative recombination coefficient in silicon. *physica status solidi (a)*, 21(1):357–367, 1974.
- [116] J. Schmidt, A. Merkle, R. Brendel, B. Hoex, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels. Surface passivation of high-efficiency silicon solar cells by atomic-layer-deposited Al₂O₃. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 16(6):461–466, 2008.
- [117] Jan Schmidt. *Untersuchungen zur Ladungsträgerrekombination an den Oberflächen und im Volumen von kristallinen Silicium-Solarzellen*. Dissertation, Fachbereich Physik der Universität Hannover, 1998.
- [118] Thomas Schneider. Elektrische charakterisierung von al₂o₃/zno- und al₂o₃//tio₂-schichtsystemen zur passivierung von silizium. Master's thesis, Arbeitsgruppe Mikrostruktur-basiertes Materialdesign Naturwissenschaftliche Fakultät II Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 16.Juni 2016.
- [119] W. Schottky. Zur halbleitertheorie der sperrschicht- und spitzengleichrichter. *Zeitschrift für Physik*, 113(5):367–414, 1939.
- [120] Dieter K Schroder. Surface voltage and surface photovoltage: history, theory and applications. *Meas. Sci. Technol.*, 12(3):R16, 2001.
- [121] D.K. Schroder. Carrier lifetimes in silicon. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 44(1):160–170, Jan 1997.
- [122] D.K. Schroder, M.S. Fung, R.L. Verkuil, S. Pandey, W.H. Howland, and M. Kleefstra. Corona-oxide-semiconductor device {CHARACTERIZATION}. *Solid-State Electron.*, 42(4):505 – 512, 1998.
- [123] M. P. Seah. The quantitative analysis of surfaces by xps: A review. *Surf. Interface Anal.*, 2(6):222–239, 1980.
- [124] J. Shewchun, D. Burk, and M. B. Spitzer. Mis and sis solar cells. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 27(4):705–716, April 1980.
- [125] W. Shockley. The theory of p-n junctions in semiconductors and p-n junction transistors. *Bell System Technical Journal*, 28(3):435–489, 1949.
- [126] W. Shockley and W. T. Read. Statistics of the recombinations of holes and electrons. *Phys. Rev.*, 87:835–842, Sep 1952.
- [127] R. Singh, M.A. Green, and K. Rajkanan. Review of conductor-insulator-semiconductor (cis) solar cells. *Solar Cells*, 3(2):95 – 148, 1981.
- [128] R.A. Sinton, A. Cuevas, and M. Stuckings. Quasi-steady-state photoconductance, a new method for solar cell material and device characterization. *Proc. of the 25th IEEE PVSC*, pages 457–460, May 1996.
- [129] Ronald A. Sinton and Andres Cuevas. Contactless determination of current–voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data. *Appl. Phys. Lett.*, 69(17):2510–2512, 1996.
- [130] Ronald A. Sinton and R.M. Swanson. Recombination in highly injected silicon. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 34(6):1380–1389, Jun 1987.

- [131] D Y Smith, Mitio Inokuti, and William Karstens. A generalized cauchy dispersion formula and the refractivity of elemental semiconductors. *J. Phys.: Condens. Matter*, 13(17):3883, 2001.
- [132] A. B. Sproul and M. A. Green. Intrinsic carrier concentration and minority-carrier mobility of silicon from 77 to 300 k. *J. Appl. Phys.*, 73(3):1214–25, 1993.
- [133] A. B. Sproul, M. A. Green, and A. W. Stephens. Accurate determination of minority carrier and lattice scattering-mobility in silicon from photoconductance decay. *J. Appl. Phys.*, 72(9):4161–4171, 1992.
- [134] S. Steingrube, R. Brendel, and P. P. Altermatt. Limits to model amphoteric defect recombination via srh statistics. *physica status solidi (a)*, 209(2):390–400, 2012.
- [135] S. Steingrube, D. S. Steingrube, R. Brendel, and P. P. Altermatt. Comprehensive model for interface recombination at a-si:h/c-si interfaces based on amphoteric defects. *physica status solidi (c)*, 7(2):276–279, 2010.
- [136] Teng Sun, Rongbin Wang, Ruiyuan Liu, Chen Wu, Yanan Zhong, Yuqiang Liu, Yusheng Wang, Yujie Han, Zhouhui Xia, Yatao Zou, Tao Song, Norbert Koch, Steffen Duhm, and Baoquan Sun. Investigation of mox/n-si strong inversion layer interfaces via dopant-free heterocontact. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, pages 1700107–n/a, 2017. 1700107.
- [137] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley-Interscience publication. John Wiley & Sons, 1981.
- [138] M. Taguchi, A. Yano, S. Tohoda, K. Matsuyama, Y. Nakamura, T. Nishiwaki, K. Fujita, and E. Maruyama. 24.7 %; record efficiency hit solar cell on thin silicon wafer. *IEEE J. Photovoltaics*, 4(1):96–99, Jan 2014.
- [139] Takakura-cho. Bedienungsanleitung: Model 4192a lf impedance analyzer. *Hewlett Packard*, 1982.
- [140] Makoto Tanaka, Mikio Taguchi, Takao Matsuyama, Toru Sawada, Shinya Tsuda, Shoichi Nakano, Hiroshi Hanafusa, and Yukinori Kuwano. Development of new a-si/c-si heterojunction solar cells: Acj-hit (artificially constructed junction-heterojunction with intrinsic thin-layer). *Japanese Journal of Applied Physics*, 31(11R):3518, 1992.
- [141] H.G. Tompkins and E.A. Irene. *Handbook of Ellipsometry*. Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [142] T. Trupke, B. Mitchell, J.W. Weber, W. McMillan, R.A. Bardos, and R. Kroeze. Photoluminescence imaging for photovoltaic applications. *Energy Procedia*, 15:135 – 146, 2012. International Conference on Materials for Advanced Technologies 2011, Symposium O.
- [143] John W. Tukey. *Exploratory Data Analysis* -. Addison-Wesley Publishing Company, Reading, 1977.
- [144] Raymond T. Tung. The physics and chemistry of the schottky barrier height. *Applied Physics Reviews*, 1(1):011304, 2014.
- [145] M.S. Tyagi and R. Van Overstraeten. Minority carrier recombination in heavily-doped silicon. *Solid-State Electron.*, 26(6):577 – 597, 1983.
- [146] Tommi Tynell and Maarit Karppinen. Atomic layer deposition of zno: a review. *Semicond. Sci. Technol.*, 29(4):043001, 2014.

- [147] W.G.J.H.M. van Sark, L. Korte, and F. Roca. *Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells*. Engineering Materials. Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [148] Renaud Varache. *Development, characterization and modeling of interfaces for high efficiency silicon heterojunction solar cell*. PhD thesis, Fakultät IV - Elektrotechnik und Informatik der Technischen Universität Berlin, 2013.
- [149] B. Vermang, H. Goverde, A. Lorenz, A. Uruena, G. Vereecke, J. Meersschant, E. Cornagliotti, A. Rothschild, J. John, J. Poortmans, and R. Mertens. On the blistering of atomic layer deposited Al_2O_3 as Si surface passivation. In *Proc. of the 37th IEEE PVSC*, pages 003562–003567, june 2011.
- [150] Martijn F. J. Vos, Bart Macco, Nick F. W. Thissen, Ageeth A. Bol, and W. M. M. (Erwin) Kessels. Atomic layer deposition of molybdenum oxide from $(\text{ntbu})_2(\text{nme}_2)_2\text{mo}$ and o_2 plasma. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 34(1):01A103, 2016.
- [151] H.G. Wagemann and H. Eschrich. *Photovoltaik: Solarstrahlung und Halbleitereigenschaften, Solarzellenkonzepte und Aufgaben*. Lehrbuch Physik. Vieweg+Teubner Verlag, 2007.
- [152] Wei-Cheng Wang, Che-Wei Lin, Hsin-Jui Chen, Che-Wei Chang, Jhih-Jie Huang, Ming-Jui Yang, Budi Tjahjono, Jian-Jia Huang, Wen-Ching Hsu, and Miin-Jang Chen. Surface passivation of efficient nanotextured black silicon solar cells using thermal atomic layer deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(19):9752–9759, 2013.
- [153] J. R. Weber, A. Janotti, and C. G. Van de Walle. Native defects in al_2o_3 and their impact on iii-v/ al_2o_3 metal-oxide-semiconductor-based devices. *J. Appl. Phys.*, 109(3):033715, 2011.
- [154] Florian Werner. *Atomic layer deposition of aluminum oxide on crystalline silicon: Fundamental interface properties and application to solar cells*. PhD thesis, Fakultät für Mathematik und Physik der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2014.
- [155] Florian Werner, A. Cosceev, and Jan Schmidt. Interface recombination parameters of atomic-layer-deposited Al_2O_3 on crystalline silicon. *J. Appl. Phys.*, 111:073710, 2012.
- [156] Florian Werner, Boris Veith, Dimitri Zielke, Lisa Kühnemund, Christoph Tegenkamp, Michael Seibt, Rolf Brendel, and Jan Schmidt. Electronic and chemical properties of the c-Si/ Al_2O_3 interface. *J. Appl. Phys.*, 109:113701, 2011.
- [157] D.B. Williams and C.B. Carter. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Number Bd. 2 in Cambridge library collection. Springer, 2009.
- [158] M. Wilson, J. Lagowski, A. Savtchouk, L. Jastrzebski, and J. D’Amico. COCOS (corona oxide characterization of semiconductor) metrology: Physical principles and applications. In *Gate Dielectric Integrity: Material, Process, and Tool Qualification*, 1999.
- [159] Marshall Wilson, Jacek Lagowski, Lubek Jastrzebski, Alexandre Savtchouk, and Vladimir Faifer. Cocos (corona oxide characterization of semiconductor) non-contact metrology for gate dielectrics. *AIP Conference Proceedings*, 550(1):220–225, 2001.
- [160] S. De Wolf, H. Fujiwara, and M. Kondo. Impact of annealing on passivation of a-si:h / c-si heterostructures. In *2008 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pages 1–4, May 2008.
- [161] Stefaan De Wolf and Michio Kondo. Abruptness of a-si:h/c-si interface revealed by carrier lifetime measurements. *Appl. Phys. Lett.*, 90(4):042111, 2007.

- [162] Stefaan De Wolf and Michio Kondo. Nature of doped a-si:h/c-si interface recombination. *J. Appl. Phys.*, 105(10):103707, 2009.
- [163] P. Würfel. *Physik der Solarzellen*. Spektrum-Hochschultaschenbuch. Spektrum Akademischer Verlag, 2000.
- [164] U. Würfel, A. Cuevas, and P. Würfel. Charge carrier separation in solar cells. *Photovoltaics, IEEE Journal of*, 5(1):461–469, Jan 2015.
- [165] S.-L. Zhang, R. Buchta, and D. Sigurd. Rapid thermal processing with microwave heating. *Thin Solid Films*, 246(1–2):151 – 157, 1994. <ce:title>Special Issue: Frontiers in Thin Film Research </ce:title>.
- [166] Johannes Ziegler, Jan Haschke, Thomas Käsebier, Lars Korte, Alexander N. Sprafke, and Ralf B. Wehrspohn. Influence of black silicon surfaces on the performance of back-contacted back silicon heterojunction solar cells. *Opt. Express*, 22(S6):A1469–A1476, Oct 2014.
- [167] Johannes Ziegler, Mathias Mews, Kai Kaufmann, Thomas Schneider, Alexander N. Sprafke, Lars Korte, and Ralf B. Wehrspohn. Plasma-enhanced atomic-layer-deposited moo x emitters for silicon heterojunction solar cells. *Appl. Phys. A*, 120(3):811–816, 2015.
- [168] Johannes Ziegler, Martin Otto, Alexander N. Sprafke, and Ralf B. Wehrspohn. Activation of al₂o₃ passivation layers on silicon by microwave annealing. *Appl. Phys. A*, 113(2):285–290, 2013.
- [169] H Zohm, E Kasper, P Mehringer, and G.A Müller. Thermal processing of silicon wafers with microwave co-heating. *Microelectron. Eng.*, 54(3–4):247 – 253, 2000.

Anhang

.1 Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Halle, 13. März 2018

Unterschrift

.2 Lebenslauf

Johannes Ziegler

geboren am 1. Oktober 1979 in Sigmaringen

Staatsbürgerschaft deutsch

Schule

1986–1999 Abschluss Abitur, Freie Georgenschule Reutlingen

Studium der Physik

2000–2003 Grundstudium an der Universität Konstanz

2003–2004 Auslandssemester in Schweden an der Universität Uppsala

2004–2008 Hauptstudium an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

- Diplomarbeit am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme zum Thema: „Solarzellen Heterostrukturen auf der Basis von amorphem Siliciumkarbid“ in Freiburg

Weiterer Werdegang

2009–2012 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme. Aufgabengebiet: „Prozessentwicklung für siliziumbasierte, amorph-kristalline Heterosolarzellen“ am LSC in Gelsenkirchen

2012–2016 Doktorand, Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in der Arbeitsgruppe μ MD bei Prof. Wehrspohn. Aufgabengebiet: „Metalloxide mittels Atomlagenabscheidung für die Silizium-Photovoltaik“

2017- jetzt Prozessingenieur bei der Firma centrotherm international AG



Halle, den 13. März 2018

.3 Publikationen des Autors

als Erstautor

- 2010 **Ziegler J.**, Xia L., Zejnelovic R., Borchert D. *Changes in Contact Resistance of Different Metals to Magnetron Sputtered ITO while Annealing*. Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition / 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 6-10 September 2010, Valencia, Spain, (2010), 1740-1743
- 2012 **Ziegler J.**, Montesdeoca-Santana A., Platt D., Hohage S., Guerrero-Lemus R., and Borchert D. *Influences of p- and n-doped czochralski base material on the performance of silicon based heterojunction solar cells*. Japanese Journal of Applied Physics 51, 10S (2012), 10NA03.
- 2013 **Ziegler J.**, Otto M., Sprafke A., and Wehrspohn R. B. *Activation of Al₂O₃ passivation layers on silicon by microwave annealing*. Appl. Phys. A 113, 2 (2013), 285–290. [168]
- 2014 **Ziegler J.**, Haschke J., Käsebier T., Korte L., Sprafke A. N. and Wehrspohn R. B. *Influence of black silicon surfaces on the performance of back-contacted back silicon heterojunction solar cells*. Opt. Express 22, S6 (Oct 2014), A1469–A1476. [166]
- 2015 **Ziegler J.**, Mews M., Kaufmann K., Schneider T., Sprafke A. N., Korte L., and Wehrspohn, R. B. *Plasma-enhanced atomic-layer-deposited MoO_x emitters for silicon heterojunction solar cells* Applied Physics A 120, 3 (2015), 811–816. [167]

als Coautor

- 2008 Janz S. , **Ziegler J.**, Pysch D. , Suwito D. and Glunz S.W. *Amorphous Silicon Carbide Hetero-Emitters for High Efficiency Silicon Solar Cells*. Proceedings of the 23th European Photovoltaic Solar Energy Conference, (2008), 1720-1723
- 2009 Pysch D., **Ziegler J.**, Becker J.-P., Suwito D., Janz S., Glunz S. W. and Hermle M. *Stretched-exponential increase in the open-circuit voltage induced by thermal annealing of amorphous silicon-carbide heterojunction solar cells*. Applied Physics Letters 94, 9 (2009) [107]
- 2011 Montesdeoca-Santana A., González-Díaz B., Jiménez-Rodríguez E., **Ziegler, J.**, Velázquez J., Hohage S., Borchert, D., and Guerrero-Lemus R. *Influence of stain etching on low minority carrier lifetime areas of multicrystalline silicon for solar cells*. Materials Science and Engineering: B 176, 18 (2011), 1541 – 1545.
- 2011 Montesdeoca-Santana A., **Ziegler J.**, Lindekugel S., Jiménez-Rodríguez E., Keipert-Colberg S., Müller S., Krause C., Borchert D., and Guerrero-Lemus R. *A comparative study on different textured surfaces passivated with amorphous silicon*. physica status solidi (c) 8, 3(2011), 747–750.
- 2014 Gaudig M., Hirsch J., **Ziegler J.**, Schneider T., Werner M., Sprafke A.N. , Bernhard N. and Wehrspohn R.B. *Investigation of the Optoelectronic Properties of Crystalline Silicon Textured by Maskless Plasma Etching at Different Ignition Modes*. Proceedings of the 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, (2014), 885 - 888
- 2015 Otto M., Algasinger M., Branz H., Gesemann B., Gimpel T., Füchsel K., Käsebier T., Kontermann S., Koynov S., Li X., Naumann V., Oh J., Sprafke A. N., **Ziegler J.**, Zilk M. and Wehrspohn R. B. *Black silicon photovoltaics*. Advanced Optical Materials 3, 2 (2015), 147–164.

- 2015 Gaudig M.,Hirsch J., Schneider T., Sprafke A. N., **Ziegler J.**, Bernhard N., and Wehrspohn, R. B. *Properties of black silicon obtained at room-temperature by different plasma modes*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces,and Films, 33(5):05E132, (2015). [39]
- 2016 Schneider T., **Ziegler, J.**, Kaufmann K., Ilse K., Sprafke A. and Wehrspohn R. B. *Enhanced density of negative fixed charges in Al₂O₃ layers on Si through a subsequent deposition of TiO₂* Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering,(2016)
- 2016 Ilse K.,Schneider T., **Ziegler, J.**, Sprafke A. and Wehrspohn R. B. *Integrated low-temperature process for the fabrication of amorphous Si nanoparticles embedded in Al₂O₃ for non-volatile memory application*. physica status solidi (a), (2016)

Präsentationen

- 2011 **Ziegler J. et al.**, *Influences of p- and n-doped czochralski base material on the performance of silicon based heterojunction solar cells*,(21th int. PVSEC)
- 2013 **Ziegler J. et al.**, *Valence band offsets estimation of Al₂O₃ films on silicon by XPS and UPS measurements*, (DPG, Regensburg, Germany, 2013)
- 2013 **Ziegler J. et al.**, *Fast activation of Al₂O₃ passivation layers on silicon by microwave annealing* (28th EU PVSC, Paris, France, 2013)
- 2016 **Ziegler J. et al.**,*Plasma-enhanced atomic-layer-deposited MoO_x emitters for silicon heterojunction solar cells*(DPG, Regensburg, Germany, 2016)

Poster bei Konferenzen

- 2015 **Ziegler J. et al.**, *Influence of ZnO doping in ALD deposited Al₂O₃ on Qfix and charge carrier lifetime*, (DPG, Berlin, Germany, 2015)